

高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発／

共通基盤技術の開発（太陽光発電システムの信頼性評価技術等）／

太陽光発電の寿命予測ならびに試験法の開発

発表者名 （国研）産業技術総合研究所 増田 淳

団体名 （国研）産業技術総合研究所、石川県工業試験場、
（国）岐阜大学、（国）東京農工大学、
（国）北陸先端科学技術大学院大学、
（一財）電力中央研究所

再委託先 （国）奈良先端科学技術大学院大学

日付 2019年10月18日

事業概要

1. 期間

開始:平成27年5月 終了(予定):令和2年2月

2. 最終目標

太陽電池モジュールにおける代表的な3種類の劣化である物理的・機械的劣化、化学的腐食劣化、電圧誘起劣化(PID)を対象として、屋外曝露にともなう劣化現象を明確化するとともに、屋外曝露での劣化を再現可能な加速試験法を開発することにより、加速試験と屋外曝露の関係を明確化し、加速係数を算出する。

3. 成果・進捗概要

- ・n型は電荷蓄積型、p型はシャント型のPIDが生じ、その違いがあたかもベース層の伝導型に依存するといったこれまでの理解を覆し、n型、p型ともに同一のモデルでPIDのメカニズムを説明可能であることを示した。
- ・その上で、PIDの進行を3つに区分し、それぞれの現象を整理した。
- ・第2段階のPIDの抑止には SiN_x 反射防止膜に電界が印加されない構造が最も重要であるとの仮説を立て、当該構造を用いることでPIDが抑制されることを実証した。
- ・紫外光照射によるPIDの遅延が反射防止膜の導電率の向上に起因することを明らかにした。
- ・湿熱試験中のモジュール内の酢酸動態をシミュレーションにより明確化した。
- ・屋外曝露時のPERCモジュールの劣化・回復過程を観測した。

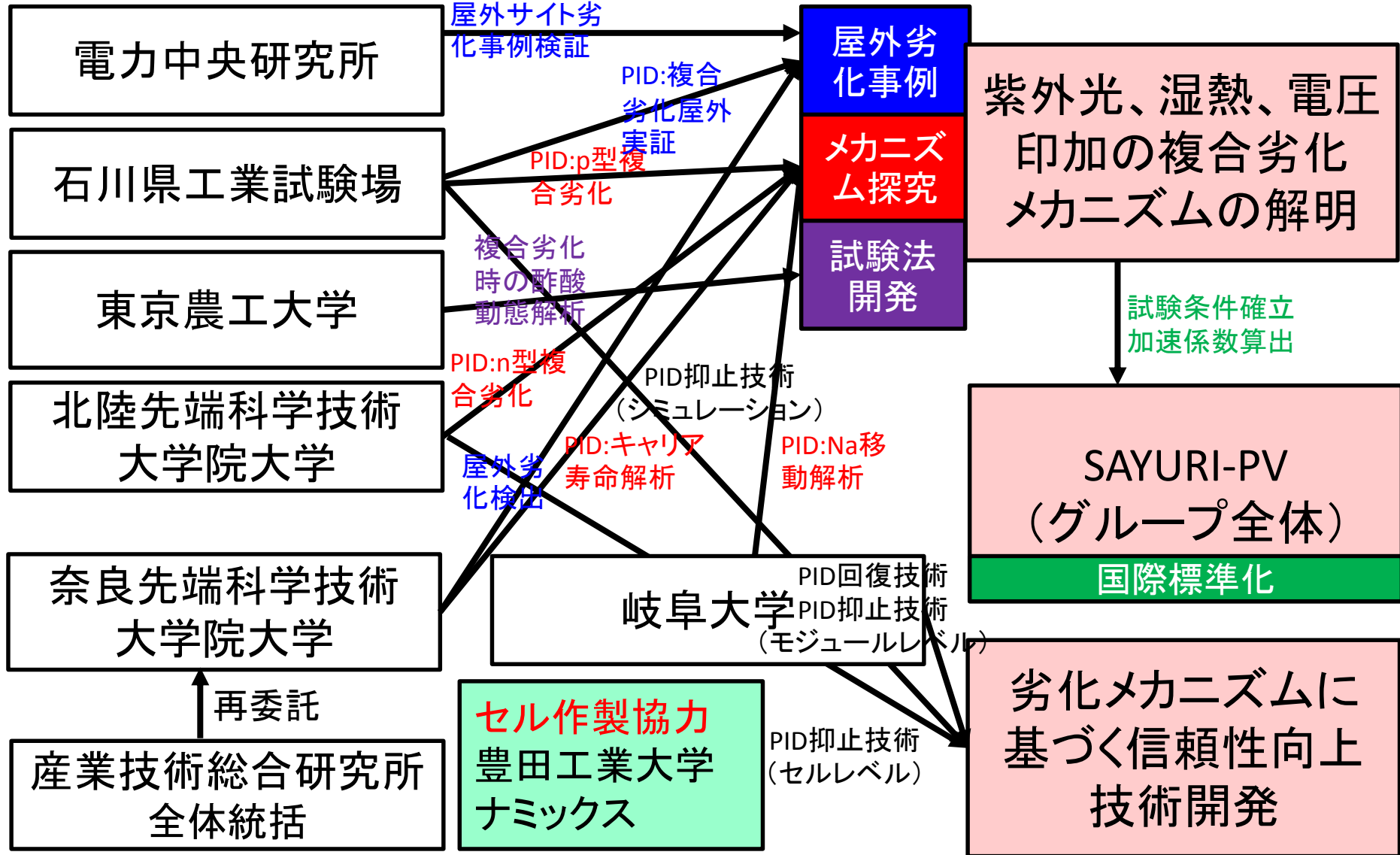
研究の概要、目標と研究方針

- ・太陽電池モジュール劣化メカニズムを明確化するために、1) 屋外曝露モジュールでの劣化現象調査、2) 屋内加速試験での劣化現象調査、3) 電圧誘起劣化(PID)現象のメカニズムの明確化、の3テーマに取り組む。
- ・新規加速試験法を開発するために、1) 物理的・機械的劣化に関する加速試験法の研究、2) 化学的腐食劣化に関する加速試験法の研究、3) PID現象に関する加速試験法の研究、の3テーマに取り組む。
- ・「PVモジュール信頼性国際ワークショップ(SAYURI-PV)」を創設し、日本の意向を十分に反映した国際規格などを速やかに制定するための「知見を集積する場・議論する場」を設け、米国および欧州に対するアジア諸国の競争力を高めるとともに、アジア諸国の中での日本の優位性を維持する。

これらの研究を通じて、屋外曝露にともなう劣化現象を明確化し、屋外曝露での劣化を再現可能な加速試験法を開発することにより、加速試験と屋外曝露の関係を明確化し、加速係数を算出することを最終目標とする。

モジュールは、半導体、高分子、セラミックス、金属等の多様な材料で構成された複合デバイスであり、各材料界面での反応が劣化メカニズムと関係するため、各部材の専門家の知見を統合して研究に臨む必要がある。また、デバイス物理と材料科学の双方の知識をもって解析することで、セルレベルでの信頼性向上技術にフィードバック可能であり、セル・モジュールの一体研究は極めて重要である。得られた知見に基づく学理の構築により、産業界への寄与のみならず学術的貢献も大きい。^{3 / 24}

