

太陽電池セル・モジュールの 劣化機構と信頼性向上技術

令和元年12月18日

国立研究開発法人産業技術総合研究所

太陽光発電研究センター

副研究センター長

増田 淳

謝辞

共同研究者(敬称略)

産業技術総合研究所: 城内 紗千子、原 由希子、
棚橋 紀悟、山本 千津子

北陸先端科学技術大学院大学: 大平 圭介、山口 世力、
小松 豊、鈴木 友康

奈良先端科学技術大学院大学: 石河 泰明、
Dong. C. Nguyen

東京農工大学: 岩見 健太郎

石川県工業試験場: 橘 泰至

豊田工業大学: 中村 京太郎

本研究成果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発
機構の委託により得られた。

太陽電池モジュールの劣化

劣化の種類: 外観、出力低下、...

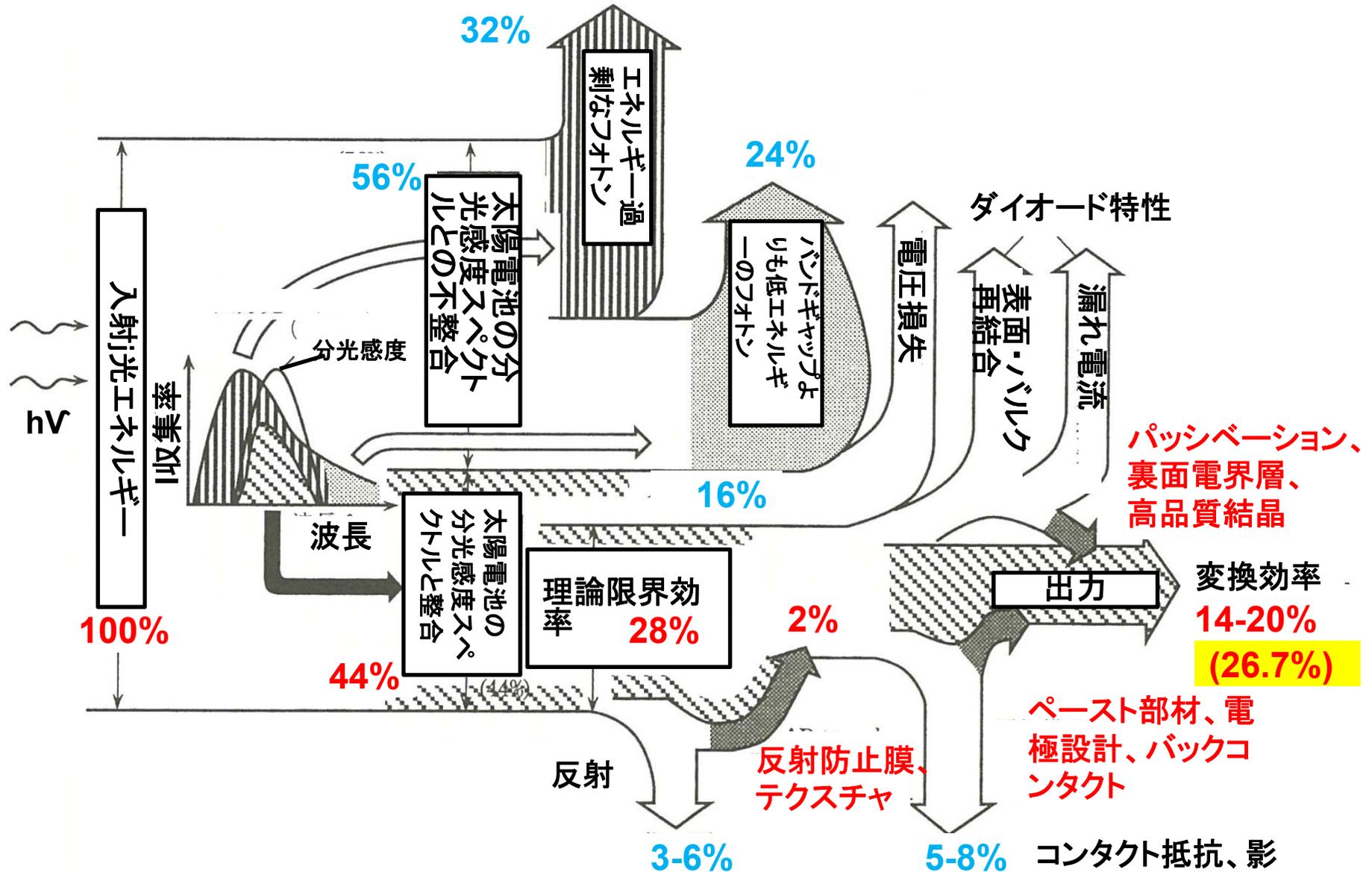
本講では出力低下の観点から劣化を扱う

モジュールに与えられる負荷が同じでも、モジュールの種類が異なれば、出力低下の程度は異なる。

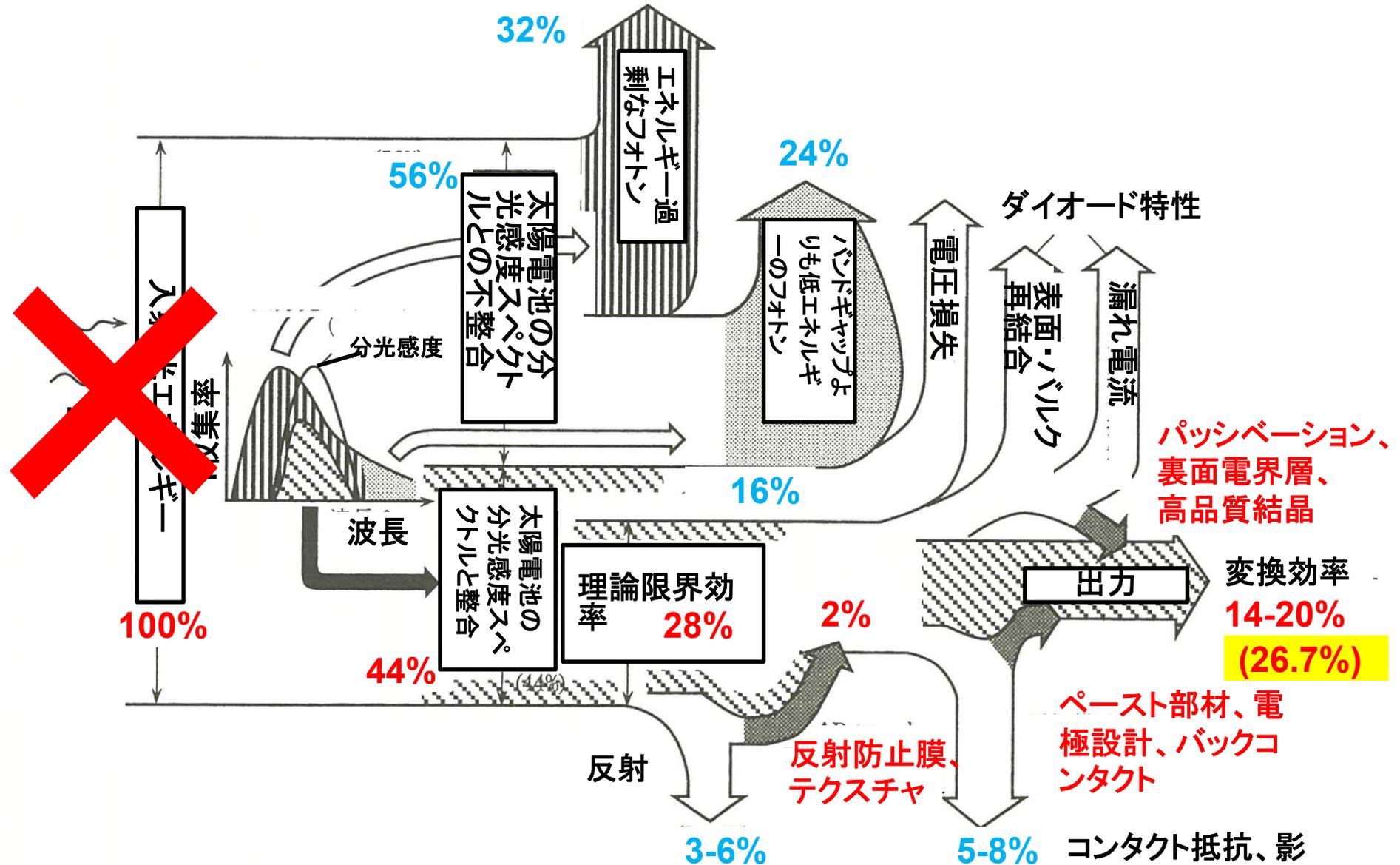
出力低下の程度が同じでも、モジュールの種類が異なれば、その原因は異なる。

エレクトロルミネセンスは便利であるが、もう一步踏み込まないと微視的原因に迫ることはできない

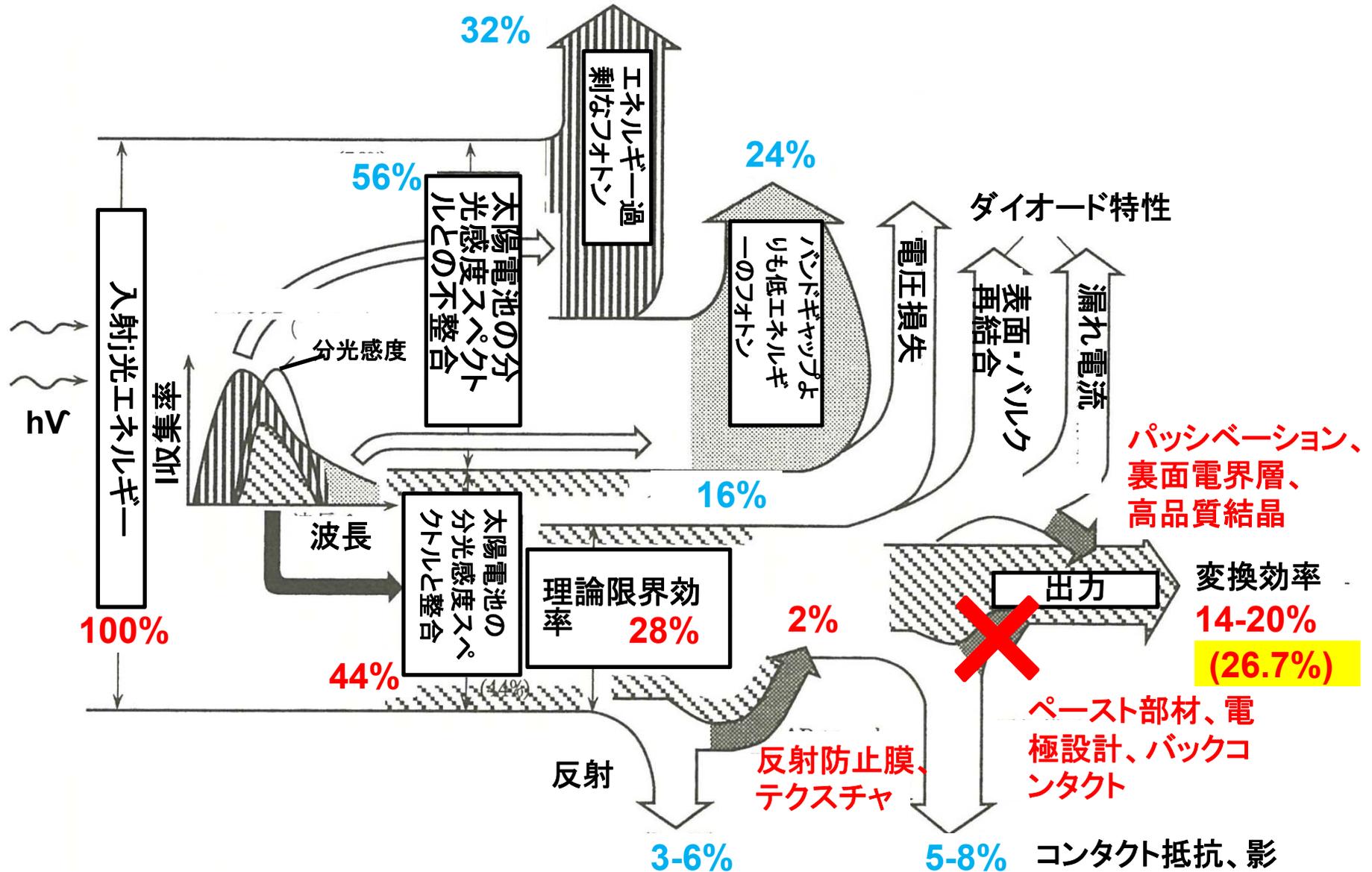
太陽電池のエネルギー変換過程での損失



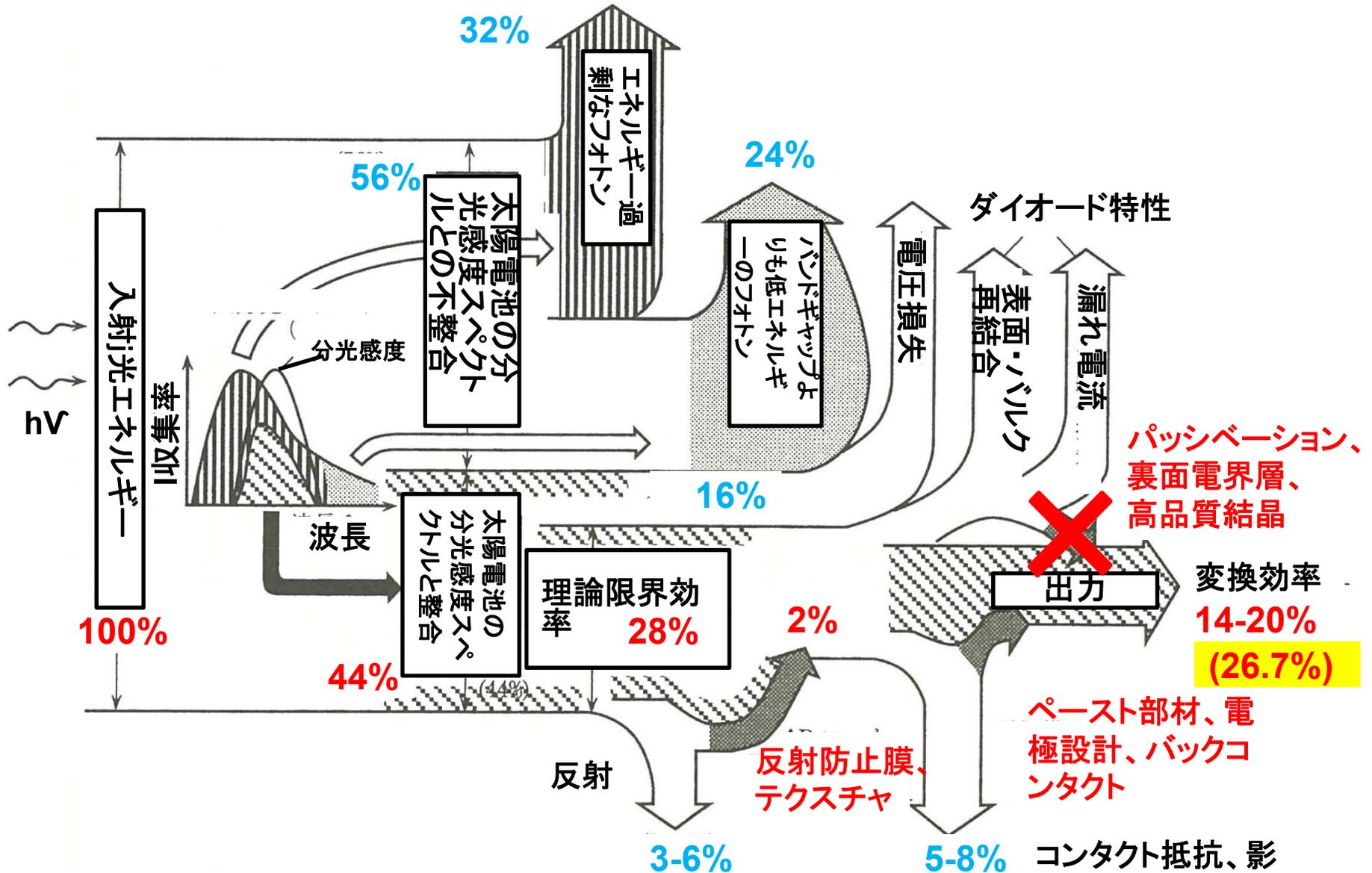
太陽電池の性能低下要因(1) 入射光遮蔽



太陽電池の性能低下要因(2) 集電特性低下



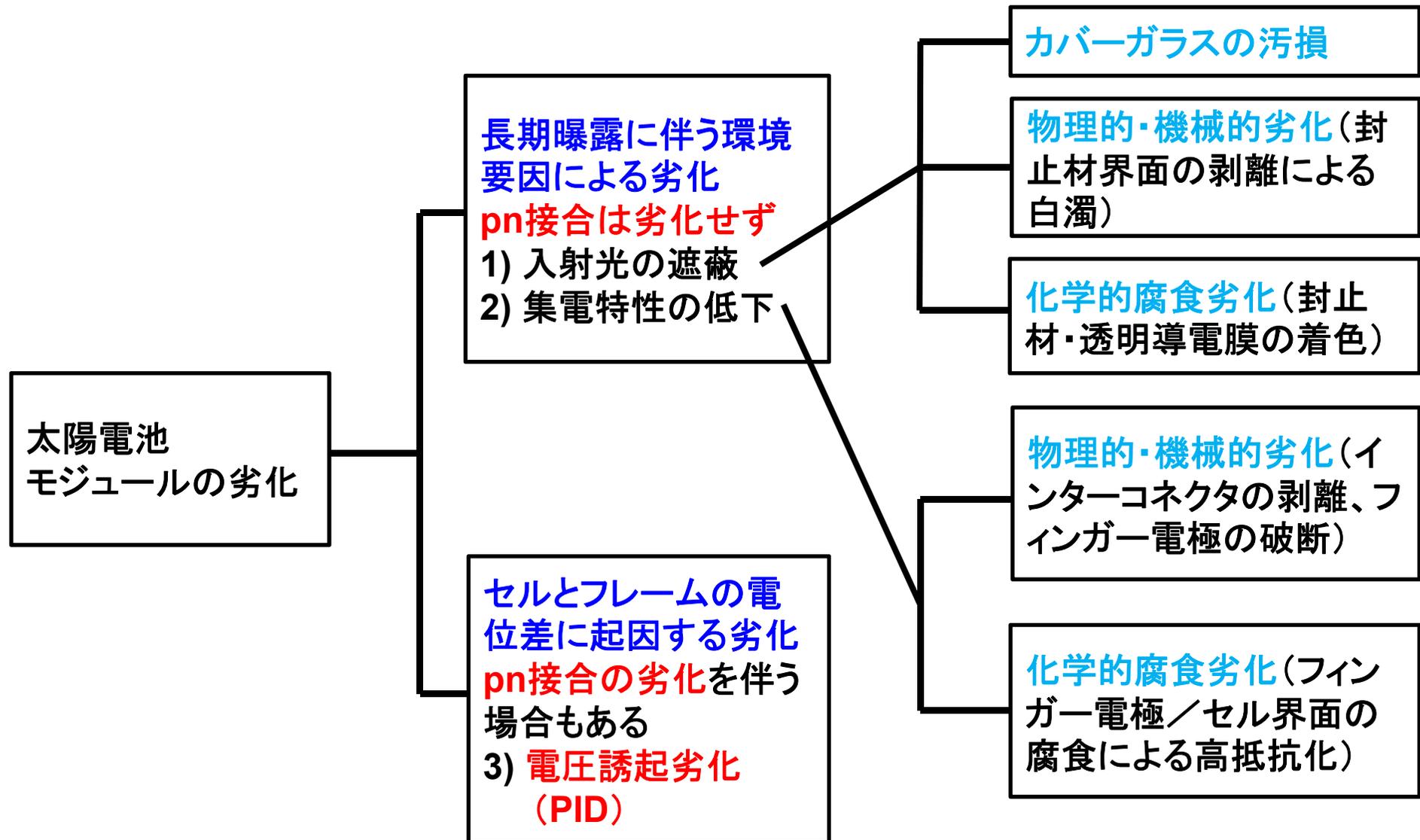
