

紫外レーザー改質による大面積ペロブスカイト太陽電池モジュールの高効率化

Improvement in the Efficiency of Large Area $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Modules by Ultraviolet Laser Treatment

樋口 洋 根上 卓之
Hiroshi Higuchi Takayuki Negami

要 旨

高効率・低コストが期待されるペロブスカイト太陽電池の実用化に不可欠なモジュール実現を目的として、その課題抽出のため、既存の太陽電池モジュールの工法を応用した試作を行った。その結果、セル間接続部に残る TiO_2 層が抵抗となることが判明し、この抵抗を抑えるには紫外線レーザー照射が有効であることがわかった。この結果に基づいてモジュール設計を行い、 $203 \times 203 \text{ mm}^2$ サイズで、世界トップレベルの効率12.6%を達成した。また、接触抵抗の精密分析を行った結果、発電面積率の増加によるモジュール効率向上の見通しを得た。

Abstract

One of factors to decrease the efficiency of perovskite solar modules is the resistance of TiO_2 layers remaining in the contact areas between series cells. Ultraviolet laser treatment is investigated to remove the TiO_2 layers to reduce the resistance. As a result, it was found that the resistance of the intercell connection portion can be reduced. A module efficiency of 12.6% has been achieved with a $203 \text{ mm} \times 203 \text{ mm}$ size, by designing the module specification on the basis of the contact resistance. Furthermore, the module efficiency can be improved by the decrease of the dead areas estimated from the lower contact resistance.

1. はじめに

2009年の発見以来、ペロブスカイト太陽電池は、その低廉なプロセスゆえに盛んに研究され[1]-[5]、達成された単セルの最高変換効率は23.2% [6]である。わずか10年足らずの研究によって、開発に20年以上を費やした薄膜SiやCdTe、 Cu(In,Ga)Se_2 などの薄膜系太陽電池と同レベルに達している[7]。

ペロブスカイト太陽電池を実用化するには、既存の薄膜太陽電池と同様にガラス基板上で直列接続した太陽電池モジュールを作製する必要がある。これは、直列抵抗損失を抑制して電力を引き出すだけでなく、コスト削減するうえでも重要である。しかし、ペロブスカイト太陽電池モジュールの変換効率は 16 cm^2 の開口面積で16.0%にとどまる[6]。すなわち、単セルとモジュールの間には、変換効率に大きな乖離（かいり）があり、さらなる研究開発が必要である。

薄膜系太陽電池の単セルとモジュールとの性能差を生む要因は、直列抵抗、セル間絶縁抵抗と面内均一性である。ペロブスカイト太陽電池は、他の薄膜系太陽電池に比較してセル間絶縁抵抗が大きく優れているのに対し、直列抵抗と面内均一性に関しては、課題の把握と適切なモジュール設計が不可欠である。

TCO（透明導電膜）-裏面電極間の接触抵抗を低減するうえで重要となるのが、正孔輸送層（HTM）形成後に実施するパターニング（P2）である。P2の詳細は2節に記述する。主な手法には、レーザー照射によるレーザーパ

ターニングと、超鋼刃などによるメカニカルパターニング、サンドブラストなどがある。

L. Rakocevicらは、P2の工法にレーザーパターニングとメカニカルパターニングの両方でモジュールを製作した結果、ほぼ同じ効率を示したと報告した[8]。しかし、レーザーパターニングの場合、構成材料の1つである緻密な TiO_2 層（c- TiO_2 層）の下地のTCOが昇温して抵抗値の上昇を生じると考えられ、メカニカルパターニングの場合は、c- TiO_2 層を除去できないなど、直列抵抗に関わる課題が残っていると考えられる。

この直列抵抗の課題に対して、紫外レーザーをc- TiO_2 層に照射する処理を実施することにより、c- TiO_2 層に起因する直列抵抗を低減させ、 200 mm 角サイズのモジュールで12.6%の効率を得た[9]。

