

第 5 章

共同研究テーマ調査

第 5 章 共同研究テーマ調査

本コンソーシアムでは、運営委員会の審議を経て、参加機関が合同で実施する「共同研究テーマ」を各機関から募集した。その結果、以下の 1)～3)のテーマについて、参加機関の希望者から構成される班をつくり、調査を行うこととした。

- 1) モジュール封止部材の物性がモジュール性能に及ぼす影響調査（担当主査：増田 淳）
- 2) PV モジュールの故障・劣化の実態（担当主査：阪本貞夫）
- 3) 新モジュール信頼性試験法の開発（担当主査：土井卓也）

平成 22 年 6 月 14 日に開催された第 7 回月次研究会ならびに同日に開催された第 5 回技術諮問委員会にて調査の中間結果が各主査から報告された。第 5 回技術諮問委員会での意見交換を踏まえて、平成 22 年 9 月 27 日に開催された第 6 回技術諮問委員会において調査の最終結果が報告された。第 6 回技術諮問委員会では、比較的短期間で研究を開始できるテーマ 2 については本コンソーシアムの期間内に共同研究に着手し、テーマ 1 とテーマ 3 については第 II 期コンソーシアムでのテーマとすることが答申された。その結果、テーマ 2 については、「中古モジュールの詳細調査」として共同研究メンバーを募集し、実際の研究を開始した。その結果については、第 6 章に詳細を示す。また、テーマ 2 の追加研究も含め、上記テーマ 1～3 を第 II 期コンソーシアム A 会員のコアテーマとして、現在研究に取り組んでいるところである。

本章では上記 1～3 の各テーマの調査結果について述べる。なお、テーマ 2 については付録 5-1 に示す。

5.1 共同研究テーマ調査第 1 班報告「モジュール封止部材の物性がモジュール性能に及ぼす影響調査」

5.1.1 調査項目、調査メンバー、調査日程

調査第 1 班は 2 つのグループで構成され、A グループではバックシートならびにシール材、B グループでは封止材を調査することとした。また、調査メンバーならびに調査日程は以下のとおりである。

調査メンバー

担当主査：増田 淳（産業技術総合研究所）

A グループ（五十音順）、調査項目：バックシート、シール材

飯塚 宏和（藤森工業）、伊藤 邦泰（SAES Getters S.p.A.）、岩戸 聡子（デュポン）、佐川 友彦（デュポン）、清水 智子（帝人デュボンフィルム）、杉田 健太郎（三菱樹脂）、田中 直敬（日立化成工業）、棚橋 紀悟（エスペック）、辻野 学（凸版印刷）、寺澤 孝展（東洋アルミニウム）、廣瀬 美紀子（大日本印刷）、山地理嗣（大倉工業）

B グループ（五十音順）、調査項目：封止材

菊地 速人（三井・デュポンポリケミカル）、高柳 彰宏（シーアイ化成）、
鄭 貴寛（ダイセル化学工業）、西本 正弘（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス）
その他のメンバー：調査結果をもとにモジュールメーカーとの意見交換を開催
伊藤 健司（太陽光発電技術研究組合）

調査日程

全体打合せ：2回

第1回（4月12日）

- ・Aグループ（バックシート、シール材の調査）とBグループ（封止材の調査）の2グループに分かれて調査を行うことを決定。
- ・今回の調査対象は主として特許以外の文献とすることを確認。

第2回（5月20日）

- ・メンバーが調査結果を持ち寄り、中間報告を実施。
- ・以下のサブグループに分かれて最終報告を取り纏めることを決定。
 - 1) 端面封止：伊藤（邦）、辻野
 - 2) バリア性能の測定法：田中、棚橋
 - 3) バックシートのバリア性の要否：飯塚、山地（小西顧問への聞き取り調査実施）
 - 4) 各種太陽電池モジュールに要求されるバックシートのバリア性の根拠：寺澤、廣瀬
 - 5) バックシートの接着性とモジュールの信頼性の相関：岩戸、佐川、清水
 - 6) 封止材の種類とモジュールの信頼性の相関：菊地、高柳、鄭、西本

さらに、中間結果を第5回技術諮問委員会で報告したところ、モジュール劣化のセンシング法に関して追加調査することになり、本節ではその調査結果も含めて以下に詳細を述べる。

5.1.2 バリア性能の測定法

平成22年5月20日に開催した第6回月次研究会における明治大学の永井一清教授による特別講演「ハイバリア性評価の現状と課題」によれば、水蒸気透過率（WVTR）の測定法は以下のように分類できる。

1) 部材物性測定の手法と検出限界

- ・カップ法 1,000～0.1 g/m²/day
- ・赤外線センサ法（MOCONほか：等圧・差圧） 100～5×10⁻⁴ g/m²/day
- ・質量分析法 1～1×10⁻⁷ g/m²/day
- ・放射線同位元素法 1～1×10⁻⁶ g/m²/day

2) *in situ* 測定（モジュール内での測定）の手法と検出限界

- ・カルシウム電気抵抗測定 1～1×10⁻⁶ g/m²/day

- カルシウム腐食形態観察 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g/m}^2/\text{day}$
- 非破壊 FTIR 法 (DuPont)
- RH sensor ASTM D7191 変法 (DuPont)
- RH センサ直接包埋 (Ordinary Capacitance Sensor / TiO_2 Sensor / TCO Sensor)

本調査では、*in situ* 測定法について調査することとした。

太陽電池モジュールへの水分の浸入は、図 5.1 に示す経路が予想される[1]。浸入した水分を Ca の電気抵抗変化を用いて検出する方法や水分による Ca の腐食形態の観察結果が NREL から報告されている[2]。その詳細を図 5.2 および図 5.3 に示す。また、DuPont から報告されている非破壊 FTIR 法について、その詳細を図 5.4 に示す[3]。