太陽電池の性能低下要因(3) ダイオード特性低下



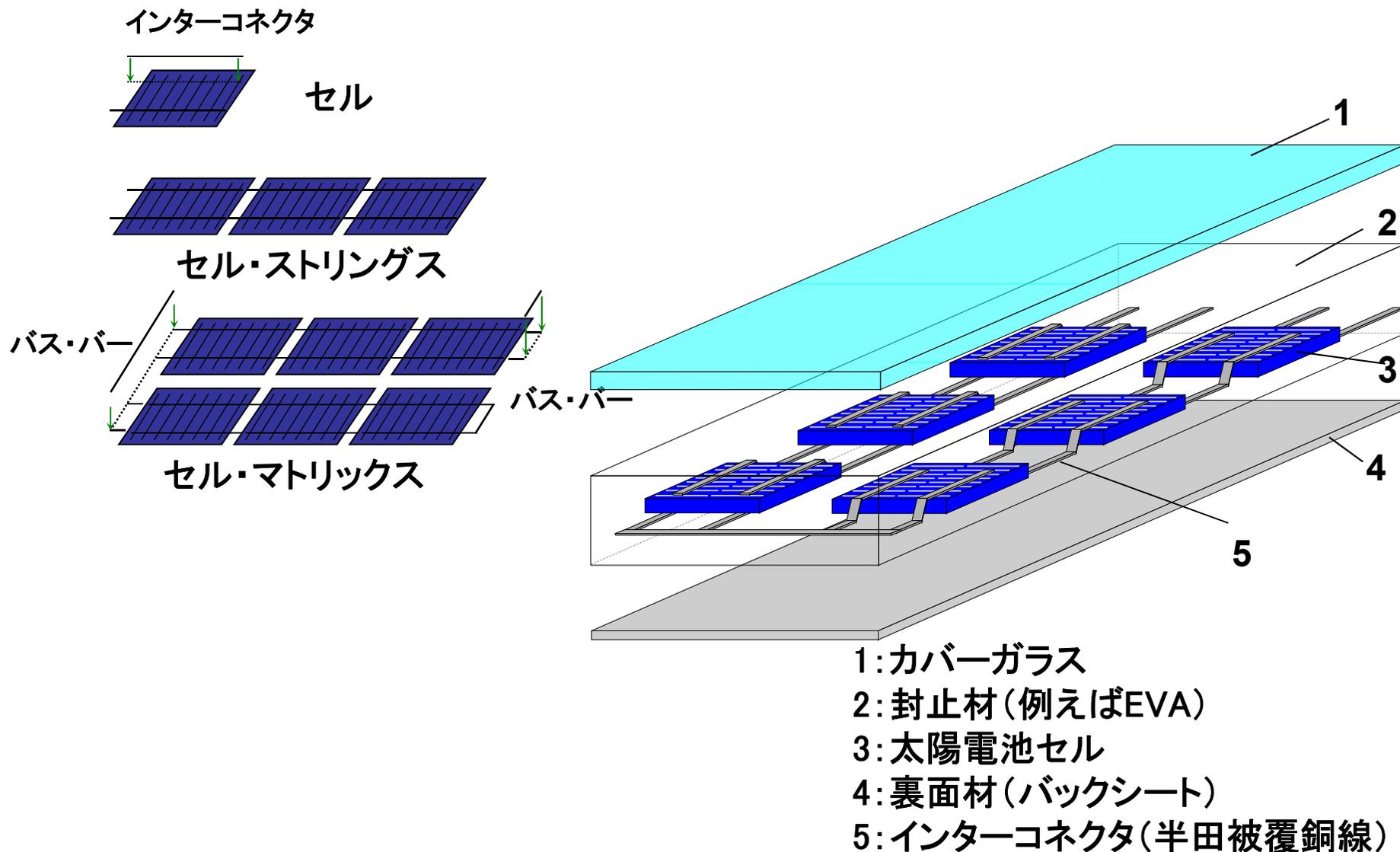
太陽電池モジュール劣化(出力低下)の 要因はさほど複雑ではない

- 1) 入射光の遮蔽(セルに届く光の量が低減する)
- 2) 集電劣化(発電しても集電できない)
- 3) 発電劣化＝起電力低下
(ダイオード特性の低下により、発電能力そのものが劣化する)

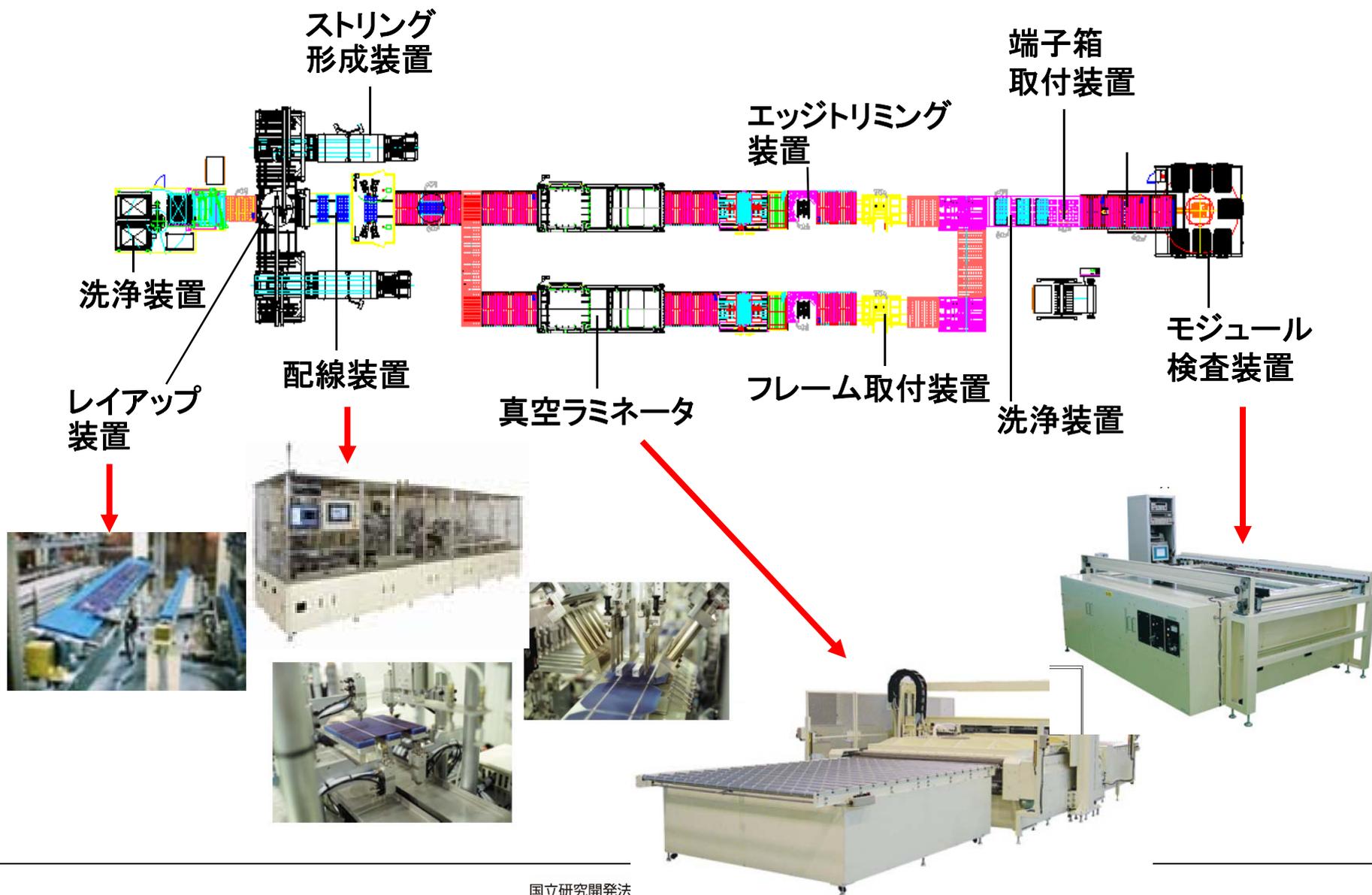
太陽電池モジュールの劣化の分類



モジュールの構造



太陽電池モジュール製造ライン



酸による電極の腐食にともなう電極／セル界面でのコンタクト抵抗の上昇

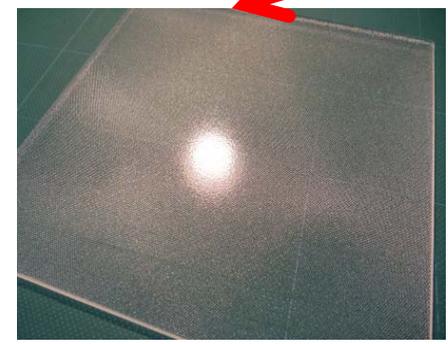
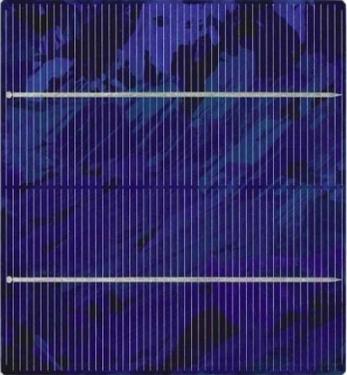
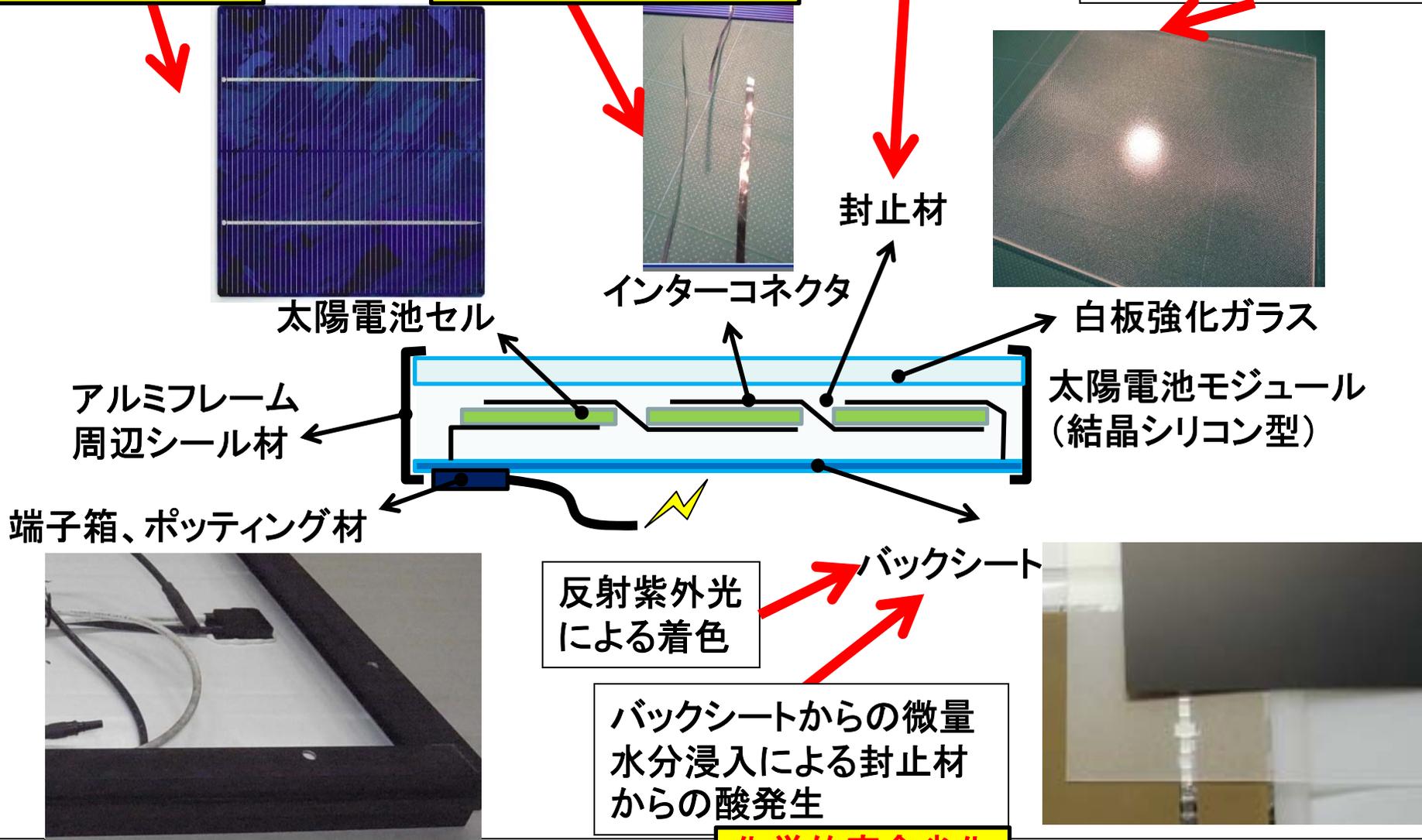
化学的腐食劣化

温度サイクル、風圧、積雪による破断、剥離

物理的・機械的劣化

紫外光による着色に伴う入射光遮蔽

高システム電圧に起因するガラスからのナトリウム移動による電圧誘起劣化



酸による電極の腐食にともなう電極／セル界面でのコンタクト抵抗の上昇

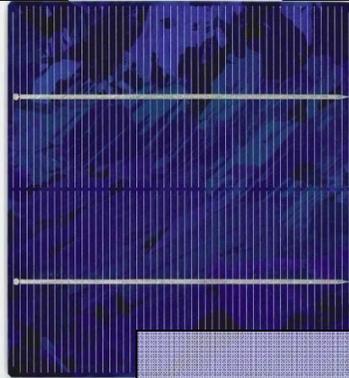
化学的腐食劣化

温度サイクル、風圧、積雪による破断、剥離

物理的・機械的劣化

紫外光による着色に伴う入射光遮蔽

高システム電圧に起因するガラスからのナトリウム移動による電圧誘起劣化



太陽電池セル



インターコネクタ

封止材



白板強化ガラス

太陽電池モジュール (結晶シリコン型)