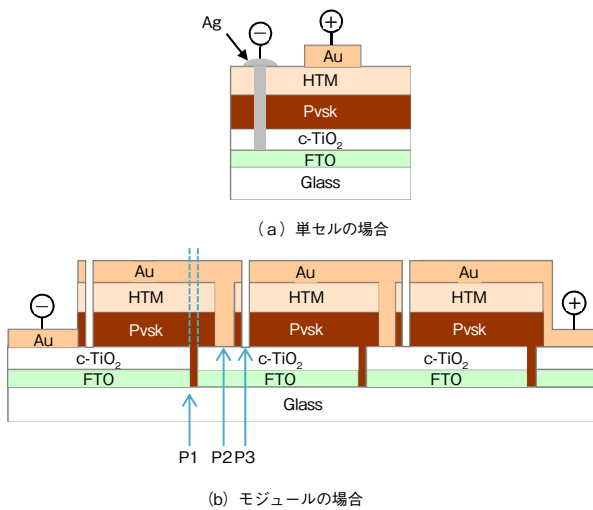
本報では、直列抵抗に焦点を当て、TCO-裏面電極間の接触抵抗率の実測とこれに基づいたモジュール設計法を示すとともに、TCO-裏面電極間の接触抵抗率の低減効果があった紫外レーザー改質を紹介する。さらに、これまで不十分であった接触抵抗率の実測に関する追試により、さらなる高効率化の可能性を示す。

2. ペロブスカイト太陽電池モジュールの構造

第1図 (a), (b) は、ペロブスカイト太陽電池の単セルとモジュールの断面構造図である。いずれも基本構造は、Glass/FTO/c- TiO_2 /Pvsk/HTM/Auである。ここで、FTOは、フッ素ドーパ酸化すず（ $\text{SnO}_2:\text{F}$ ）からなる透明電極、

Pvskは、三ヨウ化鉛酸メチルアミン $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI₃) からなる光吸収層、HTMは2,2',7,7'-テトラキス (N,N-ジ-*p*-メトキシフェニルアミン) スピロビフルオレン (Spiro-OMeTAD) を主成分とする正孔輸送層である。MAPbI₃ は、有機および無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の発見以来、多くの研究者によって証明された最も基本的な光吸収材料である。結晶系Si太陽電池ではウェハごとに金属線で直列結線するが、薄膜系太陽電池モジュールは、ガラス基板上に製造する過程でパターンニングを行うことにより直列結線する。ペロブスカイト太陽電池モジュールの場合も第1図 (b) の3つの溝をパターンニングプロセス (P1, P2, P3) によって作製して直列結線する。このような直列接続を行う理由は、高電圧-低電流の方が抵抗損失が小さく抑制して電力を取り出せるからである。

筆者らは、P1は最も一般的なYAG (Yttrium, Aluminum, Garnet) レーザ (波長1064 nm) によるレーザーパターンニング、P2とP3は、下地となるTCOへの熱ダメージが少ない超鋼刃によるメカニカルパターンニングを選択して太陽電池モジュール製作を開始した。P2のメカニカルパターンニングでは除去できないと思われるc-TiO₂層がFTO-Au電極間の接触抵抗率 R_c を高める要因であると考えられたことから、紫外レーザー改質のプロセスを開発した。



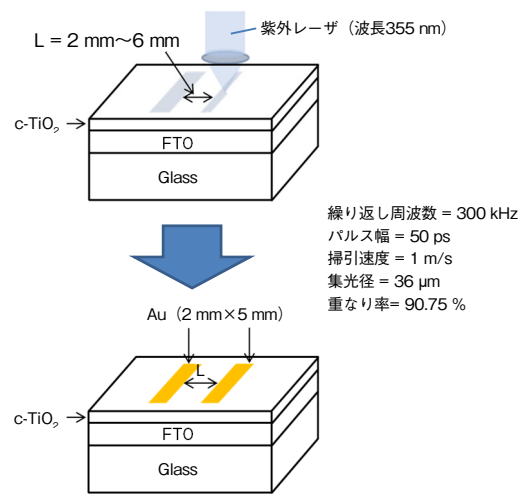
第1図 ペロブスカイト太陽電池の構造図
Fig.1 Construction of (a)Perovskite solar cells and (b)modules