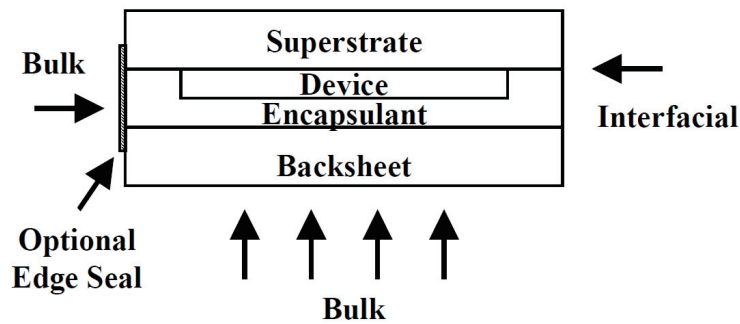


図 5.1 太陽電池への水分の浸入経路

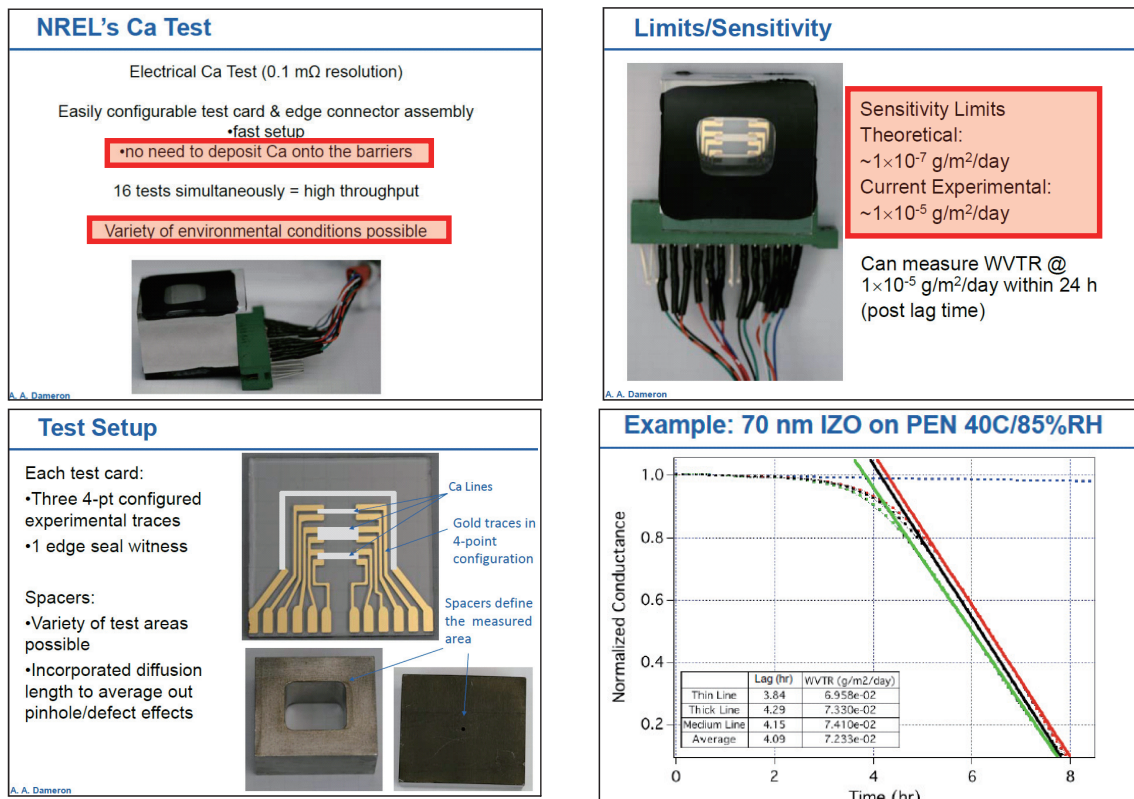
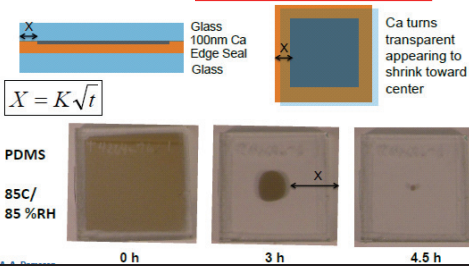


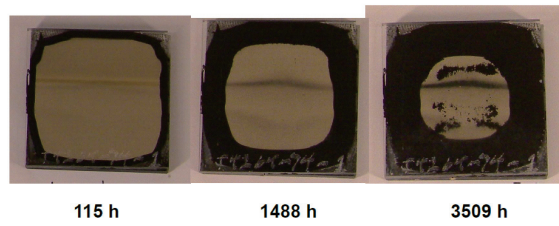
図 5.2 カルシウム電気抵抗測定法の詳細

Edge Seal Testing

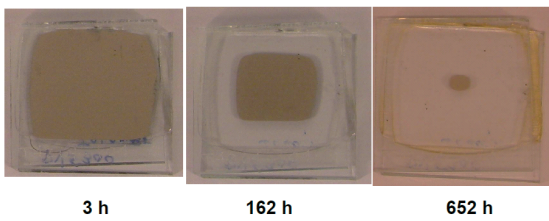
Using the Ca Test concept as an effective means of evaluating edge seal materials similar to applied environment



Polyisobutylene 1



Ionomer



Relative Comparison of Materials

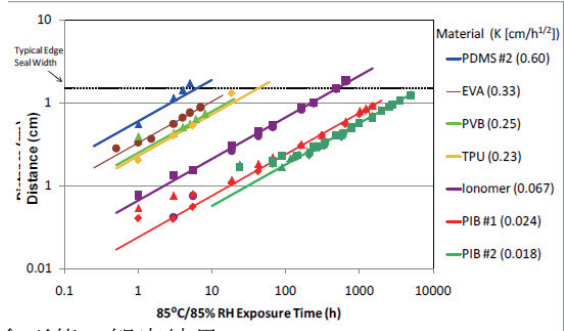


図 5.3 Ca の腐食形態の観察結果

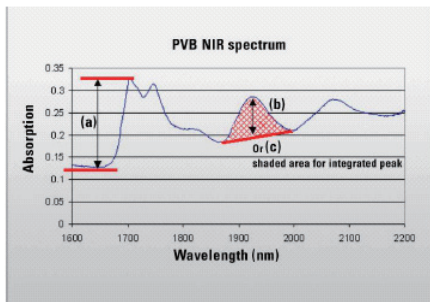


Figure 1: FTIR spectrum in the near infrared (NIR) region of polyvinyl butyral resin (PVB).

- ? a = Height of CH peak
- ? b = Height of Moisture Peak
- R = b / a

<Calibration>

Encapsulant ? 切り取り

? Karl-Fishier水分測定

? R ⇔ 測定水分 : 線形回帰可能

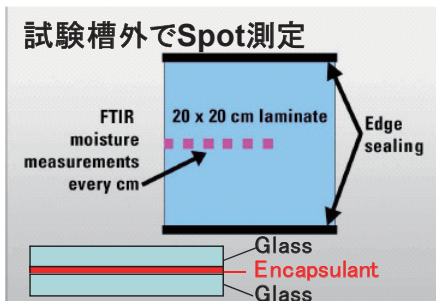


Figure 4: Diagram of Glass/Glass Laminate and location of FT-IR measurements for moisture determination.

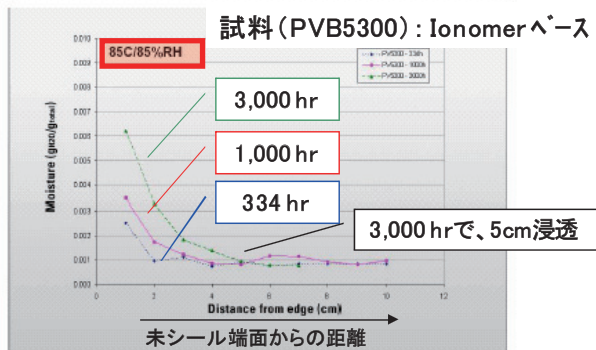


Figure 8: Moisture Ingress through PV5300 Encapsulant in glass/glass laminate after various times in damp heat (measured by FTIR method).