アルミフレーム
周辺シール材

端子箱、ポッティング材



光照射の影響

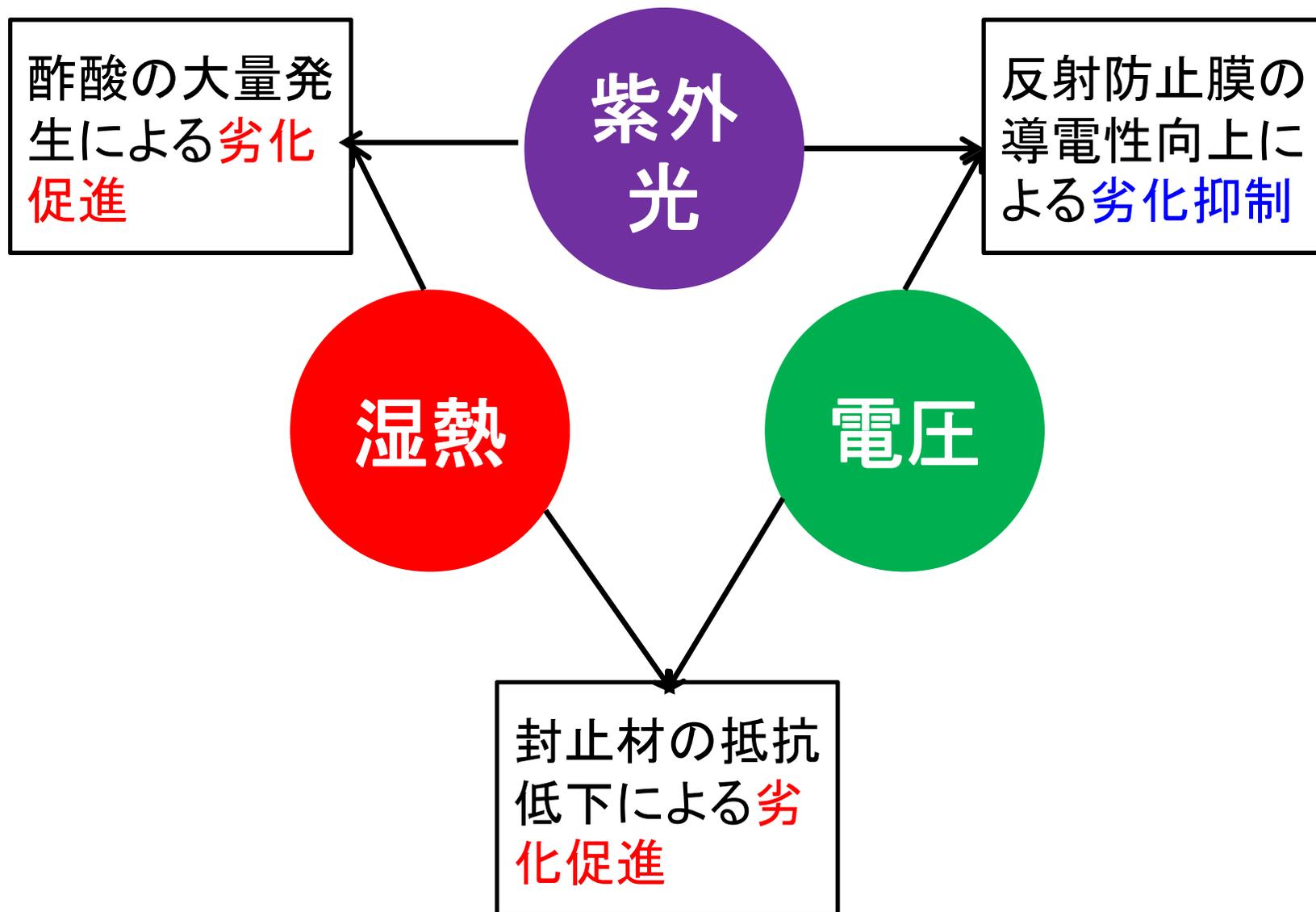
反射紫外光による着色

バックシートからの微量水分浸入による封止材からの酸発生

化学的腐食劣化



重要な負荷は紫外光、湿熱、電圧と、それらの組合せ



太陽電池モジュール研究の課題(1)

屋外劣化事例の観測

- ・モジュールの初期特性が不明な場合が多い。
- ・市販モジュールのため部材や構造が不明で科学的解析が困難。
- ・部材や劣化要因が多岐にわたり複雑。
- ・長期曝露を経たモジュールは現時点で流通しているモジュールとは異なり、成果のフィードバックが困難。

劣化モジュールの評価

- ・太陽電池モジュールが、セラミックス(カバーガラス)、高分子(封止材、バックシート、エッジシール材、ポッティング材)、半導体(セル)、金属(電極、配線、フレーム)等の様々な材料の組合せで構成されるため、劣化現象はこれら部材の界面や相互作用とも関係し、極めて複雑である。様々な分野の専門家の連携が求められる。
- ・モジュールは封止材で強固に固められているため、微小分析用のサンプルの取出しが容易ではない。

太陽電池モジュール研究の課題(2)

試験法開発

- ・多岐にわたる劣化要因を同時に組合せた試験は現実的でない。
- ・光照射と組み合わせた試験は極めて重要であるが、均一性や温度の安定性の観点で容易ではない。
- ・屋外で生じる劣化と同じ劣化を生じさせることは困難。
- ・屋外曝露に対する加速係数の決定も容易ではなく、どこまで厳しい試験を実施すれば、寿命を保証できるかがわからない。オーバースペックにもなりがちである。
- ・設置地域により求められる試験も異なるはずである。
- ・試験に長時間を要する。

モジュールの信頼性向上

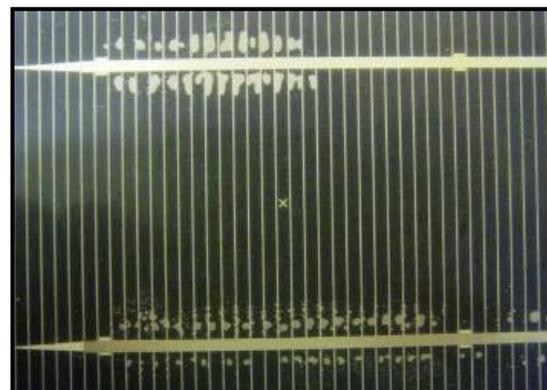
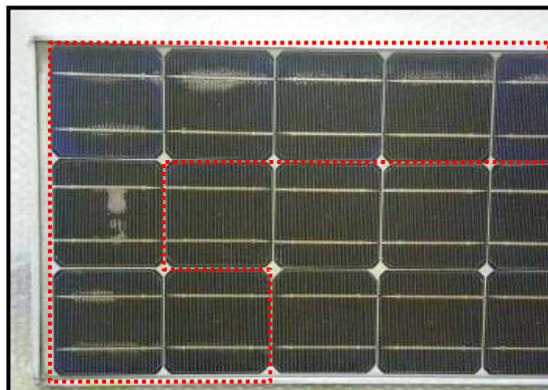
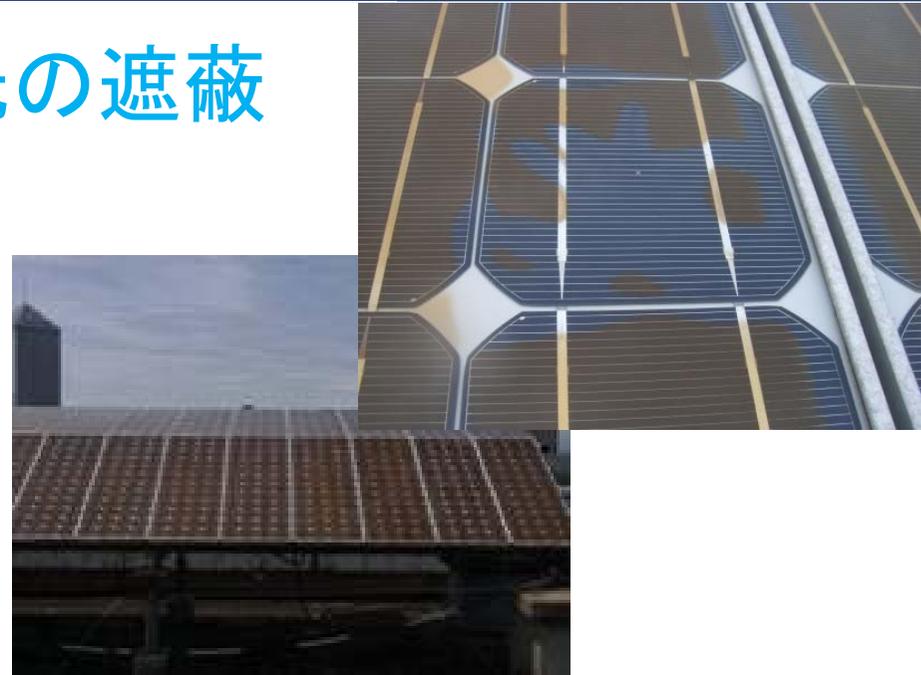
- ・常にコストを問われる。
- ・寿命や信頼性は可視化できず付加価値になりにくい。