研究体制とテーマ分担



産業技術総合研究所は全体を統括するとともに、複合劣化メカニズム解析と試験法開発、セルレベルまで遡ったモジュール信頼性向上指針の提示、国際標準化に注力する

太陽電池モジュールの構造と主な劣化要因

モジュール構造と劣化要因

酸による電極の腐食→電極／セル界面でのコンタクト抵抗上昇

化学的腐食劣化

紫外光による酸発生の促進

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

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

紫外光による着色

封止材

インターコネクタ

太陽電池セル

白板強化ガラス

太陽電池モジュール（結晶シリコン型）

封止材

アルミフレーム
周辺シール材

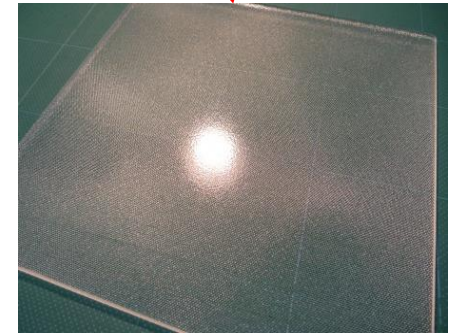
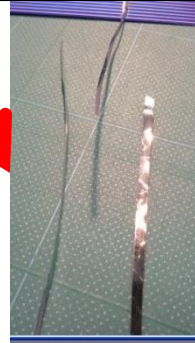
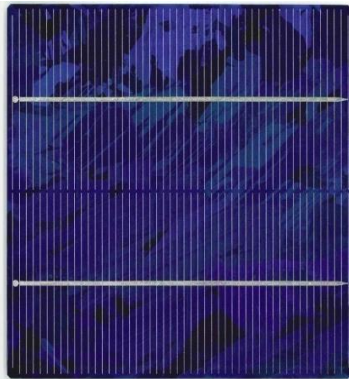
端子箱、ポッティング材

反射紫外光による着色

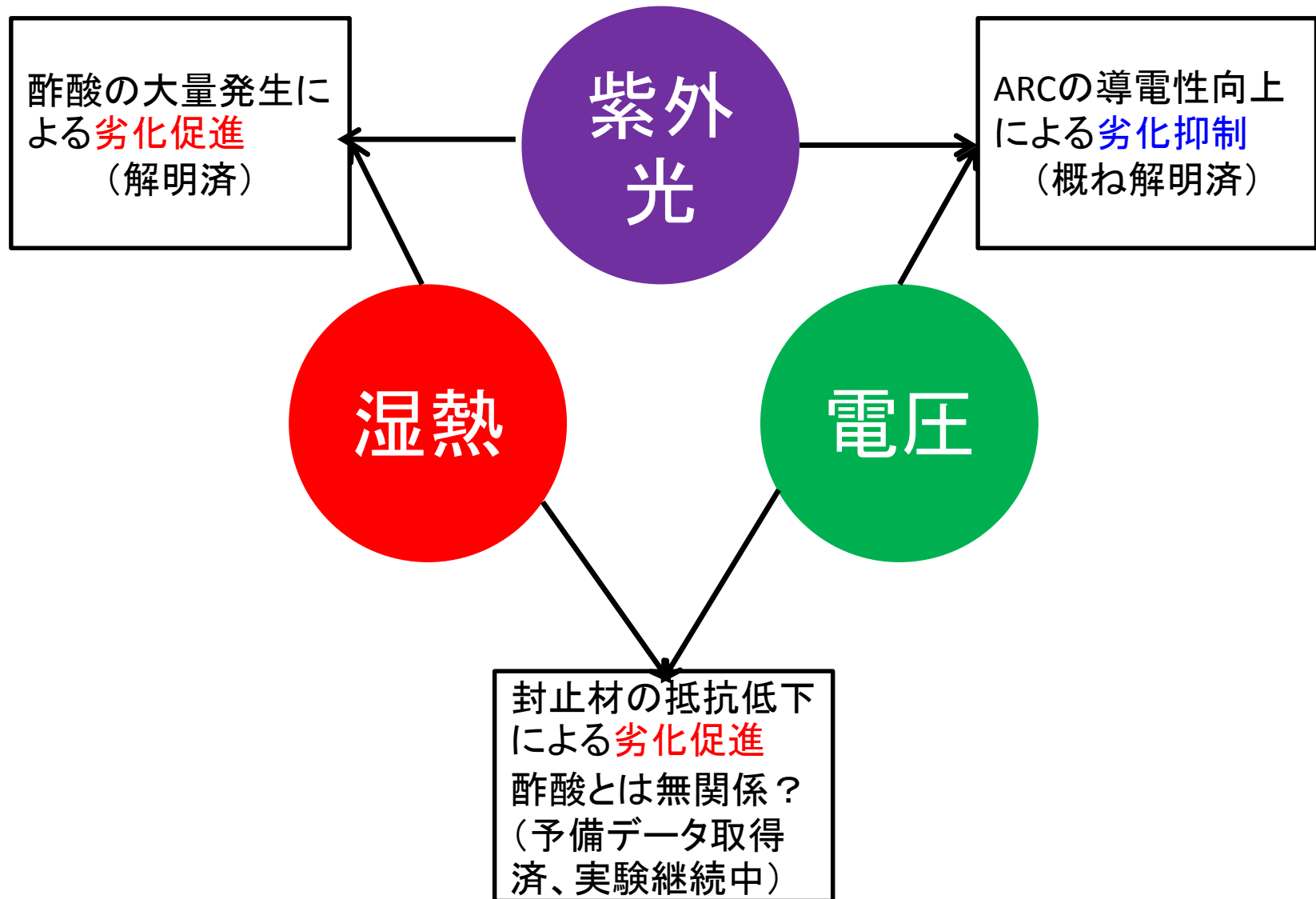
バックシート

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



電圧

電圧誘起劣化 (PID) は3通りに区分できる。

- ・PIDはフレームとセル間の電位差により発生する劣化の総称
- ・PIDはセルそのものに起因する劣化(封止材や電極の劣化ではない)
- ・PIDの理解にはセルの理解が重要

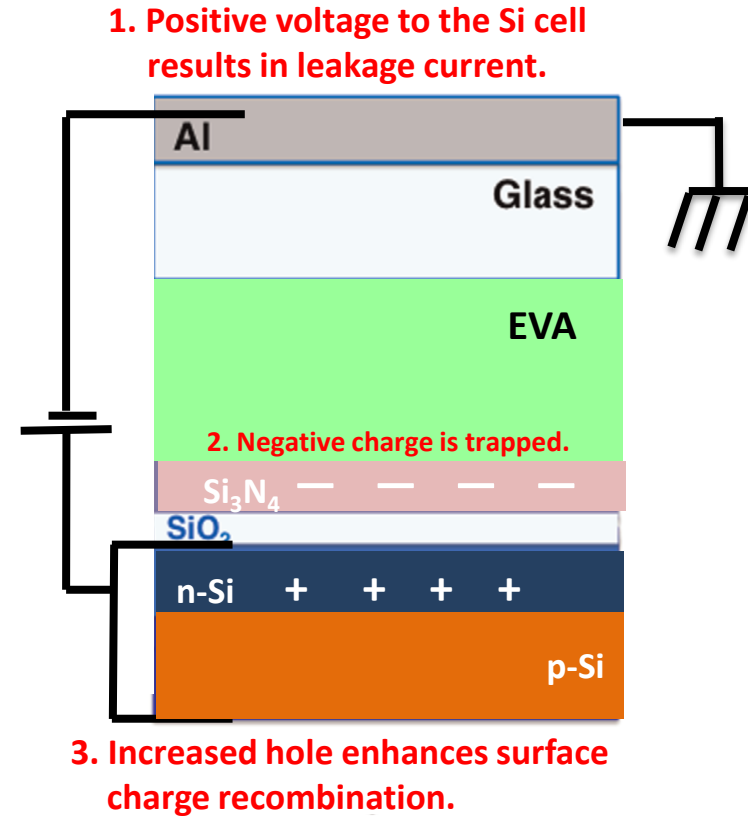
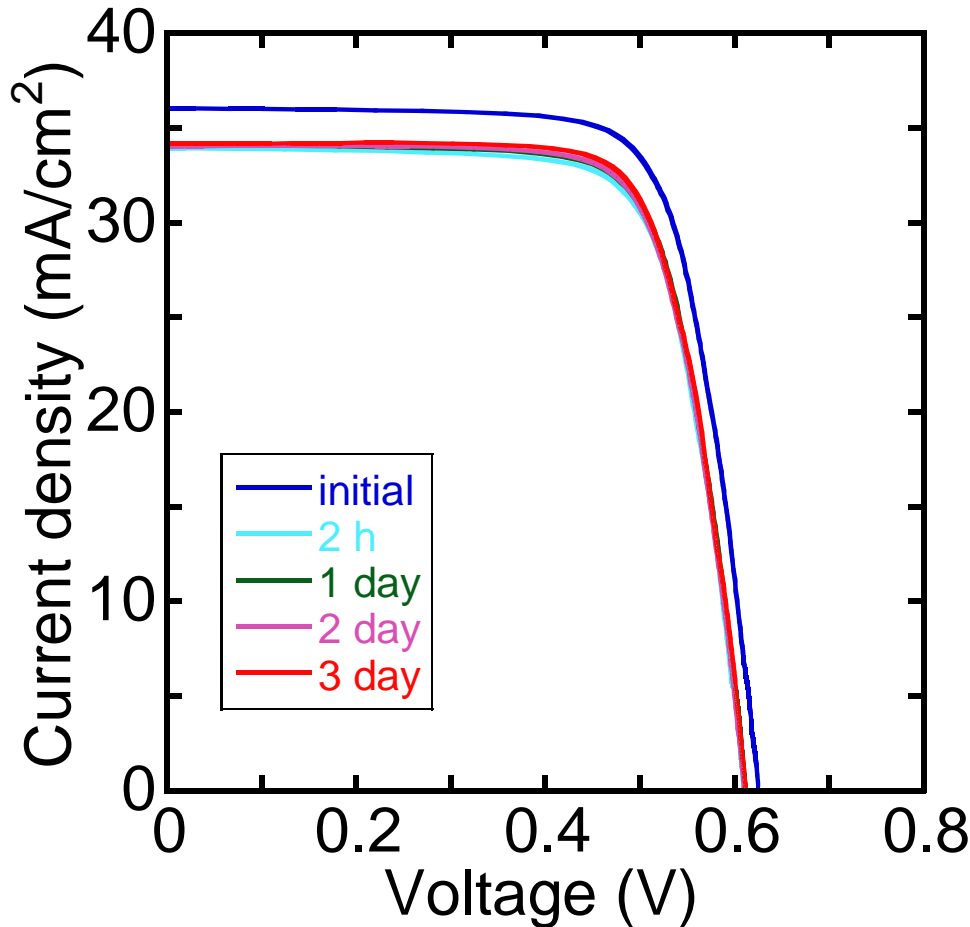
電荷蓄積
PID-1

