

# PVコンソ共同研究第2班 文献調査結果報告

高信頼性太陽電池モジュール開発・評価コンソーシアム  
共同研究テーマ 調査 第2班

メンバー

阪本貞夫(岐阜大学) 第2班主査

青木雄一(エスペック)佐藤数行(ダイキン)

藤井貴敬(ソニーケミカル)山中一彦(旭硝子)

大井典子(大日本印刷)木沢桂子(日立化成)

内藤真人・高梨誉也(リンテック)平川琢巳(レーザテック)

山道正明(産総研)

# PVモジュールの故障・劣化の実態 に関する文献調査-1

- 太陽電池の種類別に故障・劣化実態を調査。
- 調査の方法
  - ① PVモジュールの故障・劣化に関する内外の文献検索と対象文献のリストアップ
    - 文献抽出総数 203件
    - 原文入手件数 133件(調査対象)
      - 結晶系 90件、薄膜系105件、CdTe系 9件、CIGS/CIS系16件 \* 重複あり
  - ② 調査対象文献の要約作成、xls文献リストに整理
  - ③ サブテーマ毎にまとめとコンソ共研テーマ提案検討

# PVモジュールの故障・劣化の実態 に関する文献調査-2

- 調査のポイント

- ① 結晶系:

- A) 直列抵抗増加: 導電性接着剤の適用事例中心

- B) その他の故障・劣化

- ② Si薄膜: 光劣化やAlの拡散による劣化などセル固有の問題以外のpackagingが影響する故障・劣化に絞る。

- ③ CIGS, CdTe: どのような故障劣化が問題になっているか?

- ④ 評価解析技術

- A) モジュール異常個所のmapping技術

- B) 層構造評価法

# 調査文献

抽出文献総数 203件

原文入手件数 133件(調査対象)

内訳

セル分類(入手文献)