入射光の遮蔽

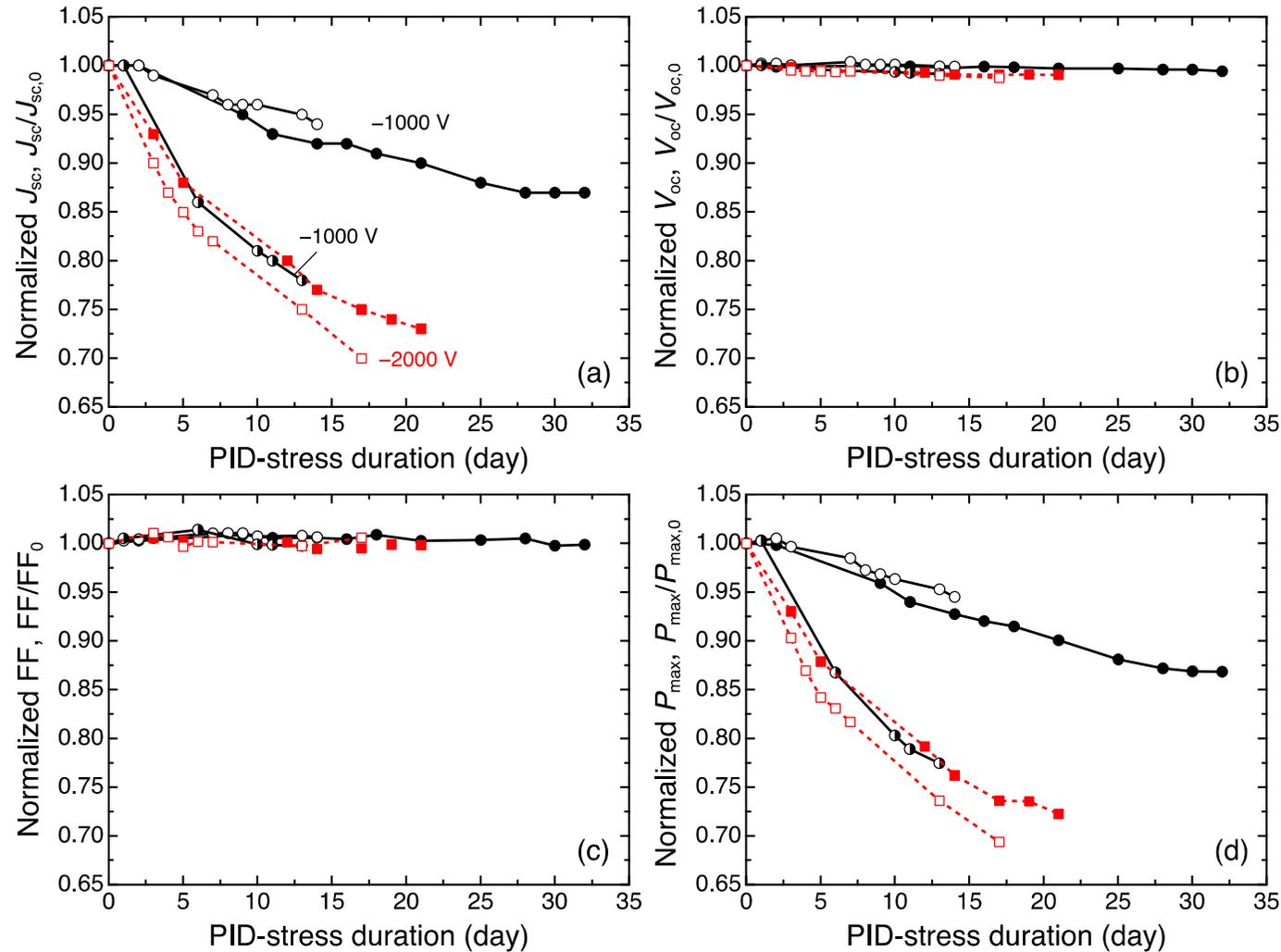
- ・ガラスの汚損（降砂、降灰）
- ・封止材の着色
- ・透明導電膜の着色

- ・封止材の剥離による白濁
（原因はPID（後述））

光の散乱が生じるので、一概に出力低下に繋がるともいえないが、BIPVでは外観上の問題で建物価値を毀損



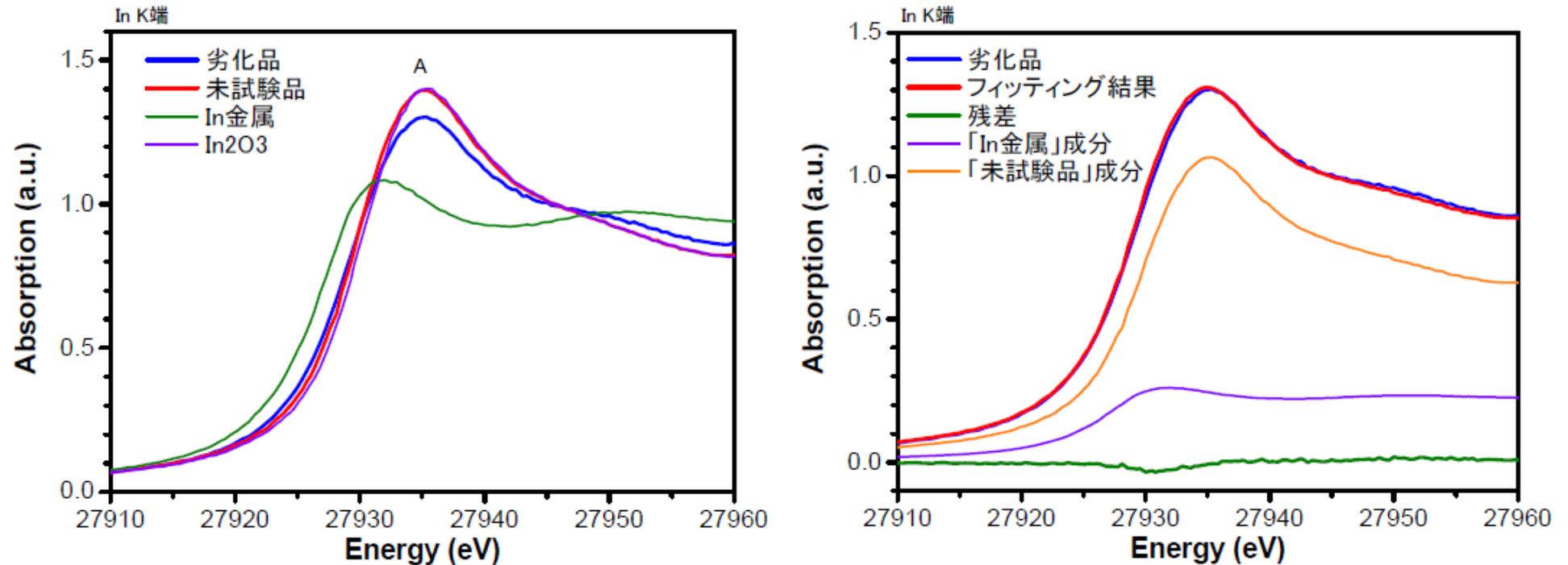
透明導電膜着色の事例：シリコンヘテロ接合 太陽電池モジュールの電圧誘起劣化



S. Yamaguchi *et al.*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **26**, 697 (2018).

シリコンヘテロ接合太陽電池モジュールの劣化要因解析

透明導電膜分析 In K端XANESスペクトル



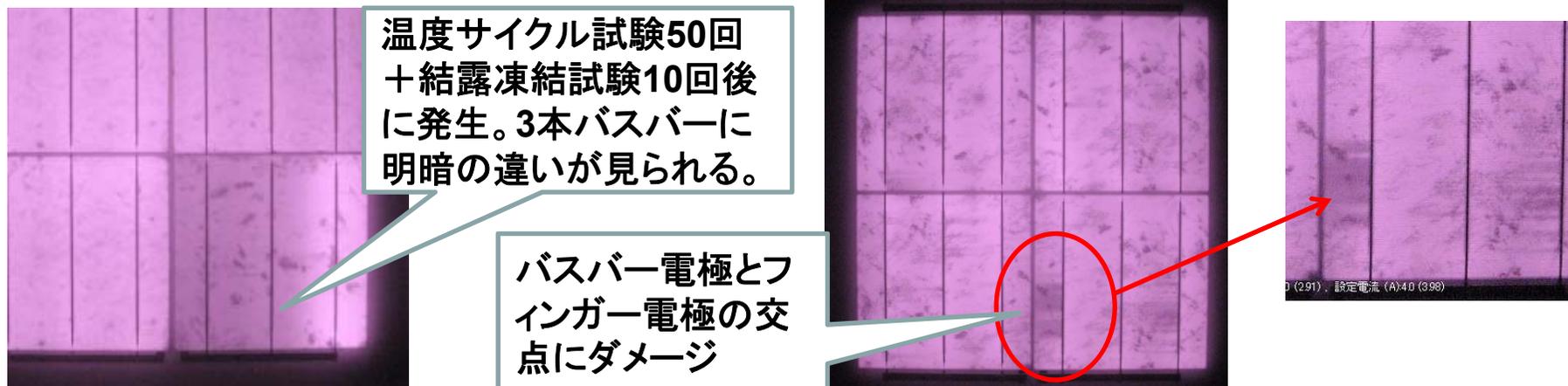
透明導電膜に用いられるIn₂O₃:Wが還元し、In金属が析出し、透過率が低減

S. Yamaguchi *et al.*, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **26**, 697 (2018).

集電劣化

- ・大半の出力低下の原因
- ・pn接合には異常なし
- ・物理的・機械的劣化

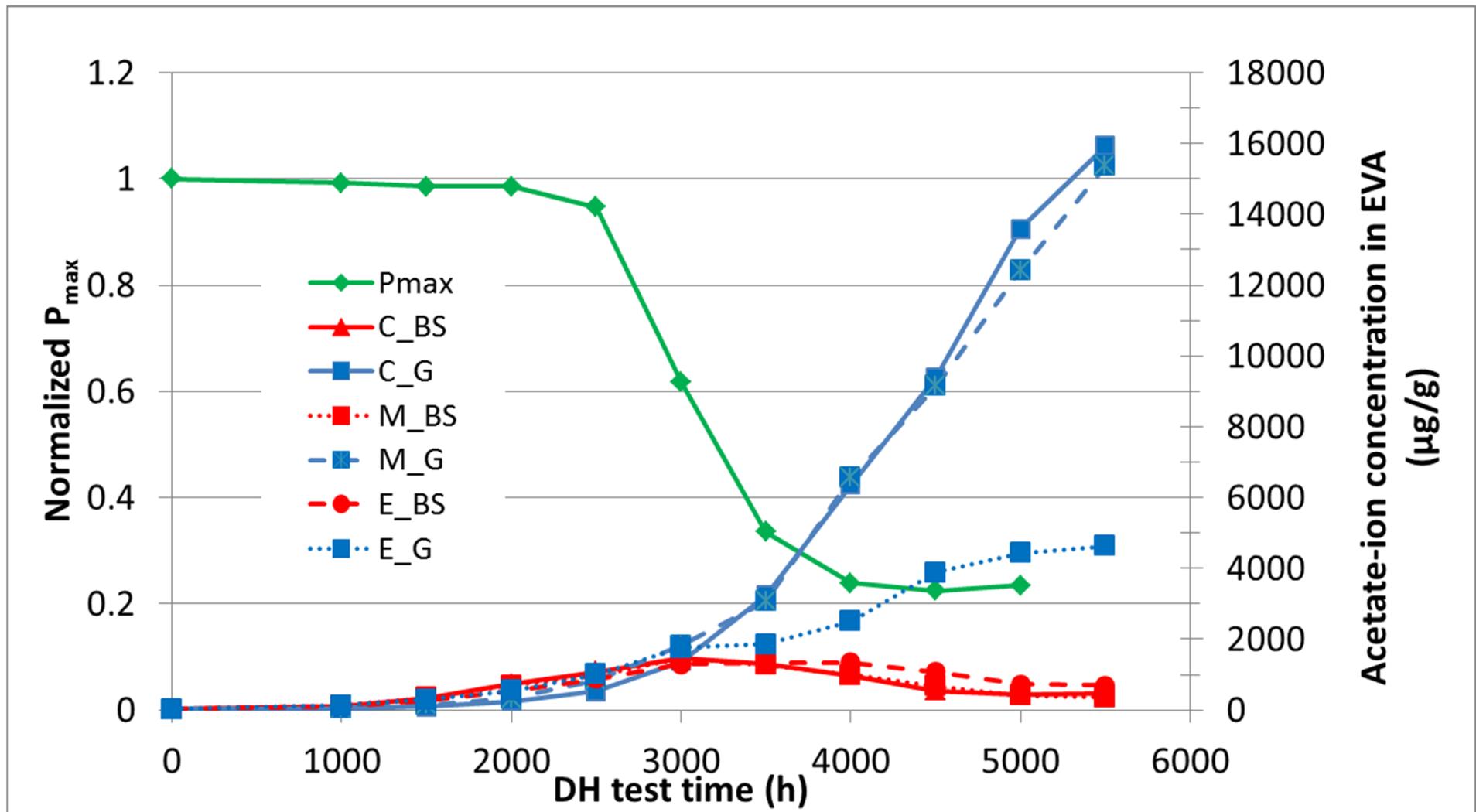
インターコネクタの破断、剥離
フィンガー電極とバスバー電極の交点での破断



- ・化学的腐食劣化

電極(特に受光面側フィンガー電極)の化学的変性

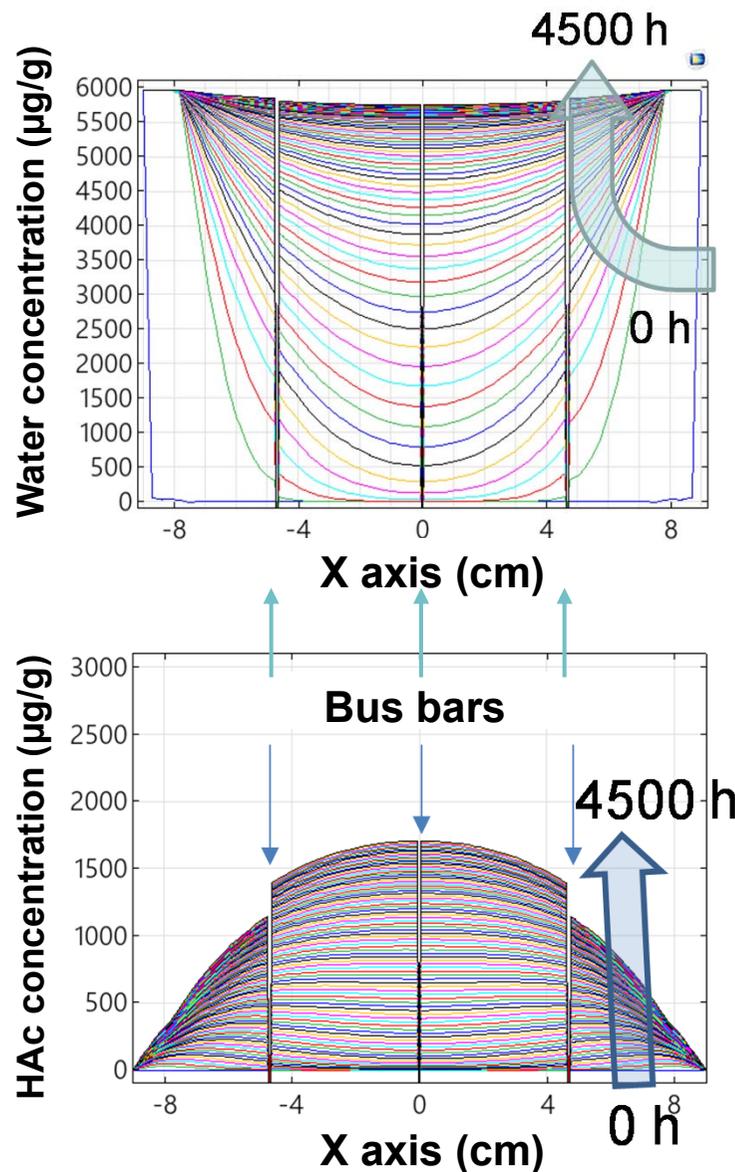
出力とモジュール内酢酸量の高温高湿試験時間依存性



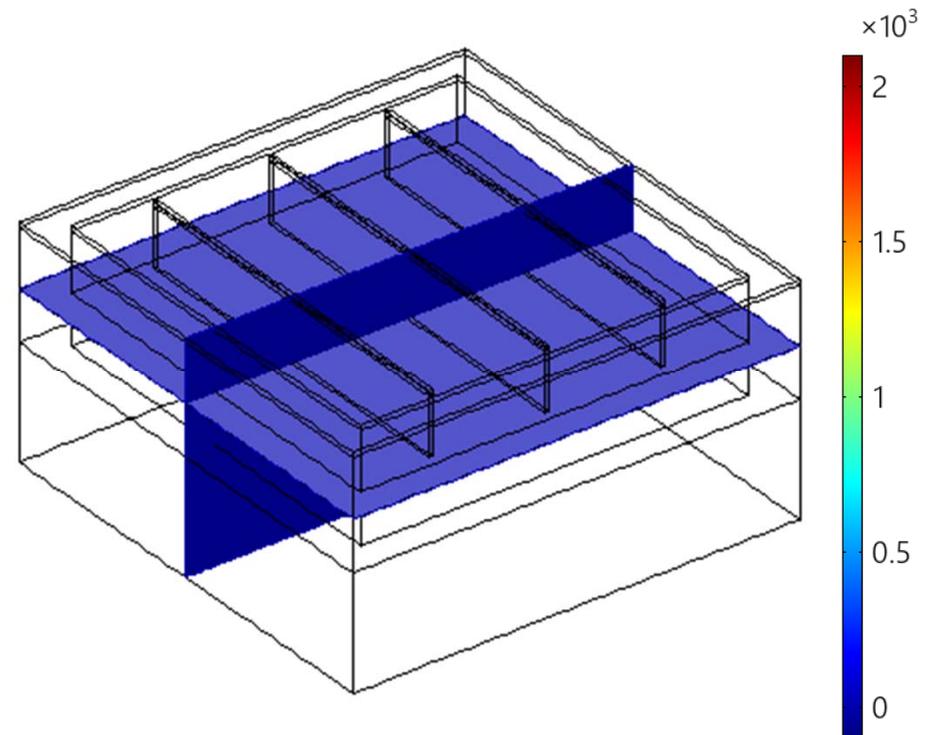
G: ガラス側、BS: バックシート側、E: セル端、C: セル中央、M: EとCの間

A. Masuda and Y. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FS06 (2018).

有限要素法による水蒸気浸入、酢酸生成・拡散のシミュレーション

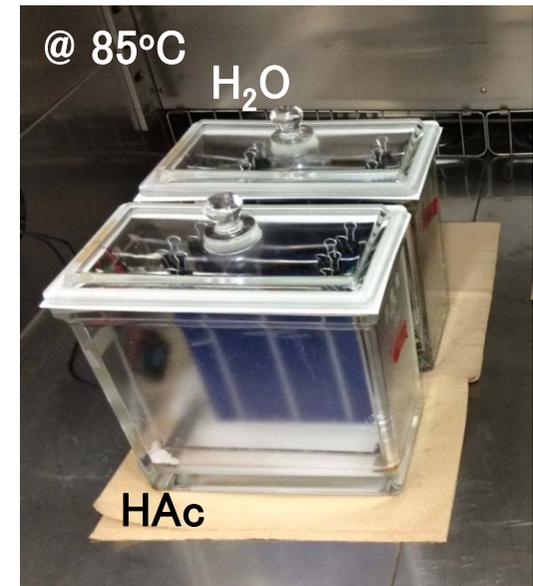
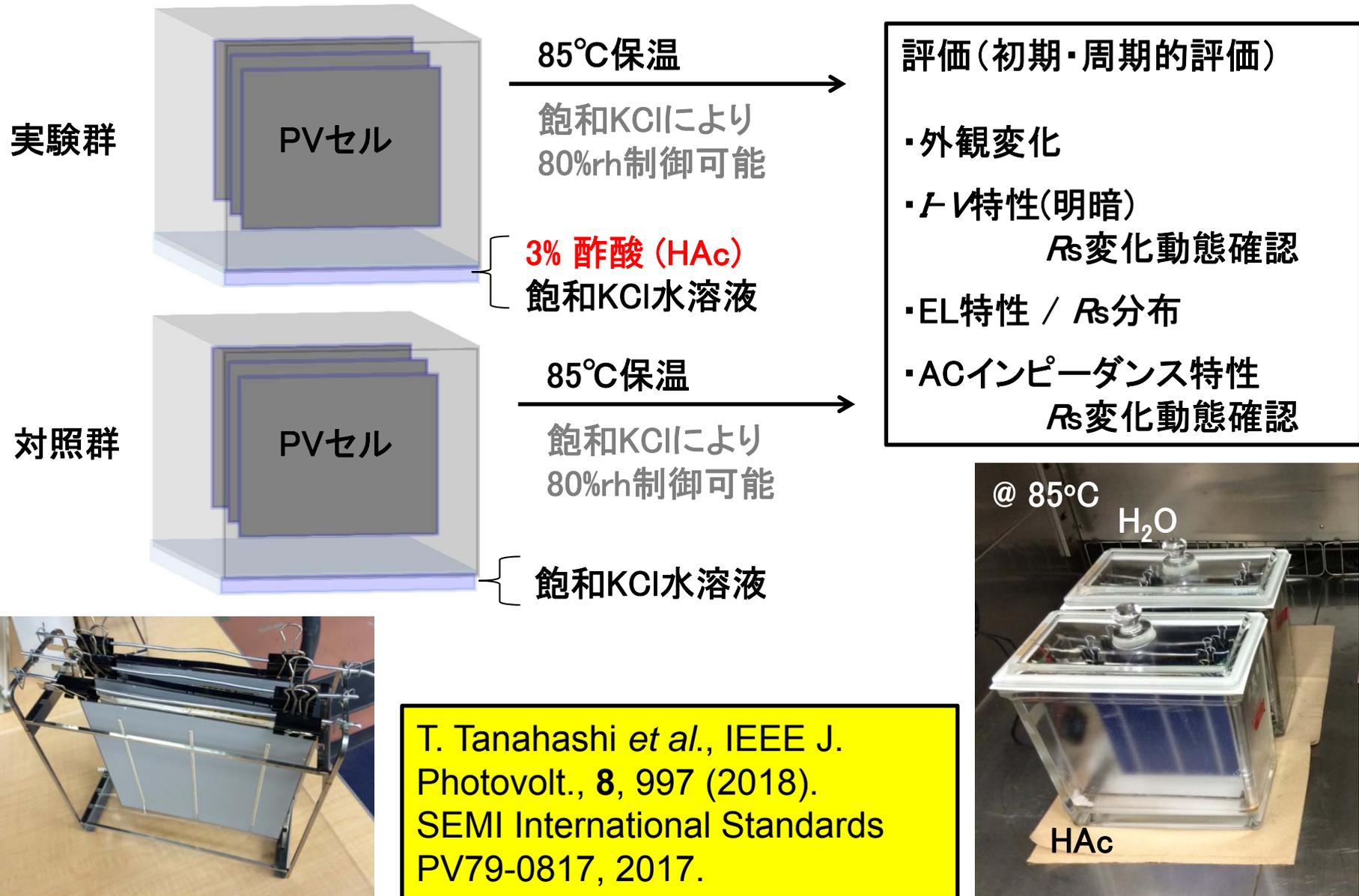


高温高湿試験中のEVA内の酢酸濃度 (µg/g) (z軸方向を10倍拡大)



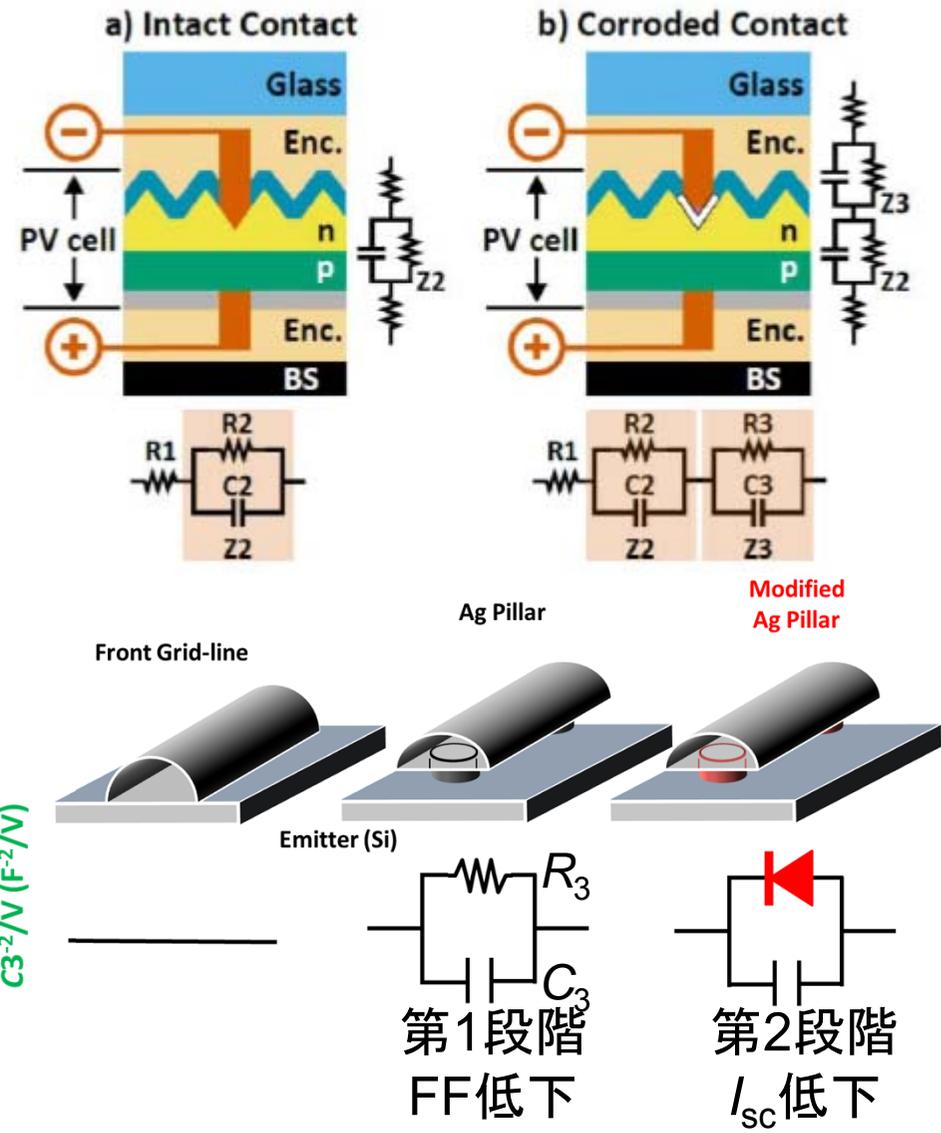
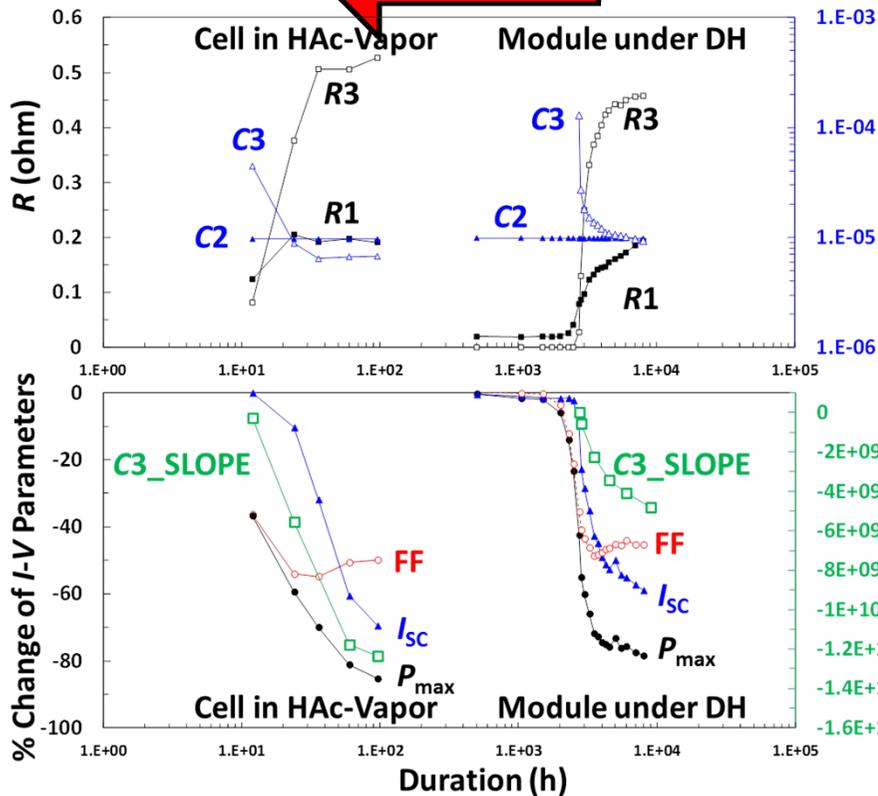
K. Iwami *et al.*, PVSEC-29, 10ThP.18/846, 2019.

