

有機薄膜太陽電池の劣化解析

Degradation Analysis of Organic Solar Cells

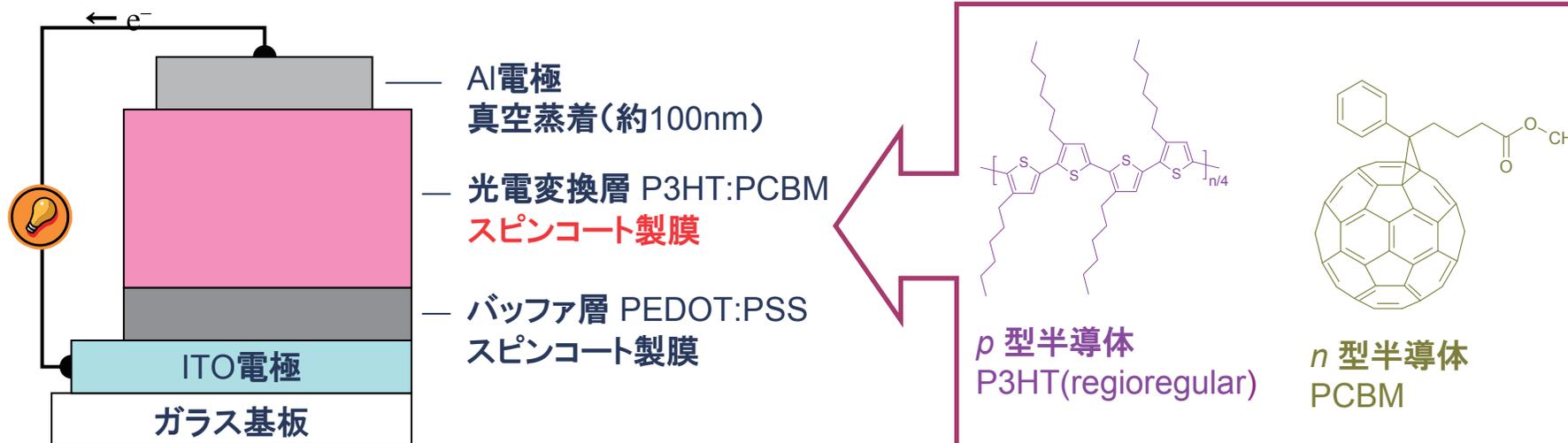
有機新材料チーム

Advanced Organic Material Team

山成敏広

Toshihiro Yamanari

高分子塗布型有機薄膜太陽電池



塗布型有機薄膜太陽電池

☆ 塗るだけで作製できる → 低コスト

● エネルギー変換効率

➤ 約8% (Liang et al. *Adv. Mater.* 2010, 22, 1-4)

● 安定性(耐久性)

➤ 劣化要因も含めて未解明

これまでの劣化研究

1. 光照射あり・なし/環境雰囲気の影響

- 太陽電池特性(J_{sc} , V_{oc} , FF)と分光感度特性
(応用物理学会2007秋 5p-ZS-13, 第4回太陽光発電研究センター成果報告会)
- LBIC法による2次元光起電流分布観察 - 劣化の可視化手法
(応用物理学会2008春 29a-N-3, 第5回太陽光発電研究センター成果報告会)

	暗所	光照射 (AM1.5G, 1sun, 連続50時間)
不活性ガス (窒素)中	ほとんど劣化しない。	①特性(J_{sc} , V_{oc} , FF)が低下するが、 熱アニール処理により回復する。
大気中	② J_{sc} のみ低下する。 熱処理では回復しない。	①と②が独立して両方起こっている。

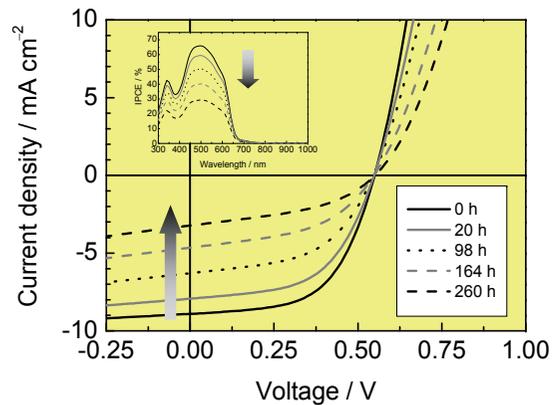
2. 封止なしセルの暗所・大気中劣化(光に依存しない劣化)