3. 紫外レーザーによる接触抵抗率 R_c 低減の実測

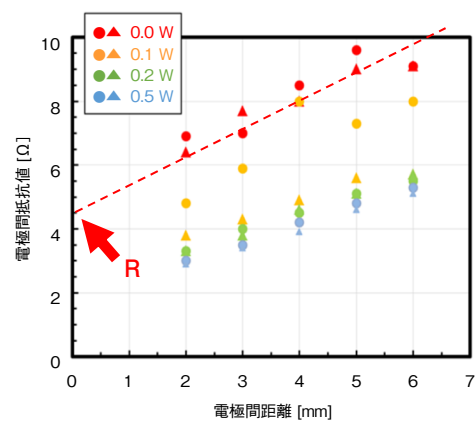
紫外レーザー (波長355 nm) は、3.49 eVのエネルギーを有し、TiO₂ (アナターゼ型, 3.0 eV) とFTO (3.57 eV) の禁制帯幅の中間であり、TiO₂に選択的に作用できると考えられることから、これによるFTO-裏面電極間の接触

抵抗率 R_c の低減を試みた。

R_c 実測方法を第2図に示す。後工程でAu電極を形成する $2 \times 5 \text{ mm}^2$ の2つの矩形 (くけい) 領域のc-TiO₂層に対して、紫外レーザーをさまざまな強度で照射し、Au電極形成後にAu電極間の抵抗値を実測する。Au電極の面積 S と電極間距離 L とは、接触抵抗 R_c を評価するうえで重要なパラメータである。第3図にTransfer Length法 (TLM) を用いてこの試料から接触抵抗率を求める方法を示す。電極間の距離と抵抗値のグラフから求められる近似直線の抵抗軸の切片 r と電極面積 S を元に、接触抵抗 R_c は $R_c = r \times S/2$ と求められる。



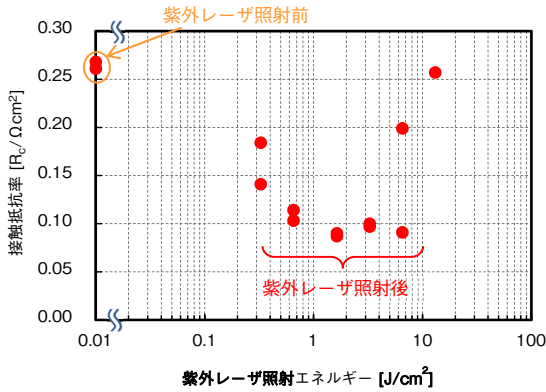
第2図 接触抵抗率 R_c 実測用サンプルの作製方法
Fig. 2 Preparation method of evaluation sample of contact resistivity



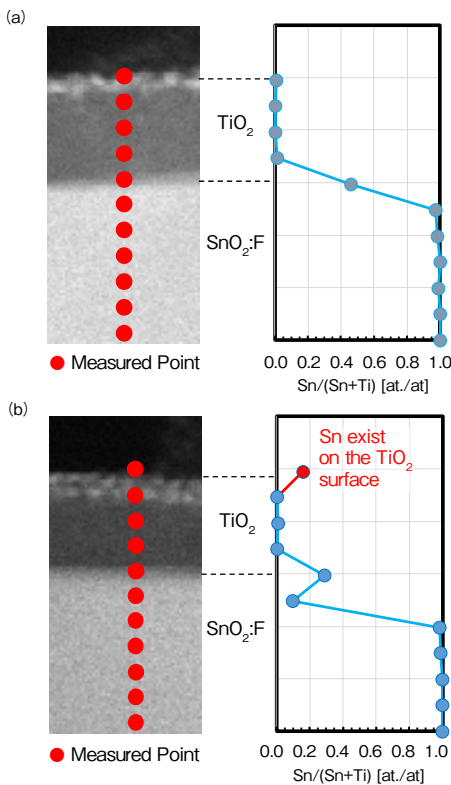
第3図 電極間距離 L と抵抗値 r の関係図
Fig. 3 Relationship between distance of electrodes and the intercept