酢酸蒸気曝露試験



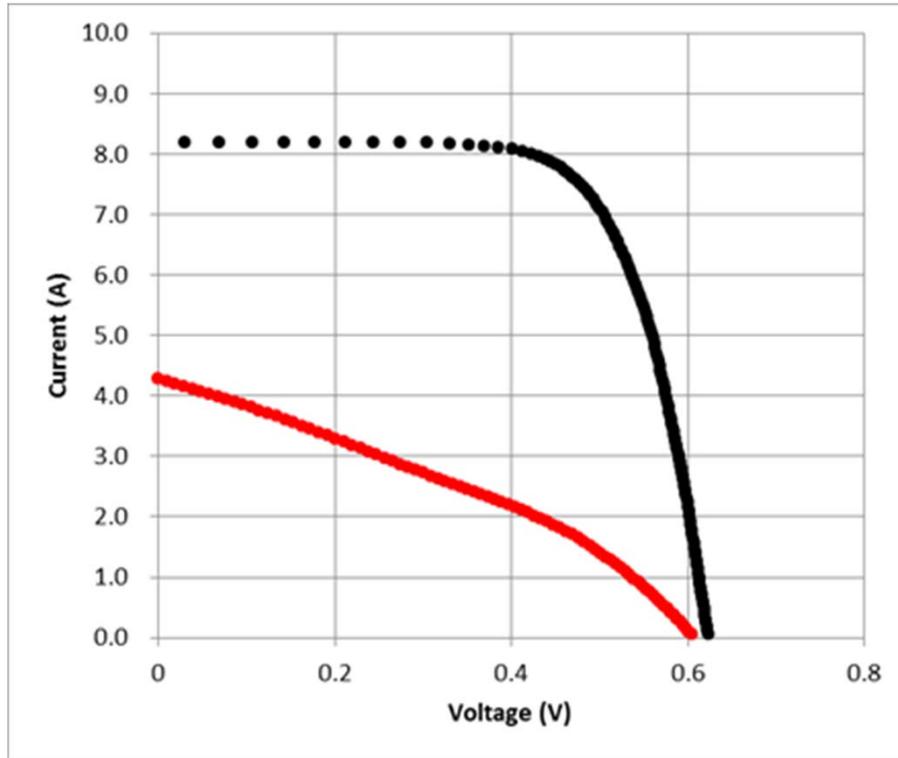
セルに対する酢酸蒸気曝露試験とモジュールに対する高温高湿試験の対比

加速係数70倍



T. Tanahashi *et al.*, Proc. 44th IEEE PVSC, 2017, p. 1268.

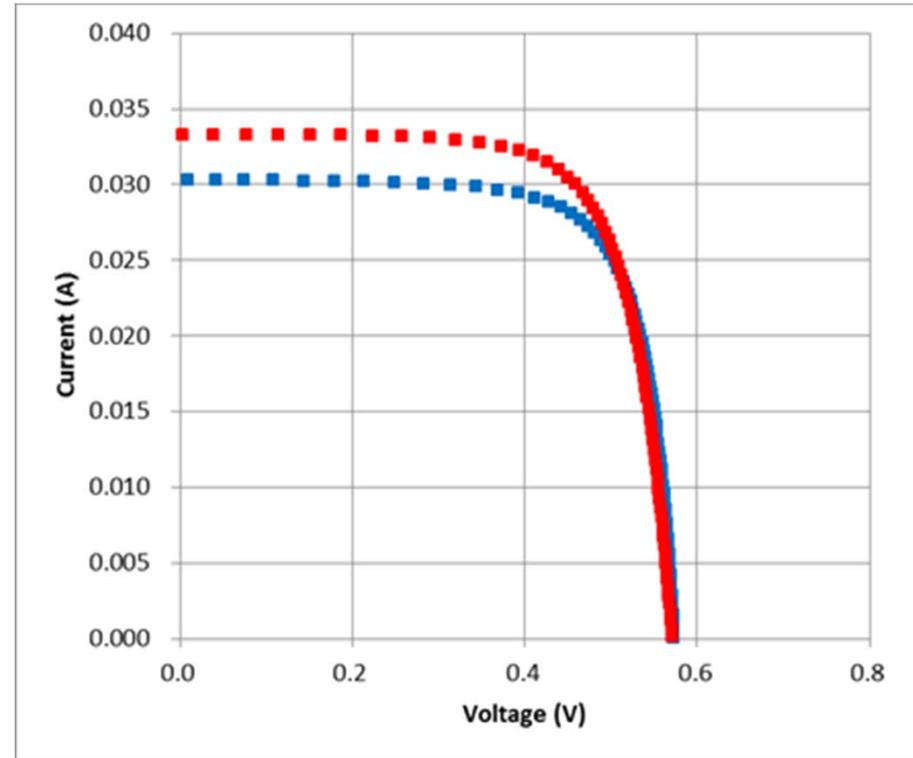
電極劣化の直接的証拠



3%酢酸/飽和KCl水溶液の蒸気に、
85°C/80%rh環境下で、48時間曝露

黒: 未試験 FF: 0.70

赤: 酢酸曝露後 FF: 0.34



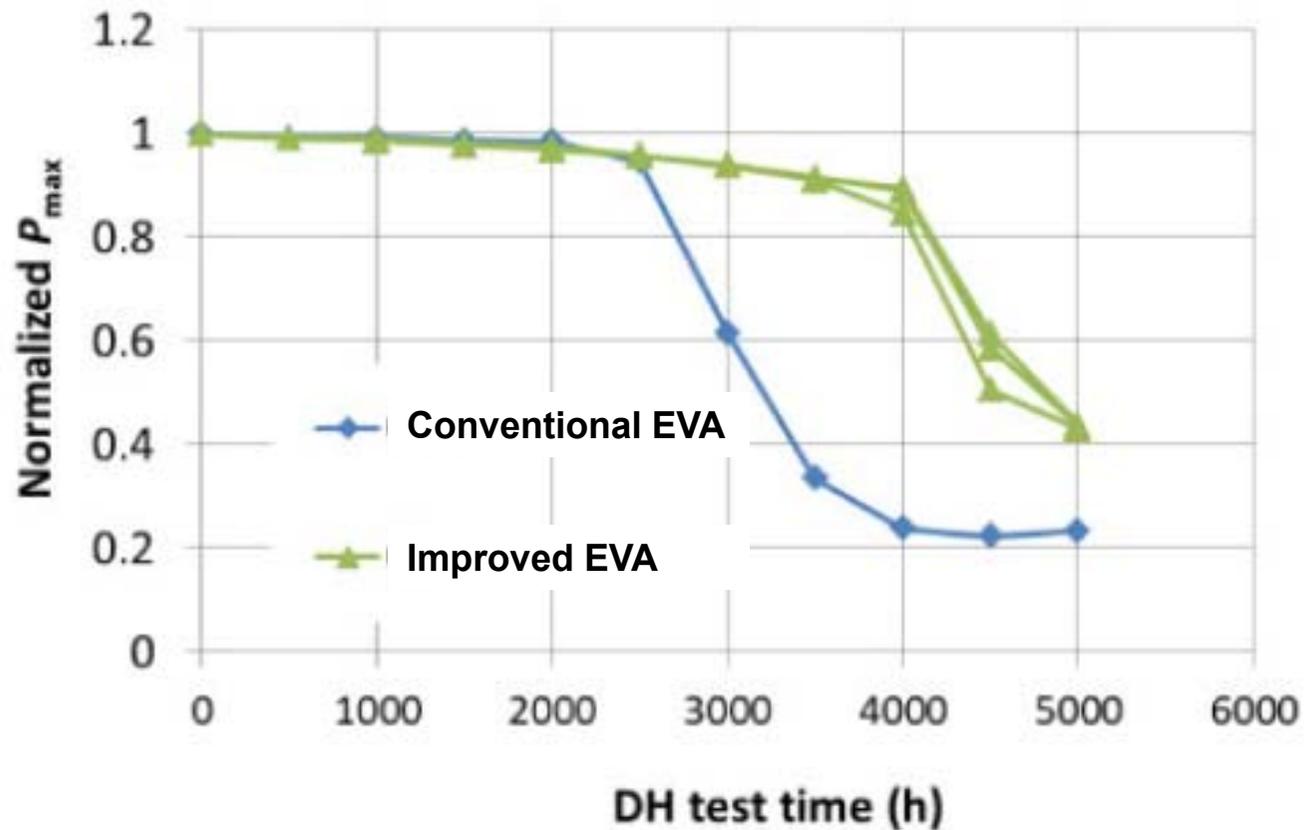
電極除去ならびに電極再構築を実施したセル
電流値の低下は電極再構築過程で小面積に
切断しているため

赤: 酢酸曝露有、青: 酢酸曝露無

いずれもFFは0.7以上

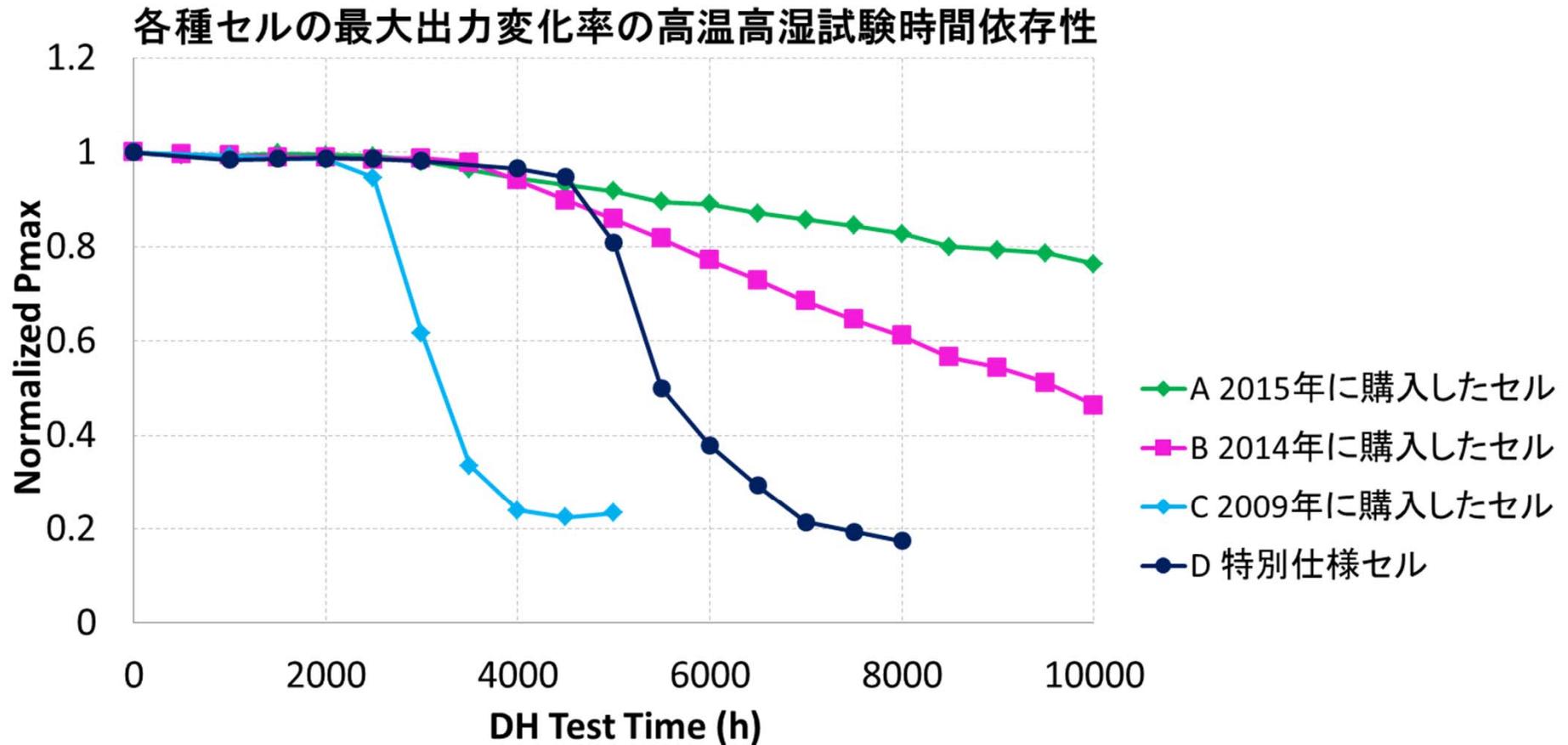
A. Masuda *et al.*, Proc. 43rd IEEE PVSC, 2016, p. 904.

封止材 (EVA) の違いによる電極劣化の差異



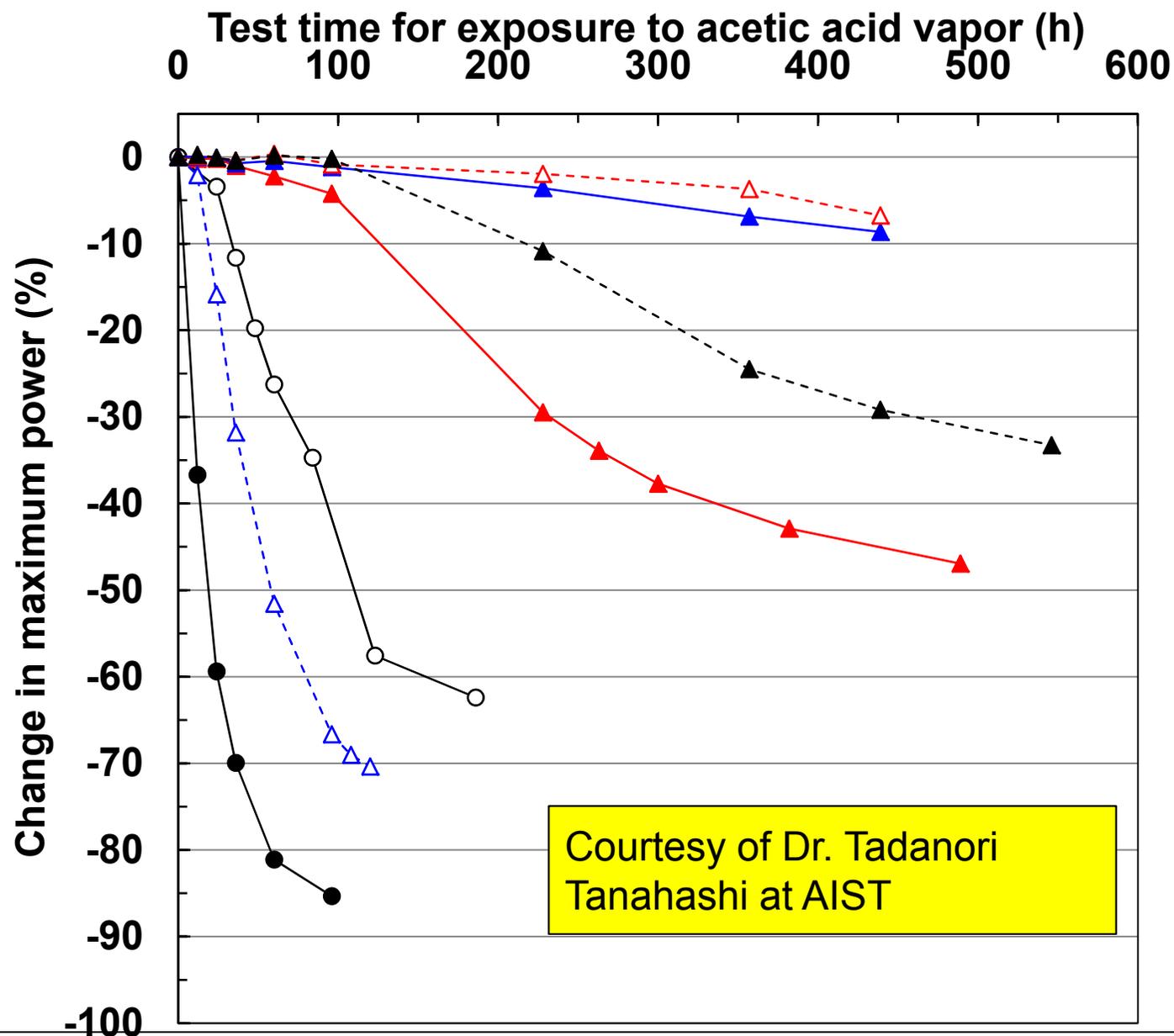
A. Masuda and Y. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FS06 (2018).