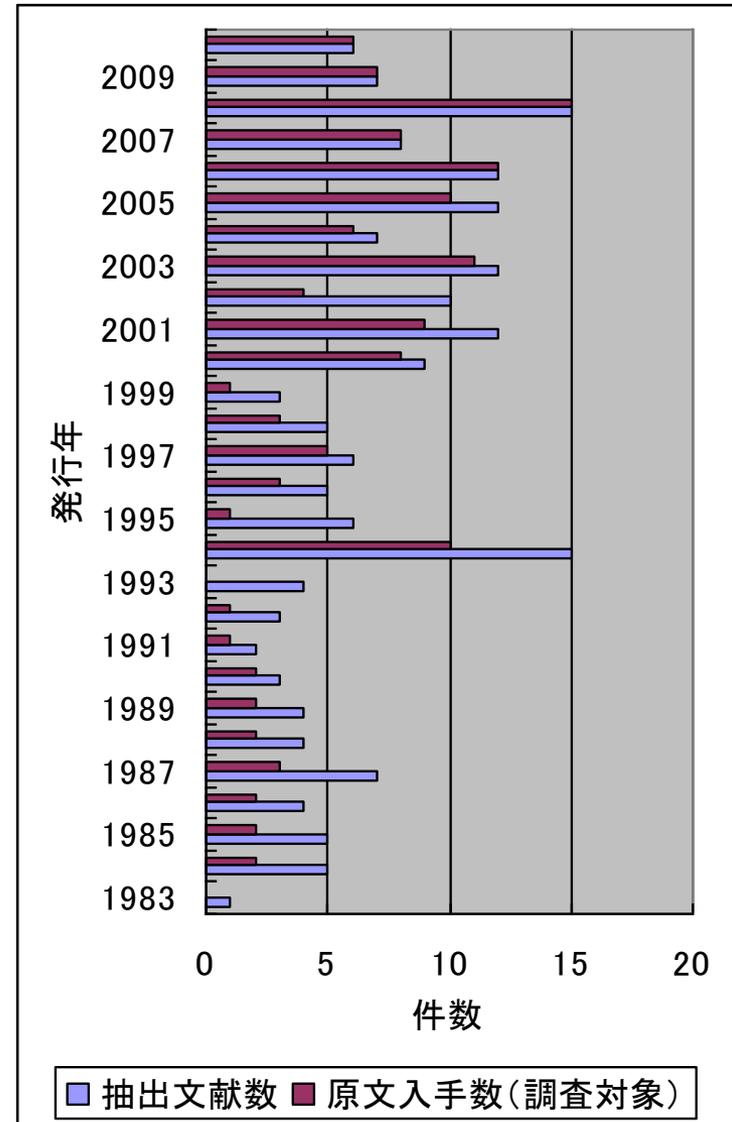
結晶系 90件

薄膜系105件

CdTe系 9件

CIGS/CIS系16件 \* 重複あり

\* 一部未調査文献あり





# 文献要約の概要

No. / セル分類 / 年代

文献名等

目的 / 方法 / 結果

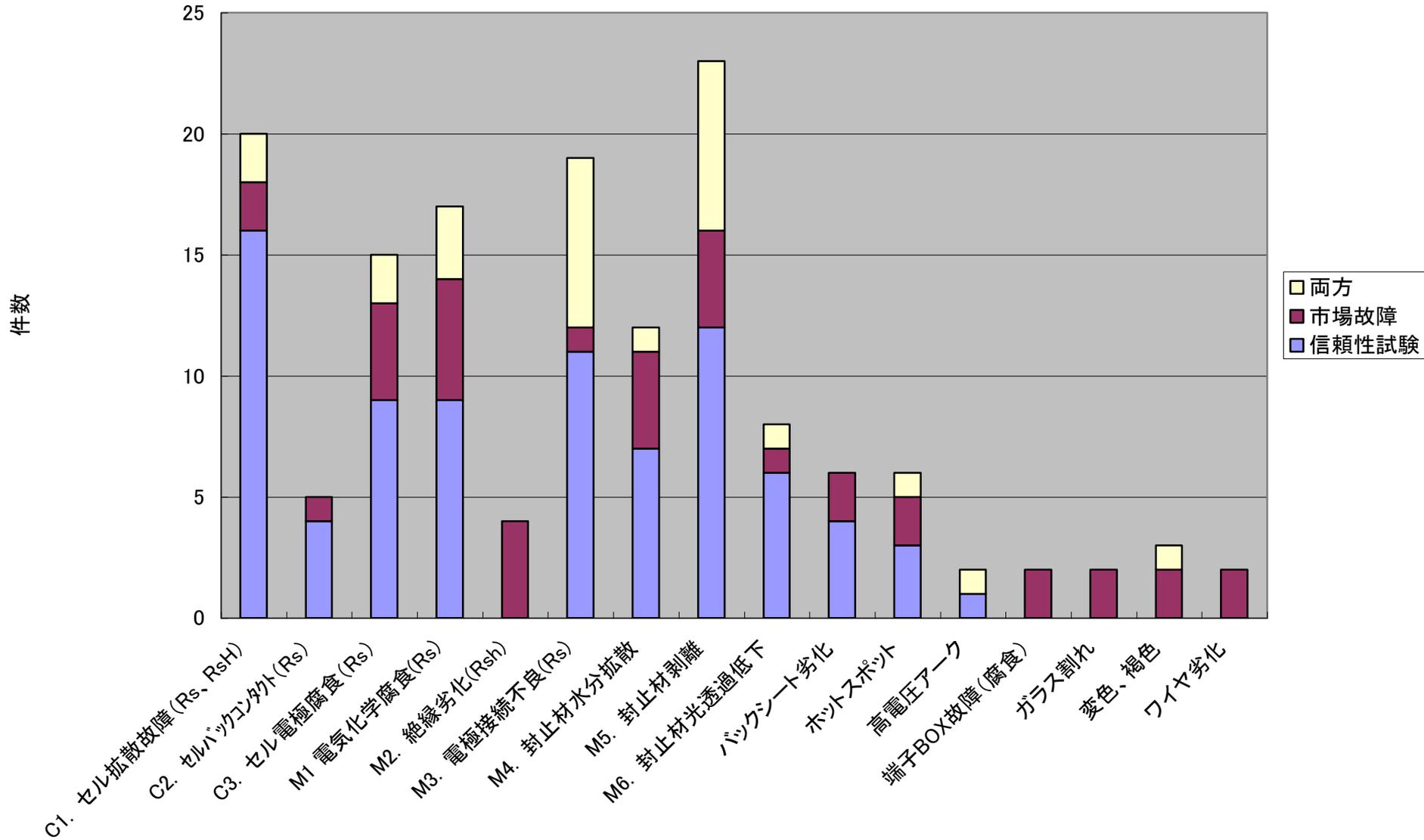
図、表

故障モード / 解析方法 分類

作成者 / コメント

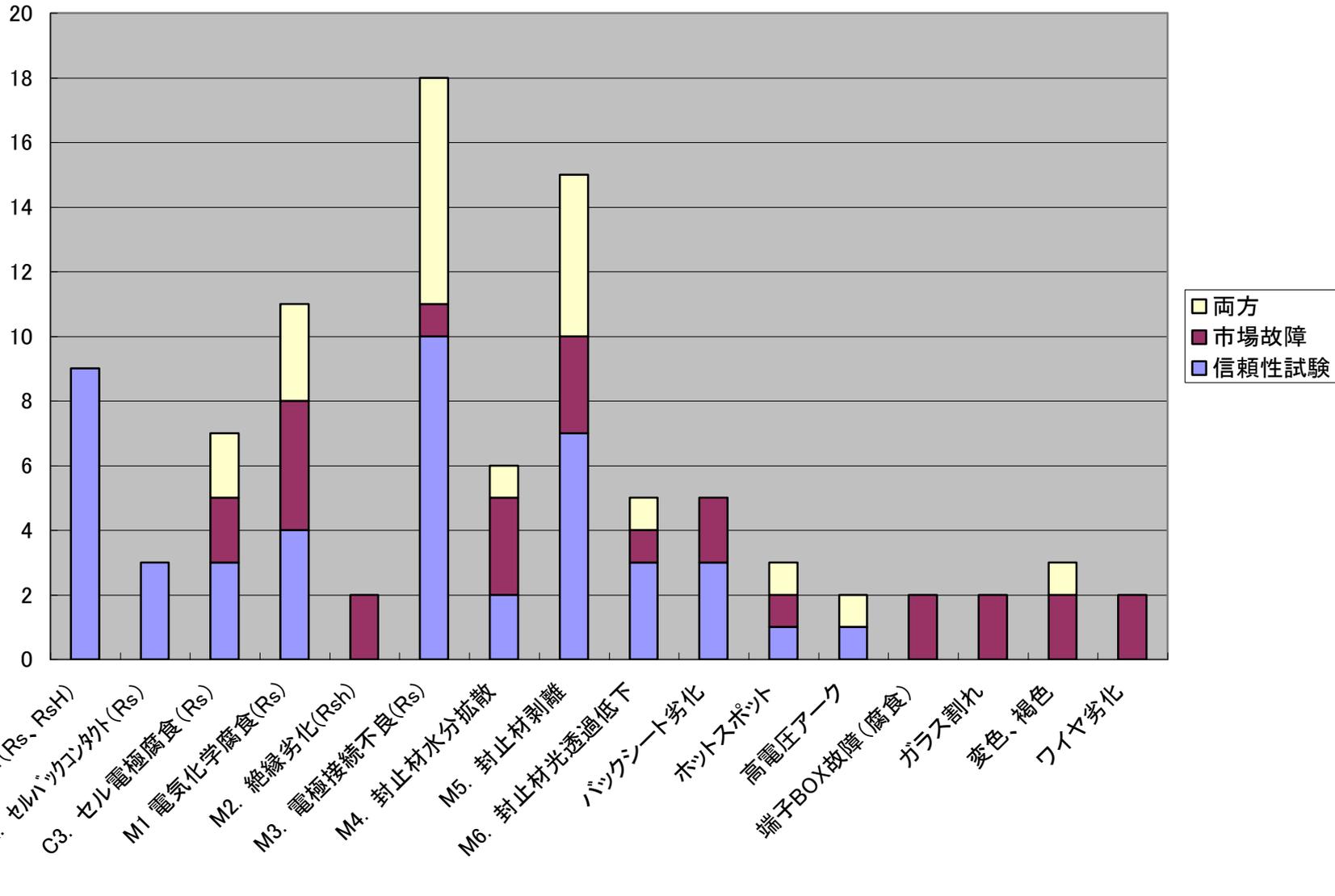
No.A-5	分類	結晶系		年代	2010
タイトル	Durability of Pb-free solder between copper interconnect and silicon in photovoltaic cells				
著者	Gayatri Cuddalorepatta, Abhijit Dasgupta, Scott Sealing, Jerome Moyer, Todd Tolliver and James Loman (CALCE, GE USA)				
出典	PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS Prog. Photovolt. Res. Appl. 2010; 18:168-182				
目的	結晶系セルの電極はんだ接合材料が鉛フリーはんだ(Sn3.5Ag)の場合、従来鉛はんだ (Sn36Pb2Ag) との比較による温度サイクル耐用寿命の評価。				
方法	単セルモジュールにて温度サイクル試験を実施 (85/-40°C 90 分/サイクル)、試験中の暗 I-V 測定(直流 4 端子法)、試験後のはんだ断面 SEM 解析による故障解析 (モジュール全体を樹脂含浸して断面切断)、有限要素法シミュレーションによるはんだ疲労解析と故障予測の検証 (加速試験 90 分/サイクルと市場環境 24 分/サイクル比較)				
結果	加速試験による、鉛フリーはんだ直列抵抗増加耐用寿命は、鉛はんだの約 3.5 倍であった。シミュレーションによる応力ひずみ解析では、市場環境(24h/サイクル)に比べ加速試験(90 分/サイクル)はストレスが高く、その影響は鉛フリーはんだの方が大きい。故障メカニズムは、鉛はんだの場合、はんだ材の疲労による粒界亀裂であったが、鉛フリーはんだは、はんだと銀電極部との接合界面が亀裂していた。鉛フリーはんだは鉛はんだに比べて濡れ性が劣るためはんだ密度が高いが、シミュレーション検証でははんだの寿命への影響は少ない。				
<図表>	<p>Figure 9. Schematic of linear extrapolation of measured dark I-V series resistance change as a function of thermal cycles (measured cycles data removed for proprietary reasons).</p>				
<図表>	<p>Figure 10. (a) SEM image of Sn3.5Ag solder terminated PV cell subject to 1000 accelerated thermal cycles, showing macro-cracks and voids close to the solder-ink interface. (b) Magnified SEM image of the highlighted region in part (a), showing macro-cracks close to the Ag ink.</p>				
<図表>	<p>Figure 11. (a) SEM image of Sn36Pb2Ag solder terminated PV cell subject to 1000 accelerated thermal cycles, showing the fatigue damage in solder. Region 1 shows the location of image in part (b). (b) SEM image of region 1 showing micro- and macro-cracks in Sn36Pb2Ag solder terminated PV cell. A magnified image of microcracking in the highlighted region is shown in part (c). (c) SEM image showing a magnified view of the micro-cracking in Sn36Pb2Ag solder after 1000 accelerated thermal cycles.</p>				
劣化モード	C1:セル個体材料拡散	C2:GaTeセルバックコンタクトブロック	C3:セル電極腐食 R <sub>s</sub> 増加		
試験1	M1: 直列抵抗増加(電気化学腐食)	M2: 並列抵抗低下(絶縁劣化)	M3:直列抵抗増加(電極接続不良)		1
市場2	M4: 封止材水分拡散	M5: 封止材剥離	M6:封止材光透過低下(光温劣化)		
両方:3	バックシート劣化				
解析方法	SEM 観察(断面)	1	FEM シミュレーション	1	暗 I-V 電流(4 端子)
作成者	エスベック 青木		作成日	2010.5.24	
コメント	インターコネクタはんだ接合の熱疲労破壊についての詳細解析事例。電子実装はんだ接合評価の手法を全面的に応用している。				