図 5.4 非破壊 FTIR 法の詳細

5.1.3 太陽電池モジュールに要求される水蒸気バリア性

太陽電池モジュールに要求される水蒸気バリア性については、一般的には図 5.5 に示されるように、結晶系では $0.5 \text{ g/m}^2\text{day}$ 程度、薄膜シリコン/化合物薄膜系では $10^{-2}\sim 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{day}$ 程度、色素増感/有機薄膜系では $10^{-4}\sim 10^{-6} \text{ g/m}^2\text{day}$ 程度の値が必要とされているが、結晶系モジュールメーカーへのヒアリングによれば、必ずしも科学的根拠に基づくものではないとのことである。さらに、生産されている太陽電池では、TPT バックシートでの WVTR ($2.0 \text{ g/m}^2\text{day}$) 以下が標準と考えているとのことであり、 $0.5 \text{ g/m}^2\text{day}$ 程度のバリア性は必要ないのではないかとのことであった。さらに、バリア性が低い場合に劣化し発電効率に影響を与える太陽電池部材について尋ねたところ、検証したことがないためわからないとのことであった。

このように、太陽電池モジュールに必要とされる水蒸気バリア性については、まだ科学的な解明が行われていないのが実情である。メンバーにより文献調査を行った結果を、表 5.1 に示すが、バックシートの水蒸気バリア性は、とりわけ薄膜シリコン系や化合物系では重要視されているものの、端面封止の防湿性に関しては必要とされる水蒸気透過率等の具体的な記述がないとの結論を得た。

結晶系よりも薄膜系に対して高い水蒸気バリア性が必要とされる理由についてもメンバーで議論した。その結果、薄膜系に使用されている裏面金属電極部分が水分により劣化して高抵抗となり、発電効率が落ちるため、バックシートに高いバリア性が必要ではないかと考えた。また、酸化亜鉛透明電極として ZnO が使用されている場合も、水分存在下では、 $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ となり、高抵抗率が懸念される。300 nm の ZnO が電極として形成されている場合、 ZnO の結晶構造より、 1 m^2 あたりの分子数は 2.8×10^{22} 個と考えられる（金属添加による欠損は無視）。300 K、50%RH の環境下で、 ZnO のうちの 10% が水酸化物化するのに要する年数は、 ZnO と H_2O の衝突で水酸化物が形成されると仮定すると、表 5.2 のように推測される。もちろん、受光面電極に使用されている場合など、 ZnO が直接 EVA に接しているわけではない場合もあるので、必要年数を過剰に少なく見積もっていることには注意すべきである。

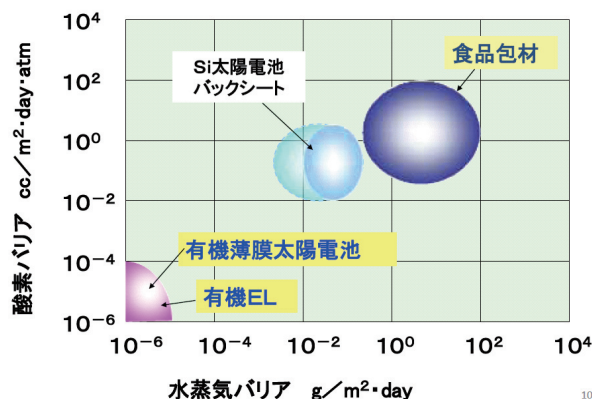


図 5.5 各種用途に必要なとされる水蒸気バリア性ならびに酸素バリア性

表 5.1 太陽電池モジュールに必要とされる水蒸気バリア性に関する文献調査の結果

整理No.	参考文献の表題(抜粋)	発行年	関連する概要(記述を抜粋)
3	2010年日本プラスチック産業の展望 ふっ素樹脂	2010	<ul style="list-style-type: none"> ■ 結晶シリコンのPET系はシリカ蒸着で防湿性を高め、耐加水分解性を高めた耐候性PETを大気側(EVAの反対側)で使用。PVF系は蒸着がない分、耐候性重視の設計。 ■ 薄膜シリコンでは更なる防湿性必要でアルミ箔層を設けている。
15	薄膜シリコン系太陽電池のビジネス動向	2009	<ul style="list-style-type: none"> ■ 薄膜シリコンは結晶シリコンとは桁違いの長期耐光性、水蒸気バリア性が必要であり、耐候性を確保するバックシート、EVAなどの開発が重要である。
32	有機ELや太陽電池用などの次世代バリア膜	2009	<ul style="list-style-type: none"> ■ アモルファスシリコン型は短期で劣化するため、バリア性の高いバックシートが必要。 ■ バリア性と寿命に関する論文少なく、明確なバリア基準ない。 ■ 結晶系のバリア層はシリカ、アルミナ蒸着のPETで、水蒸気透過率:0.2g ■ アモルファスシリコンのバリア層はアルミ箔(17.5umなど)で、0.01g以下。
34	太陽電池用バックシート向けで急拡大 ガラス並みのバリア性能の確保が必須	2009	<ul style="list-style-type: none"> ■ 要求される水蒸気透過率 ※ 10^{-4}g以上の測定技術は確立されていない 結晶系:0.5g、薄膜Si/化合物系:$10^{-2}\sim 10^{-3}$g ■ <三菱樹脂> バリア不要とされていたフッ素系BSからもバリアフィルム引き合いあり。
36	薄膜形成技術とコーティング透明蒸着バリアフィルムの展開	2009	<ul style="list-style-type: none"> ■ 結晶系:水分浸入による電極・素子の腐食防止。水蒸気透過率0.2g以下。 薄膜系:発電性能維持のため 10^{-3}g必要
48	産業用バリアフィルムのニーズと対応	2008	<ul style="list-style-type: none"> ■ バックシートは20年以上の耐久性必要。薄膜系では水蒸気バリア0.1g以下。 ■ 薄膜シリコン、化合物系は水蒸気バリア重要。透過率0.1g以下を確実に生産。
55	高耐久性と信頼性がモジュールの鍵封止材などで新材料の採用に向かう	2008	<ul style="list-style-type: none"> ■ a-Siやa-Si/微結晶Siタンデム型は、湿度に対して極めて劣化しやすく、ハイバリア必要。 ■ バックシートは防湿性、耐候性、電気絶縁性など必要。薄膜系では特に防湿性必要。

表 5.2 ZnO のうちの 10%が水酸化物化するのに要する年数

バックシートのバリア性能	10%酸化するのに要する年数
10^{-2} g/m ² ·day	8.3年
10^{-3} g/m ² ·day	83年
10^{-4} g/m ² ·day	833年
10^{-5} g/m ² ·day	8333年

次に、太陽電池モジュール端面封止部材からの水分浸入の影響についてもメンバー間で議論した。封止材として使用される EVA などはバックシートと比較して水蒸気透過率が高いため、モジュール端面をシール材(イソブチルゴム)等で封止していない場合、端面からの水分浸入がモジュール劣化の原因になると一般に考えられているが、その影響について見積もった。シール材がないときの端面からの水分浸入量、バックシートからの水分浸入量をそれぞれ算出して、端面からの水分浸入がモジュール劣化に影響する可能性があるかを試算した。つまり、バックシートからの浸入量が端面からの浸入量よりも充分に多い場合は、端面からの水分浸入の影響は小さいと言える。考察に用いたモジュール構造を図 5.6 に示す。また、見積りの前提条件は以下の 1)~5)に示すとおりである。

