技術レター　IT-00X
（株）アイテス
品質技術部

太陽電池の不具合と解析事例

株式会社アイテス 品質技術部

キーワード：太陽電池　Si セル　集電電極　テクスチャー　EVA　BSF　　不具合解析
非破壊解析 破壊解析　EL 法　PL 法　PID　Na　はんだ接合　疲労破壊
機械研磨　CP　EDX　EPMA　X 線観察　FT-IR　レーザー顕微鏡

１．はじめに

クリーンエネルギーの一つとして普及している太陽電池は、さらなる高効率化と長寿命化、低コスト化が要求されることから、より信頼性の高いモジュールの開発が進められており、一般の電子部品と同様に、その解析も重要な役割を占めている。

太陽電池のなかでも最も一般的な結晶シリコン系太陽電池の基本構造は、表面に窒化シリコン反射防止膜とエッチングにより形成された光閉じ込め反射防止用としてのテクスチャー構造が、裏面には銀電極が形成され、得られた電荷をバスバーと集電電極（フィンガー電極）で集荷し、はんだ付けされたインタコネクタによりセル間を接続している。Si セルはエチレンと酢酸ビニルの共重合体である充填材（エチレン酢酸ビニル樹脂：EVA）で強化ガラスとバックシート間に封止されモジュール化される。Si セルには単結晶・多結晶シリコン系以外に化合物半導体（CIGS）等が用いられる。太陽電池は過酷な屋外環境下に晒されることから、その寿命を左右するのはシリコンや半導体セルそのものではなく、EVA 封止材や電極配線部と言える。そのため、製造当初からの不具合以外に、Si セルとインタコネクタ間のはんだ接合部の経年変化による劣化、ガラス材からの Na 拡散が原因とされる PID 現象による劣化、有機材である EVA 封止材やバックシート材の劣化、モジュール間の配線接続やモジュール保護回路の破断、破壊等が主な劣化要因となる。

本報は、このような太陽電池モジュールの不具合の紹介と、その解析に当たって様々な断面加工を行い、主に SEM-EDX（エネルギー分散型 X 線分析）、EPMA（波長分散型 X 線分析；WDX）を主体として観察・分析を行った事例を劣化要因とともに紹介する。

２．太陽電池の基本構造

結晶シリコン系太陽電池の基本構造を図１、２に示す。

太陽電池は、光閉じ込め効果としてのテクスチャー構造と反射防止膜を有する Si セルから得られる電気を、表裏の集電電極及びこれらとはんだ付けされた銅箔インタコネクタを通じて接続する次セルへと直列接続されている。その Si セルはカバーガラス（強化ガラス）と封止材（EVA）で保護されモジュールとして単位構成されている。従って、半導体構造を有するセルとその上下に設けられた電極に直接はんだ付けされた銅箔とからなる大規模な電子部品といえる。不具合現象も一般の電子部品で見られる現象から、太陽電池特有の現象まで多岐にわたって発生し、まだ解明に至らないことも多い。これらのことから、従来の電

子部品の不具合解析と同様に、様々な原因解析及び手法が要求される。

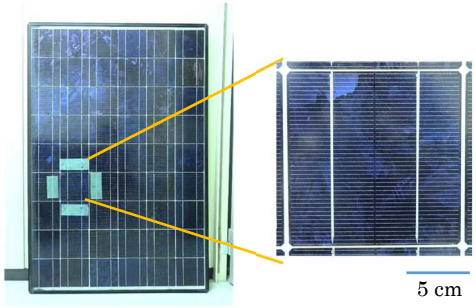


図１．太陽電池の外観例（モジュール、セル）

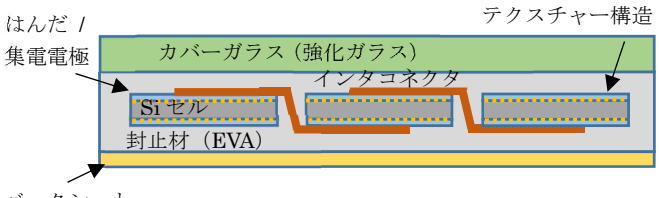
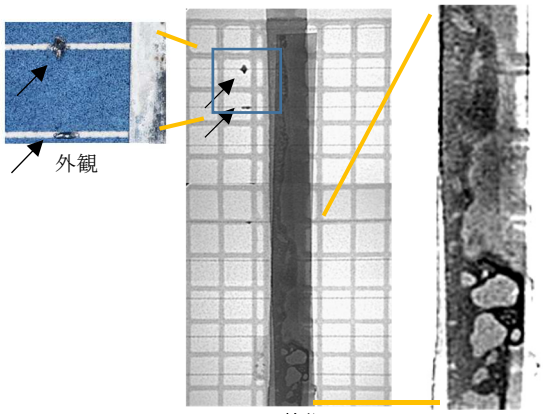


図２．結晶シリコン系太陽電池の基本断面構造

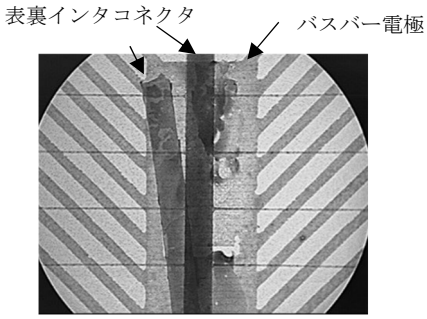
３．非破壊解析と破壊解析

３－１．X線観察

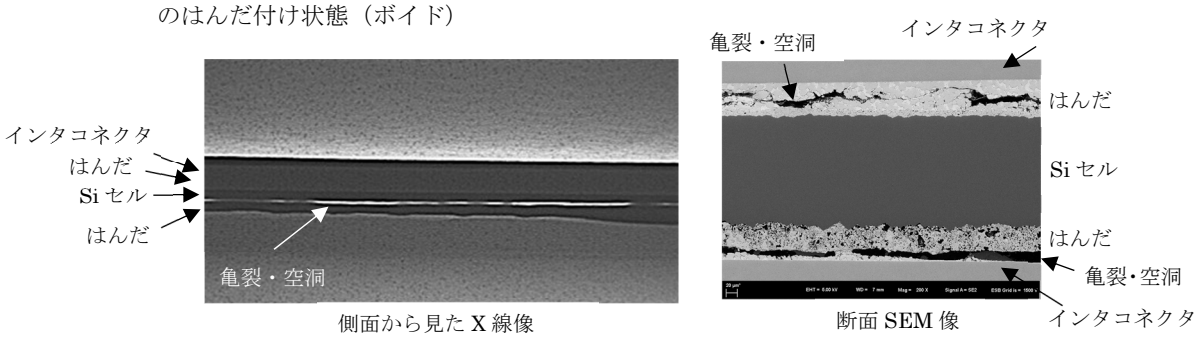
電子部品の不具合解析としてはまず、非破壊解析として超音波顕微鏡による剥離観察や X 線透視による電極・金属接合部におけるボイドやはんだ接合状態を観察することが一般的に行われる。解析に当たって太陽電池ではそのサイズの大きさから、解体後、該当箇所の切り出しを伴うことが多いが、解析部位自体を破壊しない解体と切り出しを行うことにより、



a) Si セル面のはんだ飛沫（矢印）とインタコネクタのはんだ付け状態（ボイド）



b) インタコネクタのずれ



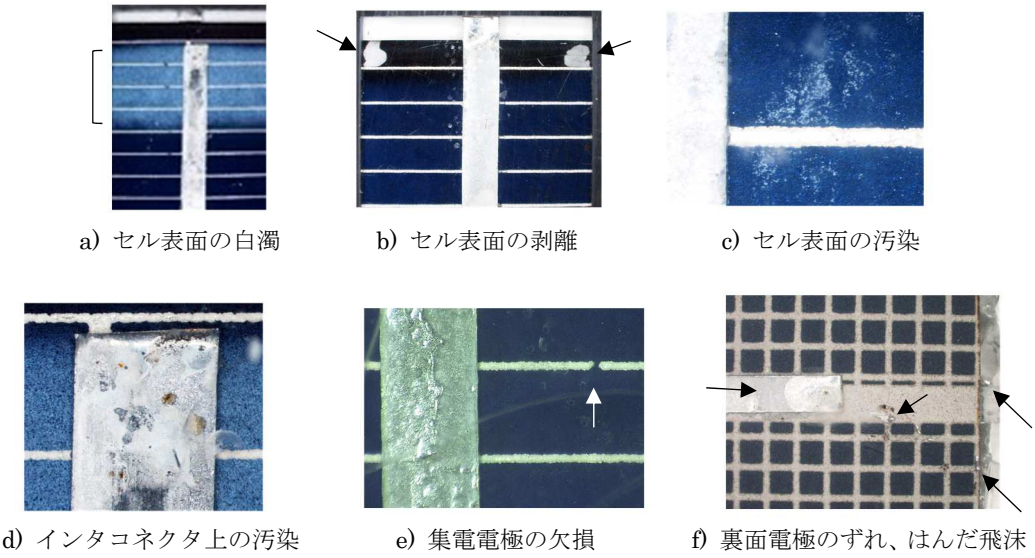
c) X 線により側面から見たはんだ付け部の空洞と、断面から観察される空洞

図３．X 線観察例

従来の非破壊解析が同様に実施できる。太陽電池では主にインタコネクタのはんだ付け部や Si セル面上の集電電極部に適用できる。これらの部位は電子部品のマイクロ接合や基板はんだ実装とは異なり、はんだ付け精度は比較的問われないのが現状であり、大きな空洞（はんだ回り不足）やはんだ厚みむら、はんだ飛沫、Si セル面上のバスバー電極からのインタコネクタ銅箔のずれ等が観察できる。図３はインタコネクタはんだ付け部を X 線観察した例で、さらに側面（端面）から観察することにより、はんだ部がほぼ空洞状態であること等が観察される。