元素侵入

剥離

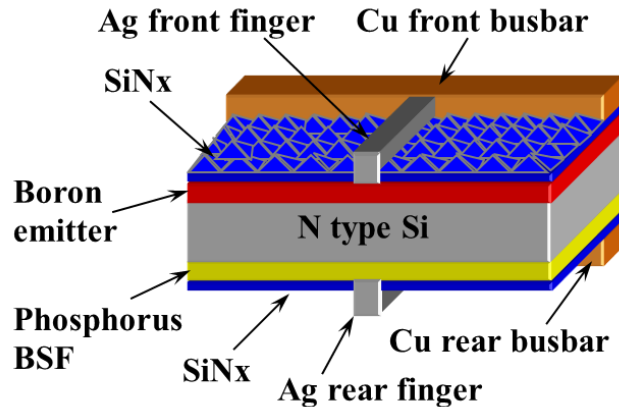
- ・第一段階の劣化の起源
- ・PID-p (PID-polarization)と呼ばれるが、本資料では便宜上PID-1と呼ぶ。
- ・イオンの移動は無関係
- ・反射防止膜中への電荷蓄積が原因
- ・nベース(IBC)では正電圧印加で発生 (Swanson *et al.*, 2005)
- ・nベース(フロントエミッタ)では負電圧印加で発生【北陸先端科学技術大学院大学】
- ・nベースで観測されるのは、 SiN_x 反射防止膜直下に SiO_2 層が存在し、 SiO_2 層が電荷を逃がさないため。【北陸先端科学技術大学院大学】
- ・電荷蓄積(第一段階の劣化)はnベースでのみ起こると言われているが、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。【産業技術総合研究所、豊田工業大学】

pベースでもPID-1が発生することを世界で初めて実証

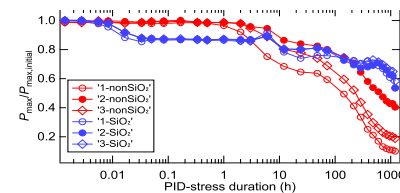
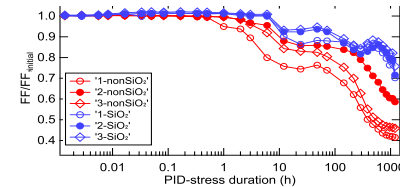
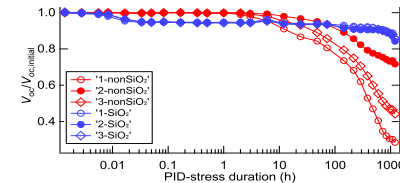
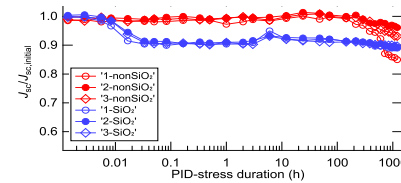


PID試験条件 +2000 V・85°C・2%以下

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、程度也大



PIDにおけるSiO₂膜の影響

- SiN_x-Si間のキャリア移動の障害
→ 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

電圧

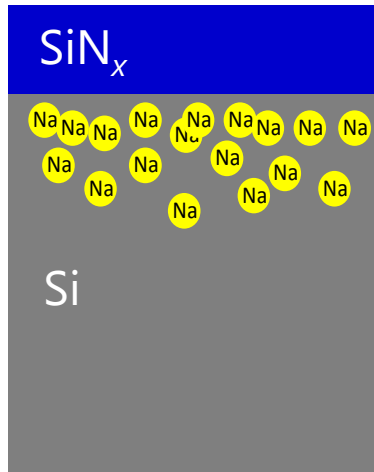
電荷蓄積

元素侵入
PID-2

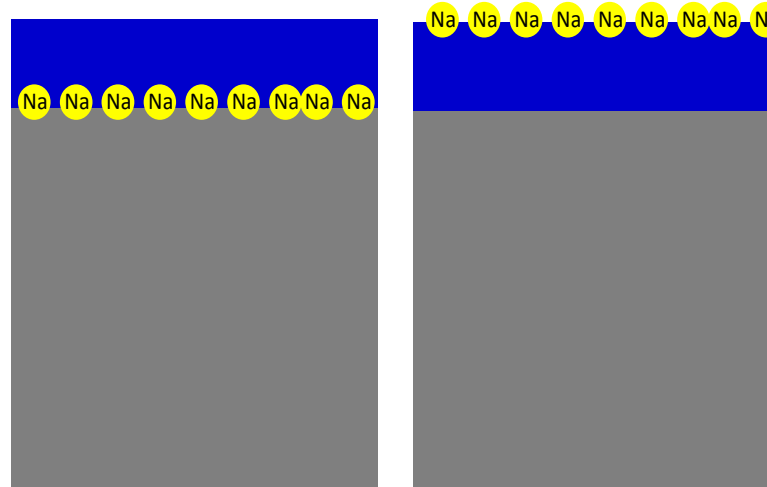
剥離

- ・軽度の場合が、第二段階の劣化の起源
- ・本資料では便宜上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。
- ・電界により、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。【産業技術総合研究所】
- ・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。【産業技術総合研究所、豊田工業大学、ナミックス】
- ・pベースばかりが目されてきたが、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。【北陸先端科学技術大学院大学】
- ・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。【北陸先端科学技術大学院大学】
- ・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。