第4図は、紫外レーザーの照射エネルギーと、第3図から求めた接触抵抗率 R_c との関係を示している。紫外レーザー照射エネルギーが 2 J/cm^2 以下では照射エネルギーが増加するにつれて最小値 $0.10 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ まで減少する。しかし、照

射エネルギーが2 J/cm²を超えるとR_cは再び増加する。光学顕微鏡検査により、紫外レーザー照射によりFTOが蒸発し、抵抗が増加していることが確認された。この結果から、紫外レーザー照射パワーの最適値は1.0 J/cm²と判明した。紫外レーザー照射の効果を理解するために、試料の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散型X線分光分析装置 (TEM-EDX) で観察した。第5図 (a)



第4図 紫外レーザーの照射エネルギーとR_cの関係
Fig. 4 Relationship between irradiated UV laser energy and R_c

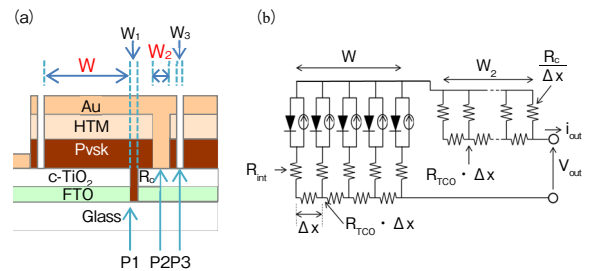


第5図 P2部分のc-TiO₂層付近の断面TEM像とTEM-EDX分析で求めたSn/(Sn+Ti)原子数比率の深さ方向プロファイル (計測点間隔=5 nm)
Fig. 5 Sectional images and Depth profiles of Sn/(Sn+Ti) of FTO/c-TiO₂ (a)without and (b)with UV laser treatment (Distance of measured points =5 nm)

および (b) はその結果である。それぞれの左側の写真は、c-TiO₂層付近のTEM像であり、それらの右図は、TEM-EDXによる原子数比Sn/(Sn+Ti)の深さ方向プロファイルである。紫外レーザー照射しない場合 (第5図 (a)), TiO₂層表面にSnは検出されないが、紫外レーザー照射した場合 (第5図 (b)), c-TiO₂層の上にSnが検出された。この結果から、c-TiO₂層の結晶粒界にSnの伝搬経路があり、そこが電子伝導経路になったと考えられる。以上から、紫外レーザー照射によるR_cの低下は、TiO₂層の除去ではなく、Sn原子の拡散によるc-TiO₂層自体の抵抗低下すなわちc-TiO₂層の紫外レーザーによる改質 (以下、紫外レーザー改質) によって生じたと推定する。

4. 紫外レーザー改質を反映したモジュール設計

第6図 (a) にモジュールの断面図を、第6図 (b) にその等価回路図をそれぞれ示している。W, W₁, W₂, W₃ は、各指示部の長さ、R_{FTO}, R_{inter}はそれぞれ、FTOのシート抵抗値、R_cはFTO-裏面電極間の接触抵抗率、単セルの直列抵抗率、V_{out}, i_{out}はモジュールの出力電圧、出力電流である。モジュールの主な損失である抵抗損失は、Wによって決まるシート抵抗とW₂とR_cで決まる接触抵抗を含む直列抵抗で決定する。従って、W, W₂, R_cはモジュール設計上の重要なパラメータである。W₁, W₃は非発電部であり小さい程良いが、確実な絶縁性を考慮して50 μmとした。