# 故障モード総集計



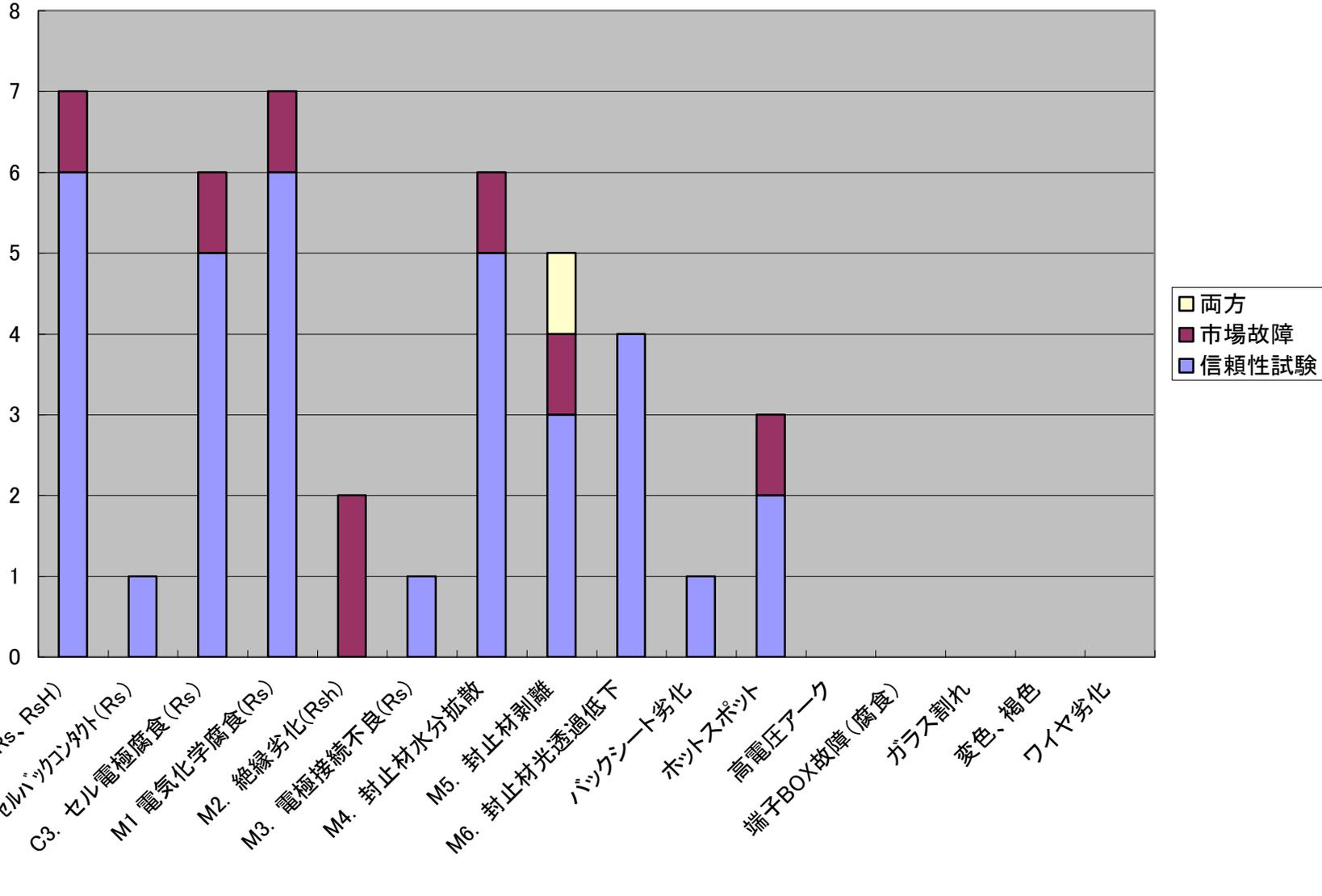
# 故障モード集計 結晶系

件数

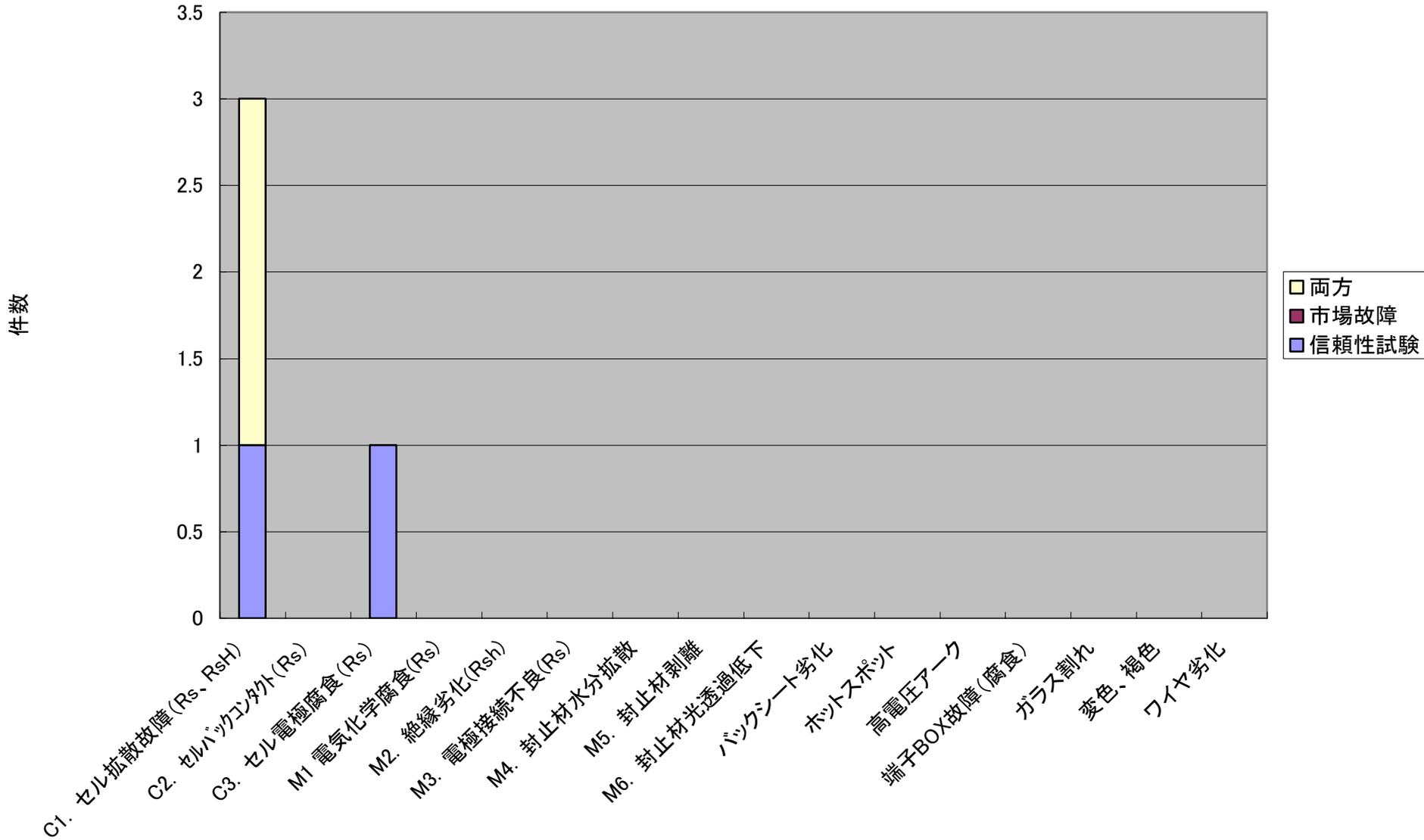


# 故障モード集計 薄膜系

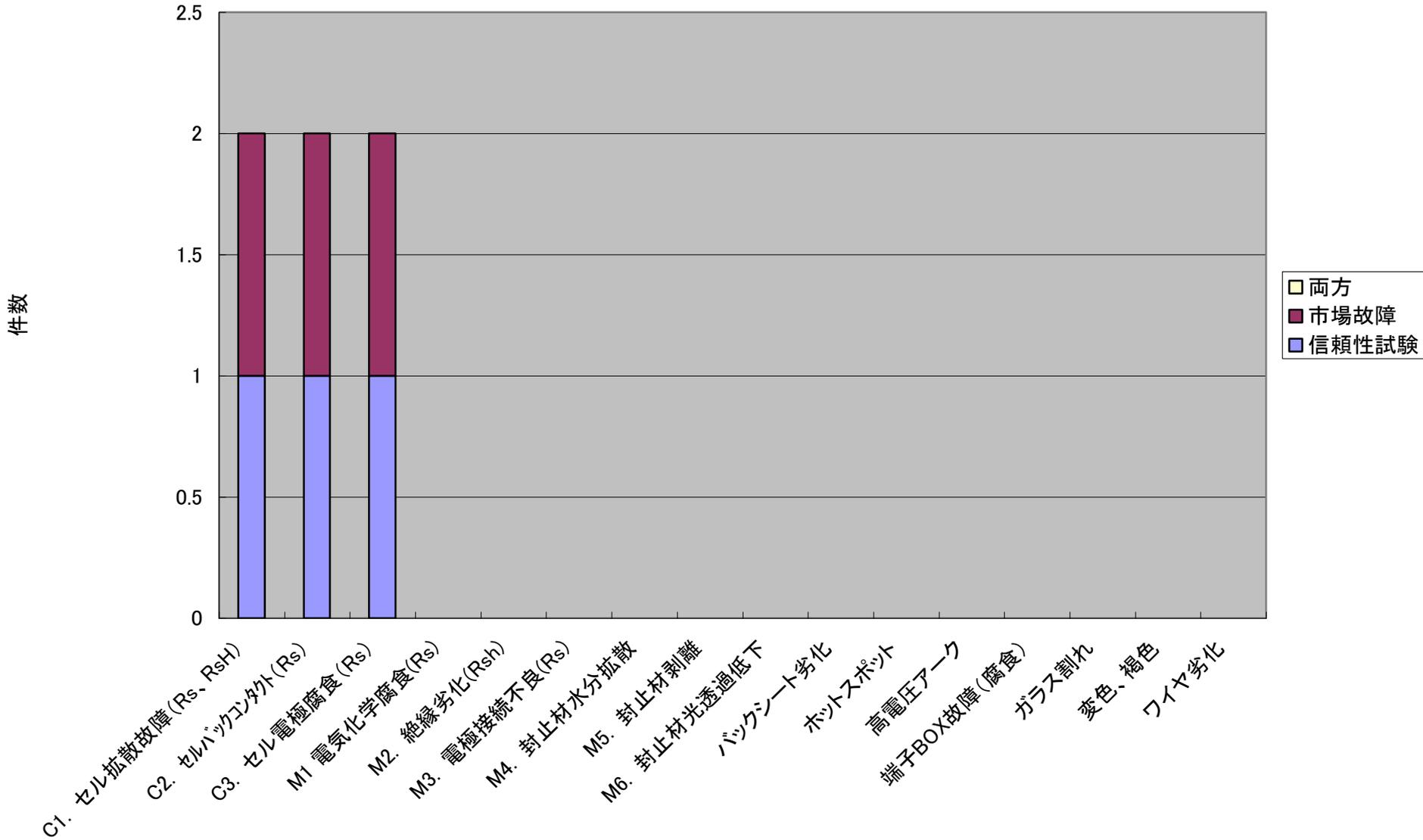
件数



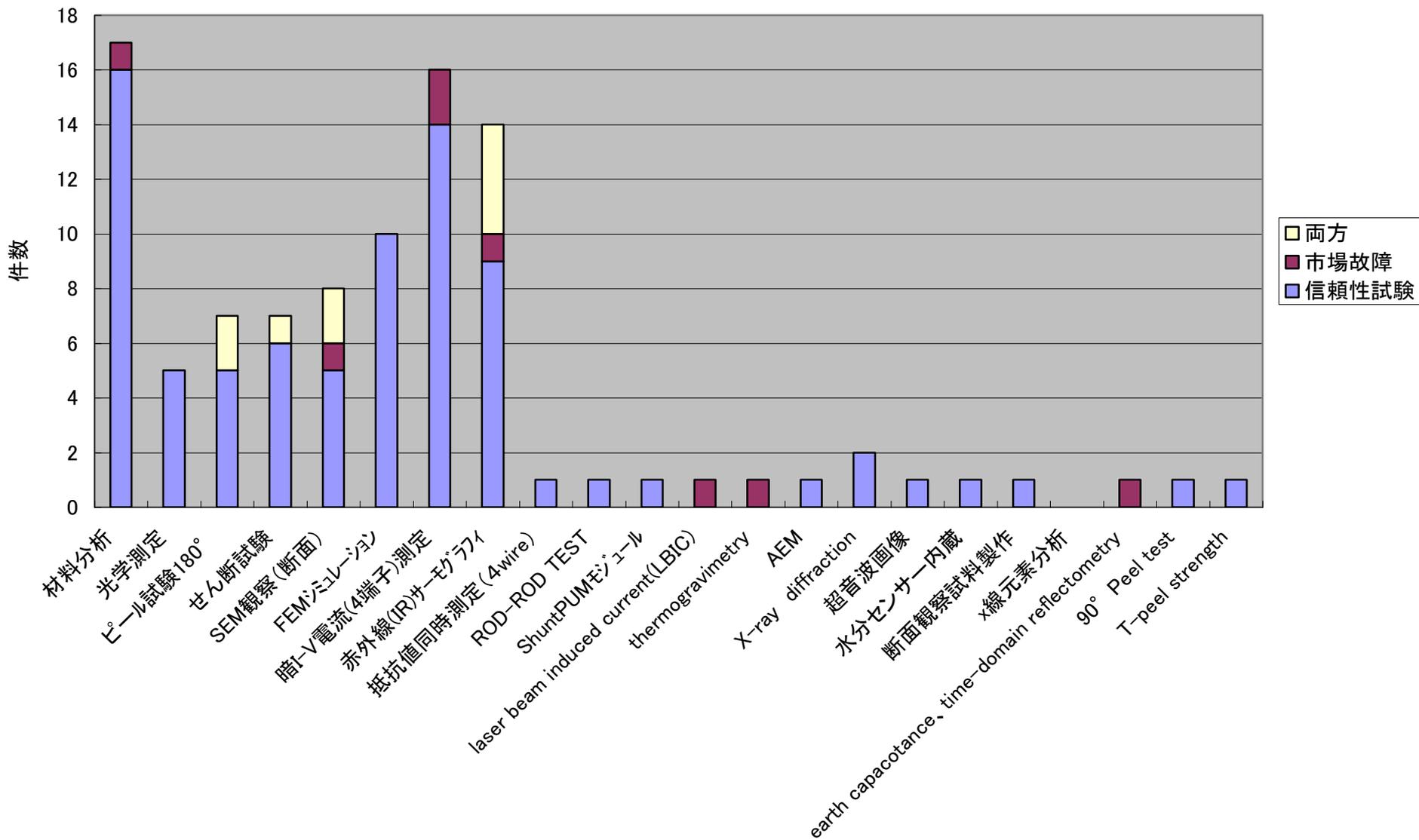
# 故障モード集計 CIGS系



# 故障モード集計 CdTe系



# 故障解析方法 総集計



# 考察

## 1. 故障モード(モジュール故障に限定)

### ①総集計

顕著な故障は頻出順に①封止材剥離②電極接続不良( $R_s$ )③電気化学腐食( $R_s$ )となり、これらは市場故障例も多い。過去に報告された故障率(後述参考資料)に比べ、封止材剥離の頻出度が高い。