- 1) バックシート面からの水分浸入量はバックシートの水蒸気透過率から算出
- 2) 端面からの水分浸入量は代表的封止材である EVA の水蒸気透過率から算出
- 3) ガラスの水蒸気透過率“ゼロ”としてガラス面からの水分浸入量は“ゼロ”と仮定
- 4) データが豊富なため、40℃、90%RH 環境下における水蒸気透過率測定データを適用
- 5) 経時的なバリア性能の低下(水蒸気透過率の上昇)は考慮しない

試算の一例を図 5.7 に、計算結果を図 5.8 に示す。図 5.8 からわかるように、モジュールのサイズにもよるが、水蒸気透過率が $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^2\text{day}$ 程度以下のバックシートでは EVA 端面からの水分浸入の影響が大きく、端面封止が重要になる。

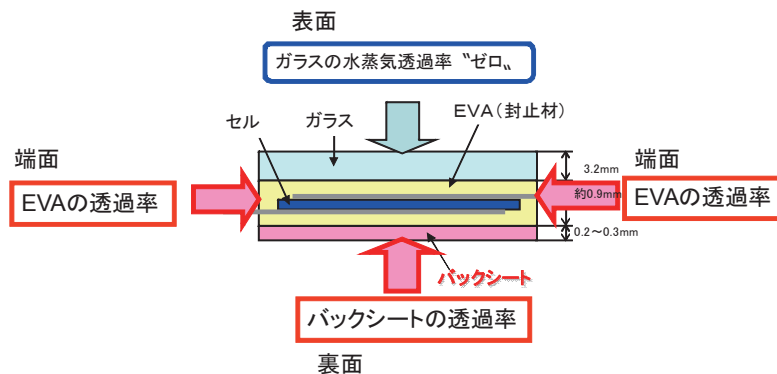


図 5.6 考察に用いたモジュール構造

封止部材からの水分浸入量の試算<例>

※ コンソーシアム標準試作の結晶シリコン単セル・モジュール(180mm角)を一例として試算

バックシート面とEVA端面の水分浸入量をそれぞれ分けて計算

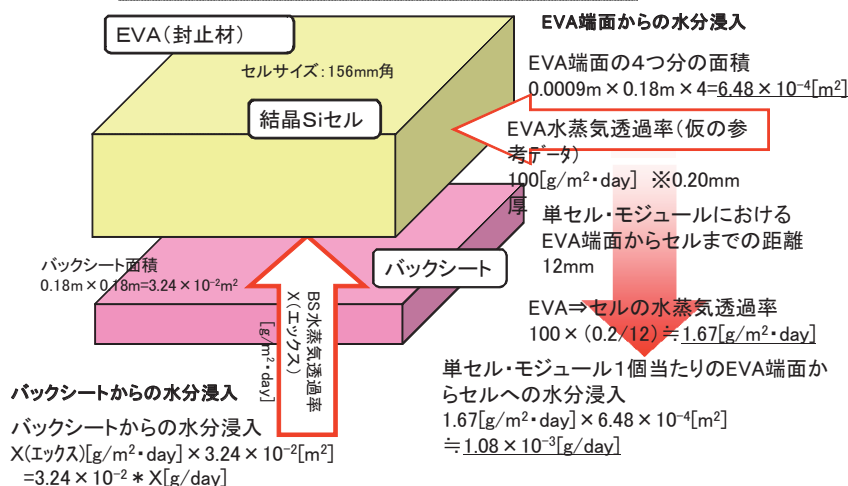


図 5.7 水蒸気浸入の試算の一例

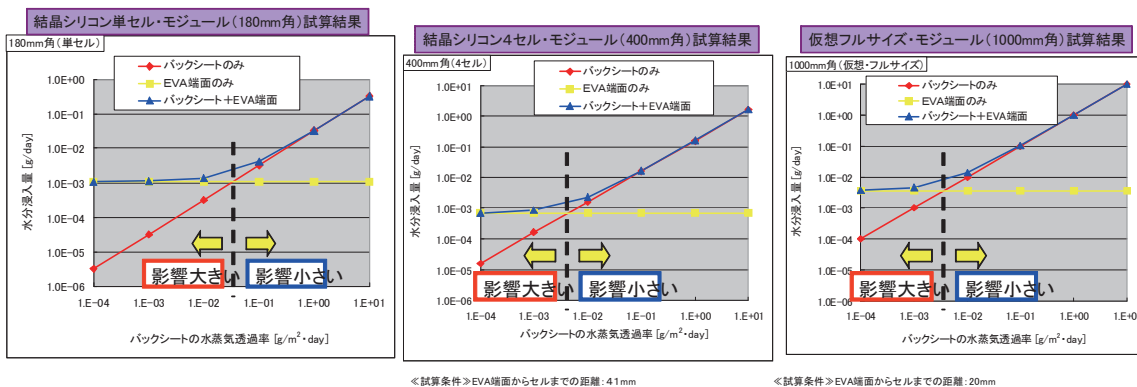


図 5.8 水蒸気浸入量の計算結果

今回の計算では、単セルモジュールではバックシートの水蒸気透過率が 10^{-2} g/m²day レベル以下から、4セルおよびフルサイズモジュールではバックシートの水蒸気透過率が 10^{-3} g/m²day レベル以下からモジュール端面からの水分浸入の影響が大きく、特に薄膜シリコンや化合物薄膜モジュールでは十分な端面封止が必要である可能性が示唆された。今後の課題としては、封止材端面からの水分浸入量の試算における精度を向上する必要がある、①EVA 水蒸気透過率データの更新(現状は仮の参考データを使用)、②EVA 以外の試算が求められる。また、水蒸気透過率の測定環境条件も、今回は 40°C、90%RH としているが、例えば DH 環境試験条件である 85°C、85%RH での検討も必要である。さらには、バックシート、EVA 等の経時的なバリア性能低下の試算結果への反映も検討されるべきである。

さらに、産総研太陽光発電研究センターの小西正暉顧問へのヒアリングを行い、以下の見解を得た。

- 1) 水分により、セル(結晶系シリコンおよび薄膜系シリコンの場合、化合物系は不明)は劣化せず、金属部が腐食される。
- 2) バックシートに傷が入るとその部分から腐食が始まる。
- 3) ダブルガラス構造は、水分が浸入してきても排出されないが、バックシートの場合は排出される利点がある。
- 4) シリコン系太陽電池モジュールでは、水分は浸入しても、太陽光が当たり乾燥され滞留しないので、実用上の問題は無い。
- 5) 太陽電池メーカーはノウハウを蓄積していると予想されるが、公開していない場合が多い。

5.1.4 バックシートと封止材間の接着性

モジュールの長期信頼性に影響すると考えられるバックシートと封止材の接着性について、ダンプヒート試験による変化を検討した結果が *Isovolata* から報告されている[4]。結果を表 5.3 に示す。PET-SiO_x-PET の封止材への接着性は DH 試験後に大幅に低下する。PVDF-PET-Primer や PVF-PET-PVF の場合は、DH2000 時間後に低下は見られるものの、ある程度の接着性を維持した。また、使用する EVA の種類の違いによって接着性に差異が観測された。これら 3 種類のバックシートで構成されたモジュールを DH 試験にかけたところ、PET-SiO_x-PET バックシートのモジュールは 700 時間後にバックシート/封止材間に気泡を生じ、1400 時間後には完全に剥がれてしまった。一方、PVDF-PET-Primer や PVF-PET-PVF の構成のバックシートを用いたモジュールは外観上何の変化も見られなかった。