Naの存在形態

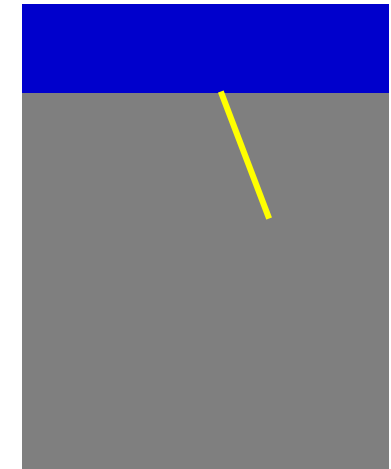


Si中に大量にNaが入っているわけではない。



SiNx/Si界面やSiNx表面に蓄積

- SIMSではノックオンやテクスチャの影響であたかもSi内にNaがあるように見える。
- HFでのSiNx除去により消失。



シャントを引き起こしている積層欠陥内のNaは局所的に存在しているので、SIMSでは検出されない。

電圧

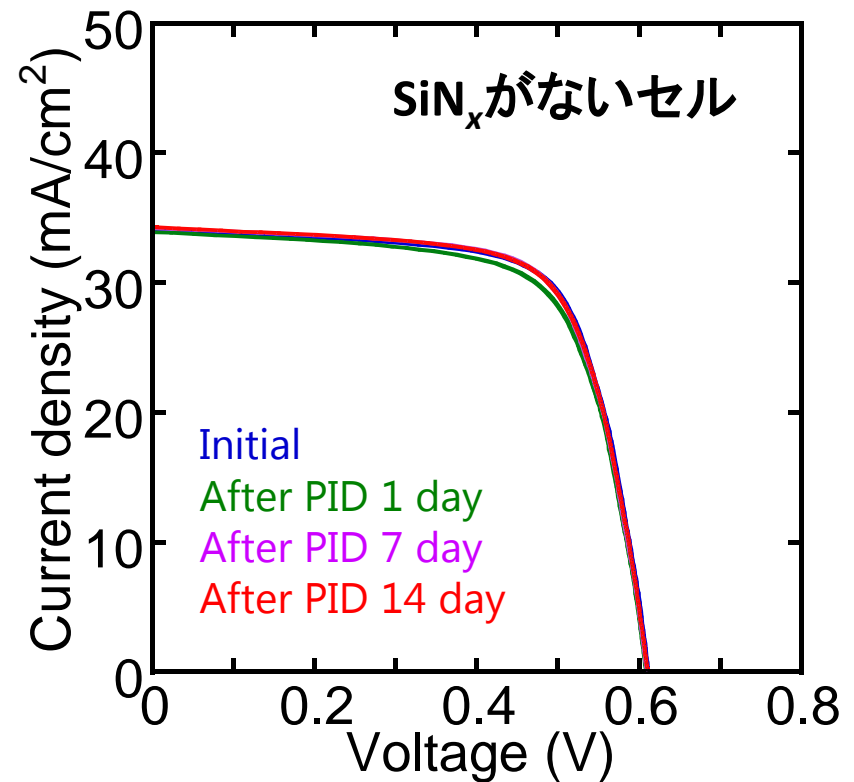
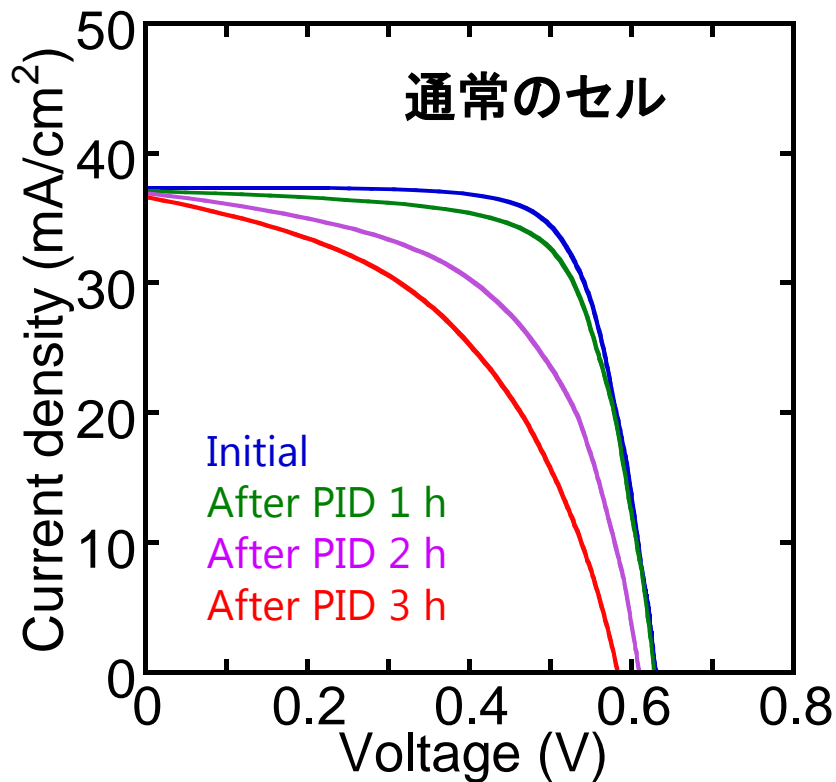
電荷蓄積

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。【産業技術総合研究所】
- ・漏れ電流は封止材の体積抵抗を表す指標になるが、それ自体はPIDとは直接関係しない。【産業技術総合研究所】
- ・ SiN_x がなければPID-2は発生しない。【産業技術総合研究所、豊田工業大学、ナミックス】
- ・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？）

通常セルとSiN_xがないセルにおけるPID



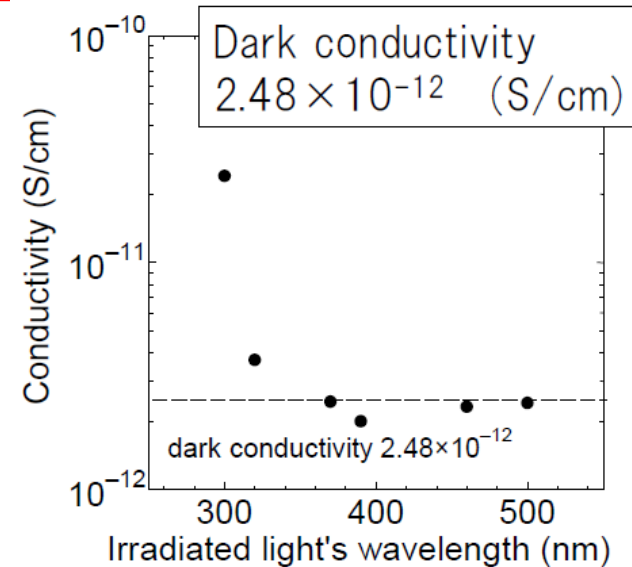
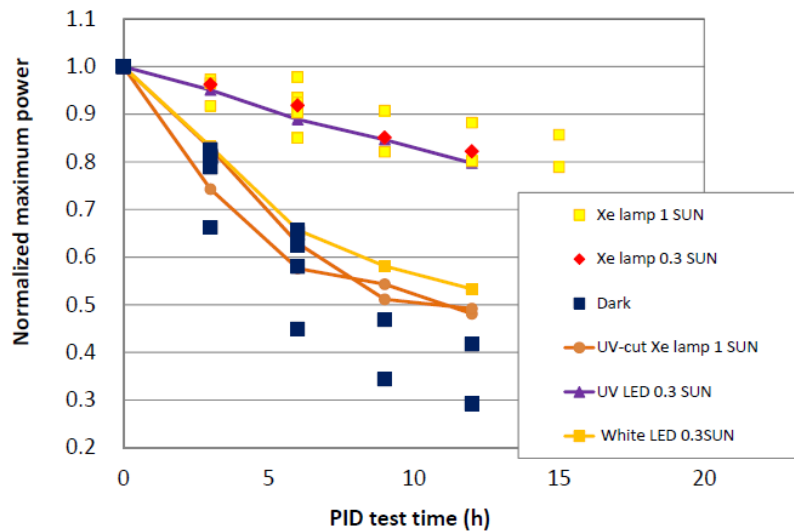
電圧

+

紫外光

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ことが原因。**【奈良先端科学技術大学院大学、豊田工業大学】**