### ②結晶系

顕著な故障は総集計とほぼ同傾向であるが、他タイプに比べ電極接続不良( $R_s$ )が多い。

### ③薄膜系

電極接続不良( $R_s$ )は極めて少なく、電気化学腐食( $R_s$ )例が多い。全般的に水分浸透による影響が目立つ。セルの腐食(化学)故障も多い。大半は信頼性試験の故障であるが、水分浸透起因の故障は市場故障も報告されている。

### ④CIGS/CIS系、CdTe

論文数が少なく、実態が不明であるが、調査の範囲ではセル故障のみであった。

## 2. 解析方法

近年の解析手法に着目するとElectroluminescenceを用いた解析技術の論文が増えている。その他、特に層間接着強度を測定する手法の論文に注目した。従来の中から知られている赤外線サーモグラフィは市場故障解析で多く用いられている。材料分析にはいくつかの分析手法が混在しており、整理分類は今後の課題である。

(参考 1)

## 太陽電池モジュールの市場故障(返品)と加速試験

故障の種類	故障率(%)	故障メカニズム	加速試験
腐食(電極、配線)	45.3	水分浸入	高温高湿試験
配線接合部の破断(はんだ、電極)	40.7	熱膨張収縮	温度サイクル試験
出力端子リード	3.9		
端子ボックス	3.6		
封止材の層間剥離	3.4	水分浸入凍結	結露凍結試験
Overhead wires diodes or terminal strip	1.5		
機械的損傷	1.4		
バイパスダイオード故障	0.2		

(米:BP solar社による 1994より4200個の市場PVモジュールの解析による)

出典: John H. Wohlgemuth “Long Term Photovoltaic Module Reliability”, NCPV and Solar Program Review Meeting 2003

(参考 2)

## 太陽電池モジュールの出力低下 (10年間で5%弱低下の原因)

劣化モード	現象	比率(重複あり)*
FF 劣化	直列抵抗の増加	(42%)
I-V 劣化	(セル・シャント抵抗の低下)	(44%)
剥離 劣化	充填剤EVAとセル反射防止膜間の 接着強度低下	(25%)
その他		?

1990年~1992年に日本の代表的結晶系太陽電池モジュールメーカー4社によって製造されたモジュール約2,000枚を調査。145枚のモジュールI-V特性の10年間の変化量を測定。

「太陽電池に用いられるフィルム、樹脂 高機能化とその応用」 技術情報協会出版  
2010.3 pp.206-230, \* 比率は表2・表4から推定

# 1. 導電性接着剤モジュール

導電性接着剤に関するものは結晶系で2件あり、バックコンタクトモジュールに関するものであった<sup>1,2)</sup> コンソ検討中のタブ線をセル両面に接続する結晶系モジュールで導電性接着剤を用いたものはなかった。

## 【タブ線接続方法の比較】

	はんだ / Solder	導電接着剤(フィルム) / Conductive film
メリット	<ul style="list-style-type: none"><li>実績多数</li><li>現有設備あり</li><li>確立された技術</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>割れ、反りの低減</li><li>低温処理</li><li>短タクト、リフロー不要</li><li>鉛フリー工法(電極材を選ばない)</li><li>Flux不要</li></ul>
デメリット	<ul style="list-style-type: none"><li>薄型化に限界がある</li><li>金属配線に限定される</li><li>高温(240℃前後)での接合、処理が必要</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>実績なし</li><li>新規設備投資必要</li><li>材料コスト分UP</li></ul>
不具合事例	<ul style="list-style-type: none"><li>EVA剥離(Flux要因)</li><li>接続部のクラックによる抵抗上昇</li><li>Hot spot</li></ul>	—

- **導電性接着剤モジュールのoutdoor・indoor試験結果**

- 1) "Testing interconnections using conductive adhesives for application in PV modules", 21<sup>st</sup> EUPVSEC Dresden, (2006); 2137–2142. BroekKM, *et al.*
- 2) "Progress made with back-contact module using conductive adhesive interconnection technology", , 22nd EUPVSEC, (2007), p. 2679. Paul C. De Jong1, *et al.*

- **半田モジュールと導電性接着剤モジュールの比較(耐久性を含む)**

- 3) "The link between mechanical stress induced by soldering and micro damages in silicon solar cells", Q-cells homepage, Scientific Publication, (2009) J.Wendt, *et al.*
- 4) "Durability of Pb-free solder between copper interconnect and silicon in photovoltaic cells", Prog. Photovolt: Res. Appl. (2010) 18 p.168 Gayatri Cuddalorepatta, *et al.*
- 5) "Evaluation of stress on cells during different interconnection process" 23rd EUPVSEC Valencia(2008) P.2705 B.Lalaguna, *et al.*

# はんだ接続時の応力と結晶Siセルのマイクロクラックの関連性

【不良モード】

①セルの破損

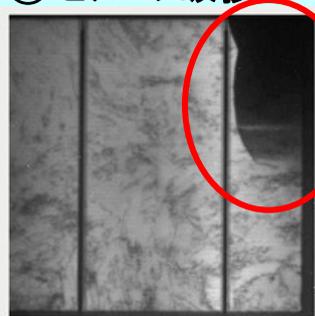


Figure 1: Cell breakage at the edge

②マイクロチップング

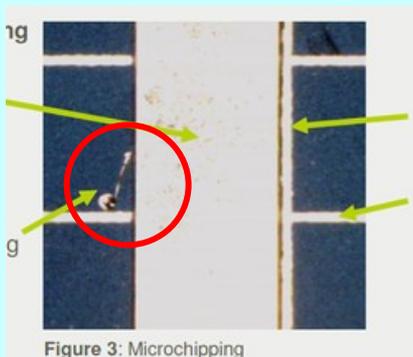


Figure 3: Microchipping

③はんだ接続時のフィンガー断線

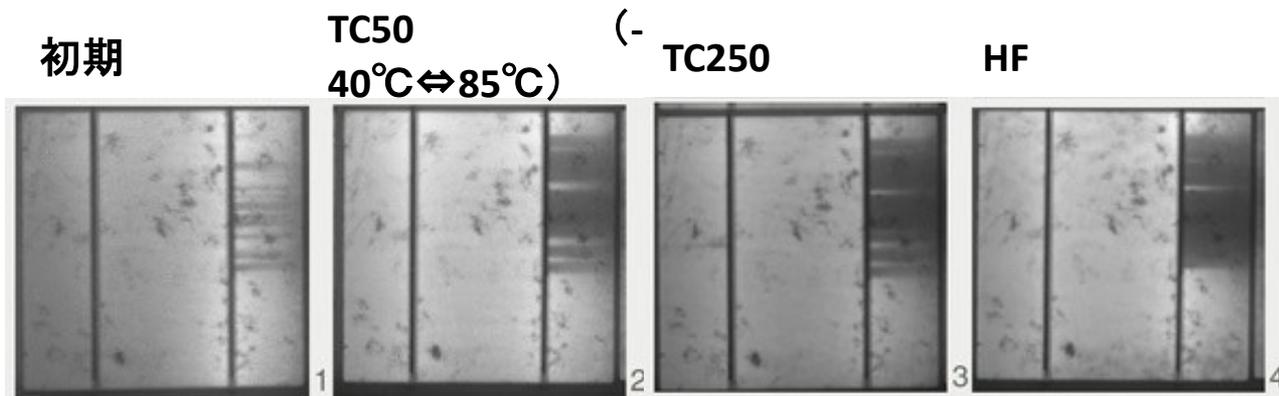
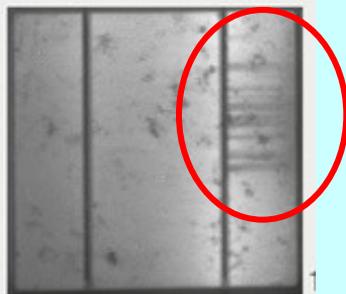
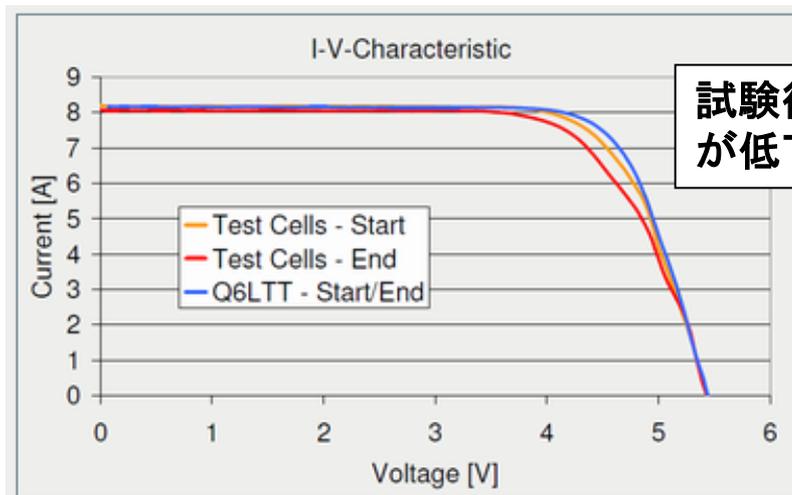