セルの違いによる電極劣化の差異

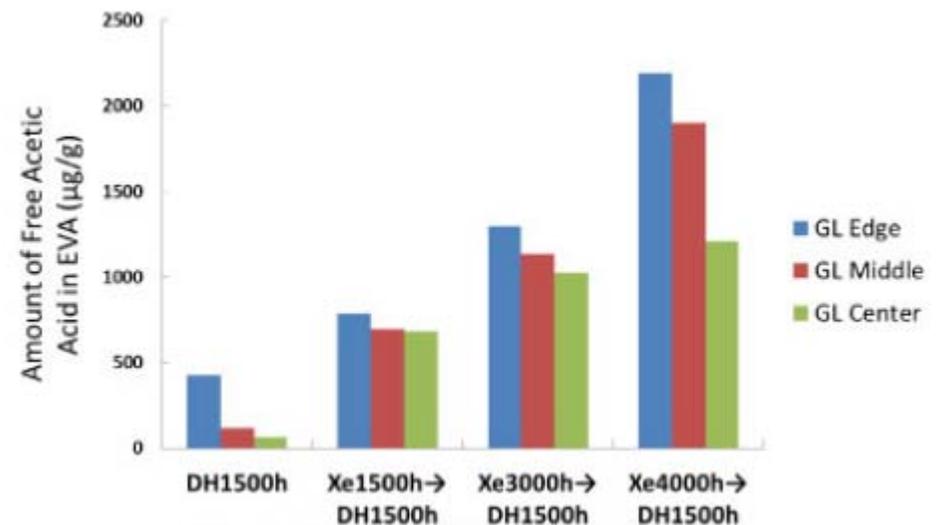
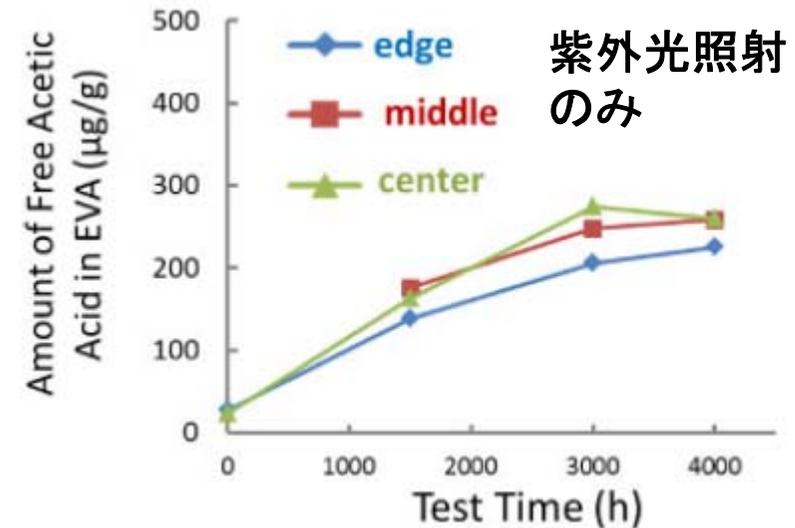
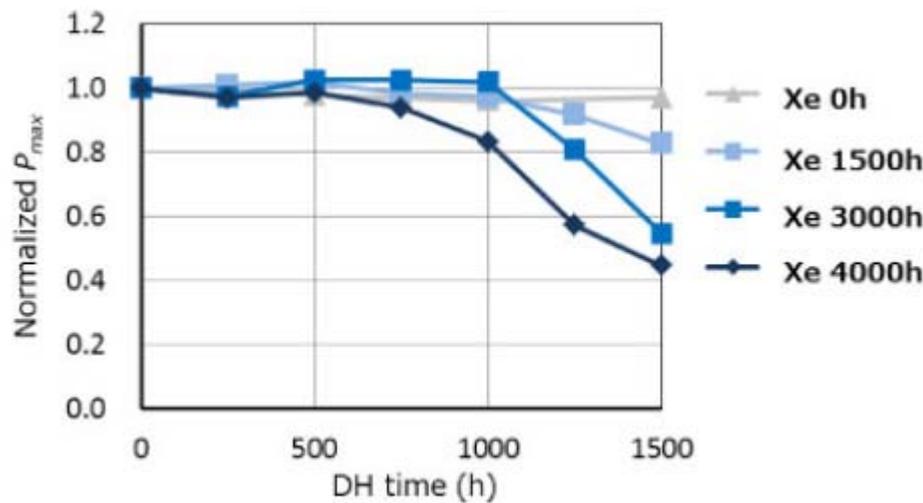
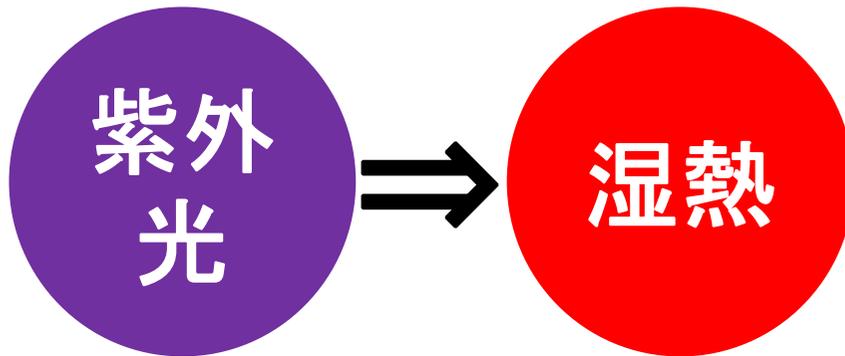


A. Masuda and Y. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. **57**, 04FS06 (2018).

ペースト材料の違いによる電極劣化の差異



複合負荷による電極劣化



T. Ngo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 052301 (2016).

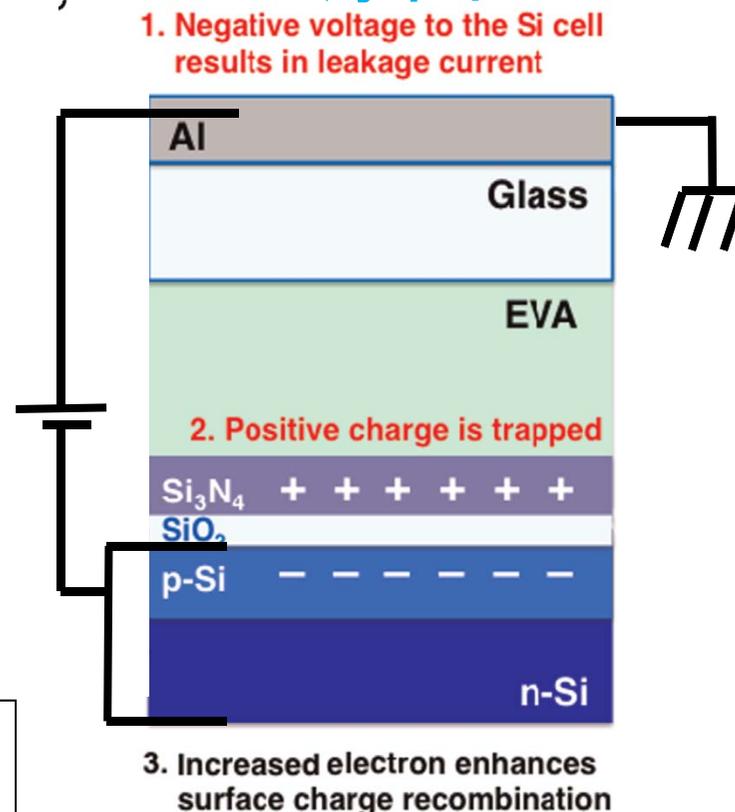
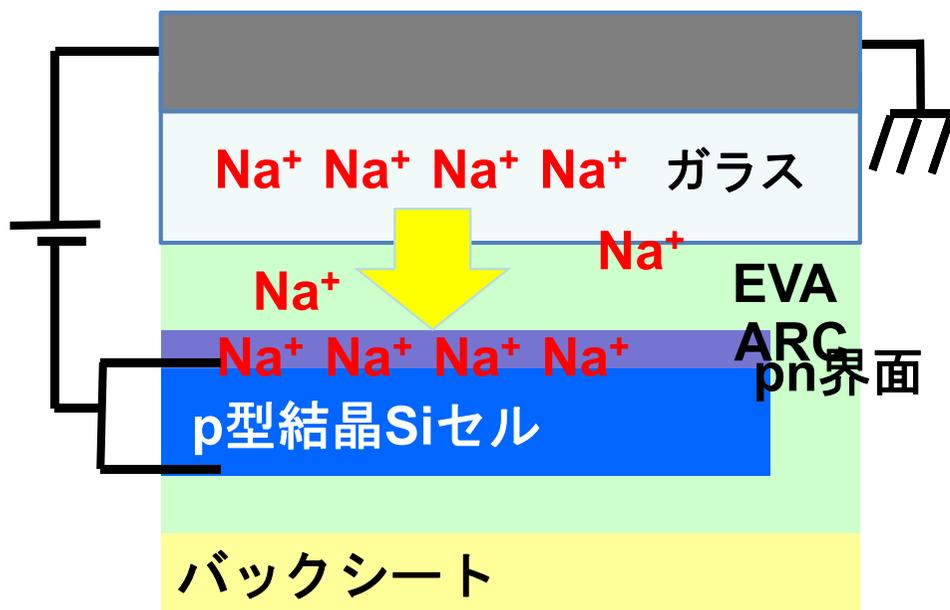
湿熱負荷による集電劣化対策の指針

- ・標準的な結晶シリコン太陽電池において、最終的に劣化を決定するのは電極ペースト材料である。
- ・酸を発生させない封止材を用いれば、安価な電極ペーストの使用も可能。
- ・酸で劣化しない電極ペーストを用いれば、安価な封止材の使用も可能。
- ・ハイバリアバックシートは場合によっては劣化を促進させる。酸を蓄積させないモジュール構造が重要。
- ・電極ペースト、封止材、バックシートのそれぞれにおいて様々な仕様を開発することにより、幅広いモジュールの設計が可能になる。どの部材が選択されるかは、コストと設計寿命により決まる。
- ・ハイバリアバックシートは薄膜系ならびに有機系太陽電池にとっては重要。

起電力低下(=電圧誘起劣化(PID))

- ・PIDとは「セルとフレーム間の電位差で誘起される劣化」の総称である。
- ・太陽電池の種類毎にPIDのメカニズム解明と対策が必要である。

これまで想定されてきたPIDの原因

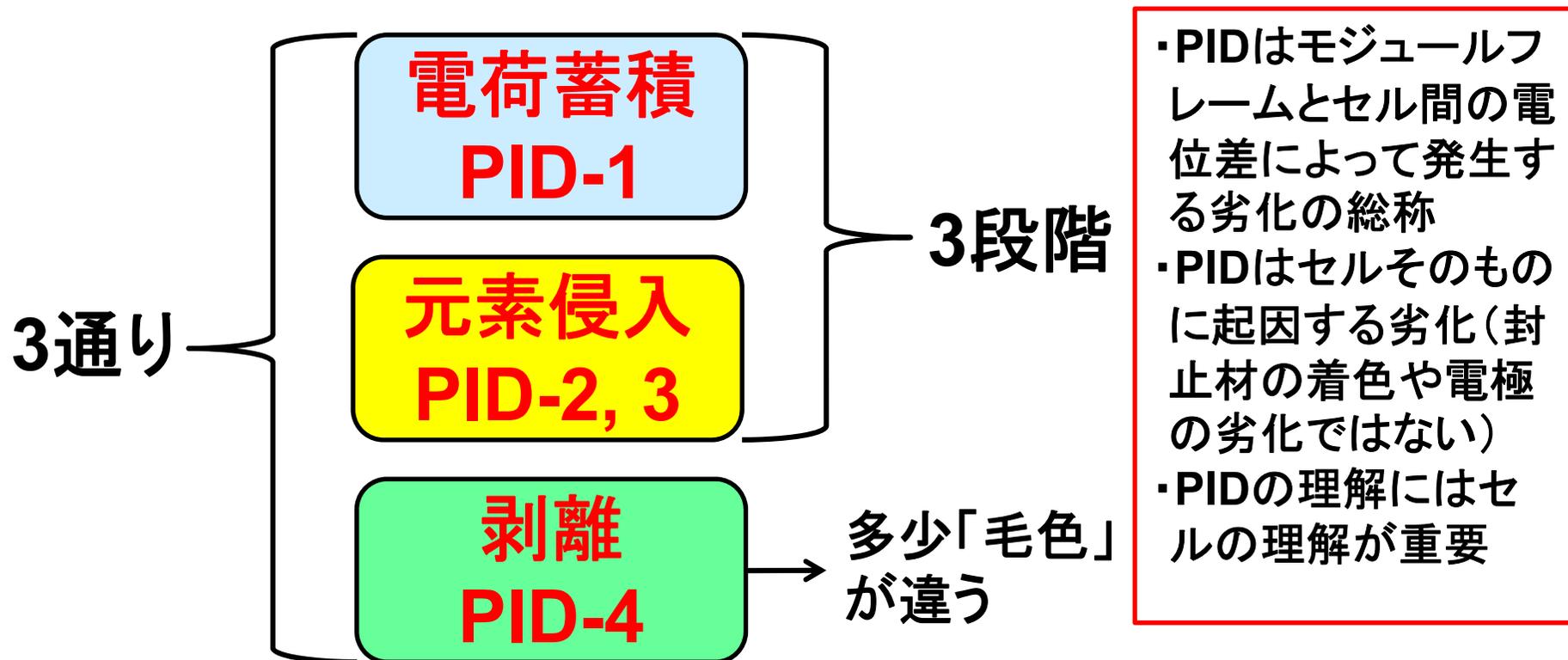


pn接合中へのNaの侵入→深い準位の形成によるキャリア再結合とシャントパス形成による漏れ電流の増大(主にはp型結晶シリコン、比較的長時間を要す、基本的には回復可)

その他
 透明導電膜の着色(ヘテロ接合、回復困難)
 透明導電膜の剥離(薄膜Si、CdTe、回復不可)

電荷蓄積(surface polarization)による表面再結合増大(n型結晶シリコン、比較的短時間、基本的には回復可)

電圧誘起劣化 (PID) は以下の3通りに区分できる。
 この「3通り」は3段階で進行するものを3通りに区分したわけではない



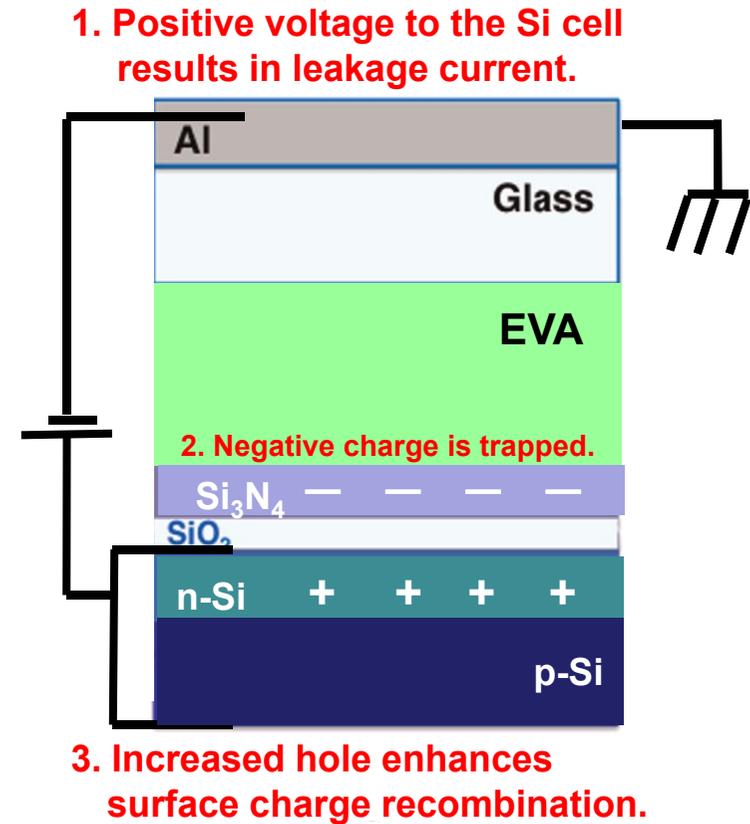
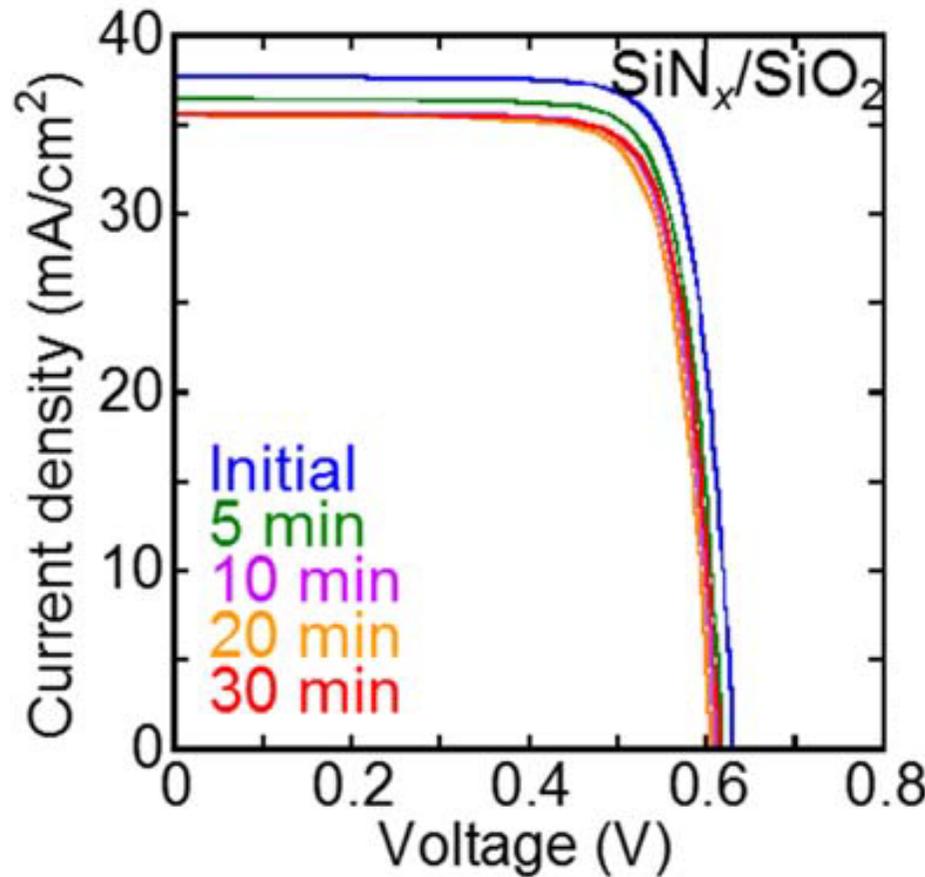
電荷蓄積
PID-1