３－２．表面（外観）観察

カバーガラス越しからセル表面を観察すると、セル面の白濁や剥離、汚れ、インタコネクタ上の汚れ、集電電極の欠損、はんだ飛沫の付着等、様々な不具合現象が見られることがある。製造当初からの不具合以外に、経年劣化により EVA とセル界面反射防止膜上で白濁や剥離が見られることがあり、これはモジュール内に侵入した水分により EVA が加水分解され酢酸が発生することにより生じる腐食や密着性低下、ガラスから拡散した Na の偏析層の形成によるものとされている。また、裏面のバックシートを除去することにより、セル裏面側の電極状態を観察することも可能となる。表裏面から観察される様々な不具合例を図４に示す。



a) セル表面の白濁　b) セル表面の剥離　c) セル表面の汚染

d) インタコネクタ上の汚染　e) 集電電極の欠損　f) 裏面電極のずれ、はんだ飛沫

図４．Si セルの表裏面で観察される様々な不具合

３－３．モジュールの解体

表面からの外観観察で検出できない不具合に関しては、非破壊解析後の破壊解析として、モジュールの解体が必要となる。太陽電池はサイズが一般的な電子部品に比べて数桁以上も大きいことから、通常行われる機械的な解体だけでは対応が難しい。セルサイズからモジュ

ールサイズまでの太陽電池解体の最も汎用的な方法はウォータージェットによる割断である。これにより大まかに切り出した後、さらに機械研磨等による必要部位の切り出し、試料調整を行う。ウォータージェットではカバーガラス自体が強化ガラスのため割断時にガラス表面に多数の亀裂が入ることになるが、破損ダメージは外観上、ガラスの割れのみで Si セルへのダメージは割断面からほとんど広がらず、内部への進展は見られないことから、その後の不具合解析には有効な手段といえる（図５）。割断後はカバーガラスの除去や薄片化を行い、解析目的に応じて Si セルの表面観察や樹脂包埋後に断面加工を行い、詳細な観察が行われる。

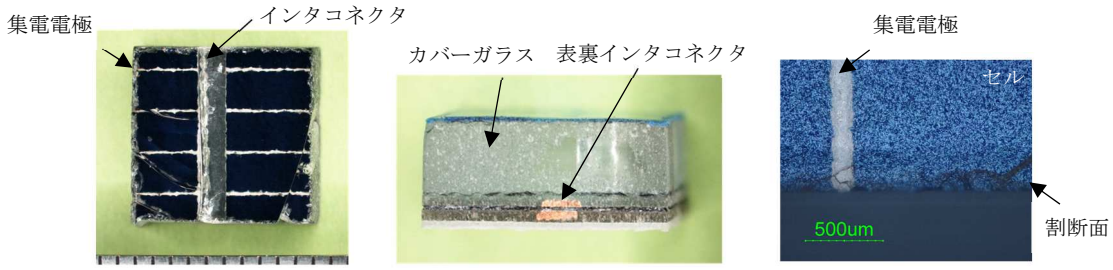


図５．ウォータージェットによる試料の切り出し

３－４．EVA 剥離後のセル表面の観察

反射防止効果としてのテクスチャー構造を有する Si セル表面の形状異常や亀裂の発生、EVA 封止樹脂との間の剥がれ、反射防止膜や集電電極の異常、欠損はいずれも発電効率の低下を招く。図６は EVA 除去後のセル表面テクスチャー構造の SEM 観察例である。
集光効果としての形状や亀裂有無等を観察するには、これらの表面観察は有効である。

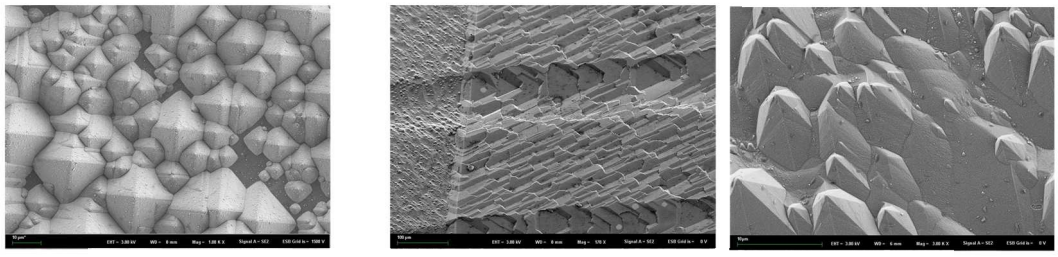
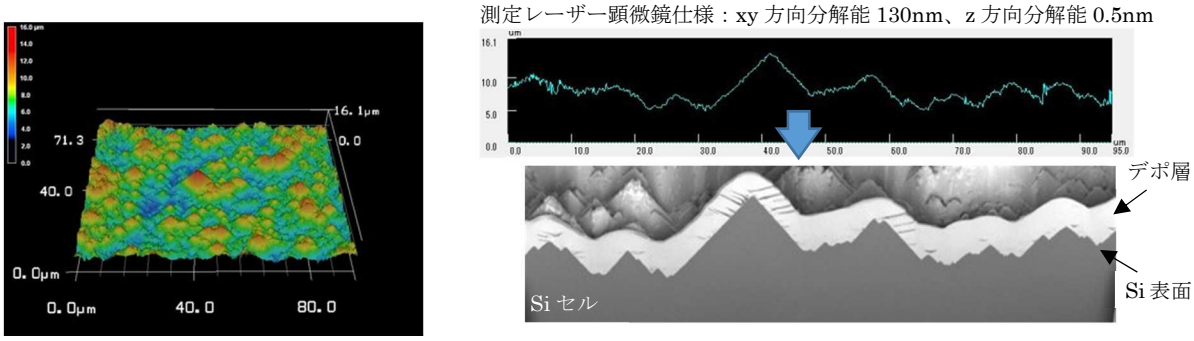


図６．Si セル表面のテクスチャー構造（SEM 像）

また、テクスチャー表面の観察は SEM のみならず、断面作製に頼らないレーザー顕微鏡により、SEM と同様な立体的観察と同時に高低差による凹凸情報、粗さを面的に把握することも有効である。図７は Si セル表面を３次元的に観察し、任意の一直線上における表面プロファイルとその同一箇所を FIB（集束イオンビーム）により作製した断面を比較した例で

ある。レーザー顕微鏡による表面プロファイルと、断面形状である FIB 断面像とはよく一致していることが分かる。さらに FIB は加工のための位置出し精度が非常に良く、表面観察時の目的箇所を断面観察する手法として非常に有効な手段である。SEM/EDX 付属装置であれば、加工と同時に観察から分析まで一貫して行うことが可能となる。



a) Si セル表面のレーザー顕微鏡俯瞰像　　b) 表面プロファイル（上段）と同部位の FIB 断面像（下段）

図 7．Si セル表面テクスチャー構造のレーザー顕微鏡による観察と FIB 断面形状の比較

３－５．断面作製とその観察

３－５－１．観察・分析のための加工

外観形状や表面形状で評価できない不具合に対しては、断面や平坦面を作製した後、断面観察や表面分析が行われる。一般の電子部品の断面作製手法としては、耐水研磨紙を用いた機械研磨やイオンビーム加工による CP（クロスセクションポリッシャ）と FIB、切削によるミクロトーム等の手法がある。これらにはそれぞれに加工に伴うダメージの大きさ、試料加工（観察）範囲・形状、分析精度・分析信頼性等に関してメリットや制約があることから解析目的に応じて使い分けることが必要である。

結晶シリコン系太陽電池モジュールは、カバーガラスや封止樹脂（EVA）、Si セル、バックシート等の種々の材質、硬度からなる部材で構成されており、他の電子部品と同様に、不具合箇所の断面観察や詳細な観察、分析には制約を生じることが多い。

断面作製法として最も一般的な方法は機械研磨であり、大面積を要する太陽電池でも有効な方法ではあるが、EVA 樹脂が比較的弾力性、柔軟性があることから、これと接する界面の詳細な分析には向かない。一方、CP 法は加工範囲が mm 単位と狭くはなるが、作製した断面は材質の硬度による影響をほとんど受けずほぼ平坦な面となり、詳細な観察・分析が可能となるなど有利な点が多い。液体窒素冷却機構付き装置であれば、さらに信頼度の高い分析精度を得ることができる。これらのことから CP 法は従来の解析には多用される手法であり、太陽電池の解析においても、EVA 樹脂界面やガラス界面、はんだ接合界面を含めた観察や分析が可能となり有効な手法といえる。機械研磨と CP 加工を使い分けることによりほぼ全ての観察が可能となる。ただし、太陽電池は構造上、厚みと奥行きを伴うため CP の適用に当たっては観察目的箇所までの試料の厚みや観察面までの距離（加工量）を少なくする

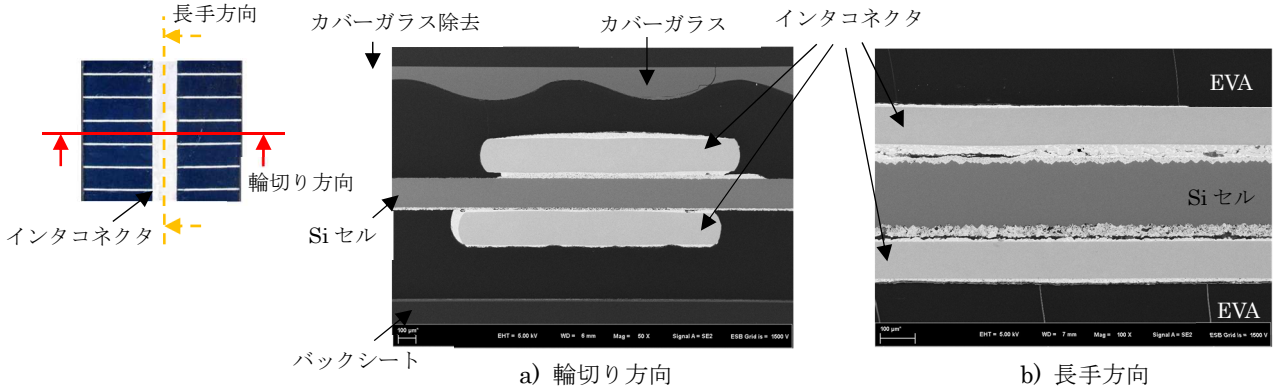


図８．インタコネクタ接合部の断面構造（機械研磨法）

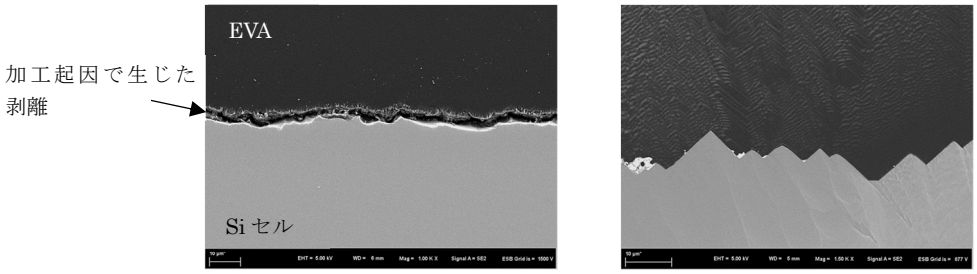


図９．EVA とセル界面における機械研磨法と CP 法の比較

等の前処理加工が必要となり、それまでの試料への負荷ダメージを極力少なくする等の配慮が必要である。図８に機械研磨法によるインタコネクタ接合部の断面観察例と、図９に機械研磨法と CP 法の加工比較例を示す。