Figure 4: EL-picture 1: Beginning 2: TC50 3: 250TC 4: 10HF

試験後にマイクロクラックは成長し、フィンガーの断線は増加。

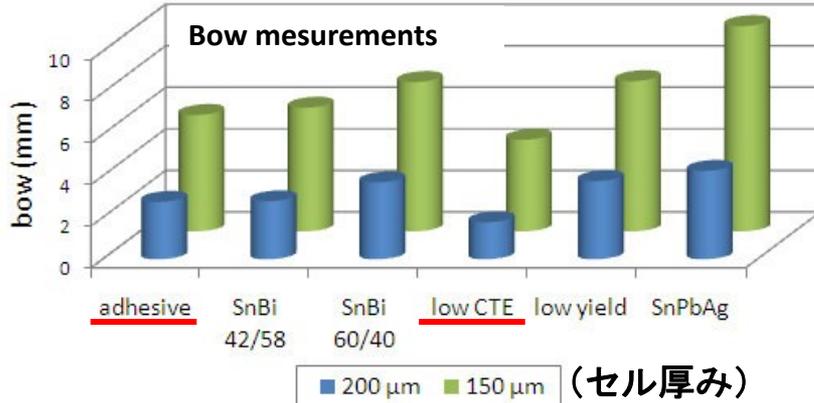


試験後にFF値が低下

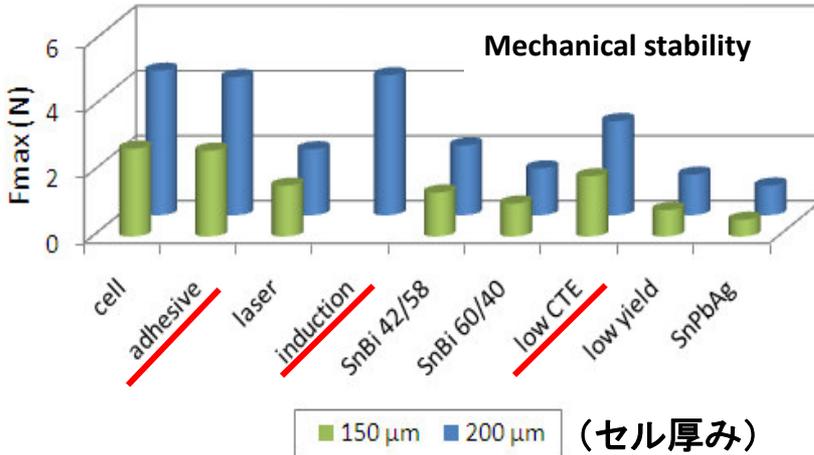
Figure 5 IV-Characteristics of 9-cell-panels; Start: After assembly; End: After 250TC + 10HF

セルへのダメージを減らす為に考慮すべきパラメータ  
⇒リボンの材質、断面積、はんだ接続時の温度勾配、はんだ接続面積

# リボン接続方法の違いによるセルにかかる応力

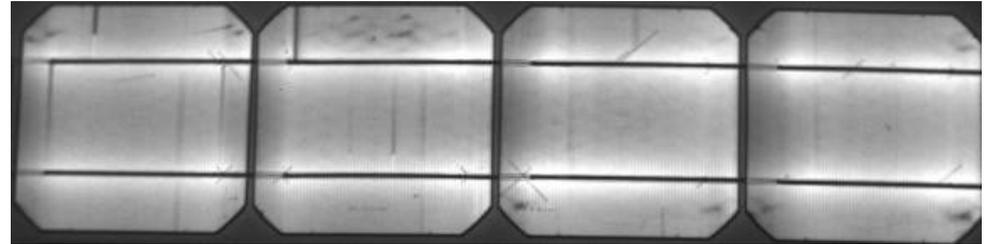


導電性接着剤、線膨張係数の小さいリボンで接続後のセルの反りが少ない。

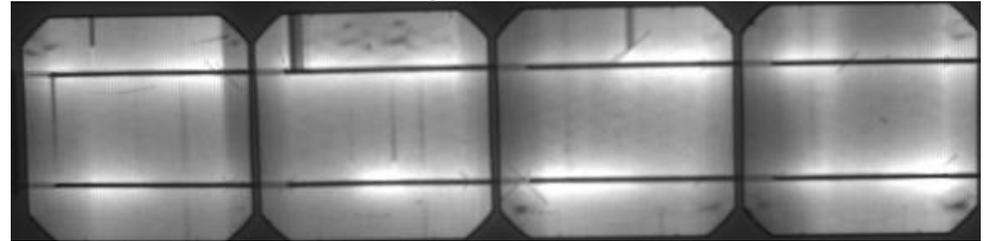


接続後のセルの強度、マイクロクラックの発生に関しても、導電性接着剤などで良好の結果が得られた。  
⇒導電性接着剤などでセルへのダメージが少ない。

初期



TC (-40°C ⇄ 85°C) 400cyc

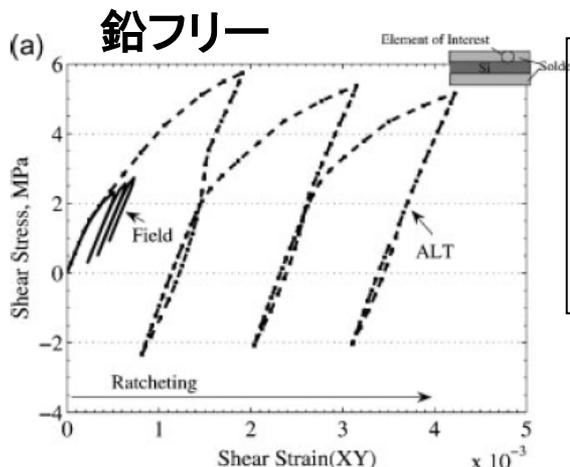
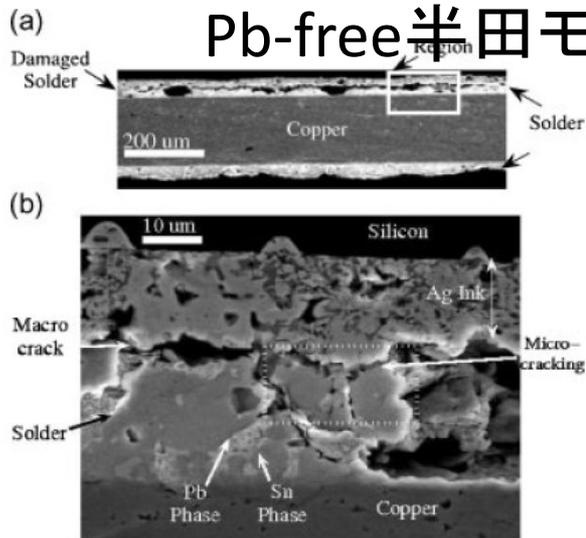


TC試験後においてもマイクロクラックの成長は見られなかったが、モジュールの出力はマイクロクラックの影響を強く受ける。

リボンの変更などでセルにかかるストレスは多少減らすことが出来る。

ストレスフリーのリボン接続を行うには導電性接着剤の使用などのプロセスの変更が必要。

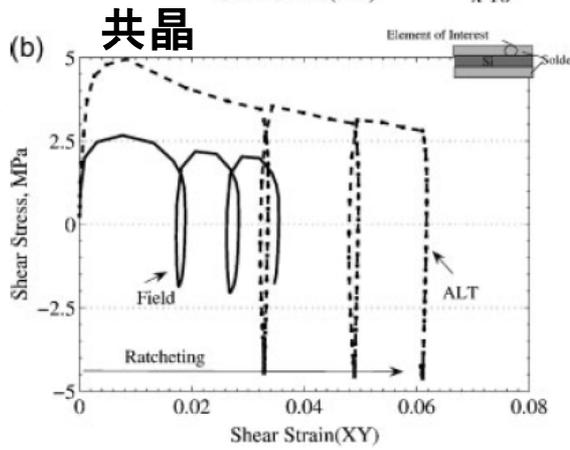
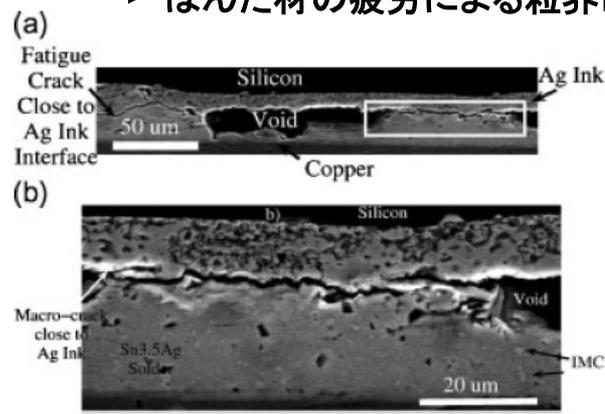
# 結晶系Rs不良(はんだ割れ)メカニズムと加速性 Pb-free半田モジュールとPb半田モジュールの比較



加速試験による、鉛フリーはんだ直列抵抗増加耐用寿命は、鉛はんだの約3.5倍

## 共晶はんだ

→ はんだ材の疲労による粒界亀裂



市場環境(24h/サイクル)に比べ加速試験(90分/サイクル)はストレスが高く、その影響は鉛フリーはんだの方が大きい  
→温度サイクル試験の加速率が高くなる

## 鉛フリーはんだ

→ はんだと銀電極部との接合界面が亀裂

シミュレーションによる応力-ひずみ特性(熱疲労ストレスの差)

conditions. Inset shows the location of the element of interest.

# 導電性接着剤モジュール(バックコンタクト)の試験条件と故障現象

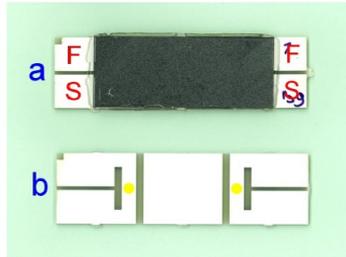


Figure 7: The fatigue test sample (a) with pads for Force and Sense contacts and the patterned substrate (b) with in yellow the locations for the adhesive spots.

電極接合部のみの  
テストピース→Si部  
破壊

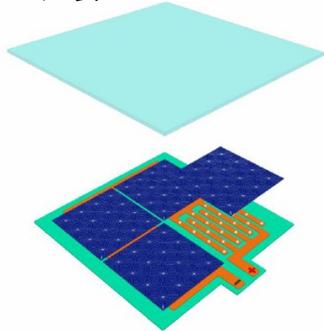


Figure 1: Schematic build-up of a back-contacted cell module with the front side glass, 4 PUM-cells and the rear side interconnection foil.

モジュール化した  
テストピース→接着  
剤破壊

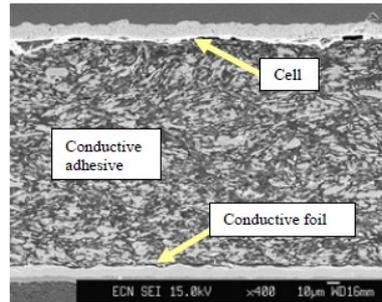


Figure 3: Cross-section of an interconnection. The solar cell with silver metallisation pad is visible at the top. The conductive foil is at the bottom. The silver particle distribution in the conductive adhesive is homogeneous and the adherence to both interfaces is good.