5.1.5 封止材の性能調査

代表的な封止剤の性能を調査した結果を表 5.4 にまとめる。

表 5.3 バックシートと封止材間での DH 試験前後の接着性

No	Laminated Film	EVA	Adhesion to EVA [N/cm] after damp heat aging				
			0h	500h	1000h	1500h	2000h
1.1	PET-SiOx-PET	485(Etimex)	40	1	1	1	1
2.1	PVDF-PET-Primer	485(Etimex)	30	25	19	17	15
3.1	PVF-PET-PVF	485(Etimex)	64	62	60	59	55
1.2	PET-SiOx-PET	15295(STR)	3	1	1	1	1
2.2	PVDF-PET-Primer	15295(STR)	25	22	18	15	12
3.2	PVF-PET-PVF	15295(STR)	40	40	30	25	20

註：485(Etimex)：スタンダードキュア、15295(STR)：ファーストキュア

表 5.4 代表的な封止材の性能

	EVA	PVB	アイオノマー
1 架橋工程	必要	不要	不要
2 光線透過性	○	○	△～○
3 屈折率	1.49	1.49	1.51
4 耐衝撃性	△	◎	◎
5 強度	△	○	◎
6 靱性	△	◎	◎
7 加熱時のガス発生	△	△～○	◎
8 接着耐久性(ガラス)	○	◎	△
8' 接着耐久性(バックシート)	○	x～△	△
9 水蒸気バリア性	△～○	△	◎
10 電気絶縁性	○	○	○
11 耐侯性	○	◎	△(○)
12 柔軟性	○	◎	x
13 自着性(プロッキング性)	△～○	x	◎
14 封止材単価	○	△～○	x
15 モジュールコスト	○	○～◎	x～△

シリコーンエラストマーに関しては Toledo 大学から以下のように報告されている[5]。EVA 等の炭素元素ベースの封止材は紫外光により黄変し易いが、シリコーンエラストマーは着色がない。シリコーンエラストマーは 1970 年代、1980 年代に封止材として用いられたが、コスト面で EVA に後れをとった。最近ではシリコーンエラストマーの値段も下がり、品質や工法が改良され、封止材として使用する機運になりつつある。Dow Corning 製シリコーンエラストマー Sylgard 182 を用いたアモルファスシリコン系ミニモジュールで評価したところ、シリコーンエラストマーで封止したモジュールは動作に問題なく、ラミネーション時の接着や気泡の問題は発生しなかった。光透過性に関しては EVA より優れ、Dow Corning 製 93-500 の様な脱ガスや宇宙利用に優れるシリコーンエラストマーもあることから、太陽電池封止材として十分使用出来るものと判断できる。

EVA の光劣化に関しては、東レリサーチセンターから以下のように報告されている[6]。市販の小型太陽電池モジュールに対して 58 W/m²、3000 h の UV 照射を施した後に EVA

樹脂を取り出して、固体 NMR、FT-IR 分析を行った。その結果、光劣化によりアセテート側鎖のわずかな減少が示唆された。また、光照射によってエチレン微結晶部分の秩序性の向上が観察されたが、非晶部分には変化はなかった。

さらに、経年劣化したモジュールの黄変部と未黄変部の EVA 封止材を分析したところ以下の知見が得られた[7]。400 nm 以上で、黄変による透過率の低下が見られた。透過率の低下は共役二重結合による吸収帯の形成による。固体 NMR の結果、黄変部では、①アセテート基が減少していることからアセチル基が脱離していること、②緩和時間が短く、樹脂の分子運動性が高いことから、結晶性の低下あるいは分子鎖切断の可能性があることが示唆された。GC-MS の結果、黄変部では EVA の分子鎖切断が強く示唆された。ATR-FT-IR による黄変部の断面観察の結果、界面に比べて EVA 内部の劣化の進行が小さいこと、ガラス面側のみ過酸化物が検出され光劣化の影響が大きいことが示唆された。ホスファイト系酸化防止剤は、黄変部、未黄変部ともに分解劣化して機能が失われていた。紫外線吸収剤 (Sumisorb130) は黄変部で量が減少した。酸化劣化は黄変部、未黄変部ともに起こっていた。黄変劣化の要因は、紫外線吸収剤の劣化、ヒンダードアミン系光安定剤の機能低下により、系内のラジカル量が増加し、EVA 主鎖に二重結合が形成されたためと考えられる。

EVA の光劣化に関して調査した結果を以下にまとめる。光照射試験によって EVA の黄変劣化が起こり、それが出力低下につながる。黄変劣化は実モジュールの屋外曝露試験でも同様に起こっており、光照射試験とほぼ同様の機構によるものと考えられる。黄変劣化は EVA に添加している紫外線吸収剤、ラジカル安定剤の劣化に伴い進行することから、UV 照射によるラジカル発生、それに続き、主鎖に共役二重結合が生成することが主な要因と考えられる。

5.1.6 モジュール変化のセンシング法の開発

モジュール変化のセンシング法としては、蛍光減衰法[8]や Ca 法[9]が候補として挙げられる。蛍光減衰法は、KRI の樋口等により 2001 年に開発され、蛍光色素が水蒸気との反応で退色することから水蒸気透過率を算出する。検出下限は 10^{-5} g/m²day 台である。蛍光減衰法の原理を図 5.9 に示す。Ca 法は、2001 年に Philips の Nisato により開発された。Ca + 2H₂O → Ca(OH)₂ + H₂ の反応による Ca の腐食領域の面積、光透過率もしくは電気抵抗率の変化でバリア性を評価するものである。2005 年以降、有機 EL のバリア性評価に多用されている。検出下限は 10^{-5} g/m²day 台以下である。図 5.10 に腐食前後の Ca 膜の外観写真を示す。

そこで、蛍光色素やカルシウム等のいわば試薬 (センサ) を塗布あるいは蒸着したモジュール部材を用いてテストモジュールを試作し、試薬の変化により、モジュール内への水蒸気成分の浸入経路や、モジュール内の水蒸気浸入に脆弱な箇所を特定できることが予想される。このことをモジュール部材やモジュール構造の改良にフィードバックすることにより、モジュールの信頼性向上を実現できることが期待される。図 5.11 にテストモジュールの模式図

を示す。しかし、Ca を試薬に用いた場合には、検出下限が $10^{-5} \text{ g/m}^2\text{day}$ 台以下と感度が高すぎるため、モジュール部材への Ca の蒸着装置を窒素置換されたグローブボックスに接続し、さらにはグローブボックス内でモジュールを組み立てる必要がある。したがって、モジュールの大きさや組み立て工程に制約が生じるため、テストモジュールでの結果を実モジュールに反映可能か否かの検証が困難である。そこで、カルシウムよりも感度の低い金属を探索したところ、マグネシウム[10]、イットリウム、塩化コバルトテープ、SAES Getters 社製 B-Dry テープ等が試薬の候補として検討できるのではないかと結論が得られた。