３－５－２．加工方向と分析方向

不具合解析においては解析に先立ち、その加工方向や分析方向、試料の大きさ、厚みや構成層の厚みは考慮すべき重要な項目である。加工方向と観察・分析面の方向とは必ずしも一致する必要はなく、①試料の水平面である場合や断面である場合、②さらにその断面に対しての断面（切削面）である場合、③斜め方向（面）である場合等、図１０のように幾通りかが考えられる。観察や分析に当たっては、表面（平面、水平面、斜面）から、または断面から行うことになるが、前者はより表面積が必要な表面分析（Tof-SIMS や XRD 等）や面内分布広がり、深さ方向分布を評価する場合や、表面形状を把握する場合等に行われ、後者は階層構造ごとに厚み方向に分析する場合や、断面形状、層構造を把握する場合に行われる。これ以外にも斜め方向に加工し薄膜層の表面積を増やした上で表面分析を実施する方法（一例として４－１項の図１７参照）等が行われる。分析時の照射ビームによる分析深さや広がりを制限するために、薄片化や各層ごとに薄膜化、または構成層を除去することも有効である。高倍率での観察には、薄片化した上での透過電子顕微鏡（TEM）観察が有効となる。

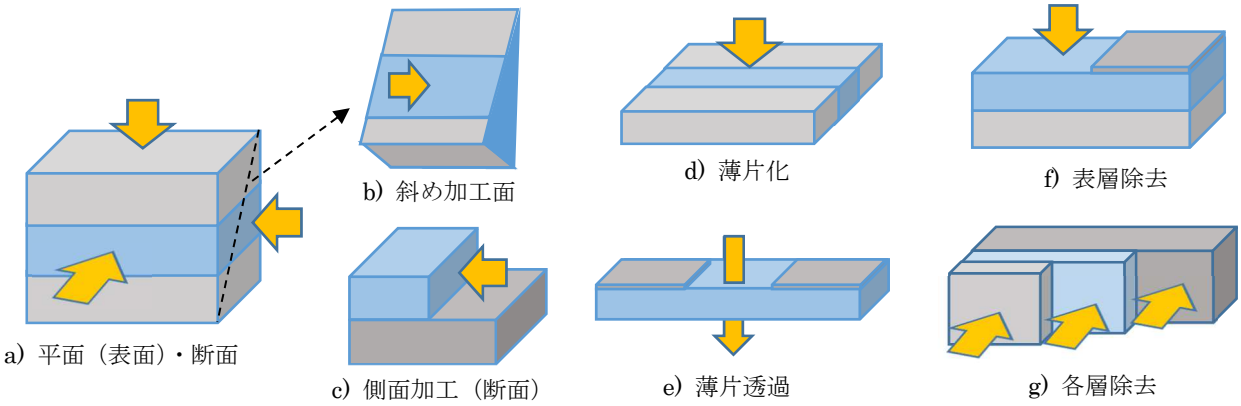
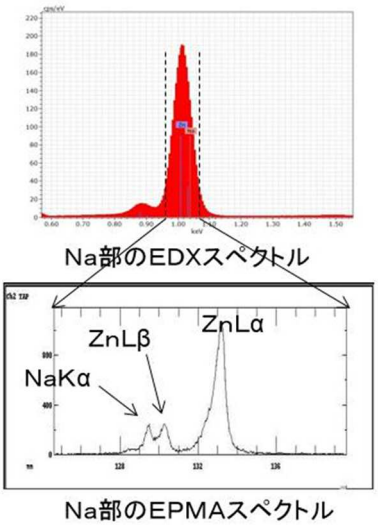


図１０．様々な加工、観察・分析方向

また FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）等の有機分析では上記のように分析箇所を露出させるだけではなく、部材単独の試料採取（サンプリング）が必要となる場合もある。太陽電池の解析においても、このような各種方法が適用される。

３－６．元素分析

太陽電池は配線金属やガラス、有機材、Si セル等様々な部材を有することから多くの元素で構成されており、また腐食等の不具合誘起元素、着目元素や構成状態を含め、解析目的によって前記のように表面や断面方向から加工・分析、もしくはサンプリングを行うために適切な手法を選択する。樹脂材や有機物の分析では、FT-IR、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析）、イオンクロマトグラフィー等が、最表面分析としては、Tof-SIMS（飛行時間型２次イオン質量分析）や XPS（X 線光電子分光法）等が用いられるが、無機



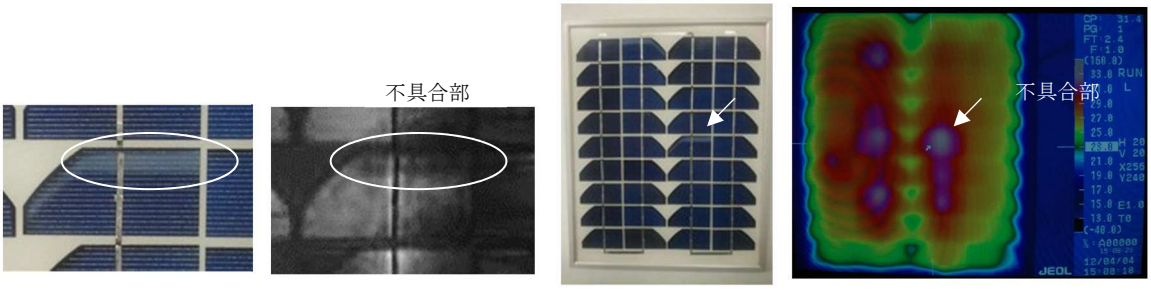
太陽電池分析時に考慮すべき EDX ではピーク分離が難しく EPMA では分離可能な元素の組み合わせ
Na Kα と Zn Lα
K Kα と Ag Lβ
S Kα と Pb Mα
Ca Kα と Sn Lβ
N Kα と Sn Mz、Ti Lα
Ag Ll と Cl Kα
C Kα と K ll、Ca ll、Ag Mz
等

図１１．EDX と EPMA のスペクトル比較と注意すべき元素の組み合わせ

物、金属材では特に SEM-EDX、EPMA が最も汎用性の高い分析手法である。太陽電池ではガラス構成材、配線材、はんだ材等の構成元素や不具合誘起元素のスペクトルピークが重なることが多いことから、操作性に優れる EDX とピーク分解能に優れる EPMA との使い分けが必要となることが多い。この他に EDX は多元素同時収集が可能で SEM との装置親和性が良く、一方 EPMA は検出感度や P/B 比（バックグラウンドに対するピーク比）に優れる等の特徴を持つ。図１１の例のように、集電電極中のガラスフリットに含まれる ZnO2 と Na では、EDX ではそれらのピーク分離は難しいが、EPMA では明瞭に分離できている。太陽電池分析の際に起こりやすいピーク重なりの主な例を合わせて示す。

３－７．不具合・異常箇所の特定

太陽電池の発電効率の低下は電極部の腐食や破断等による抵抗増加や界面部の接触抵抗増加によるところが大きいとされている。これら不具合箇所の Si セル内の位置決め方法としては、電気エネルギー励起による EL（ElectroLuminescence）法、光励起による PL（PhotoLuminescence）法や熱画像解析等が異常個所の検出に用いられる。いずれも異常箇所は発光、発熱強度の強弱の変化として検出される。解析に当たってはこれらの使い分けや、現象によっては一つの手法では特定できずに、複数の手法を用いることにより欠陥の位置をより明確化する必要が生じることもある。パネル上に特定された異常個所については、さらにマーキングを行い、解体及び、試料片として切り出した後、断面解析や元素分析が行われる。EL 法と熱画像解析例を図１２に示す。



a) EL 画像　　b) 熱画像

図１２．セル上の異常箇所の特定

４．種々の不具合モード

４－１．PID 現象

太陽電池の出力が大幅に低下する原因の一つとして、カバーガラスに含まれる Na が EVA 中に拡散し集電電極や Si セル表面へ堆積する PID（Potential Induced Degradation：電圧誘起劣化）現象によるものがあり、これまでにも多くの報告がなされている。PID 試験実施後のセル測定例では（ＥＬ測定+逆バイアス印加、図１３）、主に集電電極に沿った多くの点状リーク箇所が確認される。一方、この PID 現象の原因とされる析出物や樹脂の分析に当

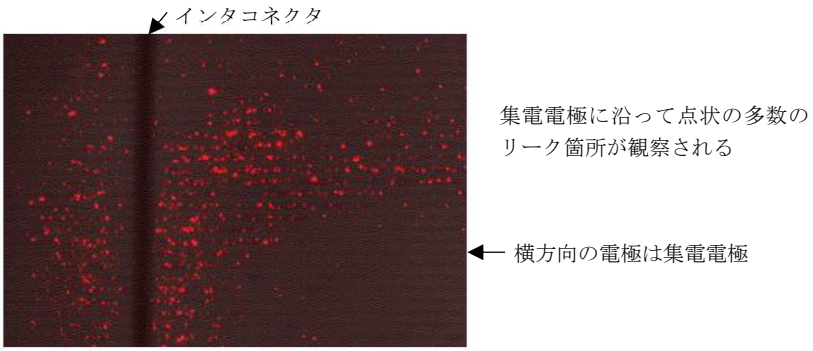


図１３．PID 試験後のセル表面の測定例（ＥＬ測定＋逆バイアス印加）
（試料提供：独立行政法人産業技術総合研究所再生可能エネルギー研究センター様）

たっては、最表面分析や有機分析による手法が主である。ここでは、太陽電池モジュールが積層構造物であることから、種々の加工方法及び、汎用性の高い SEM-EDX や EPMA を用い、得られるデータの質の違いを踏まえながら各種解析事例を紹介する。試料として設置後１５年で出力が６５％までに低下した太陽電池経年劣化品を中心に用い、分析を行った。

