

## 「コアテーマ1 長期曝露モジュールの詳細調査」

### I. はじめに

コアテーマ1では、長期曝露された太陽電池モジュールの調査を通じて、実際使用されたモジュールがどのように劣化しているのか理解し、高信頼性モジュール開発の課題を明らかにすることを目指している。そこで下記のような方針に基づいてモジュール調査を進めている。

1. 多岐にわたる屋外曝露モジュールをそれぞれ一定数調査し、曝露サイト毎、モジュールタイプ毎、型式/年式毎の劣化に関する網羅的な統計情報を得る。
2. 上記モジュールの非破壊分析、破壊分析を行い、マイクロレベルでの劣化現象を追求し、メカニズムを解明する。
3. 上記メカニズムを基に、高信頼性モジュール開発に向けた技術課題、評価手法の提案を行う。

コアテーマ1の参加機関は表 I-1 に示すように、一般会員 6 機関、特別会員 4 機関から成る。

表 I-1. コアテーマ1 参加機関

一般会員	特別会員
大日本印刷株式会社	石川県工業試験場
帝人デュポンフィルム株式会社	太陽光発電技術研究組合
デュポン株式会社	一般社団法人日本電機工業会
東京エレクトロン株式会社	学校法人立命館
凸版印刷株式会社	
日立化成株式会社	
(順不同)	(順不同)

(日立化成株式会社：清水 成宜)

### II. 結果と考察

#### II-1. 調査方法

最初のステップとして曝露サイトからの取り外しや中古モジュール販売業者からの購入を通じて、調査モジュールを集め、各モジュールに ID を付与して管理する。次にそれらモジュールに対し、外観異常の検査、電流-電圧 (I-V) 特性、エレクトロルミネッセンス (EL) 画像測定、熱画像測定などの非破壊検査を実施する。次に非破壊検査で推定した劣化因子、劣化箇所の情報を基に破壊分析による詳細な分析を行う。最後に部材間の相互作用や設置環境を考慮し、劣化メカニズムを推定していく。図 II-1-1 に調査フローを示す。

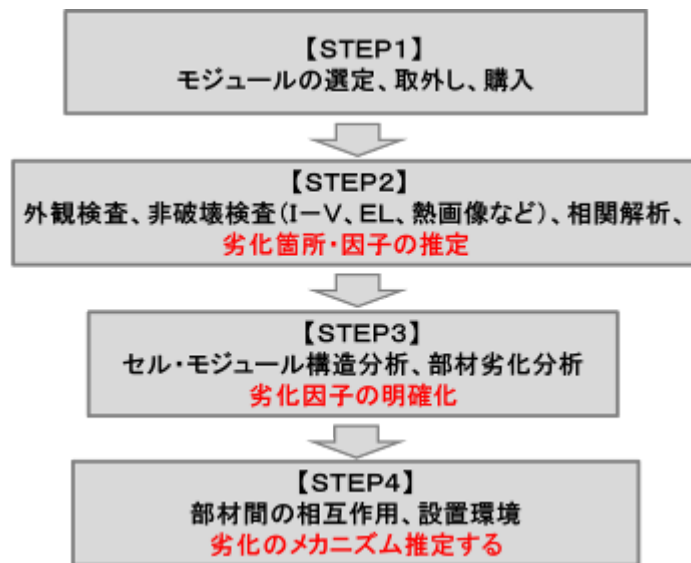


図 II-1-1. 曝露モジュール調査のフロー

(日立化成株式会社：清水 成宜)

## II-2. 調査対象モジュール

本研究では、産業技術総合研究所（産総研）四国センター（香川県高松市）設置中の B 社製単結晶モジュール、石川県工業試験場（石川県金沢市）設置中の D 社製多結晶モジュール、日本品質保証機構（JQA）ソーラーテクノセンター（静岡県浜松市）に設置されていた C 社製多結晶モジュール、関西電力・六甲新エネルギー実験センター（兵庫県神戸市）に設置されていた B 社製単結晶モジュール、ネクストエナジー・アンド・リソース株式会社から購入した複数メーカーおける中古モジュール（過去に屋外曝露されていた）を調査の対象とした。以下に調査モジュールの詳細を示す。