SiN_x のバンドギャップに対応する400 nm以下の紫外光照射の際にPID緩和効果を確認**【産業技術総合研究所】**

SiN_x のバンドギャップに対応する400 nm以下の波長の紫外光照射で SiN_x 膜の導電率が向上することを確認

電圧

電荷蓄積

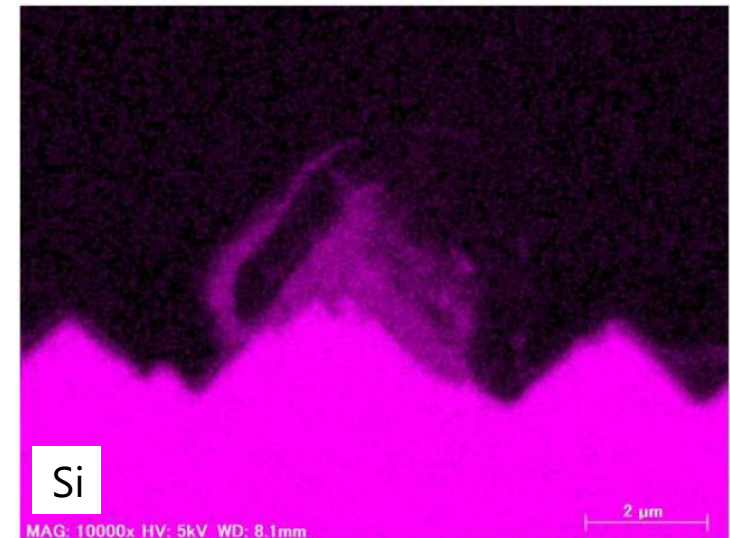
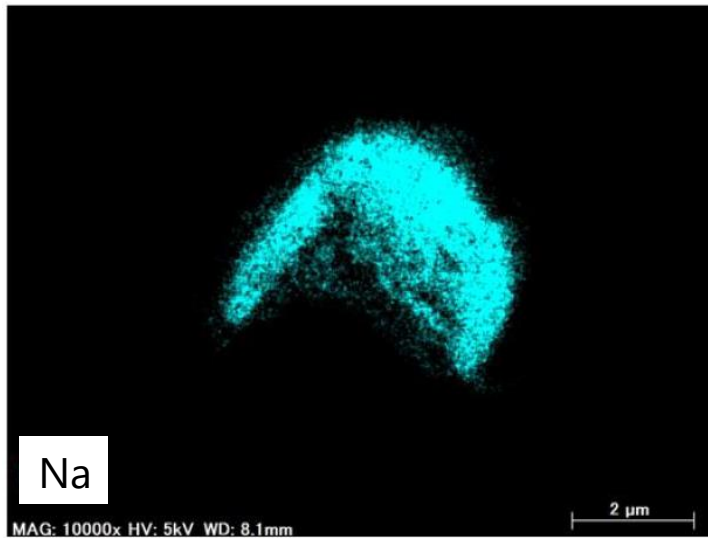
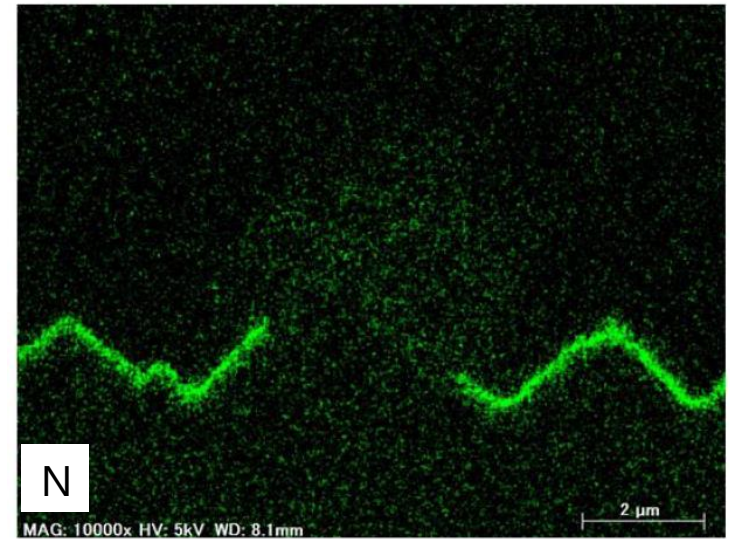
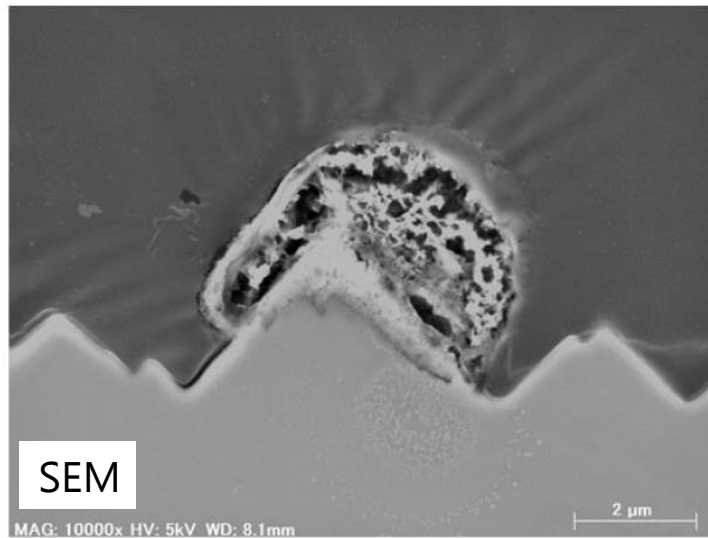
元素侵入
PID-3

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、本資料では便宜上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。【北陸先端科学技術大学院大学】
- ・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。【北陸先端科学技術大学院大学】

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

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。

電荷蓄積
PID-1
可逆

第一段階

元素侵入
(軽度)
PID-2
可逆

第二段階

元素侵入
(重度)
PID-3
不可逆

第三段階

第一段階

第二段階

pベース
フロントエミッタ

正電圧印加
負電圧印加

○

×

陽イオンで原理的に起きない
陰イオンで起きるか？
今後検証

○(陽イオン)

第二段階だけが起きると考えられていた

nベース
フロントエミッタ

正電圧印加
負電圧印加

×

○

陽イオンで原理的に起きない
陰イオンで起きるか？
未確認

○(陽イオン)