４－１－１．CP 法による断面作製後の SEM-EDX、EPMA 分析
該当箇所において、CP 法により断面作製を行い、その後 SEM-EDX、EPMA 分析を実施した。最も汎用的な EDX と EPMA は、前記の通り検出感度やピーク分解能により使い分ける必要があるが、ここでは Na の検出を目的として EPMA を使用した。一般的にはピーク分解能や検出感度を重視する場合には EPMA が用いられる。図１４は、集電電極の表面や

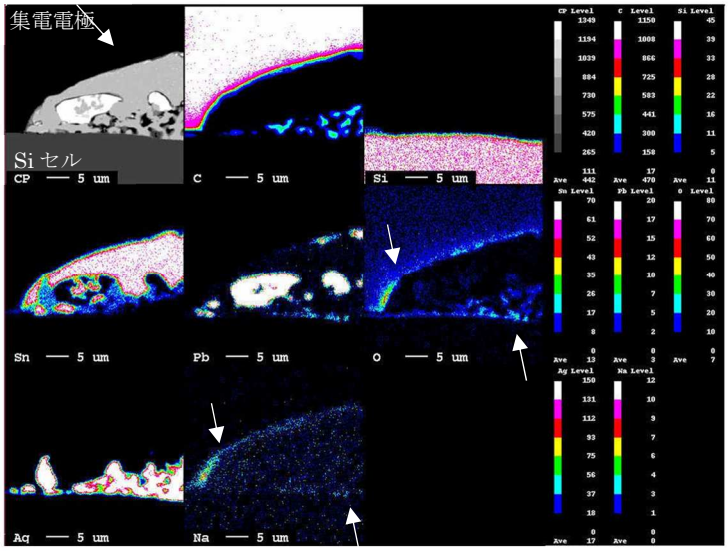
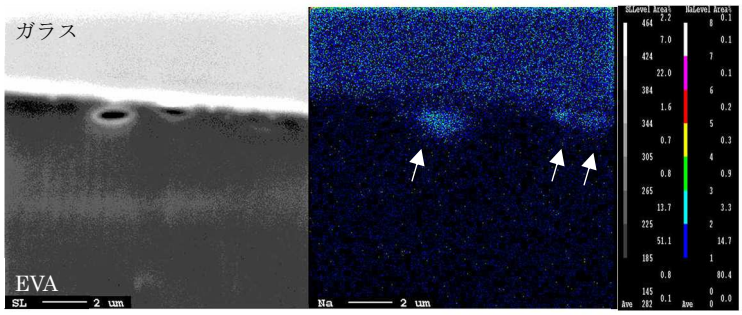


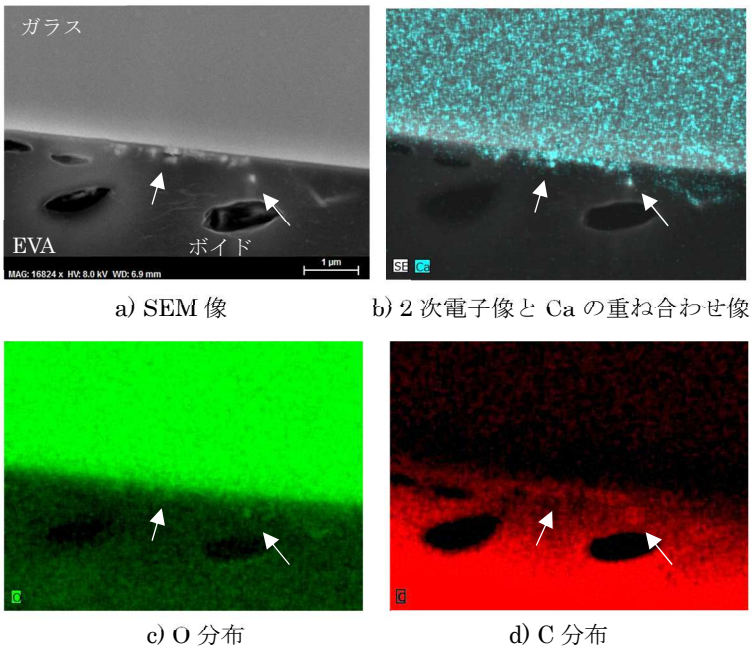
図１４．集電電極表面や Si セル界面への Na-O の集積
（EPMA マップ、分析元素：C、Si、Sn、Pb、O、Ag、Na）

Si セル界面で Na の集積が見られた例である。特に直接 EVA と接していない集電電極とセルとの界面でも Na が検出されており、セル端界面からの拡散もしくは電極材結晶粒界を通じての拡散が経路として考えられる。また Na は O の分布位置とよく一致していることが分かる。ここで、EPMA マップにおけるドットの密集度合いは分布度合いを、マップ右側のカラーバーは検出カウント強度で上部ほど強度が高いことを表し、そのカラーの色合いで濃度を表している。このようにマップ分析の特徴は点分析や線分析では見逃しやすい各元素の分布位置と強度（濃度）を把握できることである。



a) SEM 像　　b) Na 分布

図１５. EVA とガラス界面の粒状化合物と Na の分布（EPMA）



a) SEM 像　　b) 2 次電子像と Ca の重ね合わせ像

c) O 分布　　d) C 分布

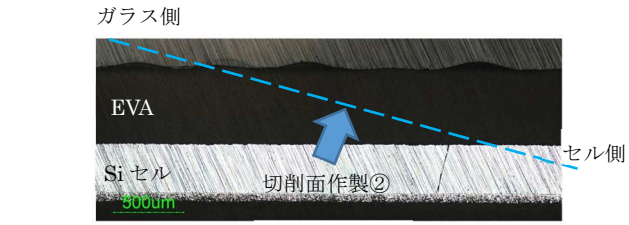
図１６. EVA とガラス界面の粒状化合物と各元素の分布（EDX）

PID 現象の報告の多くは、EVA の材料分析を含め、Tof-SIMS や XPS 等の表面分析や濃度分析、FT-IR、イオンクロマトグラフィー等の有機分析であり、Na が顕在化した状態を視覚的に捉えた観察事例は少ない。そこで経年劣化品や EL 法で暗部として検出された箇所の断面を詳細に観察すると、界面付近の EVA に微小なボイドが観察されることや Si セルと

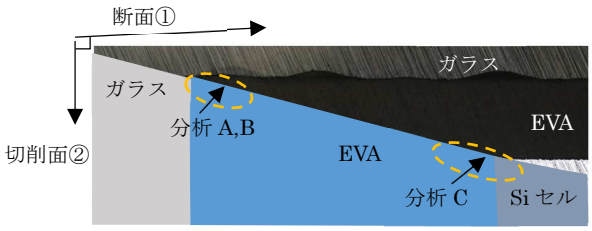
EVA との界面、またガラスと EVA との界面にも粒状物が見られることがある（図１５、１６）。ガラス中に含まれる Na は、EVA 界面のマップ分析においては粒状物として観察され、さらに Na だけではなく、ガラス中に含まれる Ca もガラス表面や Si セル表面に同様に粒状物として観察されることがあり、この Ca も O と C の分布とよく合致している。

４－１－２．断面に対してさらに垂直に作製した断面における分析

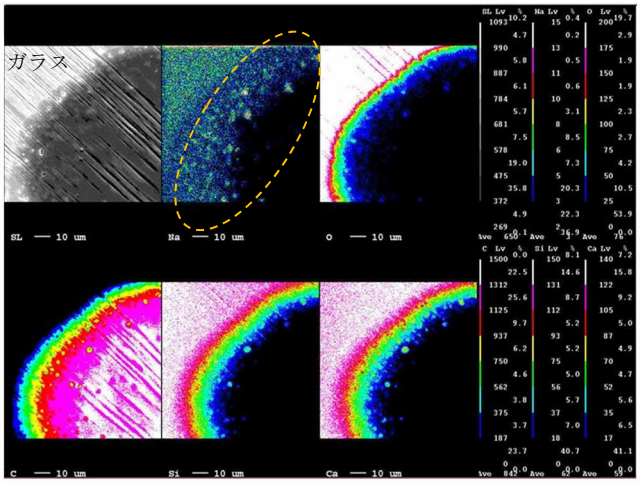
一度断面を作製した後、その Si セルと EVA 水平界面に対しては斜め方向に、断面に対しては垂直方向に切削した面を新たに作製すると（図１０b、c に相当）、その切削面のガラス近傍では薄片化した EVA 界面が作製でき、また同様に Si セル近傍でも薄片化した EVA 界面が作製できることになる。この切削面を EPMA により分析した事例を図１７に示す。そ