### II-2-1. 産総研四国センター

産総研四国センターの建屋屋上には、B 社製単結晶モジュール 720 台、47.52 kW の発電システムが稼動している。これは 1985 年に愛媛県西条市に設置されたものの一部が 1994 年に移設されたものである。途中 1990 年～1994 年まで一時倉庫で保管されていた可能性があり、合計約 22 年間（最大で 27 年間）曝露されていると考えられる。720 台の中から取外しモジュールを選定するため、稼動中のモジュールの外観検査と、熱画像測定を実施した。全てのモジュールの受光面には黄変が観られ、約 1/3 のモジュールには端子箱裏に焦げのような異常が観られた。また熱画像測定でも一部のモジュールにホットスポットが認められた。図 II-2-1-1 に曝露モジュールの外観、黄変と端子箱裏の焦げの異常、熱画像を示す。取り外しモジュールとして、熱画像で発熱が観られたモジュール 1 台、端子箱裏に焦げがあり熱画像に異常がないモジュール 1 台、システム電圧が高い位置のモジュール 2 台、システム電圧が低い位置のモジュール 2 台を選定した。産総研四国センターでは同型式の未曝露モジュールが保管されていたので、この 1 台を併せて合計 7 台のモジュールを調査する。



図 II-2-1-1. 産総研四国センターの曝露モジュール (左) 黄変と端子箱裏の焦げ (中央) 発熱異常のモジュール (右)

## II-2-2. 石川県工業試験場

石川県工業試験場には、1998年に導入した図 II-2-2-1 に示すような総出力 209.28 kW の太陽光発電システムがある。傾斜角度 16.7°の大屋根には、D 社製合計出力 192.96 kW の多結晶モジュール 1608 台を、南向き及び北向きに各 804 台設置している。また、屋根中央部にある大屋根と同角度の越屋根には、同メーカー製で合計出力 16.32 kW の単結晶モジュール 120 台を、南向き及び北向きに各 60 台設置している。2012 年現在まで系統連系による発電を継続しており、構内電源として利用している。2003 年に保守のため南向き多結晶モジュールの内 159 台を新品と交換したが、本研究では、このうち多結晶モジュールを対象として、次の要領で調査モジュールを選定した。まず、劣化による発熱が疑われるモジュールを抽出するため、稼働中の太陽電池の熱画像を、高所作業車を用いて 2~15 m の距離から撮影した。その結果、図 II-2-2-2 に示すように、セルや端子箱周辺で局所的に発熱しているモジュールが確認できた。このような特徴的な発熱を示すモジュールを、南向きのモジュールから計 8 台選定した。また、この他に、南向き及び北向きの双方より無作為に各 8 台を選定した。これら選定した計 24 台の調査モジュールの分析を行う。



図 II-2-2-1. 石川県工業試験場の太陽電池モジュール

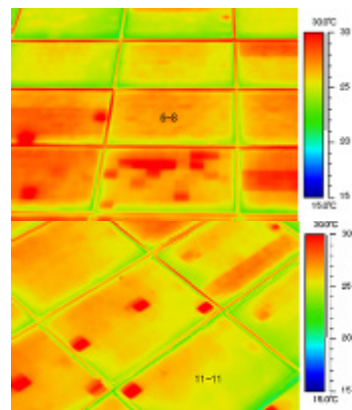


図 II-2-2-2. 発熱異常のモジュールの例

## II-2-3. ソーラーテクノセンター、六甲エネルギー実験センター

産業技術総合研究所つくばセンター（茨城県つくば市）の 2-6 棟には数百台に及ぶ曝露済み太陽電池モジュールが保管されている。約 20 年前に製作されたモジュールである。これらは NEDO のニューサンシャイン計画の中で用いられ、静岡県浜松市および兵庫県神戸市で 10 年程度、屋外曝露されたモジュールであると考えられている。曝露試験終了後にそれらモジュールの一部が産総研つくばセンターに引き取られ、さらに約 10 年間倉庫に保管さ

れていた。浜松市で曝露されていたモジュールは、ソーラーテクノセンター（静岡県浜松市）において、(財)日本品質保証機構（JQA）が「太陽電池システム評価技術の開発」のために 1990 年から 2001 年にかけて評価を行ったものの一部と推測される。一方、神戸市で曝露されていたモジュールは、関西電力（株）六甲新エネルギー実証試験センターにおいて、(財)電力中央研究所が実施した「太陽電池システム実証技術の開発（高密度系統連系試験）」の研究で使用されたと考えられている。この中から浜松市で曝露されていたと考えられる C 社製多結晶モジュール c2-02 及び兵庫県に設置されていたと考えられる B 社製単結晶モジュール c2-01 各 30 台ずつを調査対象とする。