第6図 (a) モジュールの構造と (b) 等価分布定数回路図
Fig. 6 Structural drawing of (a) modules and (b) equivalent distributed constant circuit

第6図 (b) の分布定数回路の方程式[10][11]を解くと、(1) 式および (2) 式が得られる。

$$V_{out} = V - \frac{R_{FTO}}{2} j(V)W^2 - R_{FTO}j(V)WW_2 - \frac{R_c}{W_2} j(V)(W + W_2) \dots \dots (1)$$

$$I_{out} = j(V) \frac{W + W_2}{W} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、

$$j(V) = J_{sc} - J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right]$$

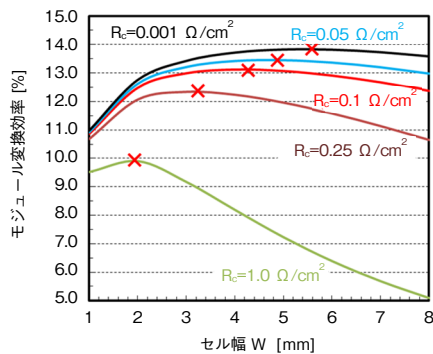
(V, j(V)) および (V_{out}, i_{out}) はそれぞれ、AM1.5, 1 kW/m²の光照射条件下の単セルとモジュールの動作点である。AM (エアマス) は、地表に照射される太陽光の定義であり、AM1.5は、太陽光が地表に到達するまでの大気内の経路長が、大気厚の1.5倍になる角度で入射した場合の太陽光のスペクトルと強度の光を指す。

これらの式を用いて、W, W₂, R_cとモジュール効率との関係を説明する。

前節での接触抵抗率実測結果R_c=0.1 Ωcm²の条件下で、

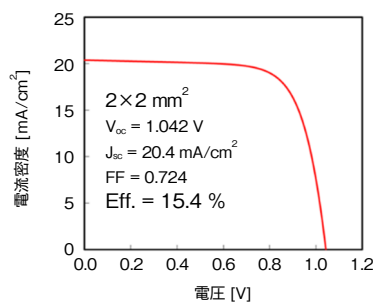
(1) 式, (2) 式により求めたセル幅W, P2の接続幅W₂とモジュール変換効率の関係を第7図に、この計算に使用した単セルの出力特性を第8図に示す。このように、接触抵抗率R_cの減少により、モジュール変換効率は大きく改善する。従って、接触抵抗率R_cの抑制はモジュール高効率化の重要項目である。

第9図は、前節で求めた接触抵抗率R_c=0.1 Ωcm²の条件下でのセル幅W, P2の接続幅W₂とモジュール変換効率の関係を示している。この結果から、モジュール変換効率



第7図 セル幅W, 接触抵抗率R_cとモジュール変換効率の関係図 (W₂ = 200 μm)

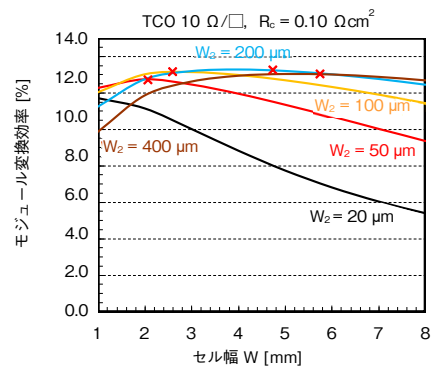
Fig. 7 Relationship between cell-width W, contact resistivity R_c and module efficiency



第8図 モジュール設計に用いた単セルの出力特性

Fig. 8 Output performance curve of standard cell used for the module designing

はW₂=200 μm, W=4.8 mmで最大値13.2%が予想できる。



第9図 セル幅W, 接続幅W₂とモジュール変換効率の関係図 (R_c = 0.10 Ωcm²)