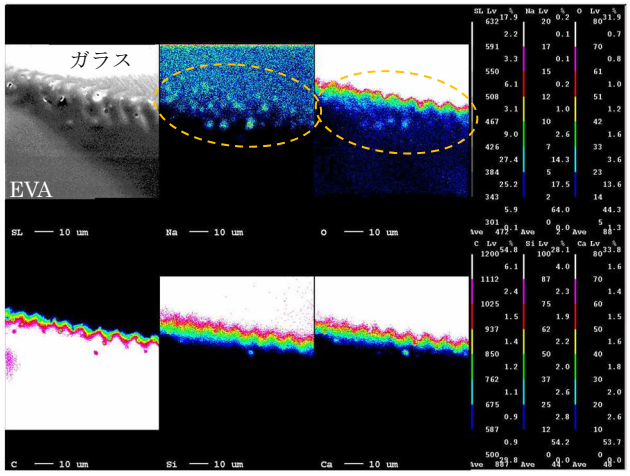
a）断面①



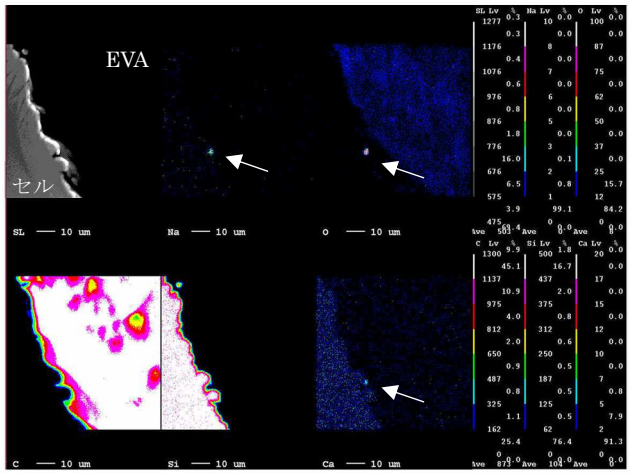
b）断面①に対する垂直切削面②（分析面）



c）ガラス界面近傍 A



d）ガラス界面近傍 B



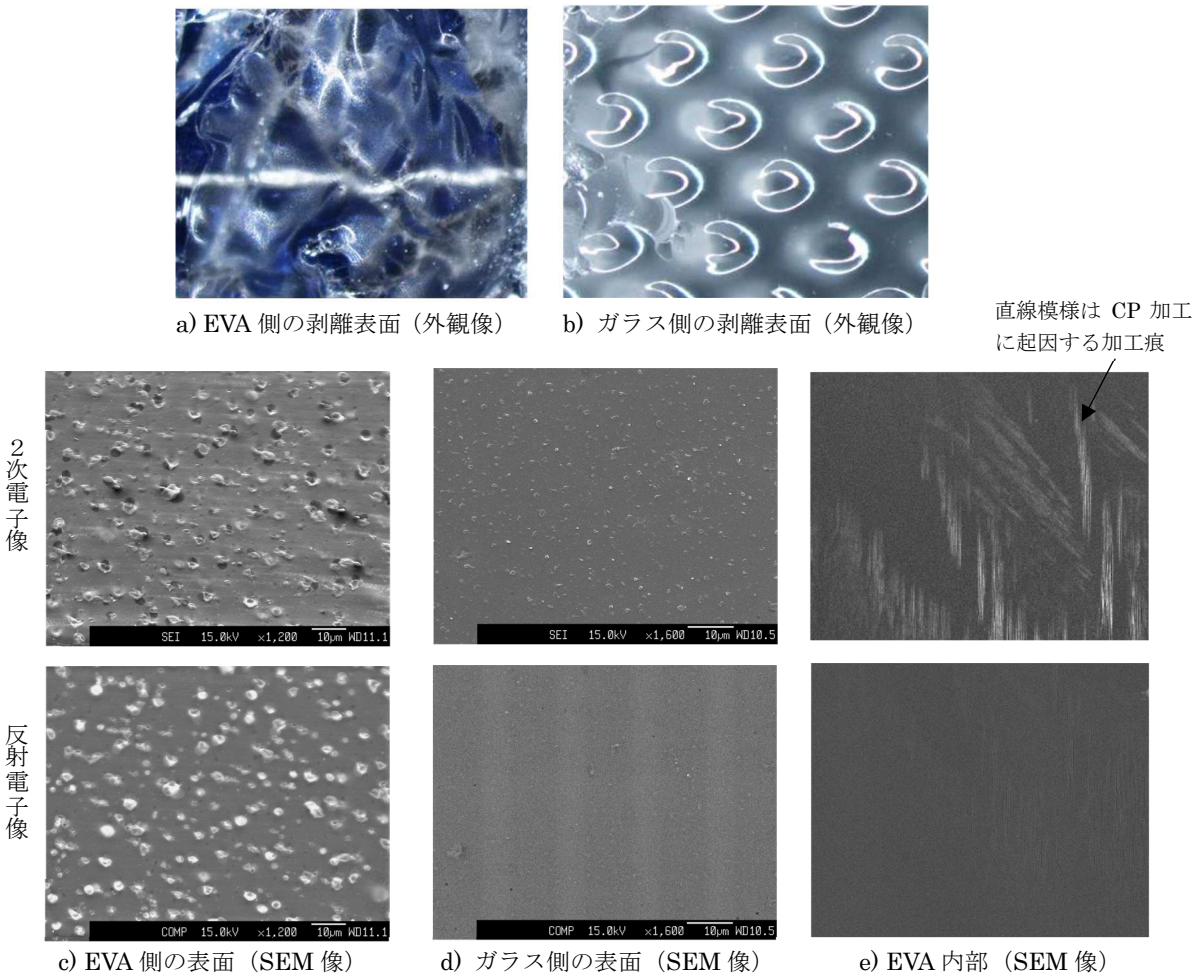
e）Si セル界面近傍 C

図１７．一度断面①を作製した後、その断面に対しては垂直に、構成材に対しては斜め方向に切削した面②に対して、そのガラス近傍及び Si セル近傍の EVA 薄片化部を EPMA により分析した事例
（EPMA マップ、分析元素：Na、O、C、Si、Ca）

の結果、ガラス表面近傍には Na、O、C、Si、Ca が粒状として検出され、このうち、Na-O-C の分布としてよく合致している粒状物が多く存在していることが確かめられる（図１７c、d)。Si セル側の界面では逆に Na も Ca もわずかにその存在が認められる程度である（図１７e)。このような加工方法は、一般的な構成材に対しての垂直断面ではなく斜め方向に加工することにより薄片化した面で、その面内を広く観察、分析を行うことができるという点で有効な方法である。

４－１－３．構成材を剥離させた各面の観察と分析

構成材を各層ごとに剥離（露出、分離）させる方法として、薬液によるエッチングや機械的な引張りや引き剥がし、剪断的方法がある。前者は界面の形状を保ちやすいが、薬液残渣や汚染、溶解、反応物の生成が発生しやすく、後者は薬液を使用しないため界面の汚染物質や偏析等の分析には有利ではあるが形状が変形することが多い。このことから、得られる情報量の多さを主に判断し選択することになる。今回の太陽電池について、薬液を使用せず任意



a) EVA 側の剥離表面（外観像）　b) ガラス側の剥離表面（外観像）

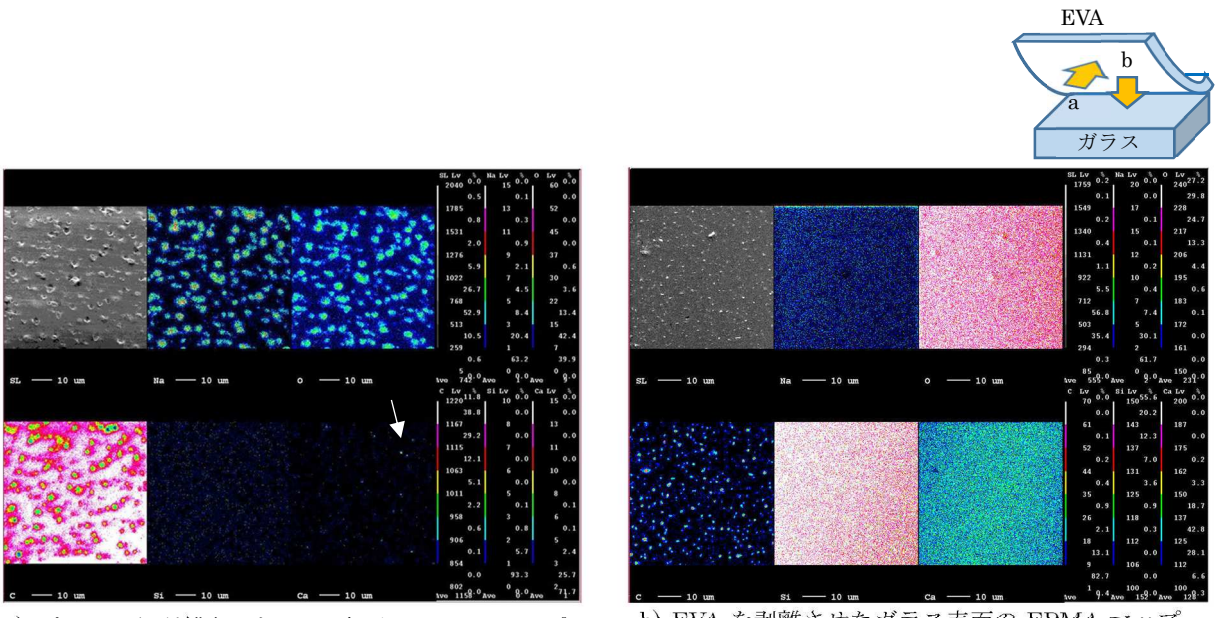
c) EVA 側の表面（SEM 像）　d) ガラス側の表面（SEM 像）　e) EVA 内部（SEM 像）

図１８．EVA とガラス界面剥離後の剥離表面（a、b）とその表面 SEM 観察（c, d）及び EVA を構成材に対して水平に CP 加工した EVA 水平面における表面 SEM 観察（e）

の位置でガラスと EVA を強制的に剥離させてその両方の界面で表面分析を行ったところ（図１８、１９）、EVA 側の界面には粒状 Na が多数存在するが、ガラス側の界面には平均的な分布を示すことが観察された。またこの粒状物は図１７と同様に、C の分布とよく合致していることから、Na-O-C からなる化合物と考えられる。また、前述の断面分析と同様に、わずかではあるが Ca の分布も見られる。

さらに、ガラス側に点在する粒状物（図１８ｄ）をサンプリングし顕微 FT-IR で分析したところ、酢酸ビニル化合物とカルボン酸塩化合物の混合物であることが確認された（図２０）。EPMA による分析結果で Na-O-C が検出されていることから、前者は EVA（エチレン酢酸ビニル樹脂）、後者は EVA 内に侵入した水分により形成された酢酸と反応した酢酸ナトリウムとして存在している可能性が高いと考えることができる。このように EDX や EPMA では元素が検出されても、その構造を知る上では有機分析や状態分析に頼ることになる。今回は微小粒状物のサンプリングが可能であったため FT-IR 手法を用いた。

EVA 側の表面（界面）は、図１８ｃ）の反射電子像のコントラストからも EVA 母材とは異なり、粒状物（Na-O-C）の存在が明瞭に観察される。一方、ガラス側の表面（界面）は粒状の小さな凸形状が見られるが、SEM 反射電子像では母材ガラスとほぼ同じで均一なコントラストとなっており、図１９ｂ）のように粒状の分布として主に C と O が見られる。Na がそれほど明瞭な分布形状を示さないのは、上記の FT-IR 分析結果から EVA 成分（C）の検出が大きいためと思われる。一般にガラスからＮａが析出した場合には白化（くもり）現



a）ガラスから剥離させた EVA 表面の EPMA マップ
Na だけではなく Ca もわずかに見られる（矢印）

b）EVA を剥離させたガラス表面の EPMA マップ
（左図と対をなす）

図１９．ガラスから EVA を剥離させた EVA 側とガラス側表面の Na 分布状態を EPMA 分析した事例
（EPMA マップ、分析元素：Na、O、C、Si、Ca）