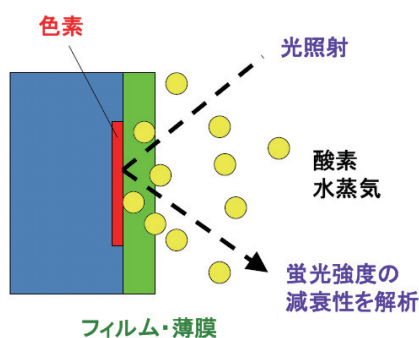


図 5.9 蛍光減衰法の原理

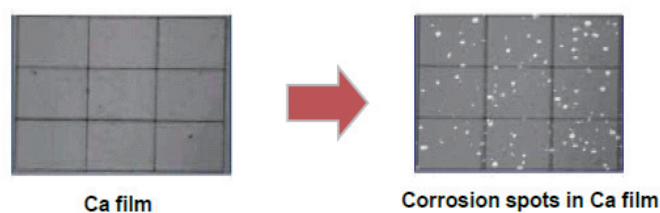


図 5.10 腐食前後の Ca 膜の外観写真

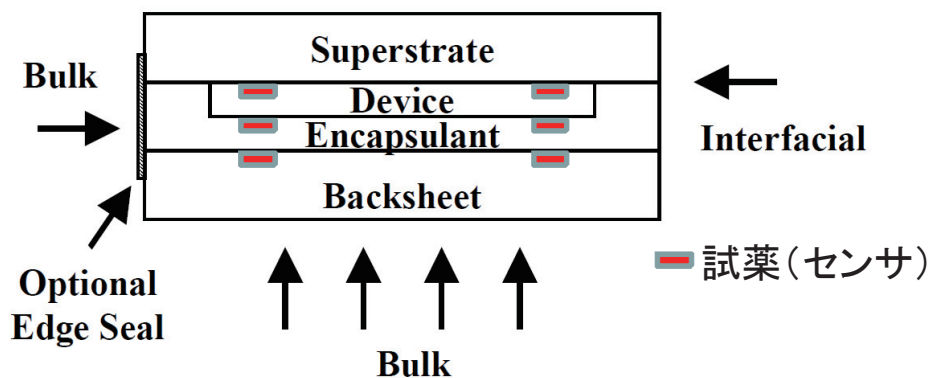


図 5.11 テストモジュールの模式図

参考文献

- [1] Jorgensen *et al.*, “Measurements of Backsheet Moisture Permeation and Encapsulant-Substrate Adhesion”, NCPV Program Review Meeting, 2001.
- [2] Dameron *et al.*, “Methods for Measuring Moisture Ingress”, PV Reliability Workshop 2010.
- [3] Kapur *et al.*, “Determination of Moisture Ingress through Various Encapsulants in Glass/Glass Laminates”, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2009.
- [4] A. K. Plessing *et al.*, 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 2004.
- [5] A. Vijn *et al.*, 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Lake Buena Vista, 2005, p. 1567.
- [6] 石田他、高分子学会予稿集、2009.
- [7] 東レリサーチセンター、太陽電池分析セミナー「経年使用 Si 系太陽電池の劣化解析」、2010.
- [8] 樋口、Material Stage 2 (2002) 48.
- [9] S. Cross *et al.*, Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B **251** (2006) 257.
- [10] 藤本他、出願人：住友ベークライト株式会社、特許 3958235 号.

5.2 共同研究テーマ調査第3班報告「新モジュール信頼性試験法の開発」

5.2.1 調査対象、調査メンバー、調査日程と調査の方法

調査第3班では以下のような試験法を調査研究の対象とした。

①再現試験法開発

実曝露で起こる不具合を再現させる試験法

② ホットスポット試験評価方法の開発

ホットスポット発生機構解明、光照射下で発生を加速、評価

③ 新複合加速試験法の開発

既存加速試験の組合せ、新規負荷組合せ

④ 超加速試験法の開発

負荷強度の増加

また、調査メンバーならびに調査日程は以下のとおりである。

調査メンバー

担当主査：土井 卓也（産業技術総合研究所）

〔社名順〕吉竹 隆弘（旭化成ケミカルズ）、尾形 啓介（アルバック）、高梨 弘樹（アルバック）、高山 道寛（アルバック）、堀内 孝（エスベック）、奥川 敦雄（菊水電子工業）、越田 伺励（シーアイ化成）、藤井 貴啓（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス）、須賀 保博（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス）、大井 典子（大日本印刷）、兼松 孝之（DIC）、谷本尚志（DIC）、松尾高年（DIC）、佐川 友彦（デュポン）、荒井 崇（東レ）

調査日程と調査の方法

全体打合せ：2回

第1回（4月12日）

進め方と役割分担の決定

- （1）不具合事例把握
- （2）既存の規格試験と不具合事例の関係を整理
- （3）既存規格で抜けている試験方法、加速性を上げられそうな試験方法の提案
- （4）不具合事例と試験方法のマトリックスの完成を中間目標とし、6月に報告
- （5）調査分担の決定

第2回（5月20日）

上記調査分担を各自持ち寄って、マトリックスの割り付け方法を議論。

5.2.2 主な議論・調査報告の内容

第1回（4月12日）

・文献調査は皆がやっている。モジュールを PCT（プレッシャークッカー）に入れたというのが少ない。モジュールに過度のストレスをかけてよいのか。上限、加減を決めた方がよい。

