

A

太陽電池の 評価・解析

1954年にベル研究所にて最初に太陽電池が試作されてからほぼ半世紀が過ぎ*1)、単結晶Siから多結晶Si、薄膜Si、CIGS化合物、多接合型など様々な太陽電池がすでに製品として世に送り出されている。近年、世界的な低炭素社会実現の要請から太陽電池が注目され、太陽光発電所の建設が世界各地で進められている。その普及を確固たるものにするポイントは、グリッドパリティ(太陽電池の発電コストが既存電力料金と同等になること)の早期実現である。このため、製造コストの低減とともに、発電効率向上と長寿命化に向けての開発が急速に進められている*2)。

本稿では発電効率に密接に関係する発電素子部の欠陥、構造、結晶性の評価、および、モジュールの寿命と発電効率に影響を与える有機部材の評価について当社の取り組みを紹介する。



技術本部
応用化学事業部
技術部

六車 武 主研



技術本部
エレクトロニクス事業部
技術部

志水 一平

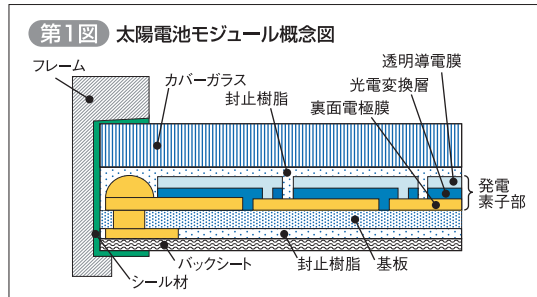


技術本部
LEO事業本部
技術部

尾嶋 太 主技

A-1 太陽電池モジュールの構成

第1図に一般的な太陽電池のモジュール構造を示す。発電素子部をカバーガラスとバックシートで封止樹脂を使ってラミネートされた構造を持つ。次節以降、評価事例を述べる。



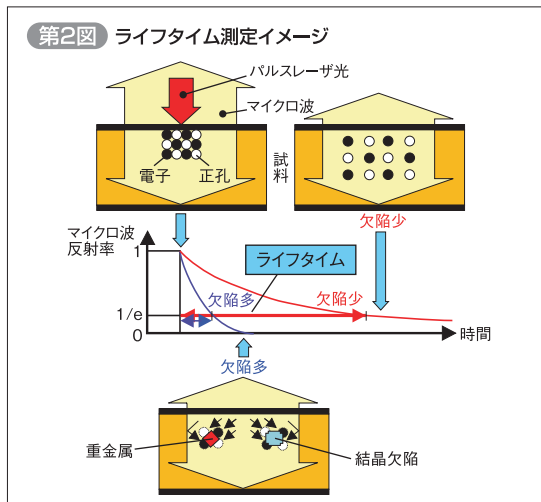
参考文献

- *1) 小長井誠：
薄膜太陽電池の基礎と応用, (2001), p2, オーム社
- *2) 増田淳(ほか)：
第五回太陽光発電研究センター成果報告会, (2009), p3

A-2 発電素子部の評価

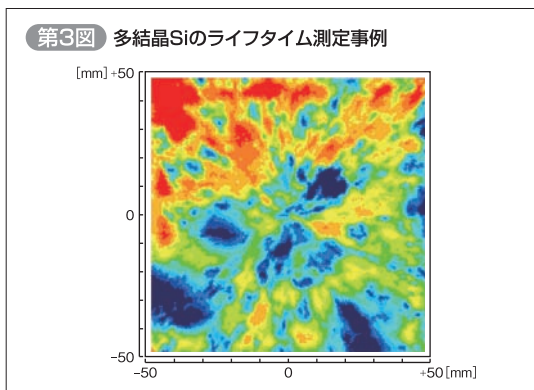
2-1 多結晶Si膜のライフタイム評価

半導体材料にマイクロ波を当てた状態で近赤外レーザー光をパルス照射すると、試料表面部に過剰キャリア(電子・正孔対)が生成され導電率が変化し、マイクロ波反射波の信号強度が変化する。パルス照射後は、時間の経過とともに過剰キャリアが再結合によって消滅し、次第に熱平衡状態へ戻る。これが再結合寿命(ライフタイム; 以後 τ)であり、この測定方法を μ -PCD



(Microwave Photo Conductivity Decay) 法と呼び(第2図)、従来から半導体製造工程で用いられてきた。パルス照射後、過剰キャリアは拡散しながら再結合するため、その過程で重金属汚染や結晶欠陥があると、再結合中心となり τ は短くなる。逆に汚染や欠陥が少なければ τ は長くなり、太陽電池の発電効率は上る。したがって太陽電池開発および製造工程においても τ を測定・管理することは有効な手法である。