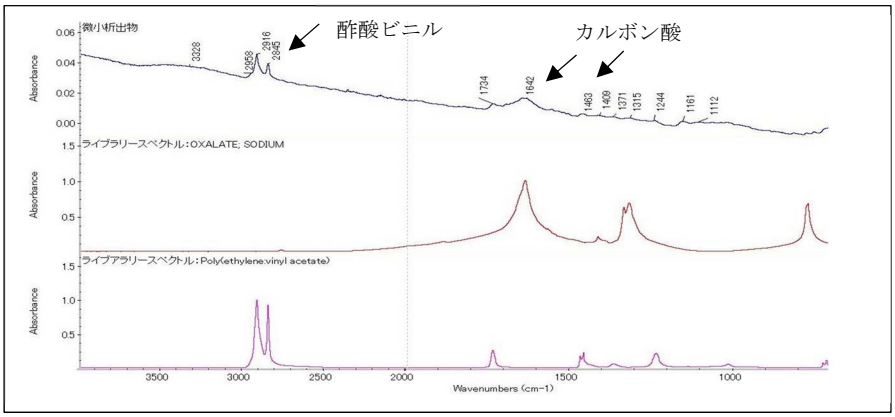


図２０．ガラス側に付着する粒状物の FT-IR スペクトル

象が見られるとされるが、今回のものは図１６のガラス断面形状と同様に、溶出形状（形状の変化、特に凹凸や粗な状態）はそれほど明瞭ではないものの（図１８）、分布状況及び以降に示すマップ分析結果から、このガラス界面が Na の溶出箇所に相当していると思われる。また、図１８e)は EVA 内部のほぼ中央部における SEM 像であるが、図１８c)反射電子像のような明瞭なコントラストを有する粒状物はほとんど観察されず、EVA 内部では粒状物の分布濃度は少ないか、もしくはほとんど存在していないと思われる。なお、図１８e)は、４－１－６項のように EVA を水平方向に CP 加工により作製した水平面において観察及び分析を実施したものである。このように SEM 観察においては、形状観察に有利な２次電子像だけではなく、コントラストとして組成情報、元素情報を反映する反射電子像による観察とを対にすることにより一歩踏み込んだ知見を得ることができる。

４－１－４．機械研磨法で作製した断面に対する線分析

上記までの断面作製は CP 法で行ったが、ここではより広い範囲で観察可能な機械研磨法により断面を作製した上で、構成材（EVA）の厚み方向における、ある線上の Na の分布及び界面近傍での Na の定性分析（点分析）を実施した。作製した断面におけるガラスと Si 上のインタコネクタとガラス間の EVA を EPMA により線分析（ラインプロファイル）したところ、ガラス近傍では EVA 内部に比べて Na 強度が徐々に高くなるという結果が得られた（図２１）。また、定性分析においてもガラス近傍の EVA 内では Na が検出されるものの、他端であるインタコネクタ近傍では検出されなかった。このように、これまでのような粒状物はガラス近傍には存在するが、EVA 内部ではその存在は見られないものの Na は徐々に濃度が変化している。このことから粒状物の密度差に起因しているか、もしくはイオンとして顕在化している可能性が示唆される。なお、このようにイオンビームによる CP 法と同様に、水を使用した機械研磨法においても Na が検出されており、断面作製法として有効であることが分かる。また線分析は、マップ分析とは異なり、面内分布情報は得られないが、任意の線上における特定元素の強弱を知る上では有効な分析法と言える。

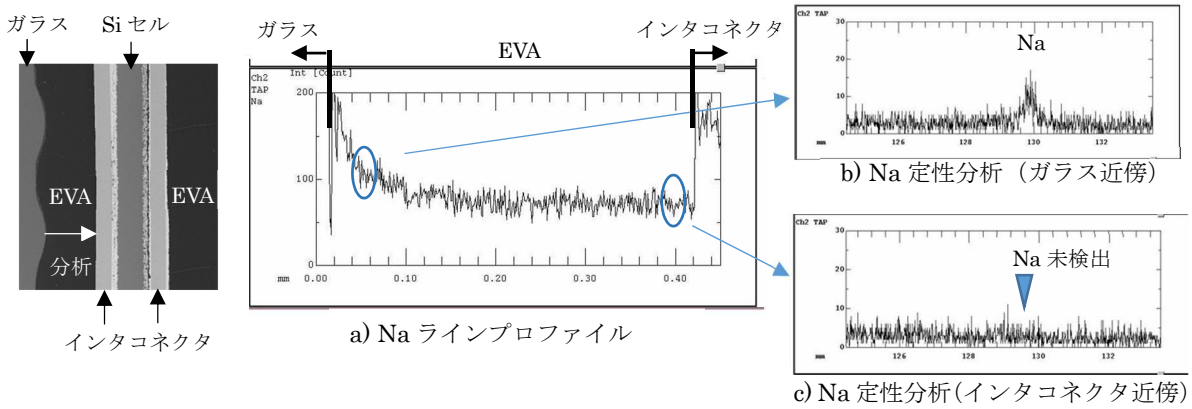


図２１．EVA 中の Na 強度プロファイル（EPMA）

４－１－５．CP 法で作製した断面に対する線分析

CP 法により、さらに精度よく作製した断面において、ガラスと EVA 界面近傍における Na と Ca 元素の強度を細かく分析したところ、ガラスと EVA の界面はガラス内部に比べて、Ca はほぼ同じ強度であるのに対し、図２１と同様に Na は EVA 側界面（ガラス表面）に向かって上昇傾向となっていることが確かめられた（図２２）。これはガラス内を移動しやすい Na がガラス内部からガラス／EVA 界面へ移動し、これまでの結果からさらにその界面から多くの Na が析出し EVA 内部へ移動していくことを示していると考えることができる。

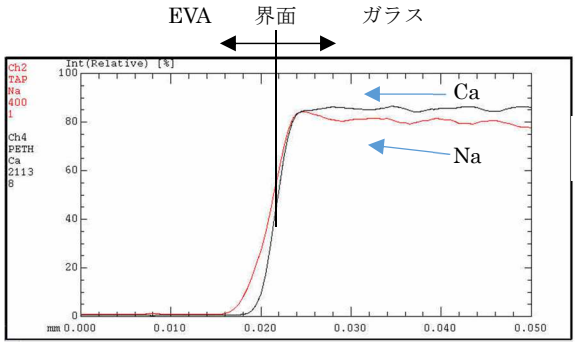
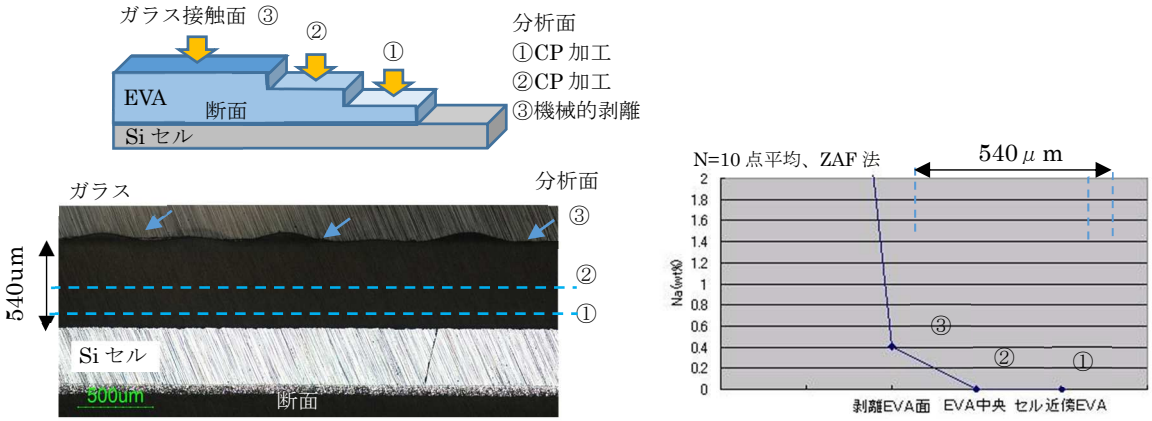


図２２．ガラスと EVA の界面における Na と Ca の強度プロファイル(EPMA)

４－１－６．層状構成層に対して水平に作製した各平面における濃度分析

作製した断面そのものではなく、さらに構成層を数度に分けて水平面を作製してその各面を分析することで、特定元素の面内分布を厚み方向で観察することができる（図１０g に相当)。そのため、ガラス面から Si セル界面まで構成材に対して水平に CP 法により切削を数度行い、その切削された各平面において EPMA による濃度分析（定量分析）を行った（図２３)。その結果、この手法でも Na はガラス近傍でその濃度が高いが EVA 中央や Si セル近傍では Na はほとんど検出されず、前記と同様の結果が得られた。ここでは、より具体的な定量値として算出することで比較を行った。



a）分析面①－③　　b）各面における Na 濃度（質量%）

図２３．ガラスから Si セル界面までの EVA 各水平面における Na 濃度分布（EPMA）

４－１－７．各手法を踏まえて

以上のような数種の断面加工を行った分析結果から、PID 現象としてガラス内での拡散が非常に早いとされる Na はカバーガラス内部から EVA 界面側へ移動し、さらに界面から析出した Na は主に粒状物として観察されるが、EVA 中への拡散はこの形状に限らず Si セル界面へと移動する。その界面近傍における分布濃度としての変化は、ほぼ粒状化した Na-O-C として見られることであり、これが Si セル界面に到達し蓄積する。FT-IR の分析結果から、これはカルボン酸塩化合物であり、酢酸ナトリウムと推定される。Ca も同様で O、C を含む粒状化合物として存在しているものが見られる。ただし、Ca については Na に比べて拡散は遅く、むしろガラスを安定化させるものとしての役割があることから、その詳細は明確でない。このような粒状物が前述の EL 法や PL 法で異常部として Si セル表面で捉えられており、しかも経年劣化した太陽電池のガラス界面側では、特にかなりの量の Na 粒状物が分布していることが確認された。