元素侵入

剥離

- ・第一段階の劣化の起源
- ・PID-p (PID-polarization)と呼ばれるが、本講演では便宜上PID-1と呼ぶ。
- ・イオンの移動は無関係
- ・反射防止膜中への電荷蓄積が原因
- ・nベース(IBC)では正電圧印加で発生 (Swanson *et al.*, 2005)
- ・nベース(フロントエミッタ)では負電圧印加で発生【北陸先端大】
- ・nベースで観測されるのは、 SiN_x 反射防止膜直下に SiO_2 層が存在し、 SiO_2 層が電荷を逃がさないため。【北陸先端大】
- ・電荷蓄積(第一段階の劣化)はnベースでのみ起こると言われているが、pベースでも原理的に起こるはず(pベース(フロントエミッタ)では正電圧印加で生じるはず)。
- ・通常のpベースでは、 SiN_x 反射防止膜直下に SiO_2 層が存在しないため、電荷が逃げるのではないか。
- ・pベースの SiN_x 反射防止膜直下に SiO_2 層を設けることでPID-1の発生を確認できた。【産総研、豊田工大】

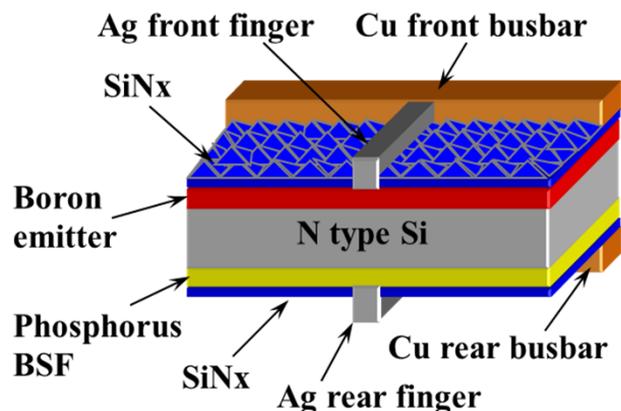
pベースでもPID-1が発生することを世界で初めて実証



PID試験条件 +2000 V・85°C・2%以下

S. Jonai *et al.*, Appl. Phys. Express **12**, 101003 (2019).

SiO₂膜の無いn型フロントエミッターセルを用いたモジュールのPID

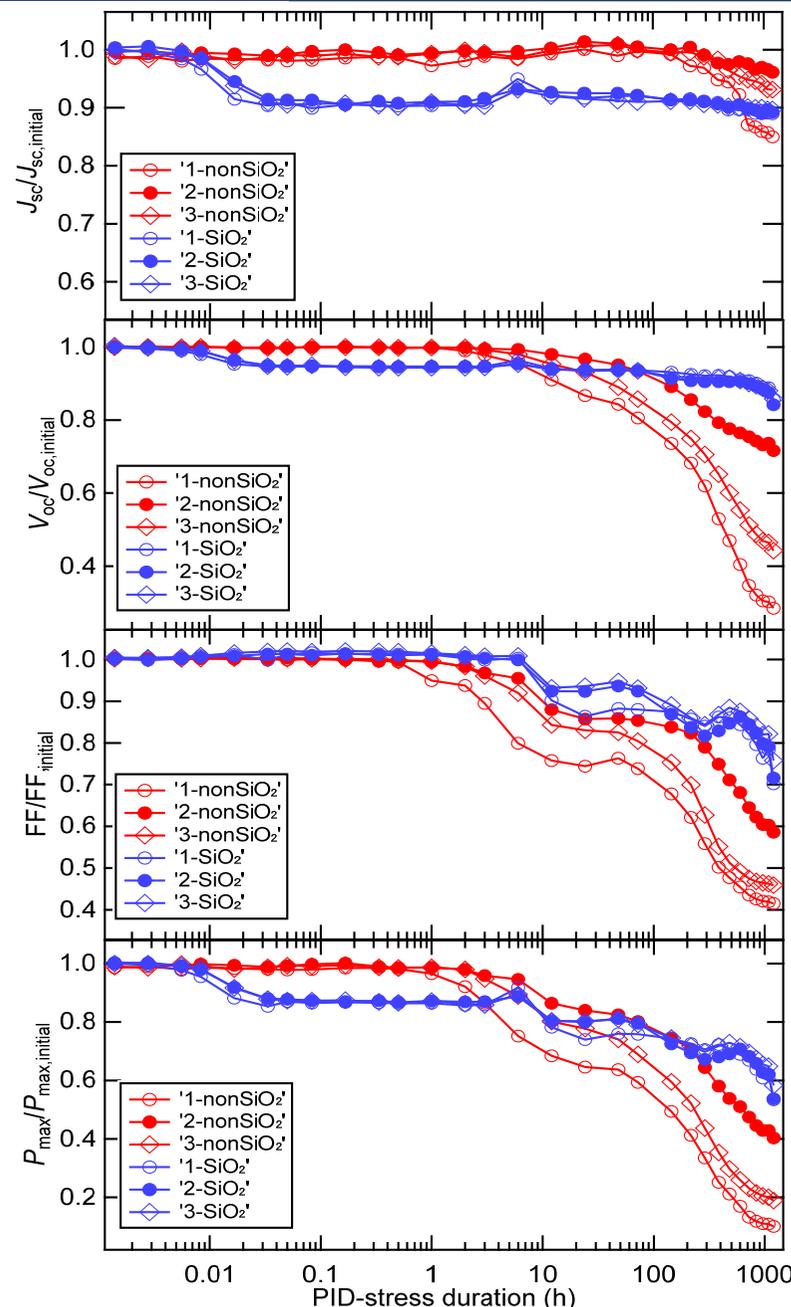


- SiN_xへの正電荷蓄積に由来する劣化がない
- Na起因の劣化が早い時刻で発現、程度も大

PIDにおけるSiO₂膜の影響

- SiN_x-Si間のキャリア移動の阻害
→ 電荷蓄積起因のPID発現の要因
- Na由来の劣化に対する遅延効果

T. Suzuki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys **59**, SCCD02 (2020).



電荷蓄積

元素侵入
PID-2

剥離

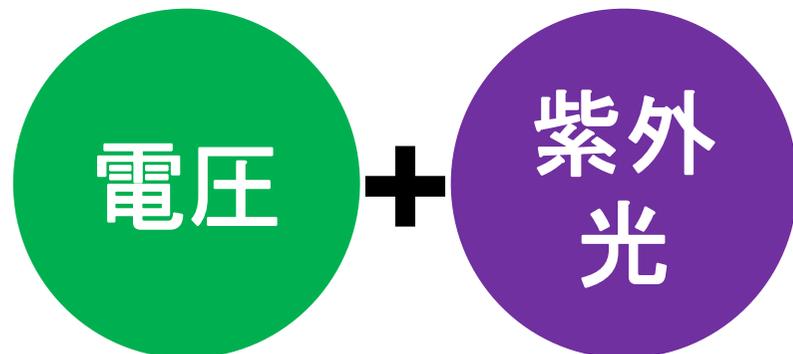
- ・軽度の場合が、第二段階の劣化の起源
- ・本講演では便宜上PID-2と呼ぶ。
- ・シャントを引き起こす場合は、PID-s (PID-shunt)と呼ばれる。
- ・可動イオンがセル中に侵入し、シャントパスや再結合中心を形成することが原因
- ・可動イオンの起源はカバーガラスに限らない。【産総研】
- ・可動イオンはNaに限定されない。すなわちセル表面に存在する各種可動イオンもPID-2の原因となる。【産総研、豊田工大、明治大、ナミックス】
- ・pベースばかりが注目されてきたが、nベース(フロントエミッタ)でも発生する。ただし、pベースではシャントを起こすが、nベースではn値の増加を招き、シャントは起きない。【北陸先端大】
- ・セル中にはSIMSで観測されるほどの濃度のNaは平均的には侵入していない。むしろ、局所的に高濃度のNaが侵入しているものと思われる。【北陸先端大】
- ・PID-2を引き起こす電界と逆方向の電界印加(p, nともに確認済)もしくは電界未印加でも熱アニールにより回復(pで確認済)する。

電荷蓄積

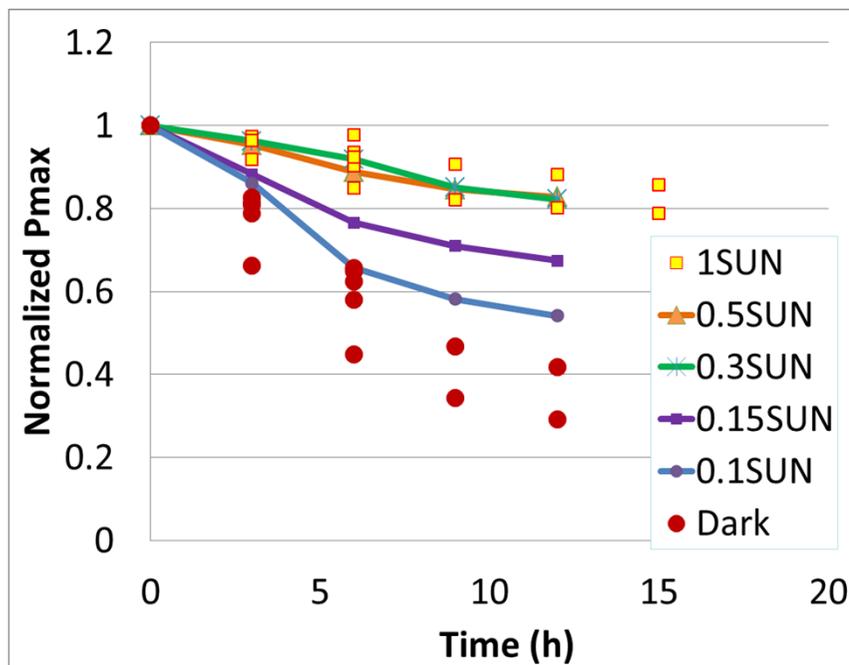
元素侵入
PID-2

剥離

- ・カバーガラスの高抵抗化（無アルカリガラスや化学強化ガラスの使用）、封止材の高抵抗化（ポリオレフィン、アイオノマー等の使用）、Siリッチ組成の SiN_x 反射防止膜の使用がPID-2（とりわけPID-s）対策として提唱されているが、いずれも SiN_x に印加される電界を弱めることがPID-2を緩和する原因と考えられる。【産総研】
- ・ SiN_x がなければPID-2は発生しない。【産総研】
- ・最大の課題は、pn接合内の内部電界しか存在しないはずであるにも関わらず、光入射面から見てエミッタ層以降に可動イオンが侵入するメカニズムの解明。（元素拡散の駆動力は？、エミッタ形成・電極焼成により発生する欠陥の影響？、pn接合の内部電界の影響はどこまで及ぶか？）



元素侵入

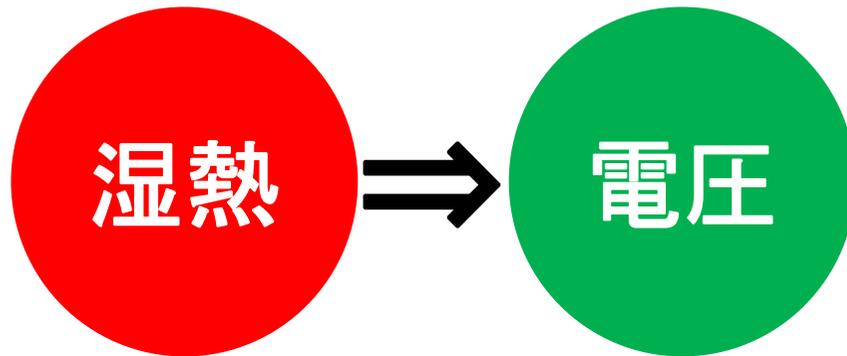


・紫外光照射によるPID緩和も SiN_x の導電率が増加し、 SiN_x に印加される電界が弱まるのが原因。【奈良先端大、豊田工大】

実際の屋外曝露環境では、発電時すなわち光照射時しか、セルに高電圧は印加されない(部分影を除く)。この結果は、暗所でのPID試験が、実際よりも過剰な試験となっている可能性を示唆するとともに、部分影がPIDを促進する可能性をも示唆するものである。

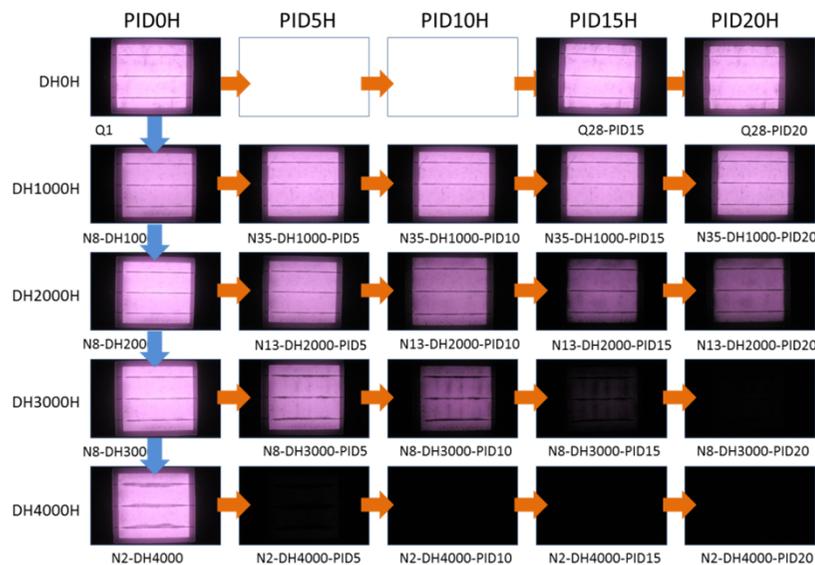
SiN_x のバンドギャップに対応する400 nm以下の紫外光照射によるPID緩和効果を確認【産総研】

A. Masuda and Y. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 08RG13 (2018).



元素侵入

- ・湿熱との複合負荷によるPID促進は、封止材の体積抵抗低下により、 SiN_x に印加される電界が強まることが原因と推測。【石川県工試、産総研】
- ・屋外では湿度(カバーガラス表面が濡れること)がPIDに不可欠であるが、アルミ法加速試験では常にガラス表面が濡れている状態を模擬している。ここでは封止材の体積抵抗に影響を与えるほどの湿熱負荷の効果論じている。



事前湿熱処理によりPIDが促進

Y. Tachibana *et al.*, 27th PVSEC, 7ThPo.210, 2017.
 A. Masuda *et al.*, 7th EM-NANO, A6-3, 2019.

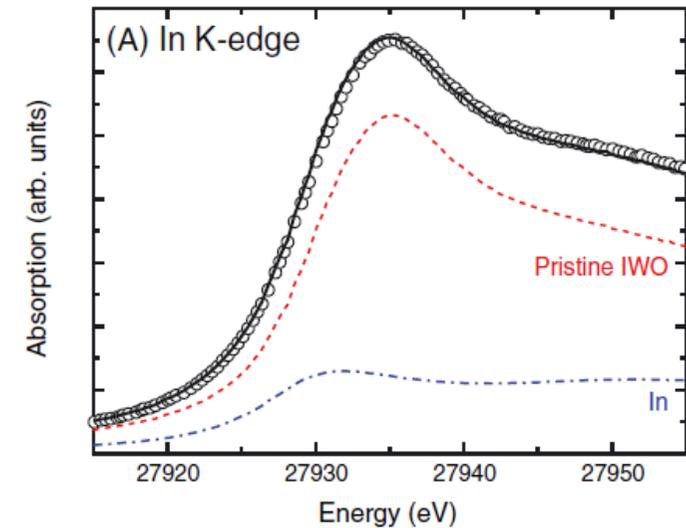
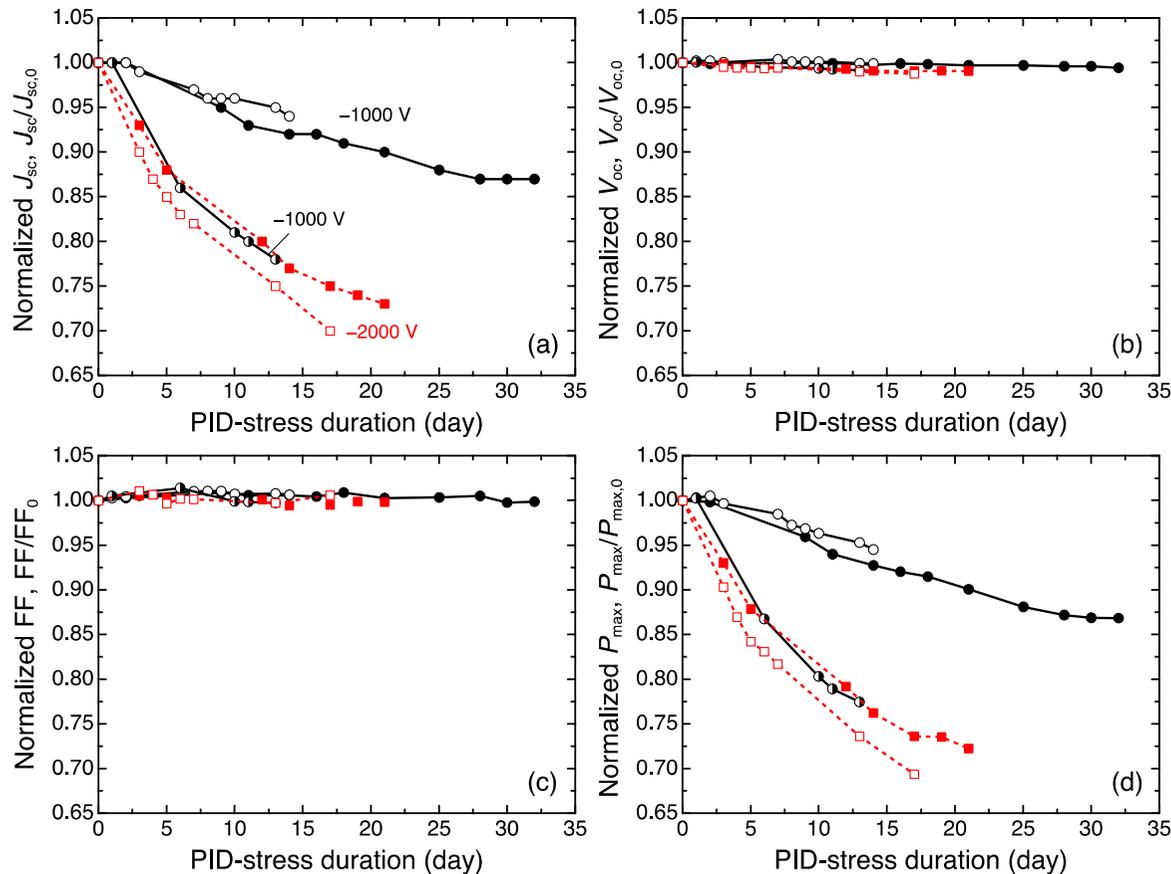
電荷蓄積