第二段階が起きることを本プロジェクトで発見

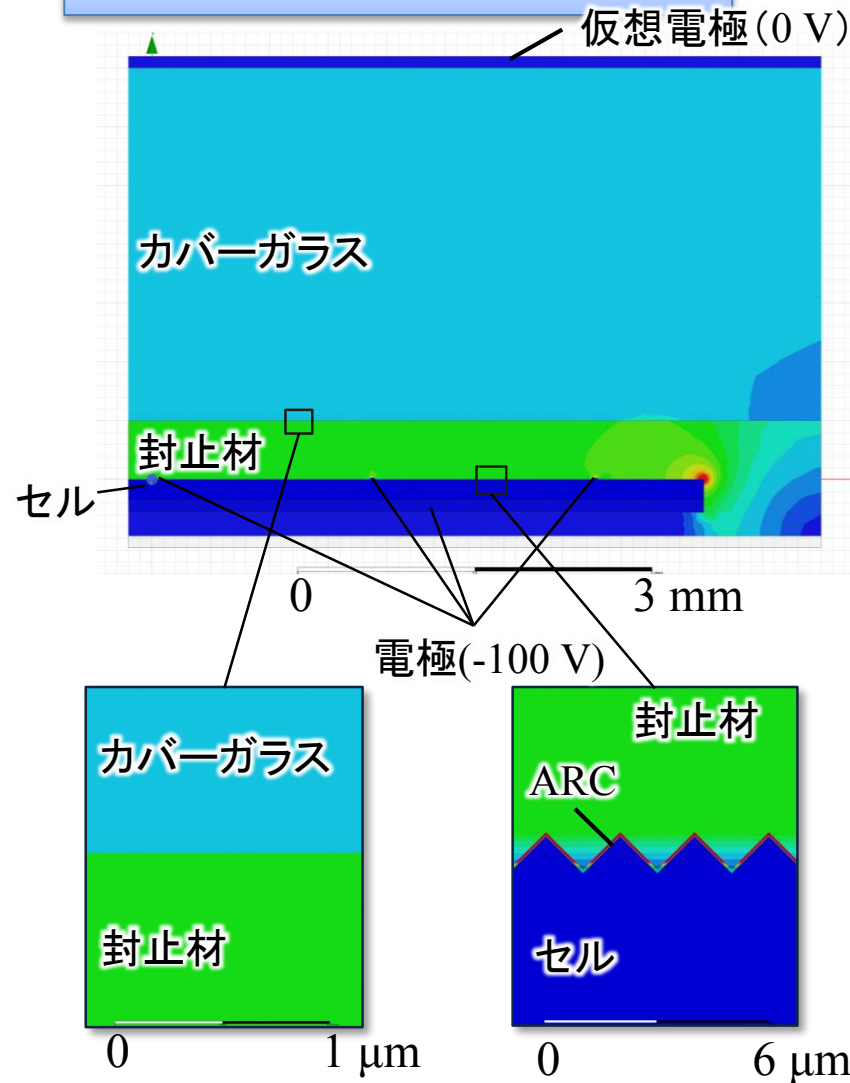
剥離
PID-4

元素侵入が原因であれば、PID-3の一つの形態との捉え方も可能

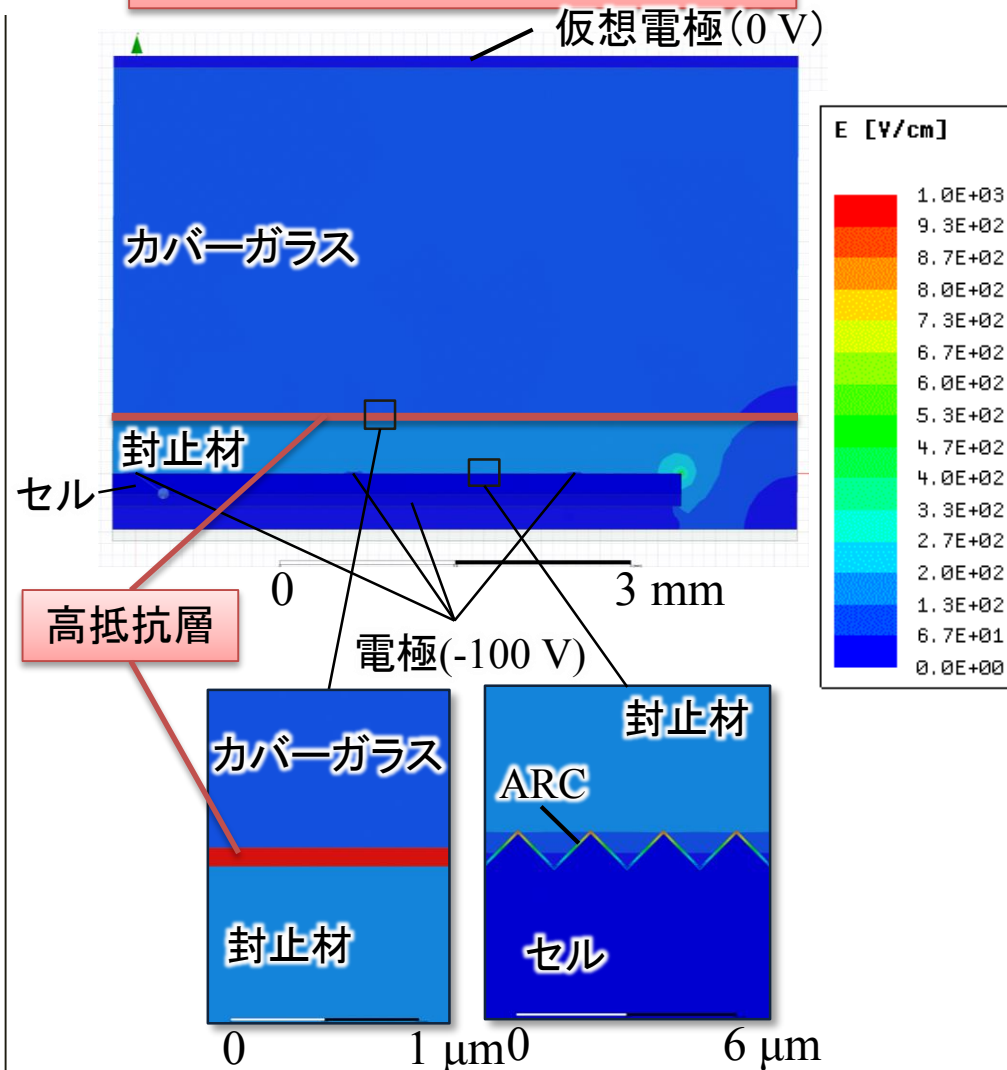
- これらの知見を基に、反射防止膜である SiN_x に電界が印加されないことが、PID-2抑止のために最も重要との結論に至る。
- SiN_x に印加される電界を弱めるためには、カバーガラス～セル間に高抵抗層を設ければ良いと考えられ、このことは、シミュレーションでも支持された。
- また、反射防止膜にかかる電界を遮蔽するには、同電位の材料で反射防止膜を挟むと良い。

太陽電池の電界強度解析

高抵抗層なし

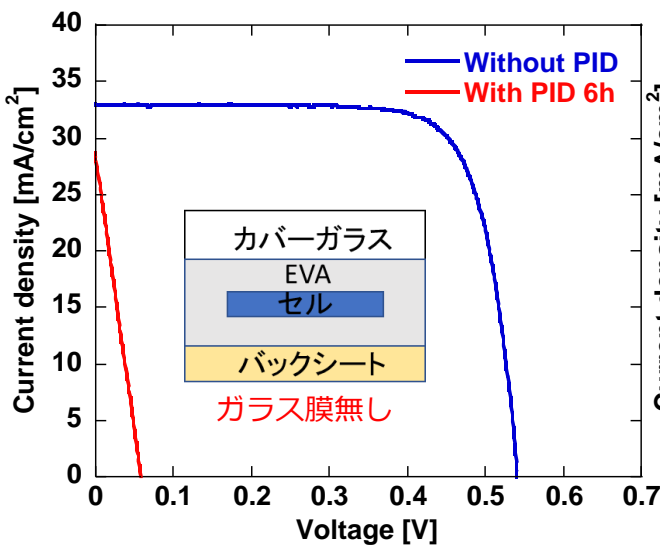


高抵抗層あり
(カバークラスと封止材の界面)

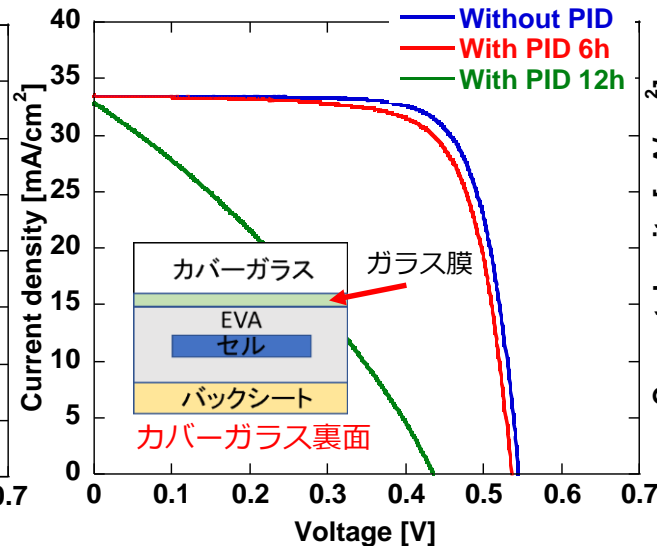


高抵抗層に電界が集中し、他の太陽電池部材の電界が弱まる。特に反射防止膜(ARC)、セル端部の電界が弱まることは、PID抑止に効果があると考ええる。

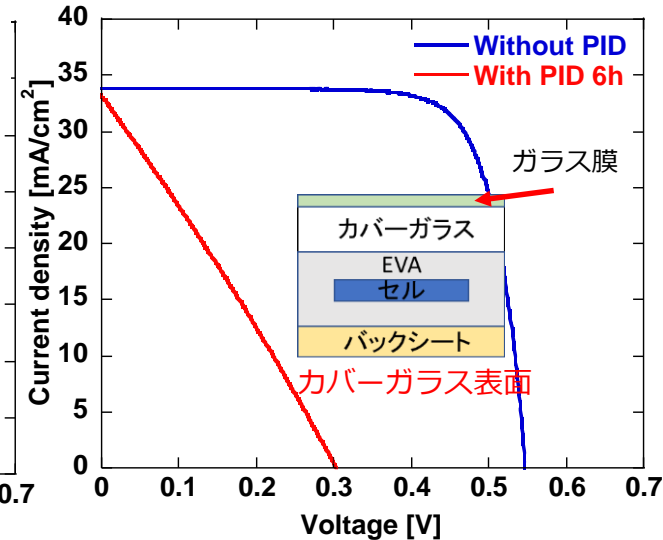
カバーガラス表/裏面へのガラス膜の形成(PID試験条件：-1000 V, 85°C, 6/12 h)