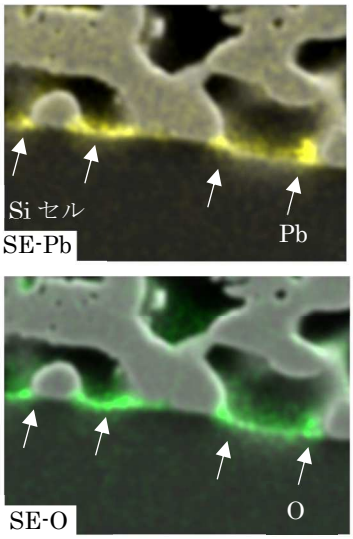
さらに Na を主体としたこのような粒状物は EVA 内部ではほとんど観察されず、ガラス界面近傍で多く観察されるのみで、EVA 内部方向への分布が局所的である。ガラスから Na イオンが EVA 側へ析出後、O、C を含む Na 粒状化合物として界面に存在しても、粒状物の状態のままでは EVA 内の移動は制約があると思われ、Si セル界面にまで到達できる粒状物の数は少ないと予想される。すなわち、むしろイオンとして、もしくはより分子量の少ない結合鎖の切れた状態で EVA 樹脂内を移動し、これが Si セル界面に到達してセル界面で新たに粒状化合物として顕在化している可能性も考えられる。セル面でリーク現象を起こした場合には集電電極近傍に比較的多く見られることから電界が影響していることも考えられる。このように Si セル界面に到達した箇所が暗点及び高抵抗の原因となりこれが、PID 現象による太陽電池の発電効率の低下として認められるものと考えられる。

今回の事例のように様々な加工、観察・分析方向、分析方法を選択し視点を変えることによ

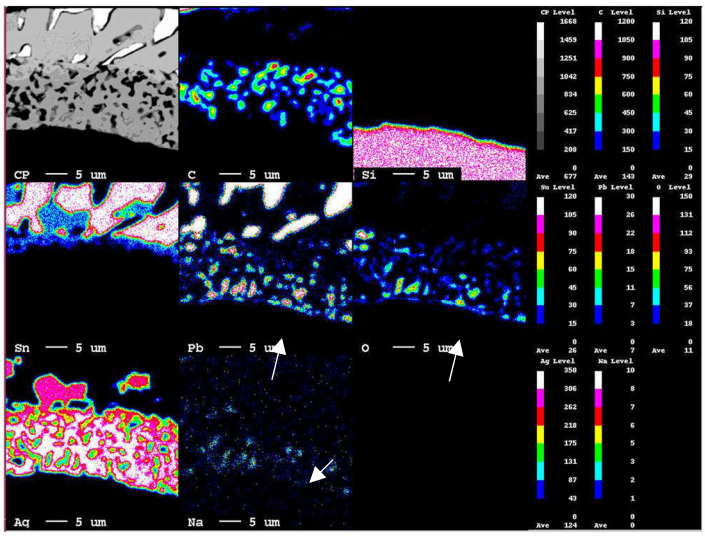
り、データの質や情報量は変化する。今回は数種の最も汎用的な分析手法を用いて同じ方向を示す互いに補完する結果が得られたが、結果の精度や信頼度を高めるためにも最適な手法の選択と、これに限らず他の複数の手法を含めて、追試、検証することが望ましい。

４－２．セル表面上の Pb 酸化膜の生成

集電電極中に含まれる Pb が酸化膜として Si セル界面に偏析することにより、集電電極とセル間が高抵抗化し EL 暗部の原因となることがある。これは外部から浸入した水分により EVA が加水分解され酢酸となり、Pb が PbOx または酢酸鉛として Si セル界面に堆積することが原因とされている。図２４の分析例は、経年劣化試料で Si セル界面に Pb-O が堆積し、さらに集電電極内への Na の浸入が見られた事例である。集電電極内にも多くの Na が拡散している様子が分かる。図２４（a）はマップ図であるが、分布位置をより分かりやすくするために SEM 像と元素マップ像とを重ね合わせている。



a）集電電極部のセル界面への Pb-O の堆積（SEM2 次電子像と EDX マップ：Pb(上図)と、O(下図)の重ね合わせ像）



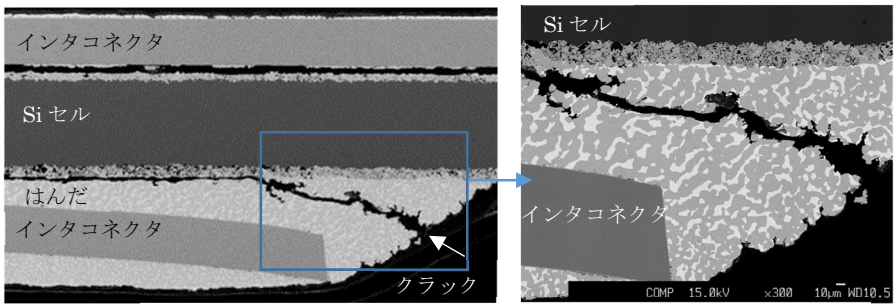
b）同部位における Pb、O と Na の分布（EPMA マップ、分析元素：C、Si、Sn、Pb、O、Ag、Na）

図２４．集電電極部の Pb、O と Na の分布（EDX と EPMA マップ）

４－３．はんだ破壊

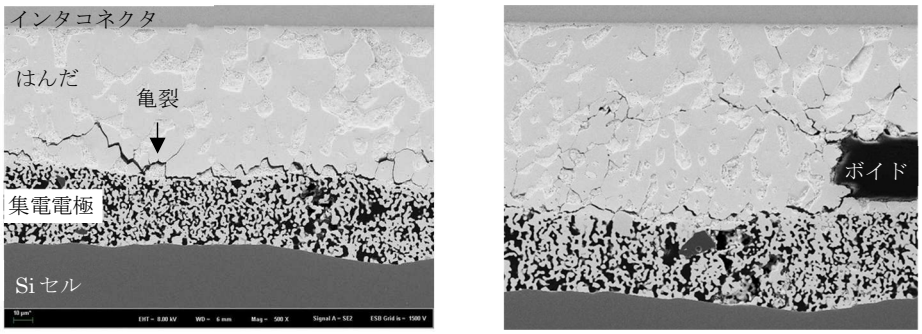
太陽電池は屋外に設置されることから、日照や季節下における発電・停止時の温度上下は過酷な条件であり、経年使用では特にはんだ接合部の劣化が問題となることが予想される。このような状況下における接合部の劣化としては、温度上下による膨張収縮に伴うはんだ疲労破壊が最も生じやすい。破壊現象の一般的な観察法としては、断面からの観察と破断部表面（破断面）を観察することが行われるが、前者は母材内部方向への破壊の進展状況の把握に有効であり、後者はフラクトグラフィとして破壊モードの特定に有効である。太陽電池では経年劣化の場合、上記のような初期のはんだ付け不具合を除き、ほとんどは疲労破壊によ

るものと推測されるが、疲労破壊特有のストライエーションを捉えた報告はほとんどない。図２５、２６にインタコネクタはんだフィレット部を起点とし、集電電極との界面近傍に広

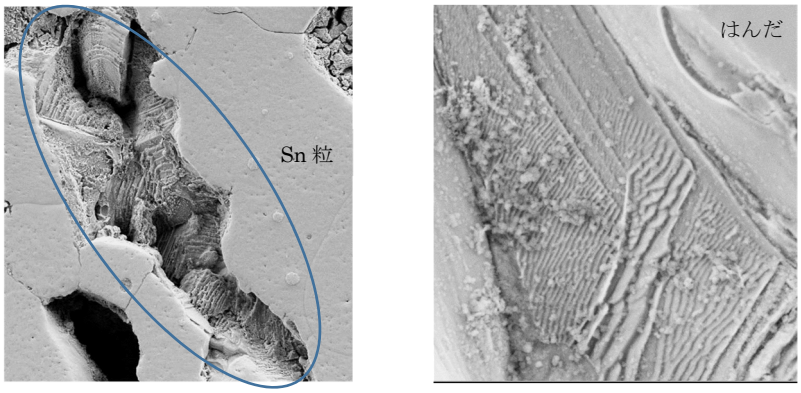


a）はんだクラック　　b）拡大

図２５．はんだフィレット部から広がるはんだクラック



a）集電電極近傍を伝播するクラック　　b）はんだ内のボイドを起点とするクラック



c）はんだ Sn 粒界に見られる多数のストライエーション　　d）疲労破壊を示すストライエーション拡大

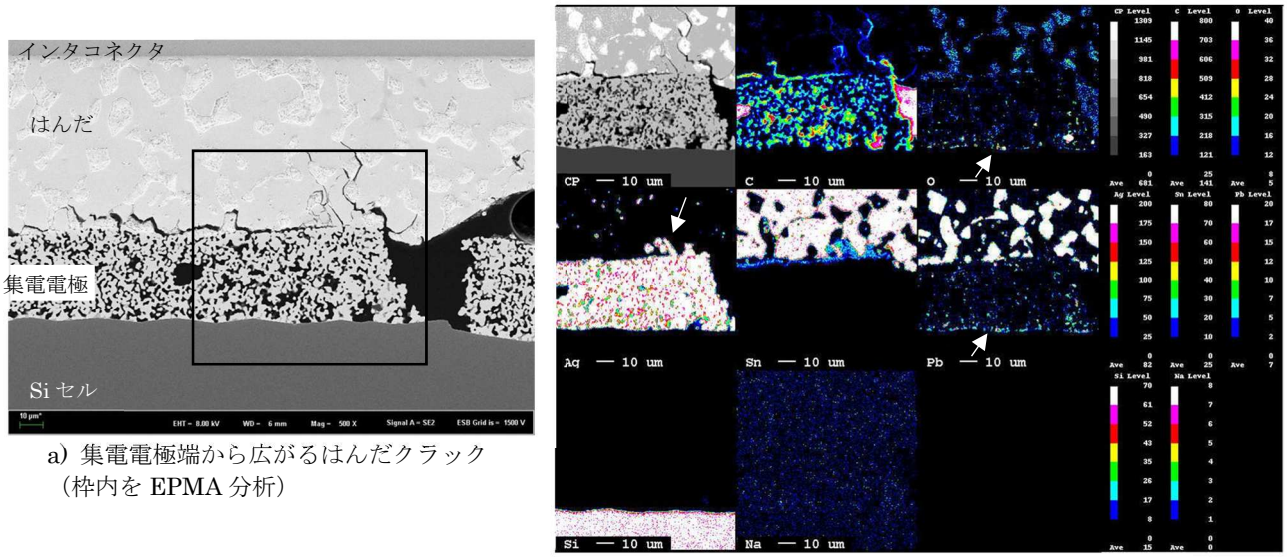
図２６．インタコネクタと集電電極間のはんだ部を進展する疲労破壊

がるはんだクラックと、インタコネクタと Si セル間のはんだ部を進展する疲労破壊によるストライエーション観察例を示す。事例は経年劣化により出力が低下し、異常部位が特定された箇所のインタコネクタ破断部の観察例であり、はんだが疲労破壊を起こしていることが分かる。破断は主に集電電極近傍を伝播し、ボイドに端を発するものもあることからフィレット端だけではなくこれらも起点となっている。観察を行った試料のはんだは SnPb 共