- Al電極の酸化の確認とITO側バッファ層材料の影響
(応用物理学会2008秋 4a-W-5, 第5回太陽光発電研究センター成果報告会)
- 温度・湿度の影響
(応用物理学会2009秋 8p-ZE-14)

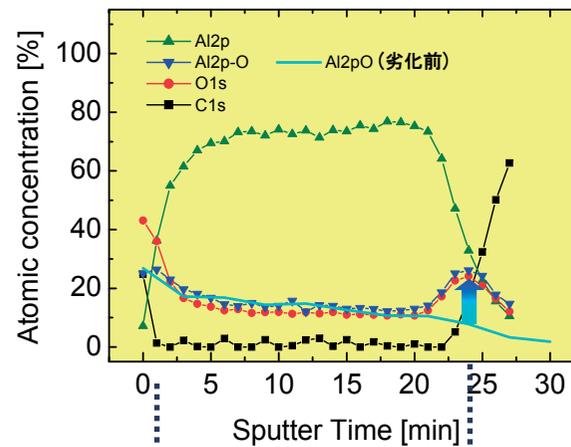
過去報告：大気中・暗所での劣化

(平成21年度RCPV成果報告会)

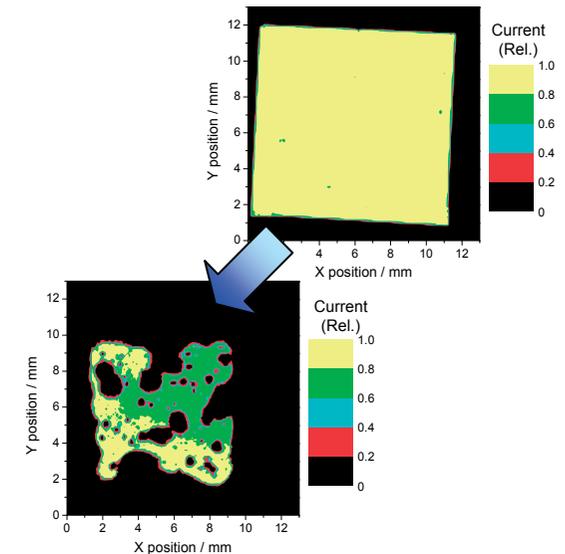
J-V特性・分光感度特性



元素組成の深さ方向のXPSプロファイル
(Al・酸化Al・酸素・炭素)



光起電流分布(LBIC像)