第3図に τ マッピング事例を示す。赤い領域は τ が長く、青い領域は τ が短い。多結晶の結晶粒界と τ マッピング結果を比較することにより汚染や欠陥の位置情報を得ることも可能である。



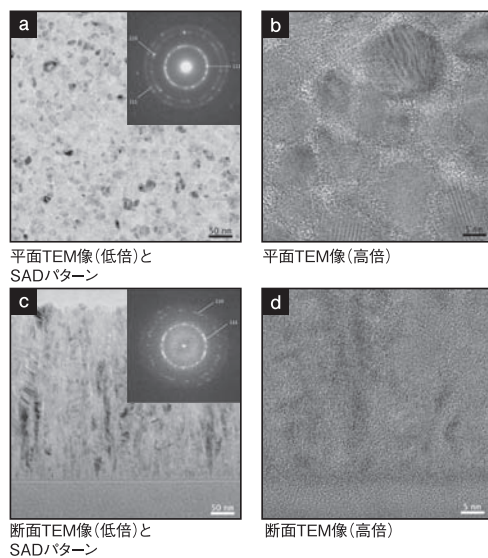
2-2 アモルファスSi膜／微結晶Si膜の評価

アモルファスSi膜は四面体結合といった過剰束縛構造で構成され、これにより発生する内部応力を緩和するためにDangling Bondなどの構造欠陥を誘起する。これらはキャリア再結合中心となり発電効率に直接的に影響を与える。そのためSi膜中に水素を導入することでDangling Bondを補償しており、含有水素量を評価することは膜質を評価するうえで重要な一つの指標となると考えられる。また、水素含有量以外に薄膜Si太陽電池では微結晶組織と非晶質部分の構成比率が発電特性に大きな影響を与える*3)。このため、結晶性評価と水素定量評価の重要性は高くなってきている。

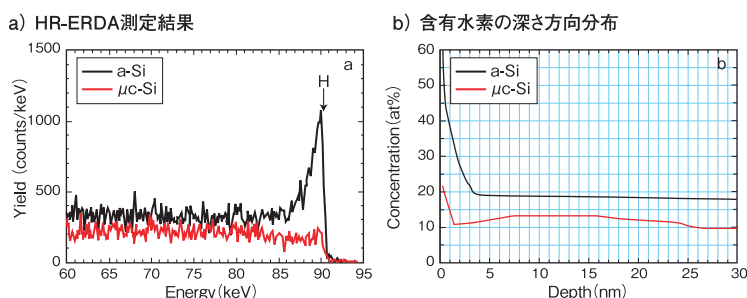
第4図に微結晶Si膜の平面TEMと断面TEM観察像を示す。平面、断面ともにSAD (Selected-Area Diffraction) 像ではハローリングの中に局所的にスポット状の回折斑点があることから微結晶組織であることがわかる。さらに高倍画像を見ると断面観察では楔状の組織が観察されるほか、平面TEM像では非晶質層中に微結晶粒が多数形成されていることがわかる。

水素含有量評価については当社独自の技術であるHR-RBS/ERDA (High Resolution Rutherford Backscattering Spectrometry / Elastic Recoil Detection Analysis) を使用した。HR-RBS/ERDAは従来のRBSに対して、エネルギー分解能は20倍

第4図 TEMによる微結晶Si膜の結晶性評価事例



第5図 HR-RBS/ERDAによる薄膜Si膜中の水素含有量評価



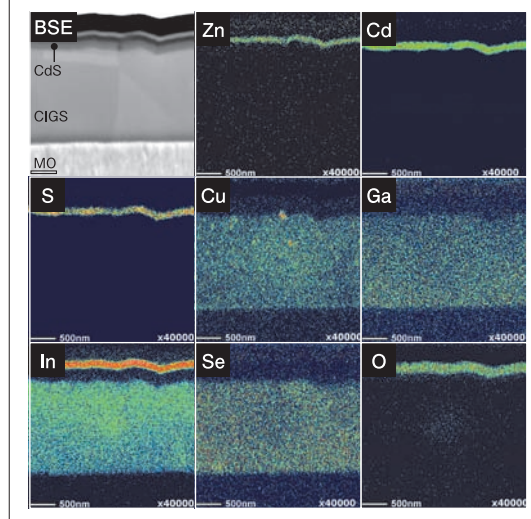
以上高く、原子層レベルでの組成分析が可能である。第5図にHR-RBS/ERDAにより測定した微結晶Si膜およびアモルファスSi膜中の水素分析結果を示す(第5図ではアモルファスSi:「a-Si」、微結晶Si:「μc-Si」と表記)。アモルファスSi膜中では19%近い水素含有量であるのに対し、微結晶Si膜では10-13%前後と少ない。このことは微結晶化によりSi-Si結合が増加し、Si-H結合が減少したため水素含有量が減ったものと推測される。