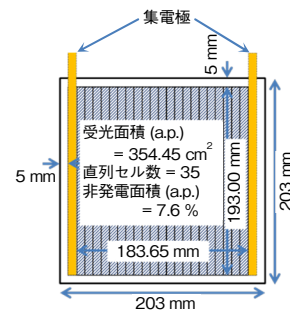
Fig. 9 Relationship between cell-width W, contact resistivity R_c and module efficiency. (R_c = 0.10 Ωcm²)

5. モジュールの製作

モジュール製作工程を以下に記す。第10図, 第11図にモジュールの概略構成と写真を示す。

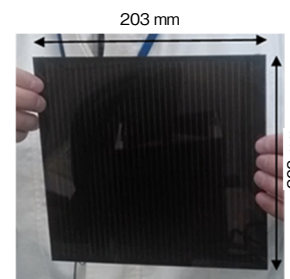
最初に、ガラス基板 (203 mm角, 厚さ0.7 mm) にスパッタによりFTO層 (厚さ700 nm, シート抵抗10 Ω/□) とc-TiO₂層 (厚さ30 nm) を形成した。

次に、YAGレーザー (波長1064 nm, ビーム径50 μm) を



第10図 モジュール構成図

Fig. 10 Schematic drawing of module



第11図 モジュール外観写真

Fig. 11 Photograph of module

用いて、幅50 μm 、ピッチ5.25 mmでP1を実施した。

続いて、 TiO_2 ペースト（粒径30 nm、溶剤：テルピネオール）をエタノール（希釈重量比3:100）で希釈することにより、 TiO_2 粒子の10 mL分散液を調製した。同液10 mLをc- TiO_2 層上にスピコート（1500 min^{-1} 、30秒）し、100°Cで10分間乾燥した。

次に、光吸収層である MAPbI_3 層の形成方法を述べる。ジメチルスルホキシド（DMSO）100 mLにヨウ化メチルアンモニウム $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ およびヨウ化鉛 PbI_2 をそれぞれ0.05 mol溶解して、0.5 M $\text{MAPbI}_3/\text{DMSO}$ 溶液を得た。同液10 mLをmeso- TiO_2 層上にスピコート（2000 min^{-1} 、3分）し、続いてトルエン10 mLを回転しながら滴下、最後にホットプレートで125°C、75分間加熱した。

続いて、 MAPbI_3 層の上にHTMを形成した。クロロベンゼン 82 mLにSpiro-OMeTAD 6.35 gを溶解し、tert-ブチルピリジン2.5 mLを加え、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）/アセトニトリル（AN）溶液1.45 mL（LiTFSI 1.04 gを2 mLのANに溶解した溶液）、 CoPF_6/AN 溶液0.4 mL（ CoPF_6 0.668 gを2 mLのANに溶解した溶液）を加えてなるSpiro-OMeTAD溶液10 mLを MAPbI_3 層上にスピコート（600 min^{-1} 、20秒）した。

P2のパターニングを、P1の溝端から75 μm 離れた位置に超鋼刃（刃幅200 μm ）によるメカニカルパターニングにより実施した。

引き続き、THG-YAGレーザ（波長 355 nm、パルス周期 300 kHz、パルス幅 50 ピコ秒、スポット径 36 μm ）を光源に、走査速度 1 m/秒で紫外レーザ改質を実施した。

次に、真空蒸着法（成膜速度0.1 nm/秒）により厚さ200 nmのAu電極を形成した。

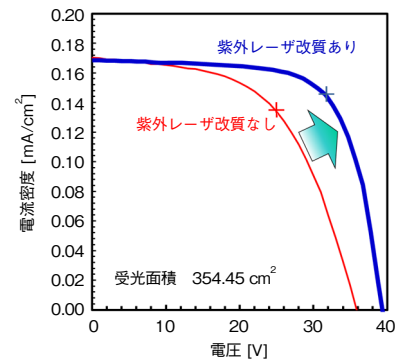
最後に、P3のパターニングを、P2の溝端から75 μm 離れた位置に超鋼刃（刃幅50 μm ）によるメカニカルパターニングにより実施した。