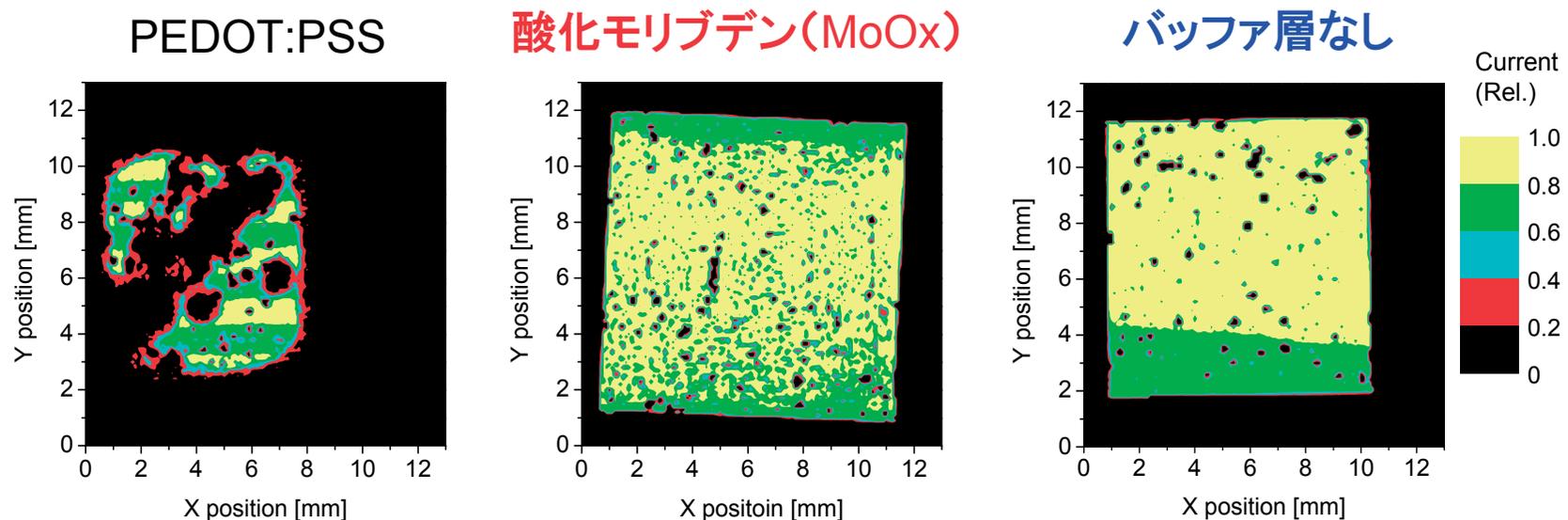


- J_{SC} のみが低下。
- 分光感度スペクトルの形状は変わらない。
- Al電極/発電層の界面で酸化Al信号が増加。
- 非発電領域がスポット状に現れる。
- Al電極が酸化されることによる実効発電面積の減少。

過去報告： ITO側バッファ層の影響

(平成21年度RCPV成果報告会)

大気中・暗所(約300時間)で劣化したセルの光起電流分布(LBIC像)



- スポット状の劣化の度合い
バッファ層なし < MoOx << PEDOT:PSS
- ITO側のバッファ層が素子の劣化(J_{SC} の低下)に影響を与えている。
(PEDOT:PSSはAl酸化による劣化を促進している。)
PEDOT:PSSを用いると初期発電効率が高いが、劣化が早い！

太陽電池の劣化解析 - EL測定による欠陥の検出 -

多結晶シリコン太陽電池モジュール
Usami et al. APEX 1 (2008) 075001

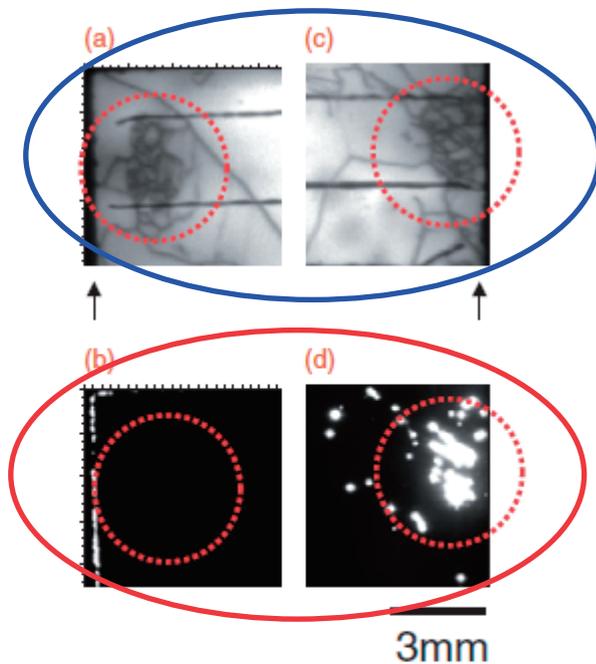
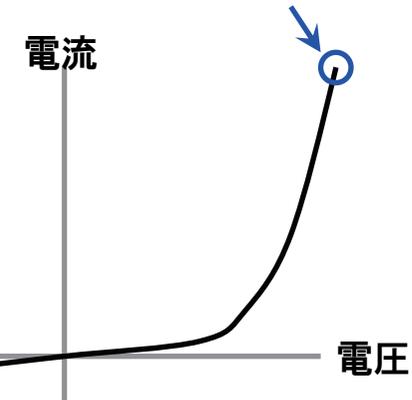


Fig. 2. Comparison of EL images taken under the reverse bias for a solar cell with the base resistivity of $1.6 \Omega\text{cm}$ under (a) forward and (b) reverse biases, and of $0.8 \Omega\text{cm}$ under (c) forward and (d) reverse biases, respectively. The arrows indicate the edge of the samples.