2-3 CIGS膜の評価

CIGS (Cu (In, Ga) Se₂) 太陽電池は、Si不使用、さらなる発電効率向上と低コスト化への期待、強い放射線耐性およびフレキシブル化可能などの特徴を持ち、近年、製品生産量が急増するとともに開発も加速されている。CIGS太陽電池では、結晶粒サイズ、構成元素分布と面内均一性、CdS膜などのバッファ層とCIGS膜間での相互拡散、基板であるソーダライムガラスからのNaの拡散、などが発電効率に大きく影響を与えると考えられている*4)。しかしCIGS試料は剥離しやすいという点に、ものによっては非常にもろく、電子線やイオン衝撃により変質するため、評価分析のための試料調整は容易なものではない。以下、評価事例を示す。

第6図にCIGS (Mo電極/CIGS/CdS/ZnO/ITO構造) 太陽電池素子のFE-AES (Field Emission-Auger Electron Spectroscopy) による断面組成マッピング図を示す。同図左上の反射電子像に示したように膜構成としては下から金属電極膜であるMo、CIGS膜、バッファ層であるCdS、窓層であるZnO、透明導電膜としてITOという構成となっている。元素マッピングによりCIGS膜内でInは膜表面側に若干濃化 (Inマッピングの緑色部分。CIGS膜上部の黄色、赤色部分はITO膜中のInの分布) していることがわかる。

第6図 FE-AESによるCIGS太陽電池の元素マッピング



第7図にCIGS太陽電池の断面SEM (Scanning Electron Microscopy) 像およびEBSD (Electron

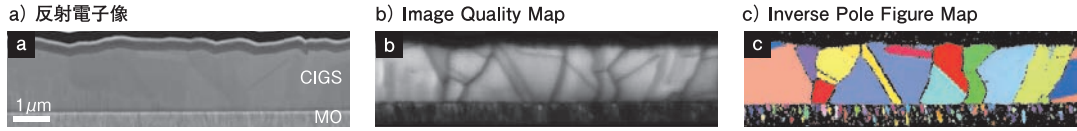
参考文献

- *3) 近藤道雄ほか:
J. Plasma Fusion Res.
Vol.85, No.8, (2009),
P499-508
- *4) 和田隆博:
SEMI FORUM Japan
2009 CIS (化合物薄膜)
太陽電池, (2008), p.10,
SEMIジャパン

Back-Scattered Diffraction) 像を示す。反射電子像でもCIGS結晶粒の形状が見て取れるが、EBSD像では結晶粒の形状および粒サイズが、さらに明確に判別できる。また同手法では結晶方位解析、双晶組織、粒界解析などが可能である。とくに粒界

解析についてはCIGS太陽電池ではランダム粒界と亜粒界とで電子のトラップされやすさが異なることが予想されることから重要な評価項目と思われる。粒界形成に影響を及ぼすNaに関しては、当社は微小領域の定量評価も可能である。

第7図 EBSDによるCIGS膜の結晶性評価事例

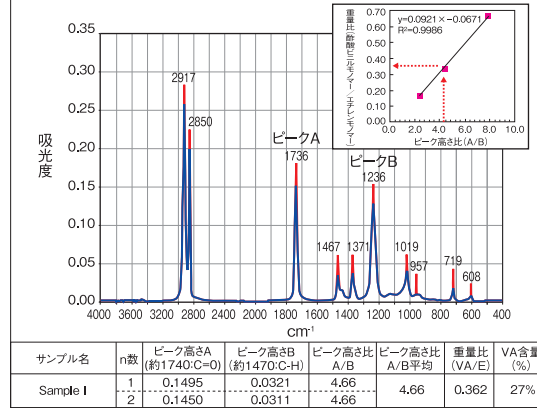


A-3 機部材の評価

太陽電池モジュールの信頼性評価試験は認証試験に相当する試験が一般的である。IEC61646やIEC61215などに規定されている加速試験である*5)*6)。たとえば熱サイクル試験(-40~+85℃、200サイクル)は屋外暴露試験10年に相当するとの報告がある*7)。太陽電池素子自体はほぼ半永久的に使用できることから、有機部材やはんだの耐久性が信頼性に影響を与えることになり、有機部材の評価はきわめて重要である。第1表に太陽電池モジュールに使用される有機部材の分析手法についてまとめた。一般的な封止樹脂であるEVA(エチレン酢酸ビニル共重合樹脂)の場合、熱劣化や光劣化などにより、まず酢酸ビニルの結合が切れる。その分解生成物の定量測定を行うことにより、EVAの耐久性を評価できる*8)*9)。第8図にFT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