元素侵入
PID-3

剥離

- ・重度の場合が、第三段階の劣化の起源
- ・原因はPID-2と同じく元素侵入であるが、劣化が不可逆であり、特異な現象を発現するので、本講演では便宜上PID-3と呼ぶ。
- ・電界により、可動イオンがセル中に侵入するが、侵入量が多く、もしくは侵入長が深く、逆電界を印加してもほとんど回復しない。
- ・ヘテロ接合太陽電池の場合は、透明導電膜中へのNa侵入により透明導電膜の還元が生じる。【北陸先端大、産総研】
- ・nベース(フロントエミッタ)太陽電池の場合は、 SiN_x 反射防止膜の部分的剥離とドーム状Si-Na化合物の形成を観測。【北陸先端大】

シリコンヘテロ接合太陽電池モジュールにおける 透明導電膜の還元(再掲)



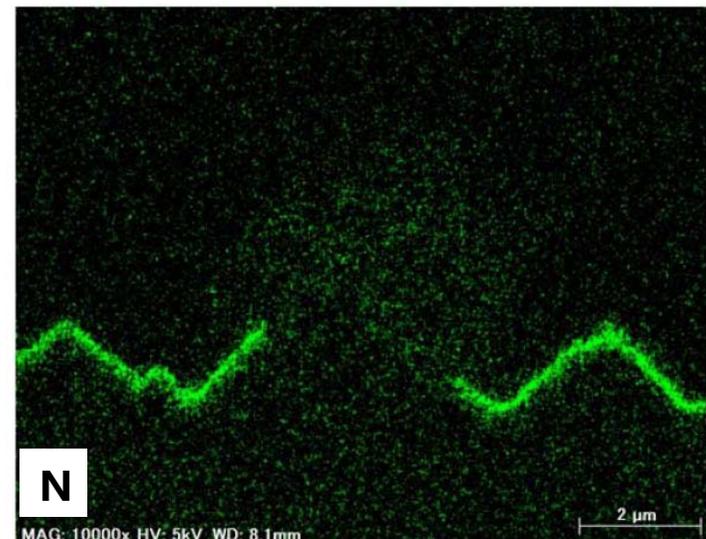
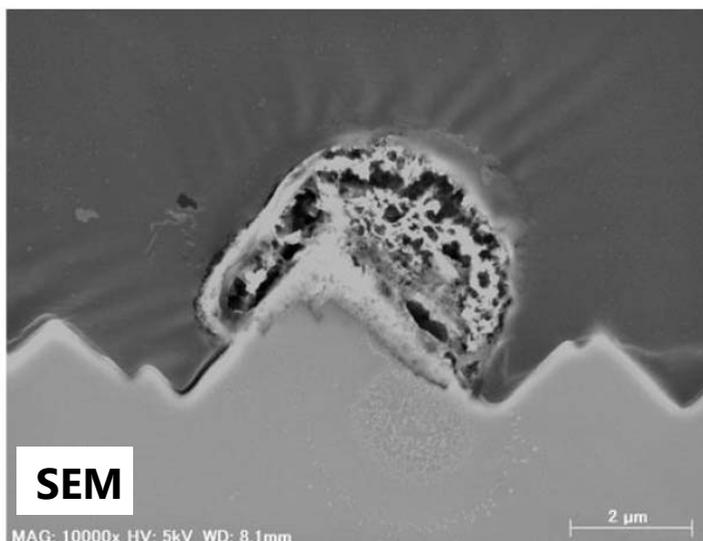
IWO透明導電膜の
還元

短絡電流密度の低下

S. Yamaguchi *et al.*, Prog. Photovolt., 26, 697 (2018).

n型フロントエミッター型モジュールの長時間PID

480 h, -1000 V, 85 °C

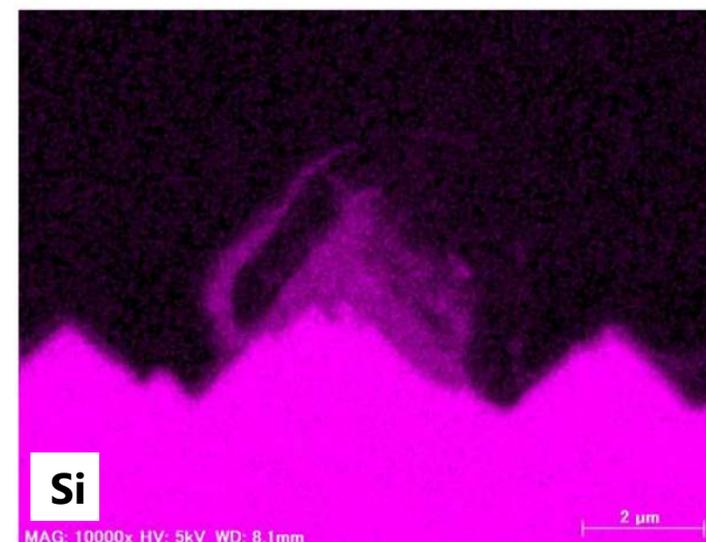
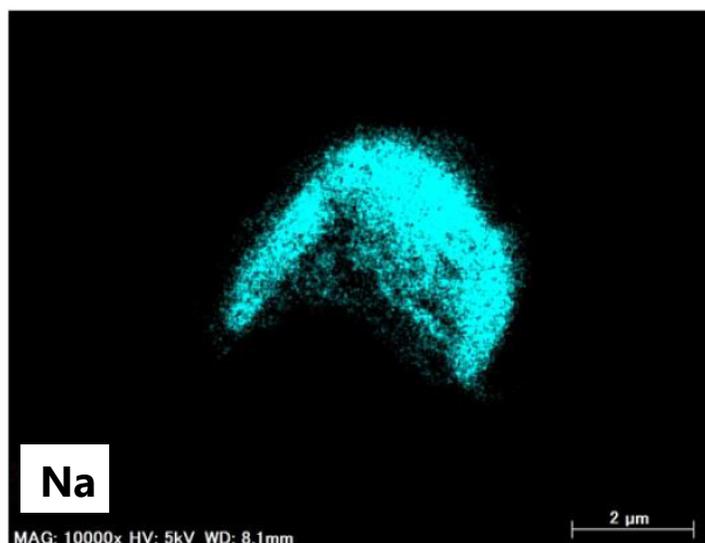


Naを含有する
突起物が形成

SiN_xが消失



V_{oc}低下



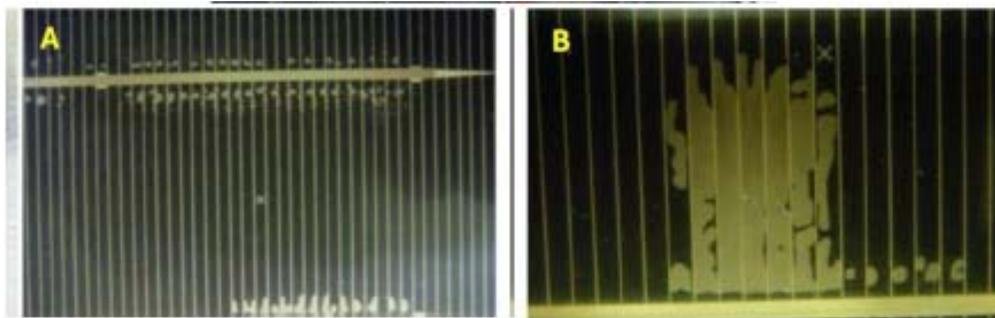
K. Ohdaira et al., Appl. Phys. Express 12, 064004 (2019).

電荷蓄積

元素侵入

剥離
PID-4

- ・スーパーストレート構造の薄膜太陽電池(薄膜Si、CdTe)で生じる。【産総研】
- ・カバーガラス(膜堆積用基板を兼ねる)上に形成された透明導電膜の剥離が原因。
- ・水分浸入と関係する。
- ・屋外でも観測事例が多い(次頁の写真)。
- ・スーパーストレート構造の薄膜太陽電池では、カバーガラス上に(封止材を介さずに)直接セル(透明導電膜を含む)が形成されているため、封止材の高抵抗化やバリア膜形成等による対策が困難。
- ・NRELでは、産総研グループの結晶Si系におけるEVA/セル間の剥離に関する論文(K. Matsuda et al., JJAP 51, 10NF07, 2012.)を引用し、PID-d (PID-delamination)と名付けている。当時、産総研では剥離箇所にはNaが多いことを観測していたが、PIDに依る剥離とは認識していなかった。
- ・薄膜系でも剥離箇所へのNaの集積が観測されるため、結晶系と同じ起源と考えられる。本講演では便宜上両者をPID-4と呼ぶものの、薄膜系、結晶系ともにPID-3の一種とも考えられる。



結晶Si系での剥離

EVA/セル間の剥離なので、セルそのものの劣化との定義からは外れ、発電特性にはあまり影響しない。



薄膜Si系での剥離

セル電極(TCO)の剥離なので、発電特性に大きく影響する。

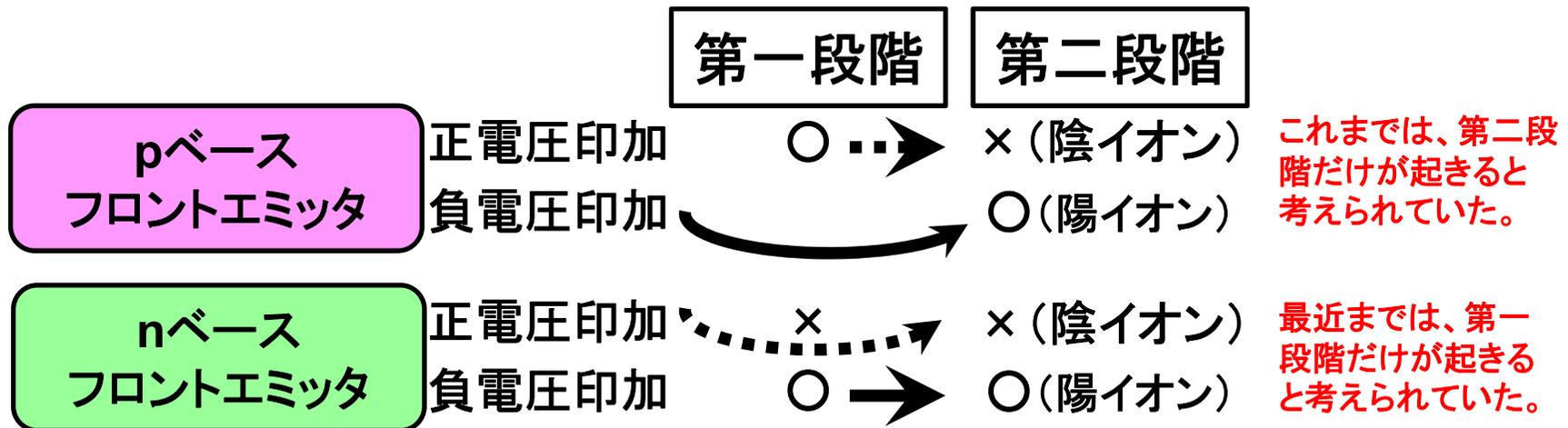
A. Masuda and Y. Hara, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 04CS04 (2017).

結晶Si系、薄膜Si系ともに剥離は屋外でも観測

電圧誘起劣化 (PID) の進行過程

p型、n型結晶シリコン太陽電池 共通

枠の点線は、屋外曝露ではほぼ観測されないであろう現象を示す。



剥離
PID-4

腐食
PID-5?

両面受光PERC

電圧誘起劣化対策の指針

- ・PID-1に関しては、反射防止膜に電荷を蓄積させない構造をもたせる。⇔パッシベーション性能とのトレードオフ
- ・PID-2に関しては、反射防止膜に印加される電界をいかに低減させるかが重要。

これまでの対策

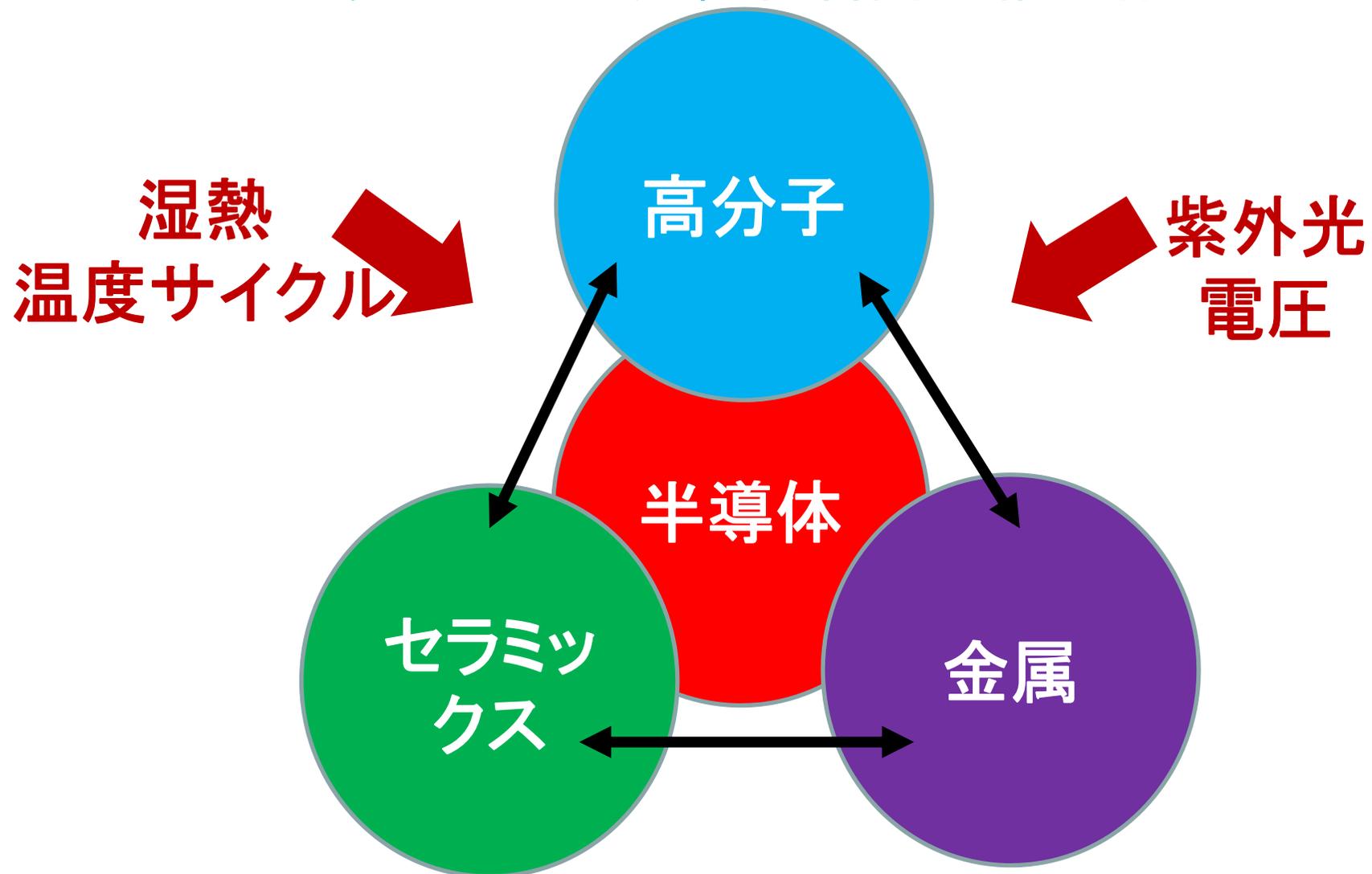
SiリッチSiN_x膜の採用⇔パッシベーション性能とのトレードオフ
高抵抗封止材の採用⇔コストとのトレードオフ

セル表面を透明導電膜で被覆し、フィンガー電極を介してエミッタ層と同電位にすることで、反射防止膜に電界が印加されない構造を採用

城内他、特願2019-13756、昨日のポスターP66

- ・Si中にNaが侵入するメカニズムを知ることが、抜本的対策のために最重要。

外的劣化因子と異種材料間の相互作用



モジュール科学

まとめに代えて

- 国内では太陽電池の研究テーマとして、セルの高効率化に重点が置かれ、モジュールに関しては学問分野として軽視されてきた経緯がある。一方、欧米では大学、研究機関を中心に長年の研究の蓄積がある。国内太陽電池メーカーは相当数のデータを取得しているはずであるが、ノウハウとして秘匿されている場合が多い。
- 太陽電池モジュールの信頼性に関して、議論できる場そのものが少ない。
- エネルギーネットワーク技術全盛の時代であるが、モジュールよりも川上側の研究の意義が揺らぐことはなく、材料科学やデバイス物理に根差したモジュール信頼性研究の一層の推進が求められる。とりわけPIDは半導体のpn接合そのものに関連する劣化現象であり、セル分野の研究者の積極的な参画を期待する。