EL発光(順電圧バイアス)

不良:非発光領域

→発電不良箇所、クラック



リーク発光(逆電圧バイアス)

不良:発光領域

→電流リークパス、金属不純物の存在(a-Si)

- 目視で特定できない欠陥を検出
- 非破壊検査
- 大面積でも短時間で評価

研究目的

研究目的

- ◆ 劣化解析手法としてのEL測定の有機薄膜太陽電池への応用(初)
- ◆ 検出した異常点の解析によるセル劣化の原因解明



1. 未劣化セルのEL測定による異常点の検出と、その異常点のTEM観察
2. 暗所保存劣化セルのEL異常点とLBIC異常点の相関性確認



太陽電池故障解析装置PVX-03

EL測定に加え、レーザーによる不良箇所の位置座標を特定(マーキング)・リペア(焼き切り)可能。
(アイテス株式会社ホームページより)

検討1

● 未劣化セルのEL測定による異常点の検出とその異常点のTEM観察

手順:

セル(未劣化:作製後N₂中保存)

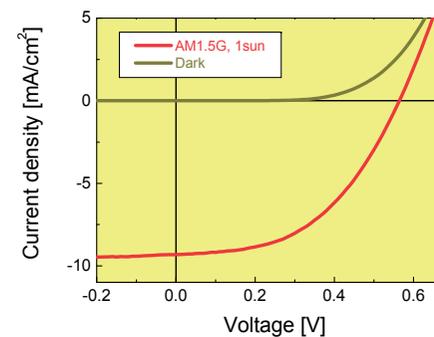
EL測定

1. EL発光(順バイアス)
2. リーク発光(逆バイアス)

異常部位の位置特定

断面TEM観察

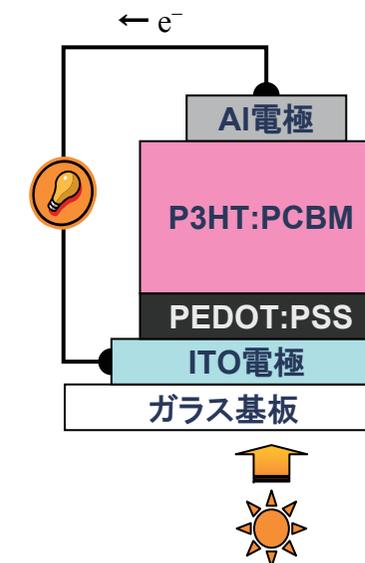
異常原因の解明



J _{sc} [mA/cm ²]	9.32
V _{oc} [V]	0.56
FF	0.48
PCE [%]	2.5

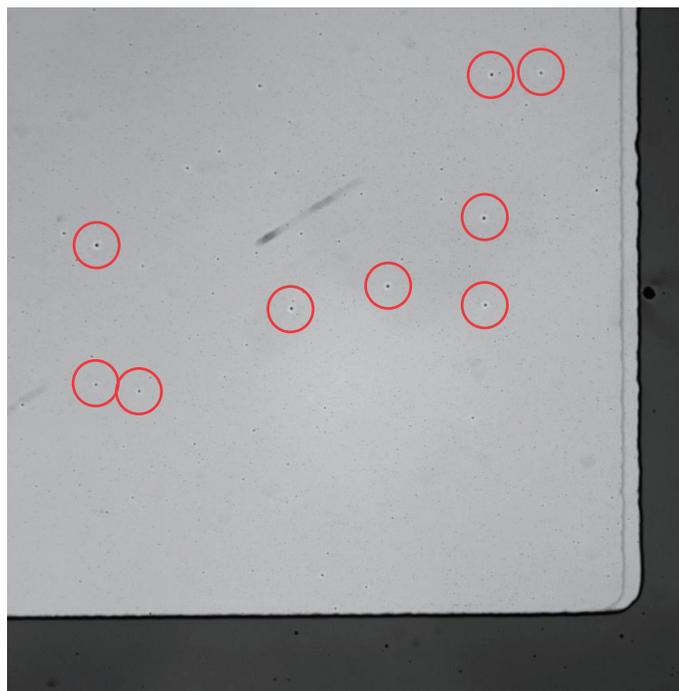
初期効率の比較的高いものを使用した。

セル面積: 1.21 cm²

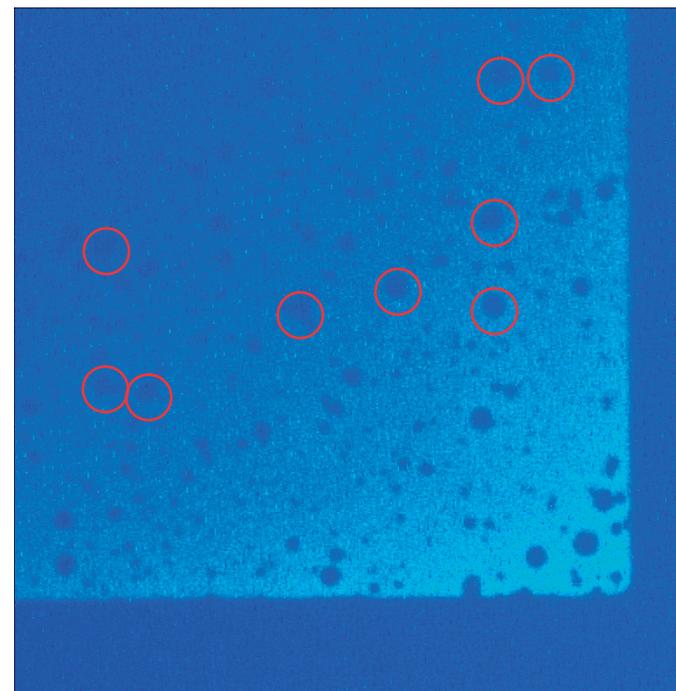


作製直後のセルの評価 - 光学像とEL発光(順バイアス)像 -

分解能 $5\mu\text{m}$



光学(CCD)像(裏面Al電極側)



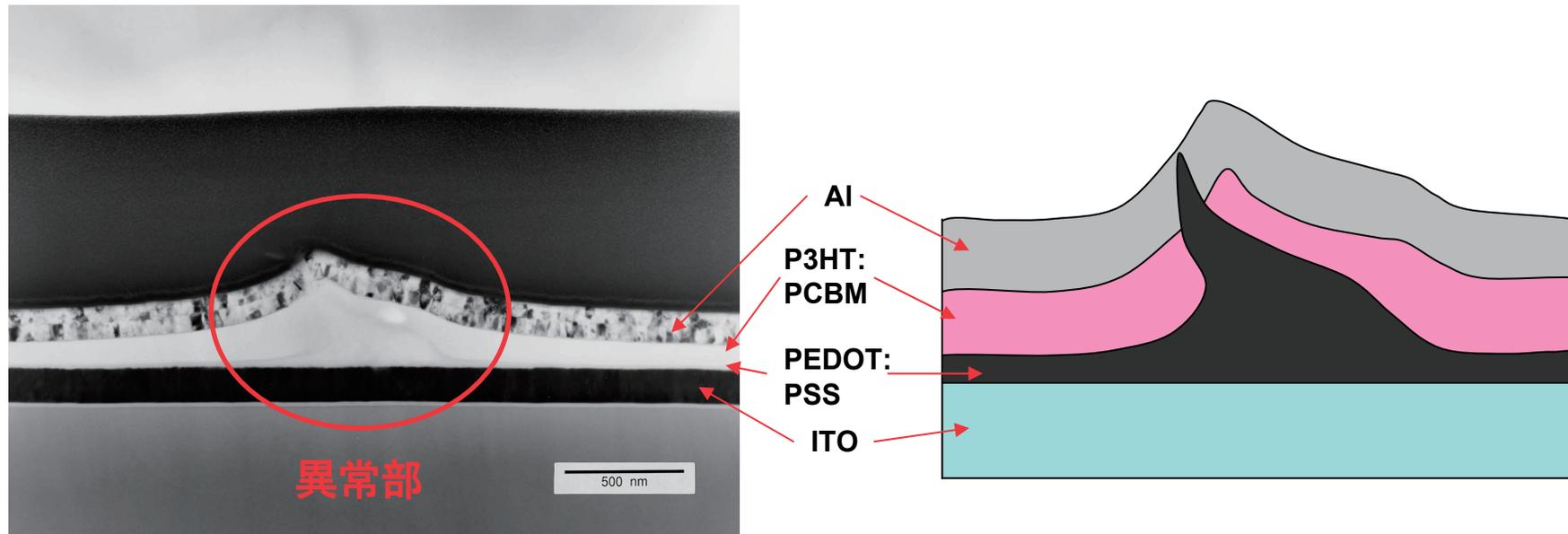
EL発光像(+3V, 320mA)