晶はんだであり、分析の結果、Sn 粒界で種々の方向を向いた多軸方向の疲労破壊である。Pb 粒に比べて Sn 粒のストライエーションは比較的鋭利であると言われおり、本観察例でもそれに類似する。

従って太陽電池は、各部材を平面的に積載した層構造を有していることから、太陽電池のはんだ破断はインタコネクタと集電電極とのはんだ付け部、特にそれら電極近傍では、主にはんだ粒界を平面的に進展する疲労破壊とみなすことができる。

図２７の疲労破壊を起こした部位のはんだ破断起点部では、AgSn 化合物の粗大化が見られ、集電電極裏面側には Pb と O の分布が観察された。このような破断部近傍への Pb-O の集積も高抵抗化の要因となっていることが推測される。またこの部位には Na の分布は見られず、PID 現象とは異なるモードと考えることができる。



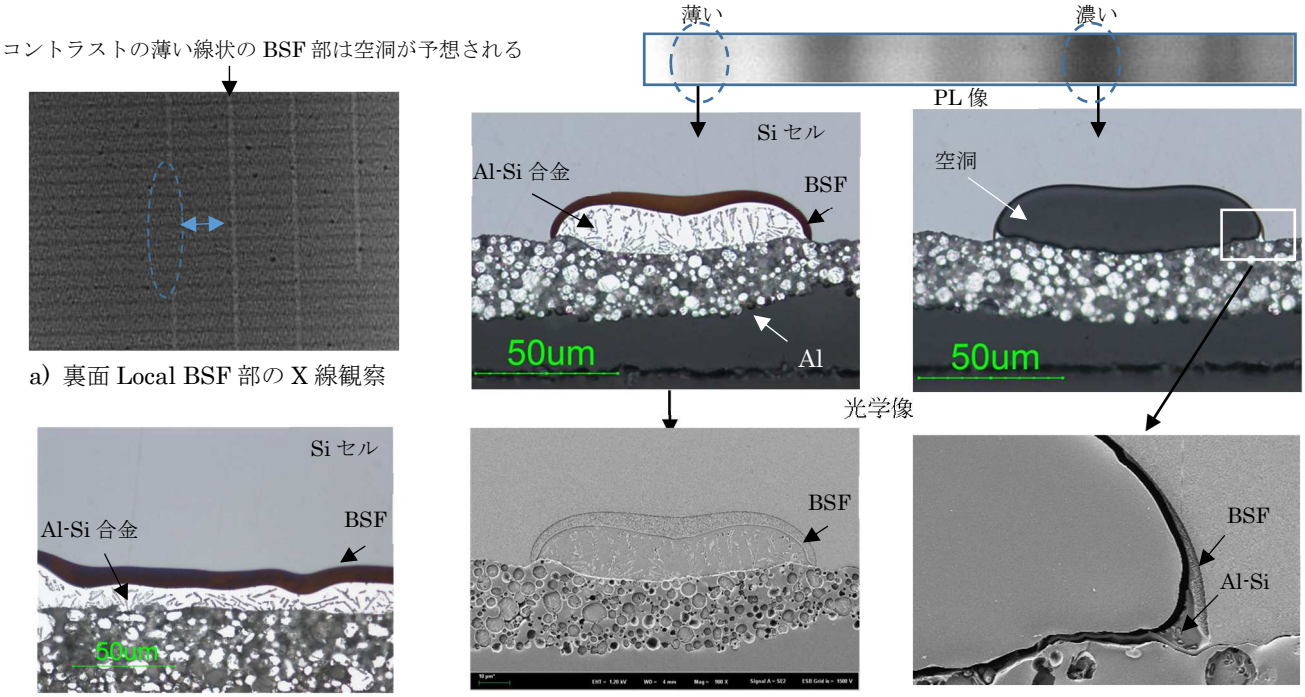
a）集電電極端から広がるはんだクラック（枠内を EPMA 分析）

b）はんだクラック起点部の EPMA マップ

図２７．インタコネクタと Si セル間のはんだ付け部におけるはんだ疲労破壊部の EPMA 分析（EPMA マップ、分析元素：C、O、Ag、Sn、Pb、Si、Na）

４－４．PERC 構造セルにおける Local BSF 観察

裏面にパッシベーション膜を形成させエネルギー損失を低減させた PERC 型セルでは、シリコンとアルミニウムの開口コンタクト部で合金を生成させる際にボイドが発生することがある。この裏面側 Local BSF（Back Side electric Field layer）構造においても合金形成状態やボイドの有無状況によっては発電効率を左右することになることから、この状態を把握することも重要となる。その一例として、光励起により発光した PL 現象を顕微鏡に組み込んで捉えることのできる顕微 PL 観察を行うと、これにより得られた PL 強度と X 線観察による透過像のコントラスト及び断面観察による合金形成状態、ボイド有無とは図２８のように良い一致が見られることが分かった。断面観察に当たっては、通常の研磨状態では識別できないため、薬液処理により各層を明瞭化させた。



a）裏面 Local BSF 部の X 線観察

b）一般的な裏面 BSF 部の断面形状

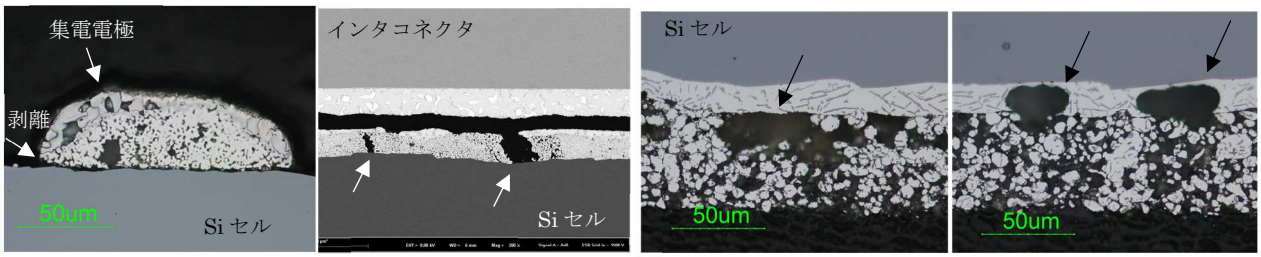
c）裏面 Local BSF 部の断面観察

図２８．PERC 構造セルにおける裏面 BSF の観察
（試料提供：独立行政法人産業技術総合研究所再生可能エネルギー研究センター様）

４－５．その他の不具合

４－５－１．集電電極、裏面電極の剥離・破断

表面観察では識別できない集電電極上の不具合として、製造初期から内在するボイドやク



a）表面側集電電極の剥離、破断、ボイド

b）裏面電極のボイド

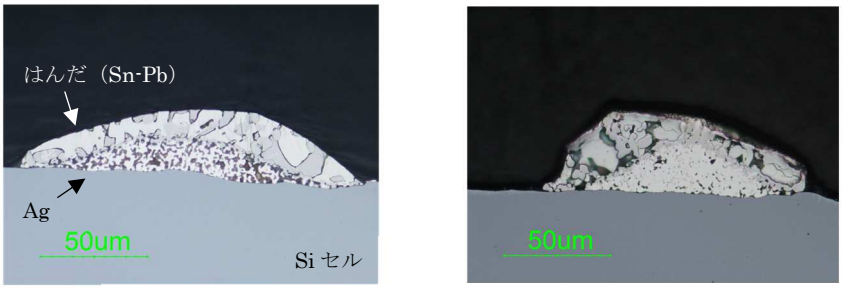
図２９．集電電極、裏面電極の不具合

ラック以外に、電極と Si セルとの界面で Pb-O が形成されることにより生じる剥離等がある。これらはいずれも集電効果に影響を与えるものであり、先に事例を挙げた非破壊解析や断面観察が有効となる。また、裏面電極においても同様に製造段階から内在するボイドや裏面 AlSi 合金層のボイド等の存在も抵抗増加を招き、発電効率低下を引き起こす不具合とな

る。図２９にその断面観察例を示す。

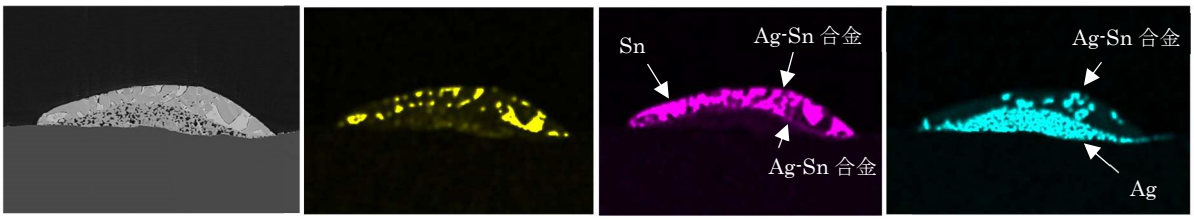
４－５－２．集電電極の粗化現象

旧製品で用いられた集電電極上を SnPb はんだで被覆した場合には、経年使用により表層はんだの Sn と集電電極のＡｇが合金化（Sn-Ag）することが見受けられ、さらにはんだ内部にボイドが多く発生し、粗な状態となる現象が見られる（図３０、３１）。これも高抵抗化を引き起こし集電効率の低下を招く原因になると考えられる。



正常な状態　　はんだ Sn と Ag の合金化が進行した状態

図３０．はんだを被覆した集電電極の劣化



SEM 像　　Pb　　Sn　　Ag

図３１．表層はんだのＳｎと集電電極の Ag の合金化（EDX マップ）

５．結言

太陽電池においても一般の電子部品と同様の不具合現象と、太陽電池特有でまだその真の原因が明らかとなっていない不具合など、多くの不具合が発生する。本報では、これらのなかで各種不具合モードの紹介と、様々な加工・観察方向を組み合わせた断面解析と、最も汎用的な SEM-EDX、EPMA 及び有機分析である FT-IR を主体とした様々なアプローチにより不具合解析・分析を行った事例を一部ではあるが紹介した。