両端のAu電極上にAlリード線（厚さ0.2 mm、幅5 mm）を導電性銀ペーストで貼り付けした。

最後に、防湿の目的から、モジュールの周縁部に5 mmのブチルゴム（厚さ0.5 mm）を介し、モジュールと同サイズのガラスを取り付けて全周封止した。

6. 紫外レーザ改質したモジュールの評価

第12図および第1表は、AM1.5、1 kW/m^2 の擬似太陽光照射下でのモジュールの電流-電圧曲線（I-V曲線）と性能を示している。第11図において、紫外レーザ改質なしの場合（赤線）は、モジュール変換効率は9.4%にとどまったが、紫外レーザ改質ありの場合（青線）は、12.6%に向上し、予測値13.2%に近い値となった。紫外レーザ



第12図 モジュールのI-V曲線

赤：紫外レーザ改質なし

青：紫外レーザ改質あり

Fig. 12 I-V curves of modules without (red line) and with (blue line) UV laser treatment.

第1表 紫外レーザ処理によるモジュール性能改善

Table 1 Improvement by UV laser treatment

	紫外レーザ処理なし	紫外レーザ処理あり
Eff. ^{a)} [%]	9.42	12.6
P_{max} [W]	3.343	4.459
V_{oc} [V]	35.85	38.60
I_{sc} [A]	0.1702	0.1670
FF	0.546	0.692
$V_{\text{oc}}/\text{cell}$ ^{b)} [V]	1.024	1.103
J_{sc} [mA/cm^2]	16.88	16.56

a) Aperture area: 354.45 cm^2

b) Average V_{oc} in 35 cells in series

改質を行った場合は、 V_{oc} 近傍のI-V曲線の傾きが急峻（きゅうしゅん）になっており、直列抵抗が抑制されたと考えられる。

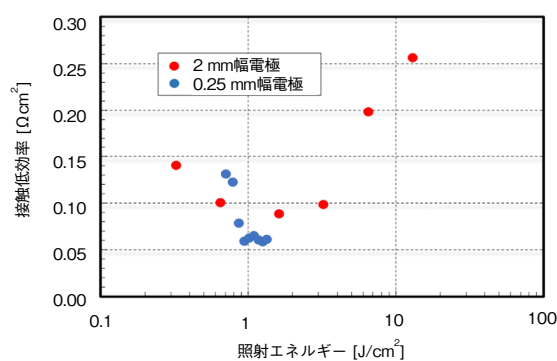
第1表の1セル当たりの開放電圧（ $V_{\text{oc}}/\text{cell}$ ）は、1.1 Vを超えており、これは単セルの値（第8図中の $V_{\text{oc}}=1.042$ V）に対して十分に高い値を示した。 V_{oc} に関してはモジュール内でほぼ均一であり、研究中の小面積・高効率セルのプロセスを大面積モジュールに適用しても高効率を得られる見通しを得た。一方、短絡電流密度 J_{sc} は16.5 mA/cm^2 であり、単セルの J_{sc} （20.4 mA/cm^2 ；第8図）の約80%であった。この J_{sc} 減少の原因は、スピコートによる塗布ムラと、ホットプレート加熱ムラなどに起因する面内不均一性の影響であると考えられる。