- 光学像の異常点とELダークスポットと相関がみられた。

→ ダークスポットのTEM観察へ

作製直後のセルの評価

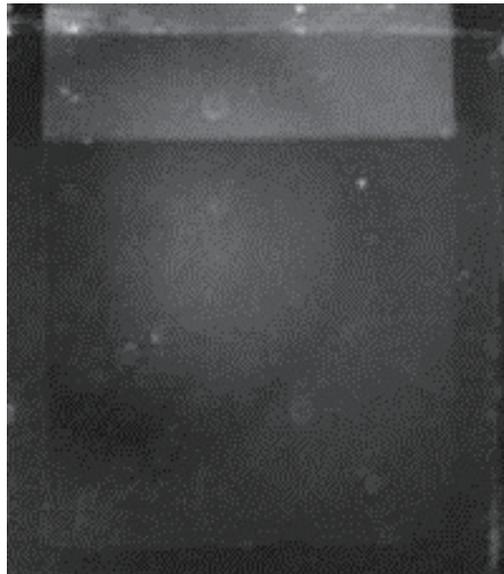
- EL発光ダークスポットの断面TEM像 -



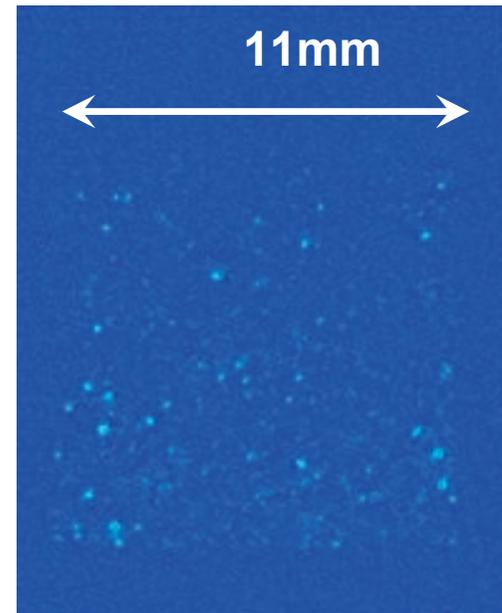
- ダークスポットの中心に、PEDOT:PSSの塊が存在していた。
- 発電層が薄くなっており、一部は上部Al電極まで到達している。
- PEDOT:PSSがAl電極の酸化を促進していた(応物2008秋)原因と考えられる。