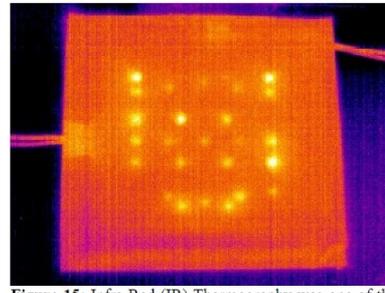
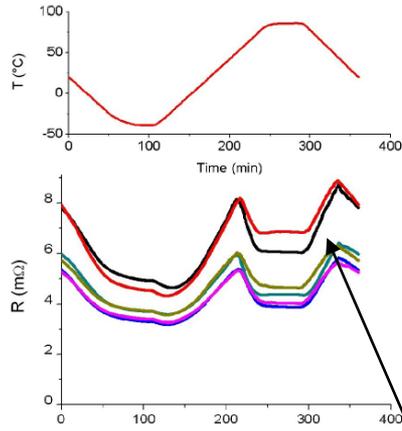
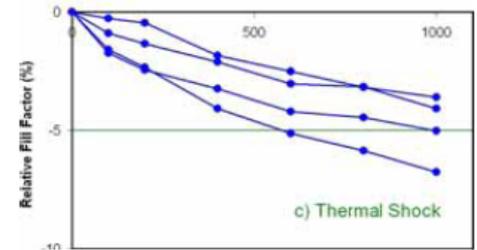
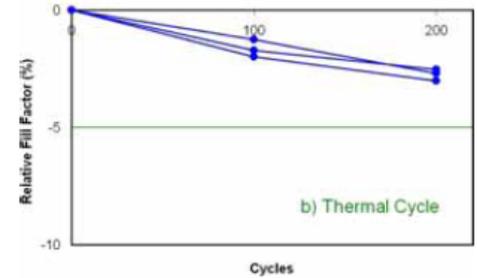
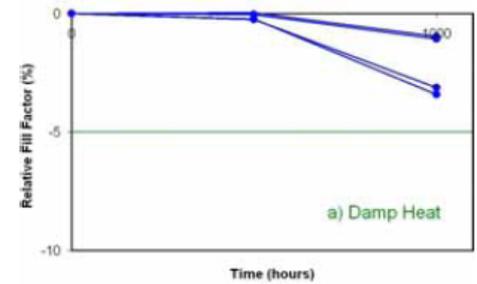


Figure 15: Infra Red (IR) Thermography was one of the methods used to search for broken contacts in the ShuntPUM modules.



抵抗値の温度変局点→材料特性でなく  
モジュール構造の機械ストレス

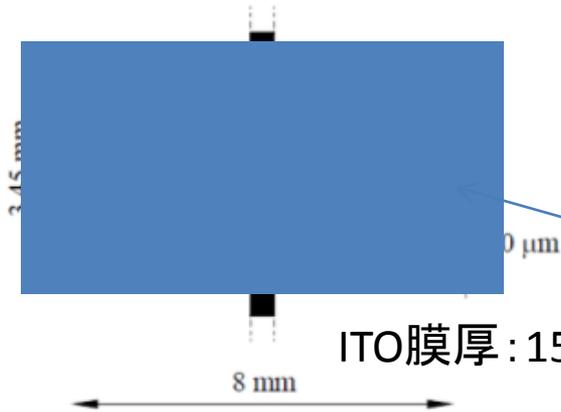


TS1000で優位差あり

故障モードがモジュール構造と異なるために少なくともEVA,ガラスの積層構造で評価が必要

サーマルショック1000cycやコンビネーション試験(TS200→DH1000→TC50&HF10)でモジュール品質の選別の可能性を示唆する情報である。市場相関は明らかでない。

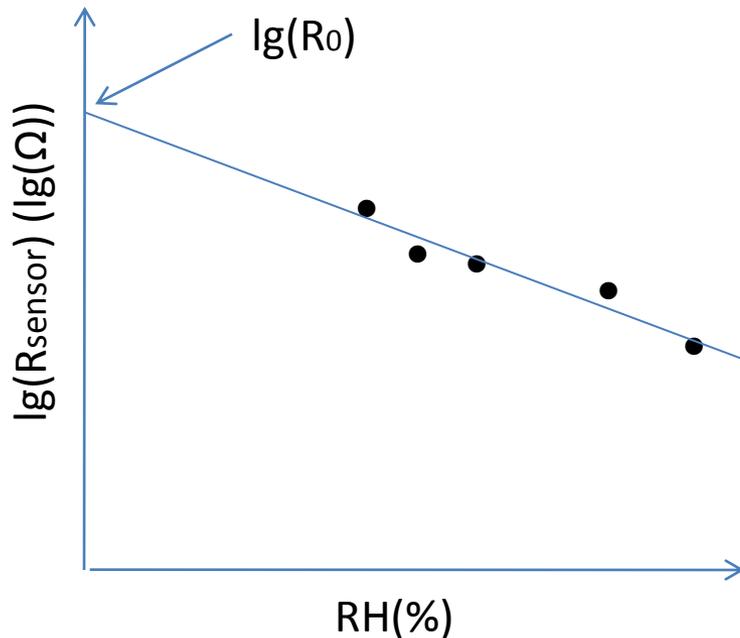
## 2. 薄膜太陽電池モジュール



### Moisture sensor development and calibration

TiO<sub>2</sub> ペースト塗布、170°C乾燥(膜厚約5μm)

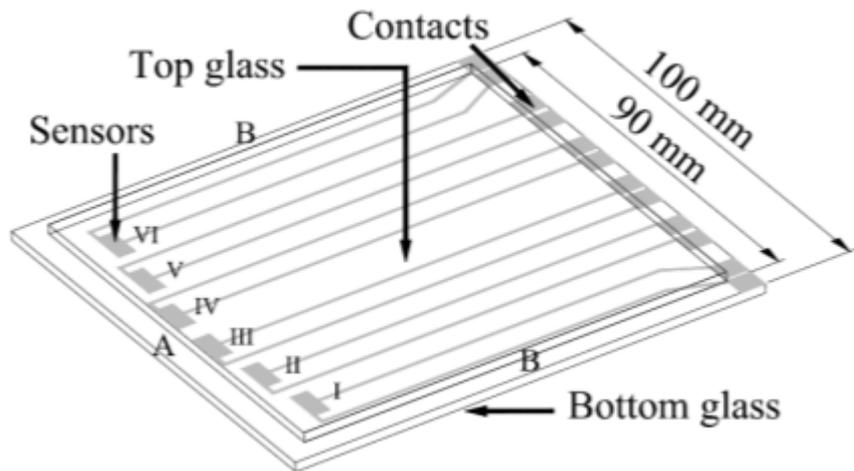
図 水分センサーITOパターン



$$r = \frac{\lg(R_{\text{sensor}})}{\lg(R_0)},$$

センサー間のばらつきを低減できる

# Moisture sensor development and calibration



ガラス/ガラス構造モジュールの  
端面からの水の浸入を測定

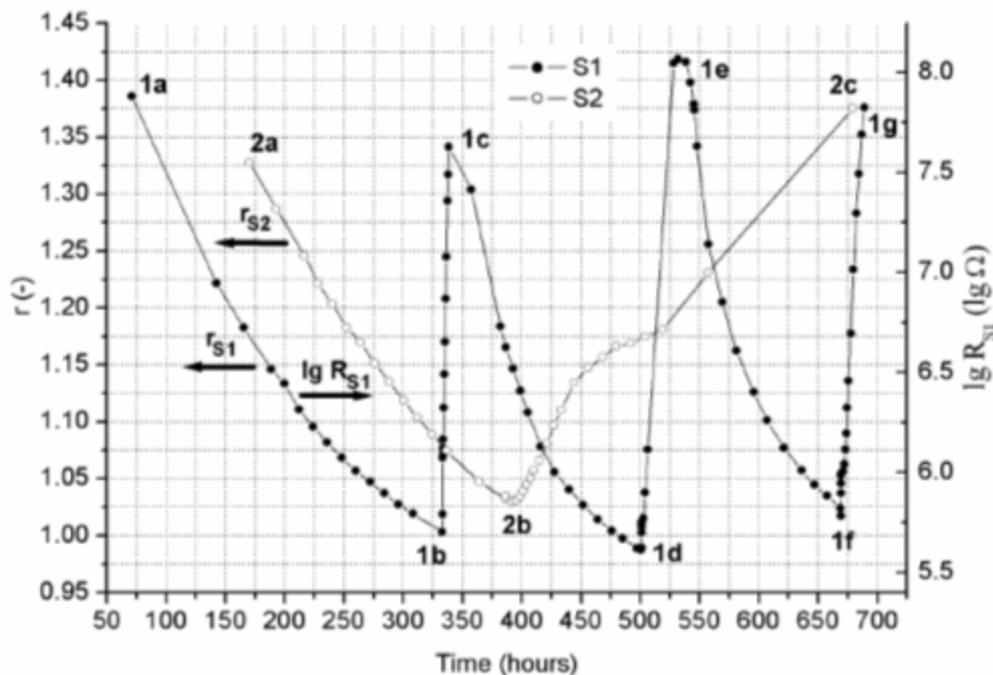
Ⅲ、Ⅳ：2mm

Ⅱ、Ⅴ：4mm

Ⅰ、Ⅵ：6mm

B：シリコーンシール

図 サンプル外観



S1, S2はエッジ-センサー間距離が異なる。

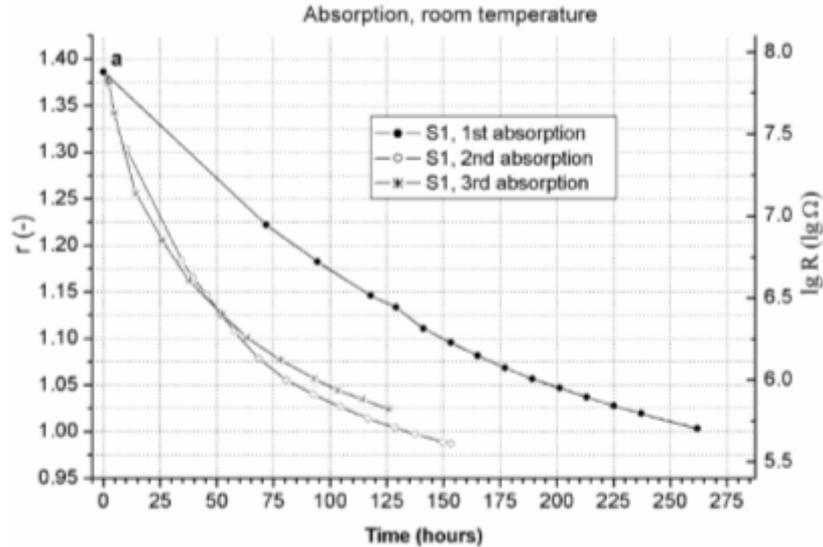
■ S1

1a-1b, 1c-1d, 1e-1f: r.t.