	η [%]	R_{leak} [Ω]
w/o PID	13.5	764
w/ PID 6 h	0.42	0.087



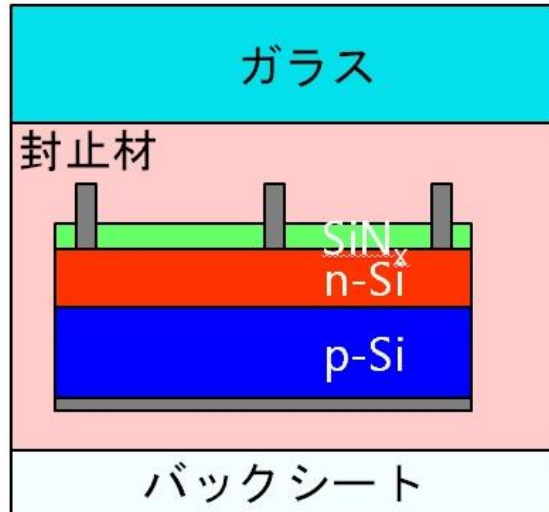
	η [%]	R_{leak} [Ω]
w/o PID	13.8	772
w/ PID 6 h	13.0	40.6
w/ PID 12 h	4.5	0.861



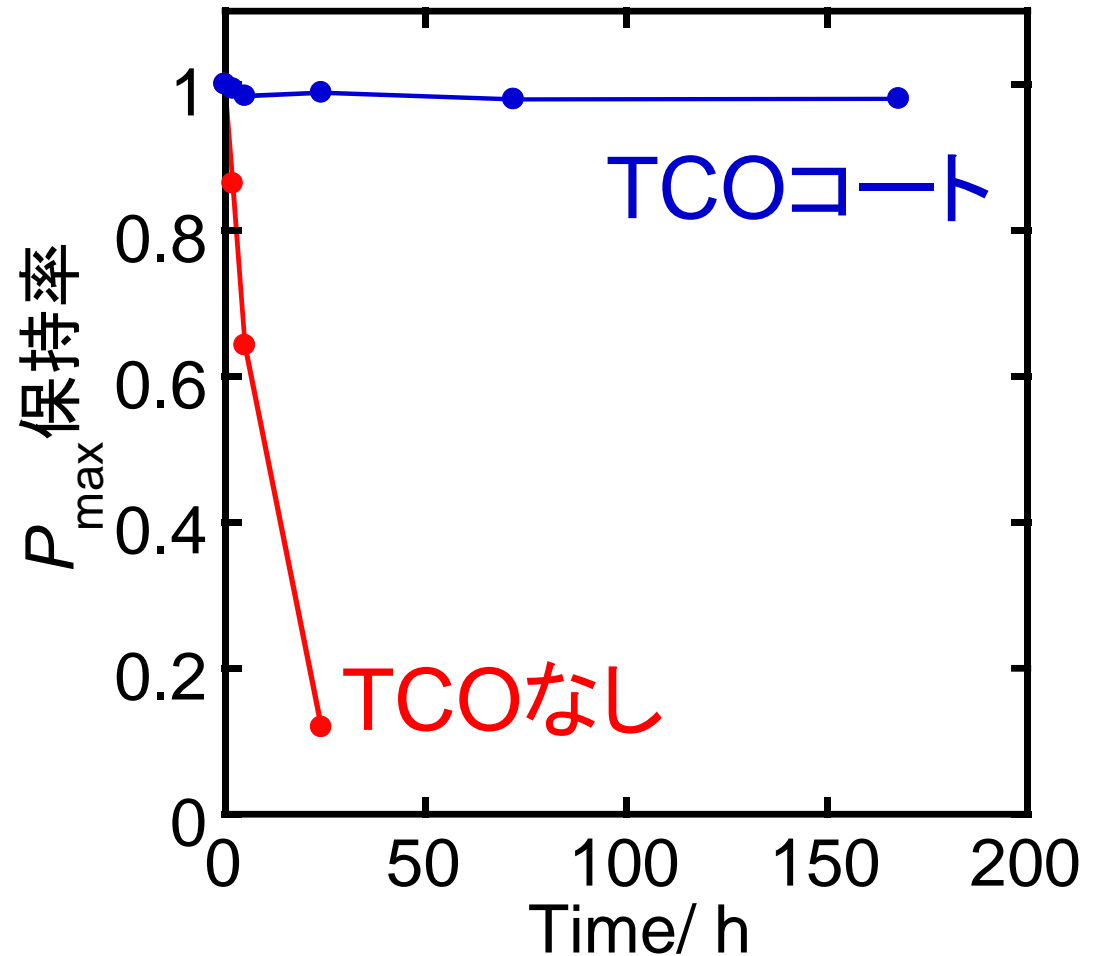
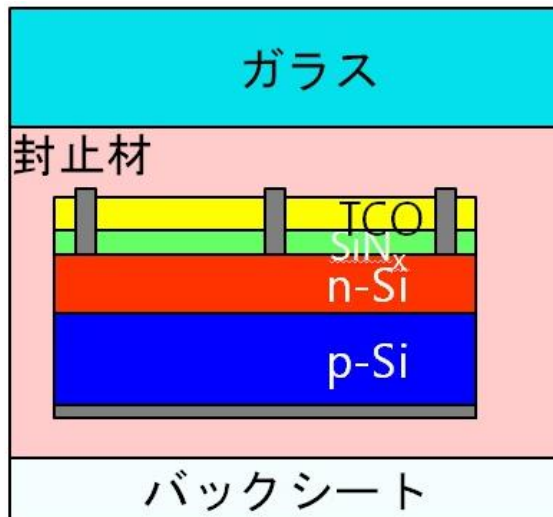
	η [%]	R_{leak} [Ω]
w/o PID	13.9	772
w/ PID 6 h	2.7	0.43

特許出願：2019年2月

TCOなし(標準)



TCOコート



PID試験条件 -2000 V・85°C・2%以下

セルクラック、フィンガー断線等が生じても、TCOの存在によりキャリア収集に支障が生じないとの付随的効果もある。

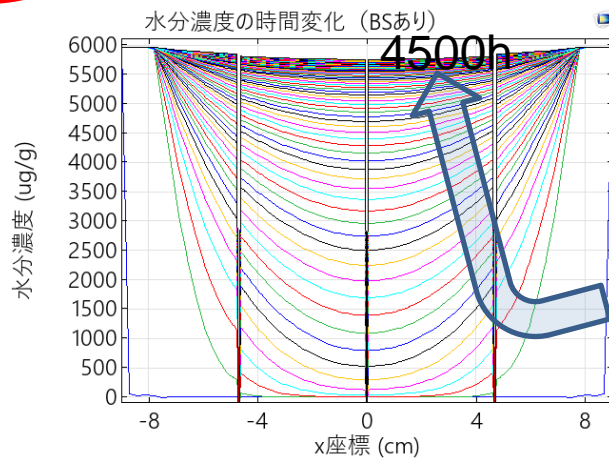
城内他、特願2019-13756、2019.1.30出願

湿熱

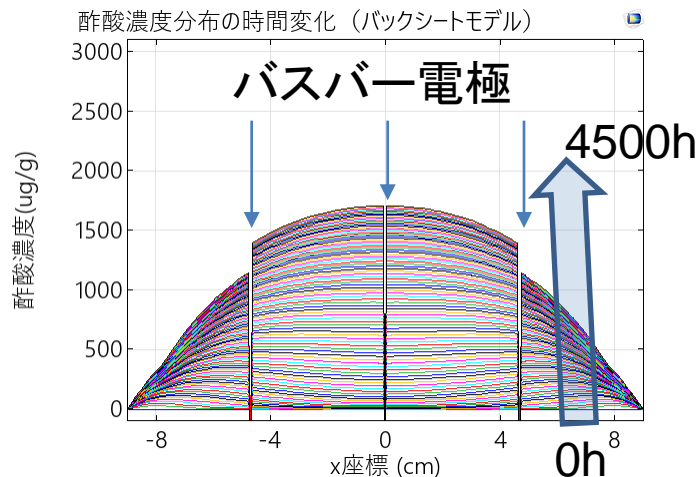
酢酸動態予測シミュレーション手法の確立

- (1) PVモジュールへの水分浸入と酢酸生成を解析するシミュレーション手法を構築
- (2) 汎用シミュレーションソフトCOMSOLと東工大スーパーコンピュータTSUBAME3.0を利用