作製直後のセルの評価

- 光学像とリーク発光像(逆電圧バイアス) -



光学(CCD)像

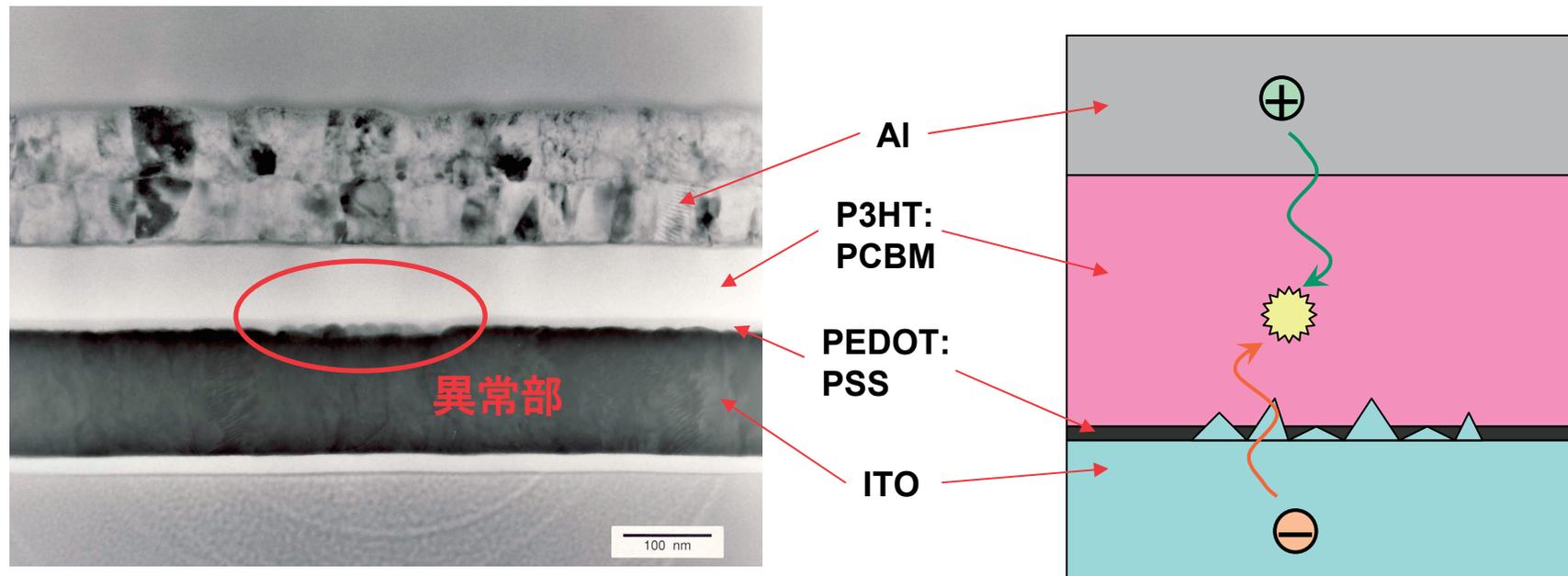


リーク発光像 (-5V, $-120 \mu\text{A}$)

- 光学像とリーク発光点との関連性は特に見られなかった。
→ リーク発光点のTEM観察へ

作製直後のセルの評価

- リーク発光部の断面TEM像 -



- ITOの表面が荒れている。
- PEDOT:PSS層が薄いあるいは膜が形成されていない。
- 突出したITOとAl電極間に局所的に強く電界が掛かり、発光していると推測される。

検討2

● 暗所保存劣化セルのEL異常点とLBIC異常点の相関性確認

手順:

セル作製

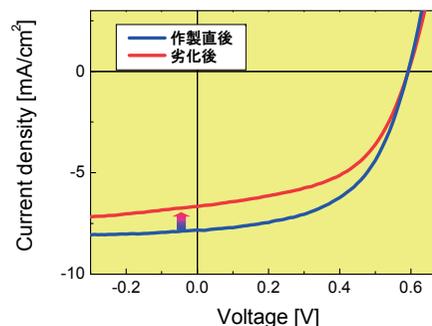
暗所保存(劣化の進行)
25°C, 50%rh, 493時間

劣化セル

劣化点の可視化

- LBIC測定
- EL測定

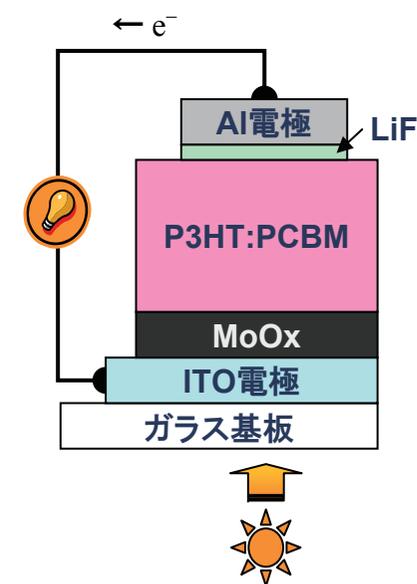
検出された劣化点の比較



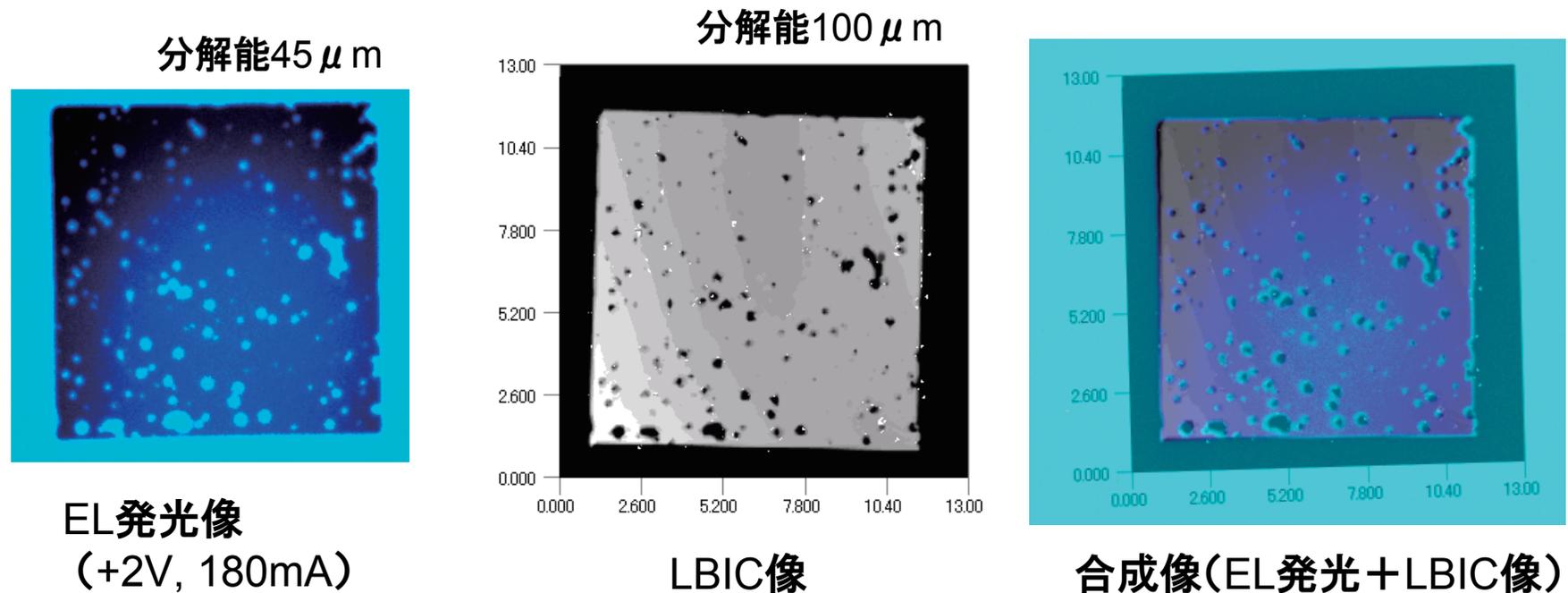
	作製直後	劣化後
J_{SC} [mA/cm ²]	7.83	6.66
V_{OC} [V]	0.59	0.59
FF	0.54	0.52
PCE [%]	2.5	2.1

初期効率の比較的高いものを使用した。

セル面積: 1.21 cm²



暗所劣化セルの評価 - EL発光像とLBIC像の相関性の確認 -



- LBIC像の非発電領域とELダークスポットが**一致**した。
 - EL法でもAl電極の酸化による絶縁層形成を検出していると考えられる。
- LBIC法よりもEL法の方が分解能が高く、より多くの劣化点を検出できた。
 - より初期の段階の劣化を検出できる。

まとめ

- 有機薄膜太陽電池の異常検出法として、EL測定を初めて導入し、その有効性を示した。
 1. EL測定による異常箇所特定とその異常箇所のTEM観察から不具合の原因を明らかにした。

	異常箇所	原因
EL発光像(順バイアス)	ダークスポット	PEDOT:PSSの粒塊
リーク発光像(逆バイアス)	発光点	ITOの荒れ

2. 劣化セルでEL発光ダークスポットとLBIC異常スポットの一致を確認した。

本研究は、経済産業省のもと、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から委託され実施したもので、関係各位に感謝いたします。