7. 狭小電極による接触抵抗率 R_c の再評価

第3章で述べたように、接触抵抗率 R_c 計測に2 mm幅のAu電極を用いたが、接触到に必要な長さTransfer length L_T は、接触抵抗率 R_c 、FTOのシート抵抗 R_s に対して、

$$L_T = \sqrt{R_c / R_s} \quad \dots \dots \dots (3)$$

と定義されていた[10]。 $R_c=0.1 \Omega \text{cm}^2$ と $R_s=10 \Omega/\square$ のとき、 $L_T=1 \text{ mm}$ であり、第3章での R_c の実測に用いた 2 mm 幅の Au 電極のうち、電気伝導に寄与した部分は幅 1 mm 程度であったと思われる。そこで、 1 mm よりも十分小さい 0.25 mm 幅の Au 電極による接触抵抗率 R_c の再評価を実施し、第13図の結果を得た。これによると、 $R_c=0.06 \Omega \text{cm}^2$ 、 $L_T=700 \mu\text{m}$ となり、 W_2 は今回の実験で用いた $200 \mu\text{m}$ から約 $120 \mu\text{m}$ まで狭小化することが可能である。これによって、有効面積率はさらなる向上が期待できる。



第13図 電極幅狭小化による実測接触抵抗率 R_c の減少
Fig. 13 Reduction of measured contact resistivity R_c by electrode-width-narrowing

8. まとめ

ペロブスカイト太陽電池モジュールの直列抵抗低減を目的として、その原因であるセル間接続部残留する TiO_2 の除去のためにレーザー照射を実施したところ、 TiO_2 を除去しない状態で対策できることを見いだし、 $203 \text{ mm} \times 203 \text{ mm}$ サイズで世界トップレベルのモジュール変換効率 12.6% (設計値 13.2%) を達成した。さらに、接触抵抗率 R_c の測定方法を見直すことにより、 W_2 が $200 \mu\text{m}$ から $120 \mu\text{m}$ に縮減できることが判明し、さらなる高効率化の見通しを得た。

実用化には、変換効率向上に加え、信頼性確保およびコスト低減が必須である。そのために、実用的なモジュールサイズに適用可能な新しい均一塗布プロセスの開発と、Au代替電極の開発に取り組む予定である。

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受け実施したものであり、関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] A. Kojima et al. "Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells," J. Am. Chem. Soc., vol. 131, issue 17, pp. 6050-6051, 2009.
- [2] M. Grätzel, "The light and shade of perovskite solar cells," Nat. Mater. issue 13, pp. 838-842, Aug. 2014.
- [3] M. M. Lee et al. "Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites," Science, vol. 338, issue 6107, pp. 643-647, 2012.
- [4] J. S. Kim et al. "Lead Iodide Perovskite Sensitized All-solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%," Sci. Rep. 2, 591, pp. 1-7, 2012.
- [5] J. H. Heo et al. "Efficient inorganic-organic hybrid hetero-junction solar cells containing perovskite compound and polymeric hole conductors," Nat. Photonics 7, pp. 486-491, 2013.
- [6] M. A. Green et al. "Solar cell efficiency tables (version 52)," Prog. Photovol. 26, 7, pp. 427-436, 2018.
- [7] The National Renewable Energy Laboratory, "Best research-cell efficiencies," <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, 参照 Apr. 19, 2019.
- [8] L. Rakocevic et al., "Interconnection Optimization for Highly Efficient Perovskite Modules," IEEE J. Photovoltaics 7, 1, pp. 404-408, 2017.
- [9] H. Higuchi et al., "Largest highly efficient $203 \times 203 \text{ mm}^2$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar modules," Japanese J. Appl. Phys., vol. 57, no. 8, 2018.
- [10] 酒井 博 他, "高効率・大面積アモルファスシリコン太陽電池," 電気学会論文誌 D, 108, 2, pp. 123-130, 1988.
- [11] D. K. Schroder et al. "Solar Cell Contact Resistance-A Review," IEEE Trans. Electron Devices, 31, 5, pp. 637-647, 1984.

執筆者紹介



樋口 洋 Hiroshi Higuchi
テクノロジーイノベーション本部
資源・エネルギー研究所
Institute for Energy and Material Food Resources,
Technology Innovation Div.



根上 卓之 Takayuki Negami
テクノロジーイノベーション本部
資源・エネルギー研究所
Institute for Energy and Material Food Resources,
Technology Innovation Div.
博士 (工学)