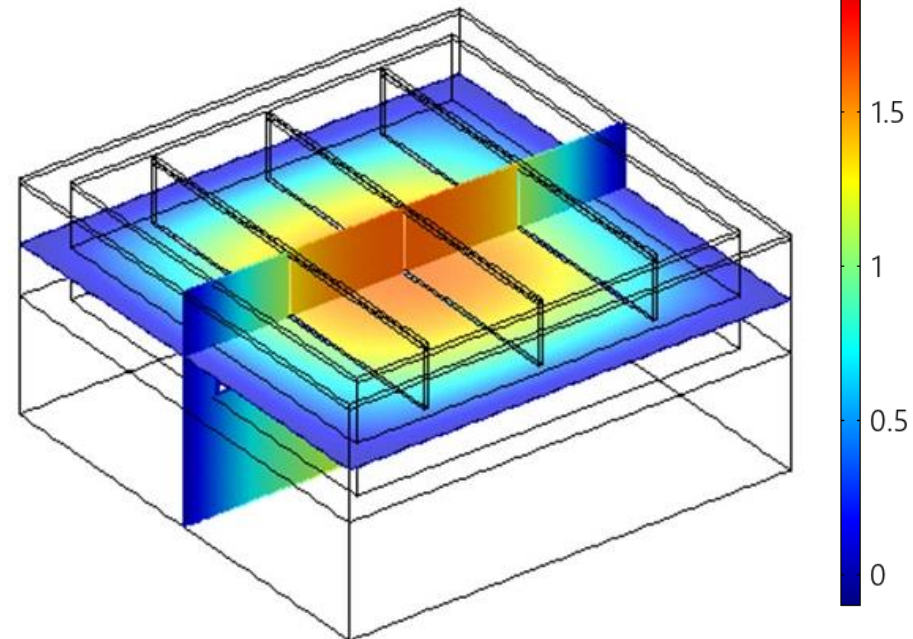
水分

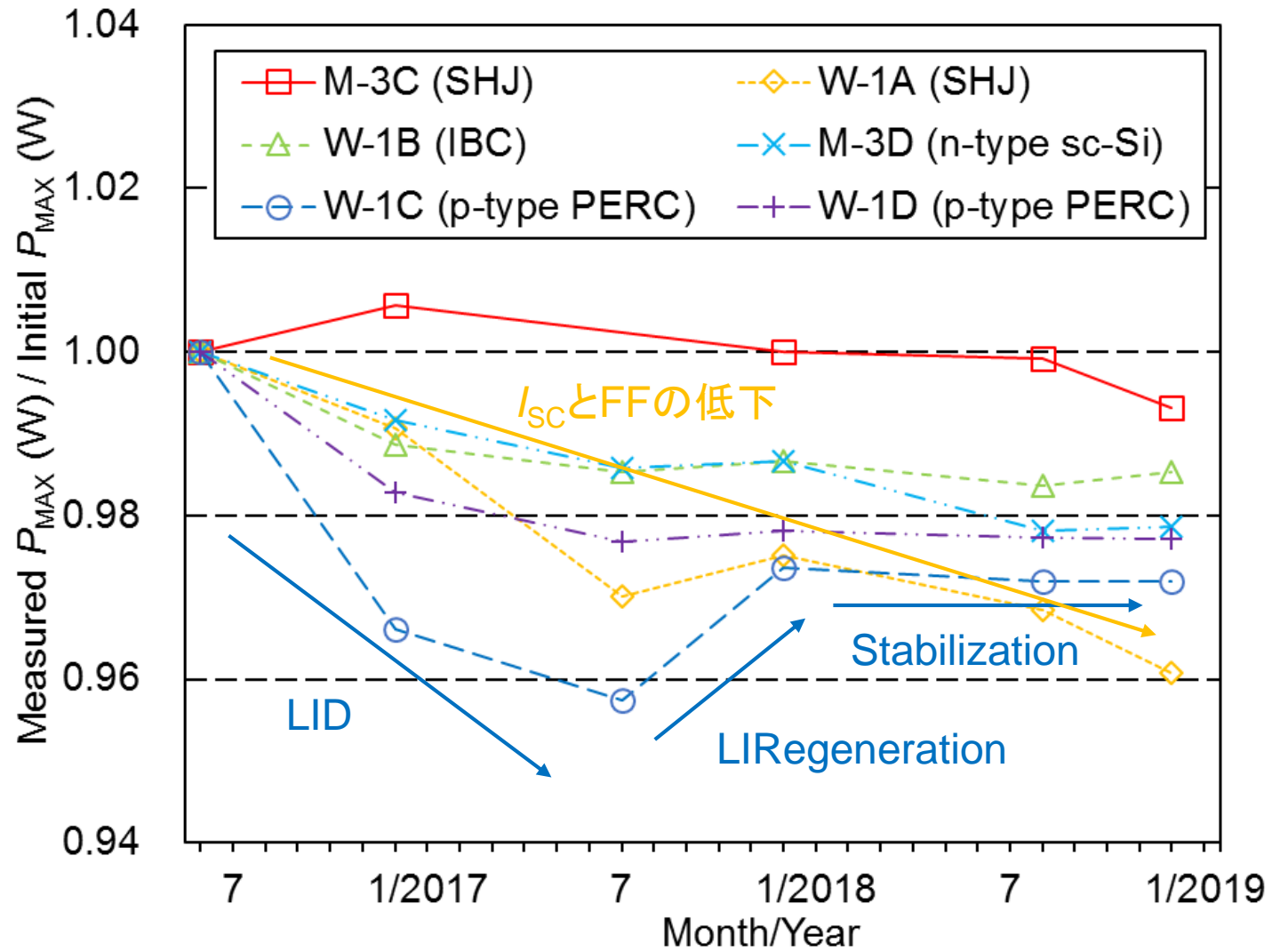


酢酸



DH試験中のEVA中酢酸濃度(ug/g)
(z方向 10x強調表示)





Index (%/year)	M-3C (SHJ)	W-1A (SHJ)	W-1B (IBC)	M-3D (n-type sc-Si)	W-1C (p-type PERC)	W-1D (p-type PERC)
06/2016~12/2018						
P_{MAX} under STC	0.3	1.6	0.6	0.8	1.1	0.9

- ・n型は電荷蓄積型、p型はシャント型のPIDが生じ、その違いがあたかもベース層の伝導型に依存するといったこれまでの理解を覆し、n型、p型ともに同一のモデルでPIDのメカニズムを説明可能であることを示した。
- ・その上で、PIDの進行を3つに区分し、それぞれの現象を整理した。
- ・第2段階のPIDの抑止には SiN_x 反射防止膜に電界が印加されない構造が最も重要であるとの仮説を立て、当該構造を用いることでPIDが抑制されることを実証した。
- ・紫外光照射によるPIDの遅延が反射防止膜の導電率の向上に起因することを明らかにした。
- ・湿熱試験中のモジュール内の酢酸動態をシミュレーションにより明確化した。
- ・屋外曝露時のPERCモジュールの劣化・回復過程を観測した。