1b-1c: 50°C

1d-1e, 1f-1g: 35°C

# Moisture sensor development and calibration

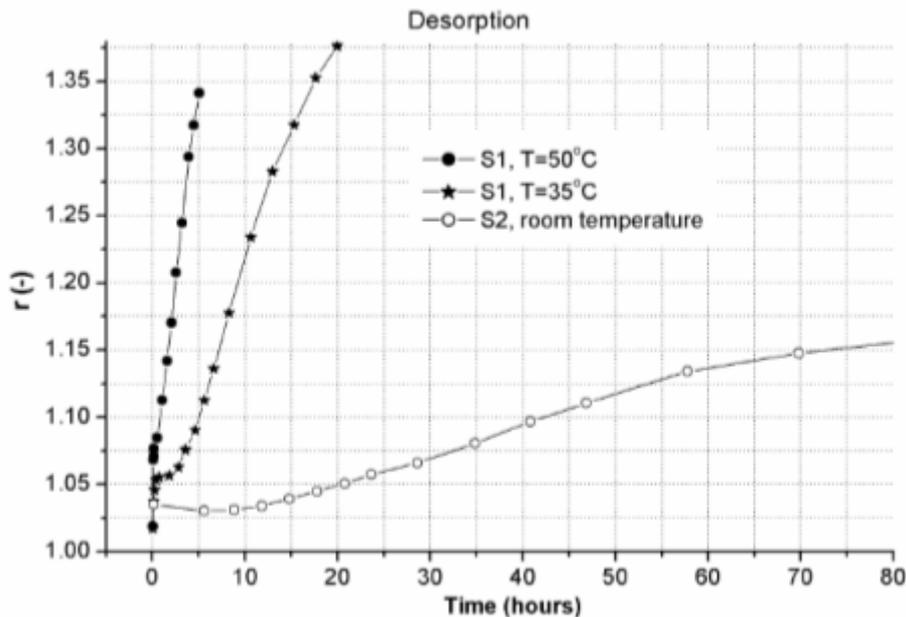


一度水分を吸収したEVAは、再度水分にさらされたとき、水分を吸収しやすい。

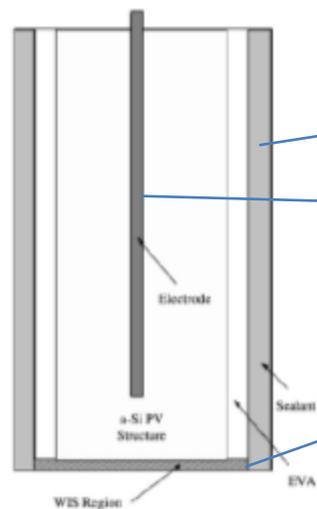
温度の影響を受けやすい。

#	Absorption	T <sub>sample</sub>	Desorption
1 <sup>st</sup>	182 h (S1)	room	260 h (S2)
2 <sup>nd</sup>	81 h (S1)	35°C	20 h (S1)
3 <sup>rd</sup>	95 h (S1)	50°C	5 h (S1)

夏の間はEVAは乾燥



# Corrosion Effects in Thin-Film Photovoltaic Modules



## 透明導電膜 SnO<sub>2</sub>の剥離・腐食劣化の解析

エッジから25mm程度の層除去

背面電極 (Al) に接続

エッジから8mm程度の層を除去

SnO<sub>2</sub>電極がガラス基板から剥離

ガラス基板洗浄度関係なし

EVA-ガラスの接着促進剤  
(有機シラン) は関係なし

EVA-ガラス間の電気化学反応ではない。

エッジの距離を広くすると、腐食が遅くなる。  
シール材に吸湿剤を入れると腐食が遅くなる。

水分の侵入が影響

図 短冊状サンプル模式図

-100V, 85°C, 46h 水に浸漬

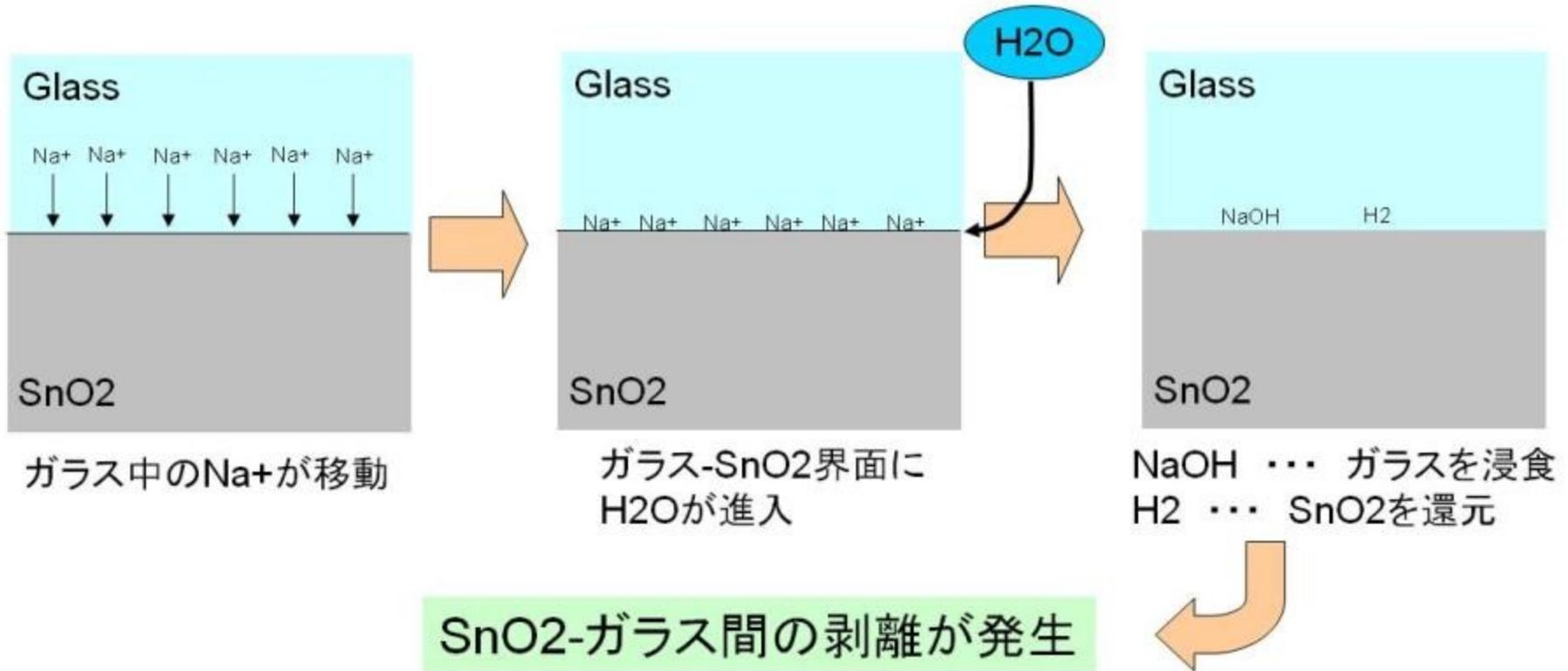
腐食面積と時間の関係を調査

22h後に1-2%のエリアが腐食

印加電圧0では腐食は発生せず

# Corrosion Effects in Thin-Film Photovoltaic Modules

- ・ガラス中のNaが移動
- ・モジュール内に進入したH<sub>2</sub>Oが関与
- ・TCO-アース間の微弱電流が関与



## ■ Long-Term Performance Data and Analysis of CIS/CIGS Modules Deployed Outdoors

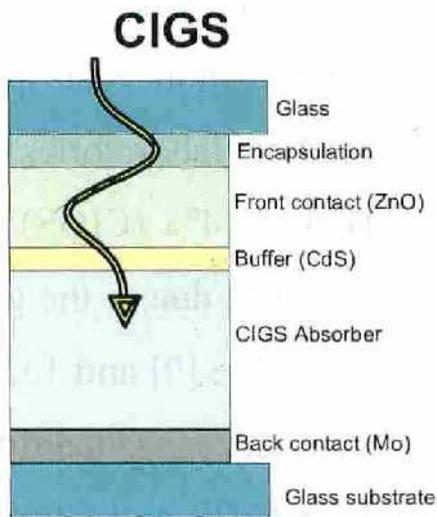
2008/08/10 SPIE Conference

## ■ STABILITY OF CIS/CIGS MODULES AT THE OUTDOOR TEST FACILITY OVER TWO DECADE

2008/05/11-16 33<sup>RD</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference

J.A.del Cueto, B.Kroposki, S.Rummel, Allan Anderberg (NREL)

### ガラス/Mo/CIGS/CdS/ZnO/ガラス



①標準状態(25度50%)+暗闇

②屋外暴露

NREL 屋外試験場にて実施。

南向き 傾き40度

③屋外暴露+高圧印加

コロラド ゴールデン



# 結果 : 標準状態+暗闇、 屋外暴露 (10年間)

## 標準状態での暗所保存

- ・発電効率: 0.6%/yrの低下。FF値の低下が発電効率に起因している。
- ・Vocが初期には増加し効率が良くなる傾向が見られるが、後に低下する。

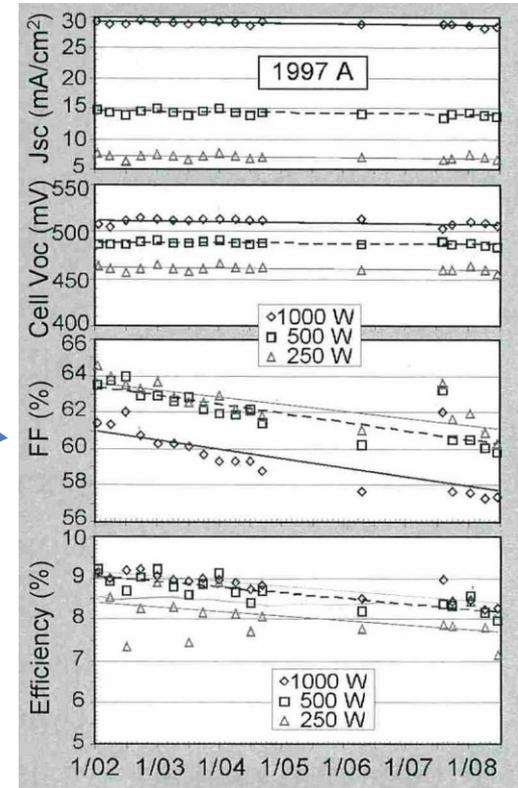
## 屋外暴露10年間

- ・発電効率 13-15%低下。FF値の低下が顕著
- ・季節による発電効率変動、冬に20%上昇
- ・出力の低下は ZnOやCdS膜の劣化による

## 電極膜ZnOの改良が進められている。

- ・劣化には水分の影響がある。
- ・ZnO, ZnMgOなどの材料の検討
- ・加速試験 : Weatherometer、 Dump heat

## 屋外暴露10年間



# 4.その他 気になる文献

## 4-1 モジュール内の部材界面の

## 接着強度と耐久性評価

<図表>



Figure 1. (a) System with stepper motor, 5:1 speed reducer, torque sensor, and universal coupler fitting that attaches to a Phillips flat-head screw epoxied to a cored Si cell; (b) close-up image showing details of torque sensor and coupling hardware