・塩水噴霧はやっているモジュールメーカーもある。ガスはモジュールメーカーではなく、材料メーカーがやっている。

・HAST はやりすぎ。上下限のリミットを設けるべき。

・機械式の繰り返し曲げ試験はケミカル材の屈曲試験がある。

・温度サイクル（TC）をやったあと、DH、HF 繰り返しもよいのでは。

・組み合わせ試験をどんどんやっていくべき。

・フィールドの不具合はどんなのをターゲットにするか。デラミは複合させれば出る。

・寿命との関係。加速試験の加速の必要性。加速試験とフィールドの故障モードとの類似性は後でわかる。

・まず、ターゲットを決めて、こんなことをやったら、こんなことが出るのではとやればできる。

・不具合事例収集分類→メカニズム（推定）のテーマ2と連携できる。

・製造による不具合がフィールドに影響するというのがあるのでは。

・リボン線は材料の管理。

・不具合事例としてはリコール事例もあるはず。

・モジュールを作るときに TEG というものができない。ばらせない。

・バリアフィルムは食品や医薬品に使用。医薬品は加速係数1で10年やらねばならない。

・建築では、凍結融解。水滴ついたまま凍らせる。

・ΔTを広げる。上を85°C（ガラス転移点）とすると下を下げるしかない。

・85°C85%で加圧・減圧はできないか？

・家電製品、水回り、ポットなどは電気と水蒸気両方に関わる。ここにヒントがあるかもしれない。

・PVの試験は厳しい。65°C～-10°Cが普通の温湿度組み合わせ。

・真空、標高3000mくらいまである。+蒸気、温度はあるか。

以上の議論を踏まえて、本活動の調査内容は以下の通りとすることが決定された。

（調査内容）

・リコール事例調査

・不具合事例調査

・各種規格（PV、建築関連、判断、樹脂、真空、宇宙、電気）のうち、加速性のあるもの抽出と加速対象の調査

・バックシート、封止材の試験限界の調査

第2回（5月20日）

- ・リコール事例：PV 関連は一件も無かった（WEB 収集情報以外）。
- ・半導体規格：冷熱衝撃試験→ワイヤボンディングの剥離、切れを見るのに適した試験。加速寿命試験→ワイブルをやろうと思うと **TEG** が必要となる。
- ・建材関係：IEC の PV の方がはるかに厳しい条件。曲げ、応力、ねじりといったところが有効と考える。繰り返し性→性能確認に有効。荷重量と繰り返し回数で変化量を評価。試験前後での強度評価などができる。
- ・真空機器用測定器：M I L 883 にある。航空試験関連を調査予定。
- ・電気関連：半導体の規格だけでも相当ある。注目すべきは、61730-2 の MTS-16 絶縁耐圧試験。システム電圧の4倍+2000Vに変わっている。
- ・樹脂部材の限界条件：低温サイドへ温度を広げられる可能性有り。TC→ΔT を大きくして、加速性を高められないか。
- ・樹脂の試験：配線腐食、酸性水溶液の噴霧+温度変化→内部への腐食。豊田中研、過酸化水素水の噴霧+光照射。
- ・樹脂部材の限界条件と試験方法はこの FMEA に落とし込める。FMEA の環境試験に塩水噴霧を加える。
- ・FMEA 表のまとめ方：封止材と BS で一つ。配線材・電極材で分けられればもう一つ。

上記調査結果のいくつかについて以下に詳細に記す。

リコール事例

土井主査より雑誌、WEB で公表（公知）となっている数少ないリコール事例として以下が紹介された。

- ・2006年09月：A社、端子ボックスの焦げ（炭化）。端子ボックス内の電極ハンダ部に EVA 残留物、フラックス不足、ハンダが固まる前に動いたなどが原因と推定。
- ・2006年10月：B社、2003年以前に欧米向け生産2品種。セルを接合しているハンダ部分が時間の経過とともに不安定になって、太陽電池モジュールの出力が低下する。出力低下の程度は明らかにしていない。
- ・2005年05月：C社、1999-2001製造単結晶モジュールのリコール。インターコネクタ接続の半田量不足。

結晶系の不具合事例（産総研 MST 事例）

土井主査より産総研メガソーラータウン（MST）全数調査活動における不具合事例が紹介された。その一例を図 5.12 に示す。

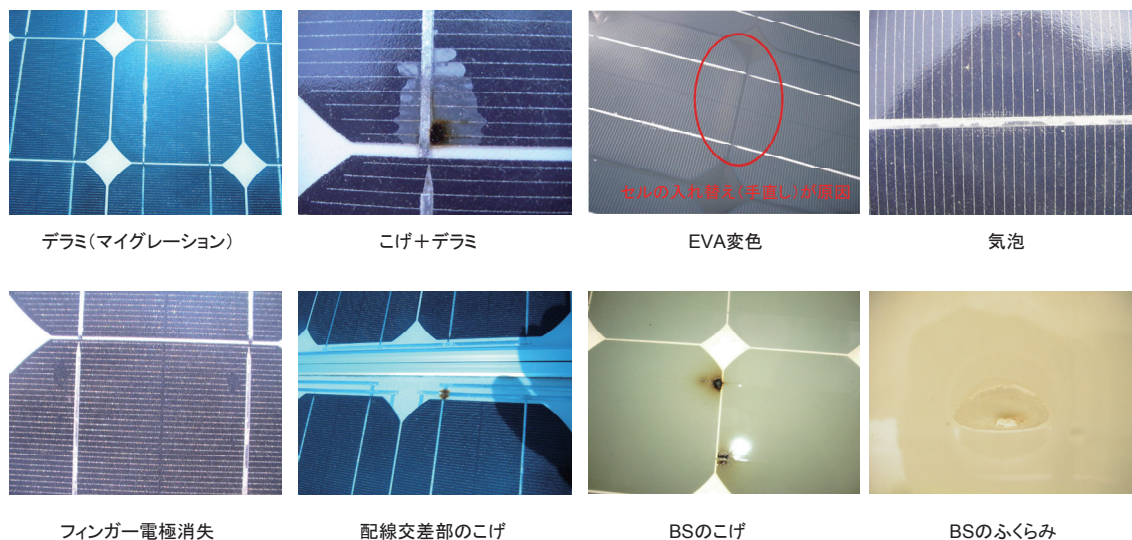


図 5.12 産総研 MST における不具合事例の一例

薄膜系の不具合メカニズム

土井主査より薄膜系の不具合メカニズムとして海外での報告事例が紹介された[1]。

Many possible failure mechanisms

- CdTe has shown instability of back contact (diffusion?)
- Edge seal may allow water into glass/glass module
- Partial shunts or conducting diodes may be seen at scribe lines or other defected areas
- Adhesion to glass can be problem
- Role of sodium is important in CuInGaSe modules, but sodium can move
- Currently, the biggest effort with CuInGaSe is to try to put it on a flexible substrate – requires excellent barrier coating unless cell can be hardened to moisture

不具合分類の例

土井主査より米国再生可能エネルギー研究所 (NREL) の不具合データベースサイト[2]における不具合分類の例 (図 5.13) が紹介された。

<p>1. Physical Damage (Cracks, Distortions)</p> <ul style="list-style-type: none"> • junction box - separating from module • cells/ light absorbing region • frame - bending/breaking • wire leads - pulling out, weakly held in junction box • cells/ metallization • frame - corrosion • wire leads - cracking insulation • backsheet or backing material • mounting bracket • connector - break/crack • front window • junction box - cracking • area between or around cells or active light absorbing film <p>2. Visual Changes (Color), or corrosion</p> <ul style="list-style-type: none"> • front window • manufacturers label • cells/ metallization • area between or around cells or active light absorbing film • wire ribbons interconnecting cells • frame • wire ribbons at top/bottom of module • junction box • backsheet or backing material • wire leads • cells/ light absorbing region • What color? 	<p>3. Peeling/delamination</p> <ul style="list-style-type: none"> • both between or around cells and over the active light absorbing film • area between or around cells or active light absorbing film • area over cells or active light absorbing film <p>4. Electrical Damage (Shorts, Burns)</p> <ul style="list-style-type: none"> • wire ribbons interconnecting cells • wire ribbons at top/bottom of module • junction box • back sheet • over cells/ light absorbing region <p>5. Performance Degradation</p> <ul style="list-style-type: none"> • overall power decrease • intermittent failures • How was this determined? <p>6. Unknown/Other</p> <ul style="list-style-type: none"> • unknown • other • Failure Details/Description
--	--

図 5.13 不具合分類の例 (NREL)

FMEA 解析、まとめ方の例 1

エスベック青木より FMEA 解析のまとめ方が提案された (表 5.5)。ここで、各項目の影響度を大中小の 3 段階評価で行い、◎○△をそれぞれ 5 点、3 点、1 点として、スコアはその総和としたものである。なお、現時点での評点◎○△は推定である。