測定事例を示す。酢酸ビニルモノマーとエチレンモノマーとの配合比率は、既知配合の標準試料により作成した検量線を用いて算出している。

第8図 EVA樹脂の赤外吸収スペクトルと酢酸ビニルモノマー比算出結果



第1表 構成有機部材とその評価手法

要求特性		使用材料		分析内容	分析機器	
封止樹脂	耐久性	耐熱性、耐高温・高湿性、耐候性(紫外線、放射線)など	主としてEVA(エチレン酢酸ビニル共重合樹脂)。ほかには、PVB(ポリビニルブチラル)やシリコン樹脂など	樹脂種の同定	FT-IR	
	接着性	ガラス、セル、バックシートに対する長期接着性		酢酸ビニルとエチレンの配合比	FT-IR	
	封止性	溶融時の流動性に優れる		各種添加剤	py-GC-MS, GC-MS	
	透明性	光線透過率が高い		無機フィラー物、無機物分析	EDXなど	
	柔軟性	加工時にセルに与える物理的ストレスが少ない				
保護フィルム(バックシート)	耐久性	耐熱性、耐高温・高湿性、耐候性(紫外線、放射線)、耐塩害性など	最外層(耐候性)	フッ素樹脂フィルム、フッ素樹脂塗膜、低熱低オリゴマーPETフィルムなど	各種樹脂種の同定	イメージングIR
	電気絶縁性	絶縁破壊電圧、全面耐電圧、絶縁抵抗、表面抵抗など	中央部(水蒸気バリア性)	アルミ箔、アルミナ、シリカ蒸着PETフィルムなど	格種添加剤	py-GC-MS, GC-MS
	機械的特性	引張強度、伸び、端裂抵抗、弾性率など	反対面	耐熱、高湿性、電気的特性(とくに全面耐電圧)、機械的特性などが優れた電気絶縁用PETフィルム	無機フィラー物、無機物分析、樹脂/フィラー配合分析など	EDX, XRD, TG/DTA, ICP発光, ICなど
	耐薬品性	酸、アルカリ、各種溶剤など			樹脂種の同定	FT-IR
	実装作業性	パネル組立て時の作業性			各種添加剤	py-GC-MS, GC-MS
	封止樹脂との適合性	主としてEVAフィルムとの接着性、熱収縮率、寸法安定性など			無機フィラー物、無機物分析、樹脂/フィラー配合分析など	EDX, XRD, TG/DTA, ICP発光, ICなど
シール材	柔軟性	弾力性				
	ガスバリア性	水蒸気バリア性		ブチルゴム、シリコンなど		
	接着性	モジュールとアルミフレーム間の接着性				

太陽電池開発の歴史は半世紀に及ぶ。これまでオイルショックのたびに注目を浴び開発を加速し、その後また中断を繰り返してきた。今回の注目度の高まりと生産量の急増は、低炭素社会実現に向かった全世界的な大きな動きであり、今後さらに加速されると予想される。

当社は、太陽電池の発電効率影響因子の調査・解析およびモジュール部材や周辺機器類の評価・解析

技術の充実により、太陽電池の開発と普及に貢献していきたいと考えている。また、本稿では紙面の関係上紹介できなかったが、半導体欠陥評価技術のICTS (Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy) でも太陽電池の評価が増加している。過去のこべるにくす技術ノートを参照いただければ幸いです*10)*11)。

参考文献

- *5) IEC61646, Thin film terrestrial photovoltaic modules-Design qualification and type approval, edition 2.0, (2008), p27-30
- *6) IEC61215, Crystalline silicon terrestrial photovoltaic modules-Design qualification and type approval, edition 2.0, (2005), p33-38
- *7) John H. Wohlgemuth: First WCPEC Dec.5-9 (1994) p890
- *8) 土井卓也ほか: 太陽電池モジュール・部材の信頼性評価と不具合事例, (2009), p19, 技術情報協会
- *9) 瀬川政志ほか: 太陽電池モジュール材料開発最前線-2008-, (2008), p7, 技術情報協会
- *10) 岡田廣: ICTS法による半導体材料の評価技術, こべるにくす, Vol.15, Apr.2006
- *11) 岡田廣: 光ICTS法およびTSC法による半導体材料の評価技術, こべるにくす, Vol.15, Oct.2006