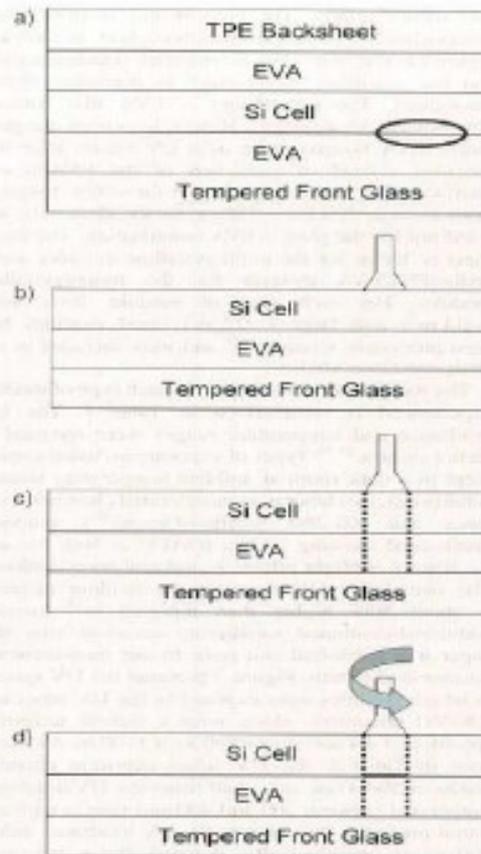


Figure 2. Sample preparation for measurement of shear strength at front-side Si cell/EVA interface. a) Measure shear strength at front cell/EVA interface; b) remove TPE backsheet and EVA; epoxy screw to backside of Si cell; c) core through Si cell and EVA down to glass; d) apply torque to measure interfacial shear strength

## 4-2. Electroluminescence 診断

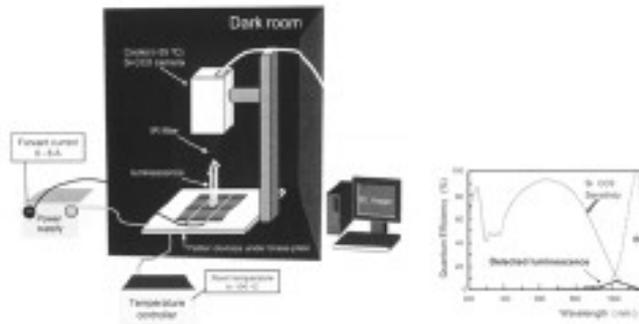


Fig 7 EL images of solar cell module a and "point-pressure crack" failure due to metal wire soldering b

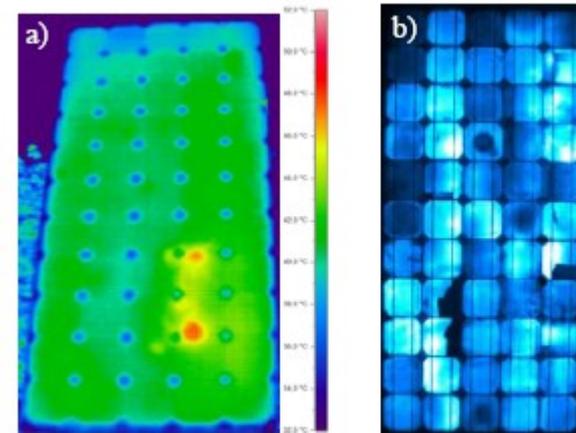
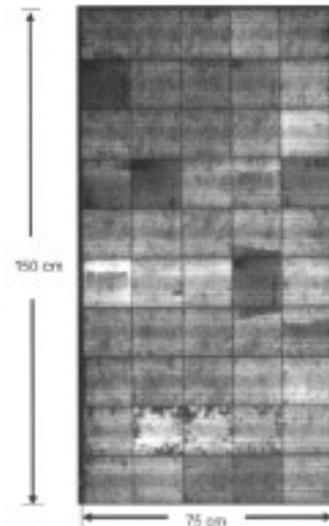


Figure 5: a) Illuminated thermographic image of the module in open circuit and b) electroluminescence image

Analysis of PV modules by EL and IR  
 24<sup>th</sup> EUPVSEC (2009)Hamburg p.3262  
 U. Hoyer, *et al.*

Appl.Phys. A Mat. Sci. & Processing,  
 (2009)p.189 T.Fuyuki *et al.*

## 4-3. 光学的診断

No.136	結晶系			年代	2005
タイトル	Optical degradation of long-term, field-aged c-Si photovoltaic modules				
著者	Antonio Parretta, Mariano Bombace, Giorgio Graditi, Riccardo Schioppo ENEA Centro Ricerche Portici, Località Granatello, 80055 Portici (Na), Italy ENEA Area Sperimentale di Monte Aquilone, Manfredonia (FG), Italy				
出典	Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 86, Issue 3, 31 March 2005, Pages 349-364				
目的	屋外暴露モジュールの光学劣化評価				
方法	15年屋外暴露モジュールの外観（しみ、白濁）を光学特性評価				
結果	HERE 光学系(Fig.1)は拡散光下での反射率を測定できる。直接モジュールの変化をモニタすることにも適している。暴露後のモジュールは青領域（400-500nm）の反射率低下が顕著。				

### <図表>

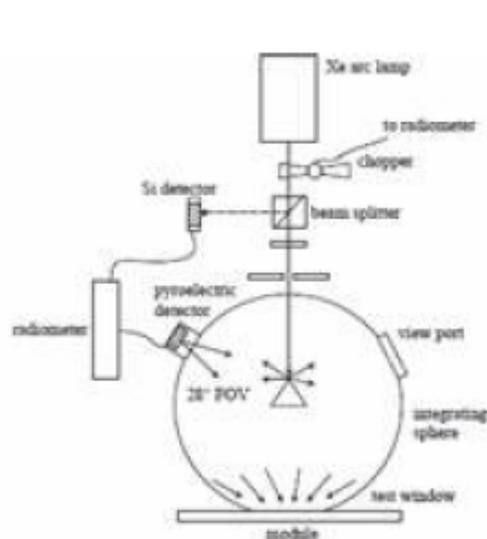


Fig. 1. Schematic of the HERE apparatus.

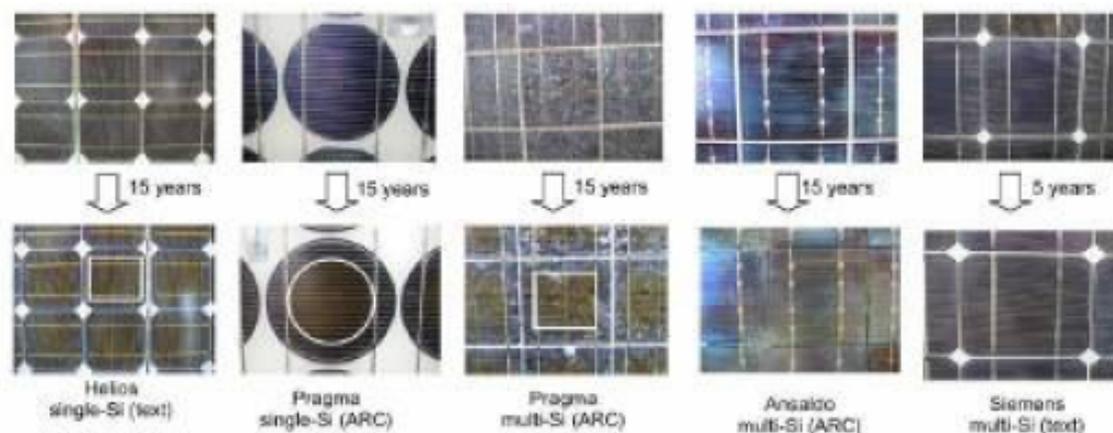


Fig. 5. Visible aging effects in dismounted and cleaned modules after an exposure period indicated above each module type. Discoloration of cell surface, highlighted by white contours, concerns both ARC and simply textured cells. The Ansaldo modules show an evident EVA degradation with formation of diffused white halos.

# 今後の進め方

- 本調査研究第2グループの今後の進め方
  - 未読論文の要約作成と文献リスト記入
  - 文献リスト完成
- コンソ共研テーマ提案
  - ① AIST所有・長曝済みモジュールの不良・劣化の詳細調査
  - ② PVモジュール不良・劣化についてのFMEA分析  
(別紙参照)

## 参考資料

# PVモジュール不良・劣化についてのFMEA分析

## 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	
		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)	紫外線劣化	熱疲労	熱拡散	クリープ	吸湿 (膨潤)	相転移破壊	酸化	電気分解		マイグレーション
故障メカニズム																
環境・計測条件																
環境 試験	高温	85°C		△			△	◎	○				△			12
	低温	-40°C				△						○				5
	温度 サイクル	-40°C / 85°C		△			◎		◎	○	◎		○			22
	高温高湿	85°C / 85%	◎	◎	○	○				△			◎	◎	◎	32
	結露凍結	-40°C ~ 85°C / 85%		△	△	◎				○	△		△		○	16
	HAST	125°C / 85%		◎	◎	◎					△		○	◎	◎	32
	光照射		○	△				◎								9
計測	直流抵抗							◎	○	◎	△					14
	絶縁抵抗		○									△	○	◎	22	
	接着強度	○	○		◎	◎		◎	◎	◎	△	○			38	
スコア		11	20	9	18	12	5	20	19	18	6	3	15	12	18	

◎…5(影響大)、○…3(影響中)、△…1(影響小)      ■重要