表 5.5 FMEA 解析による評価例 (総和式)

評価方法の選択 (FMEA解析: 推定)

故障部位			封止材					電極接合界面				電極間			スコア	
故障メカニズム			強度劣化	加水分解 (変色)	吸湿 (白濁)	吸湿膨張	物理的剥離 (白濁)	光透過性劣化	熱疲労	熱拡散	クリーブ	吸湿 (膨潤)	相転移破壊	酸化		電気分解
環境・計測条件																
環境試験	高温	85°C				△	○	△	◎	○			△			14
	低温	-40°C				△		△				○				5
	温度 サイクル	-40°C / 85°C				◎		◎	○	○		○				28
	高温高温	85°C / 85%	◎	◎	○	○		○	△				◎	◎	◎	35
	結露凍結	-40°C ~ 85°C/85%		△	△	△	◎		○	△		△		△	○	17
	HAST	125°C / 85%		◎	◎	◎	○	○	△			○		◎	○	◎
計測	光照射	紫外線	○	△				◎								9
	直流抵抗							◎	○	○	△					12
	絶縁抵抗			○									△	○	◎	12
	接着強度		○	○		◎	◎	◎	◎	○	△	○	○			36
スコア			11	18	9	14	20	14	20	19	12	6	9	15	12	18

FMEA 解析、まとめ方の例 2

土井主査より FMEA 解析のまとめ方として海外での報告事例が紹介された（表 5.6） [3]。ここで、リスク優先順位（RPN）は、頻度（P）、検出度（D）、重大度（C）の積和で評価される。

$$RPN = P * D * C$$

表の例では、各項目は 5 段階で評価され、従って、125 点がリスク優先順位最大のものとなる。

表 5.6 FMEA 解析による評価例（積和式）

Failure Modes, Effects and Criticality Analysis Field Power Controller 47J									
Assembly	Function	Failure Mode	Effect	Prob	Detect	Criti	Risk Priority Number	Required Action	Engineer
Main Power Connector PN 47J-203	Provide Electrical Connection Between Power Units	Open Circuit due to cracked housing	Total Power Loss of Cell	3	3	5	45		
		High Resistance Corrosion	Decrease of Power	3	4	4	48		
		High resistance - Weak spring due to cycling	Decrease of Power	3	5	4	60	Run Cycling Test Select Different Spring material	RMF
		Short Circuit corrosion of copper contacts	Total Power Loss of Cell	5	5	5	125	Investigate replacement material (i.e. Gold)	KPS
		Short Circuit Foreign Material	Power Loss of Cell	1	4	5	20		
	Easy Disconnect	Corroded solid from moisture	Difficult to service modules	4	5	2	40		
		Melted solid - low melt temperature	Difficult to service modules	4	3	2	24		
		Broken cover plate - aging embrittlement	Difficult to service modules	4	3	2	24		
	Mechanical Support for wire trace	Cracking due to heat and photochemistry.	Wire Trace sags - connector separates	2	2	5	20		

新試験法の提案例

土井主査より三菱電機で行われている再現試験の例が紹介された。これによると EVA の熱膨張・収縮によるタブ線破断を再現する試験として、2 セル直列ストリングに繰り返し加重をかけることでセル間におけるタブ線の折れ曲がり部の再現試験を行っている。この例からは、劣化モードが同じであるならば、熱ストレスをほかのストレスに置き換えることで、加

速試験の短時間化を図ることの可能性が示唆される。そこで、新試験方法の例として、モジュール積層体の界面にストレスをかける試験法が土井主査より提案された（図 5.14）。

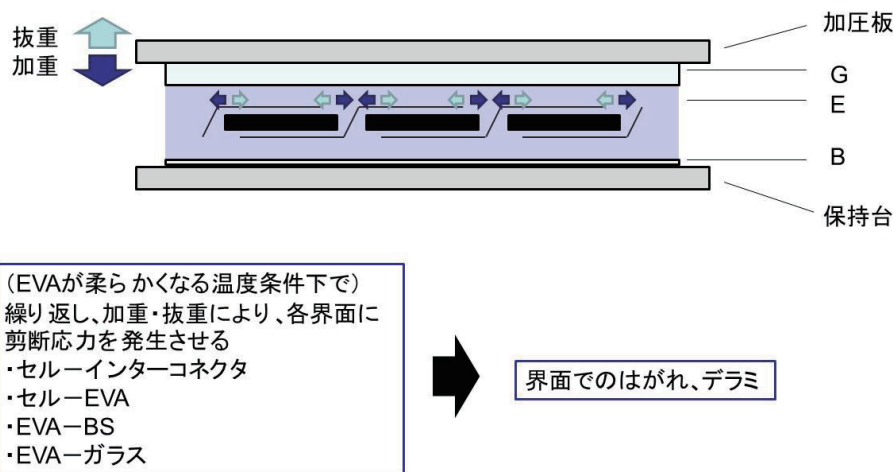


図 5.14 新試験法（提案例）

5.2.3 中間報告での指摘事項と第 I 期活動について

平成 22 年 6 月 14 日の中間報告会（研究会）と技術諮問委員会での議論・指摘事項は以下の通り。

研究会にて

- ・機械的疲労，熱収縮，劣化モードとしては独立なので組み合わせるべき。
- ・分解できる TEG 的なものを調べて欲しい。

技術諮問委員会にて

・酢酸は密閉下（真空装置）で測定可。酢酸はどこに行っているのか？ BS 劣化(ポリエステル)を促進していないか？ **抜ける BS が良いのか？** 等々分かっていない。

・今までの加速試験は試験をいろいろやって，センシングの方は IV しか見ていなかった。

今後はセンシングに日本のお家芸を生かせる。

・セル、モジュール内では化学反応と電気反応が混在。結晶系は隙間が多く取り組みやすいのでは。

・センシングは日本の得意技。NEDO テーマとして取り上げやすい。

⇒現在 AIST・PVTEC 申請中の内容に含まれている。いろいろ工夫すること

・ヨーロッパでは湿潤環境下での問題についての意識低いようだ。日本を含めアジア地域の課題としては重要。日本がリードできる分野だ。

・テーマ [長期曝露モジュールの劣化状況調査] とテーマ [FMEA 分析] は **重要度、優先度とも◎**。両テーマ一体で取り組んでは。劣化モードが分からないと有効なセンシングも

考えられない。

- ・上記2つのテーマはできればI 期中に結論出してほしい。
- ・長曝モジュール，FMEA：3月中にある程度まとめて下さい。

これらの議論・指摘を受けて、第6章に示す「中古モジュールの詳細調査」が開始されることとなった。

参考文献

- [1] Sarah Kurtz, “Reliability Challenges for Solar Energy”, ATCAE Solar 2009, Dec. 8-9, 2009, Phoenix, AZ
- [2] http://www.nrel.gov/pv/performance_reliability/failure_database.html
- [3] William Murray, “The Role of FMEA and FTA in the Development of Appropriate Test Regimens for Reliability Analysis”, ATCAE Solar 2009, Dec. 8-9, 2009, Phoenix, AZ

※ 本章に関する付録をDVDに収録