表 II-2-1. 調査対象の太陽電池モジュール

メーカー	型式	種類	製造年	使用場所	曝露期間(年)	台数
A	c2-03	単結晶	2001	愛知	9	10 (25)
B	c2-01Ro	単結晶	1989	六甲	11	30
	c2-11	単結晶	1991,92	宮古島	19~17	10
	c2-12	単結晶	-	岐阜	-	10
	c2-01Mi	単結晶	1991	宮古島	19~17	10
	c2-13	単結晶	1985	西条/高松	22 (27)	6
C	c2-06	多結晶	2000	埼玉	10	4 (88)
	c2-08a <sup>†</sup>	多結晶	1991,94	宮古島	19~16	5
	c2-08b <sup>†</sup>	多結晶	1993	宮古島	17	5
	c2-02	多結晶	1991,92	浜松	10	30
D	c2-09	単結晶	1993	宮古島	17	10
	c2-04	単結晶	2002	神奈川	5	3 (17)
	c2-10	単結晶	2005	鹿児島	5	10 (24)
	c2-17	多結晶	1997	石川	14	24
	c2-18	単結晶	1998	石川	14	12
	c2-19	多結晶	2002	石川	10	12
	c2-05	多結晶	1999, 00	関東	9	10 (16)
E	c2-07	薄膜 Si	1996	群馬	15	10
F	c2-21	薄膜 Si	1997	滋賀	12	6
	c2-22	薄膜 Si	2009	滋賀	4	15
	c2-23	薄膜 Si	2003	滋賀	10	27
	c2-20	薄膜 Si	2009	滋賀	4	8

※台数における ( ) 数字は、I-V データの提供を受けた台数を表す。

<sup>†</sup>c2-08a,b は、ほぼ同一の型式でガラス表面のテクスチャー構造に違いのあるモジュールである。



#### II-2-4. 中古モジュールの購入

さらに調査対象を拡大するため、6 メーカー、13 型式、合計 114 台、1 型式あたり数台～10 台をネクストエナジー・アンド・リソース株式会社から購入した。これらは 10 年以上曝露されているものを中心に、外観異常があるもの、I-V 曲線に異常があるものなどを選定した。本研究ではその中から曝露年数や設置場所の情報がある 5 メーカー、11 型式を非破壊検査の対象と決めた。単結晶モジュール 6 型式、多結晶モジュール 4 型式、薄膜系太陽電池が 1 型式である。またネクストエナジー・アンド・リソース株式会社からは、購入した一部のモジュールについてそれと同型式、同期間、同じ場所で曝露されていたモジュール数十台分の I-V データを別途提供頂いた。

以上の調査モジュールの一覧表を表 II-2-1 に示す。

調査モジュールは 1 台ずつ c2-XX-YYYY という ID 番号を付与し、テプラシールで貼り付け産総研九州センターで保管している。ID において c2 は II 期コンソーシアムを意味し、XX は型式毎に区別した番号、YYYY はモジュール毎に区別した番号を意味している。

#### II-2-5. 非破壊検査方法

非破壊検査として外観検査、I-V 測定、EL 測定、熱画像測定を実施した。外観検査はモジュール一台ずつ外観写真を撮影するとともに、セル、配線、ガラス、封止材、バックシート、端子箱について観察し、異常の有無及び異常内容を確認した。I-V 測定は、ソーラーシミュレーター (PVS1222i-L、日清紡メカトロニクス製) を用いて 5 回測定した平均値を求めた。得られた I-V データから屋外曝露モジュールの劣化因子を推定するために、同じ型式のモジュールについて、最大電力 (Pmax) の低下率に対する他の I-V パラメータ (最適動作電圧 Vpm、最適動作電流 Ipm、開放電圧 Voc、短絡電流 Isc) の低下率との相関解析を行った。各モジュールの銘板に定格値として記されている Ipm 相当の電流を順方向に印加し、EL カメラシステム (PVX100、アイテス製) を用いて EL 測定を行った。熱画像は、暗状態で順方向に電圧を印加して測定する方法 (以降、順方向熱画像と記す) 及び太陽光を照らしてモジュールを短絡させ測定する方法 (以降、Isc 熱画像と記す) の 2 通りについて測定した。順方向熱画像測定は EL 測定と同様の電流値を流し、5 分経過後に赤外線サーモグラフィ装置 (H2630 NEC Avio 赤外線テクノロジー製) を用いて撮影した。Isc 熱画像はモジュールを短絡させた後、受光面を太陽に向け、5 分後に同様の赤外線サーモグラフィ装置で測定した。なお上記の測定は、モジュールの端子箱におけるバイパスダイオードが搭載された状態で実施した。

(日立化成株式会社：清水 成宜)

### II-3. 非破壊検査の結果

#### II-3-1. A 社製モジュール

##### (1) 調査対象

型 式： A 社製 c2-03

タイプ： 単結晶 Si

定格値： Pmax = 175 W, Voc = 65.7 V, Isc = 3.64 A, Vpm = 52.9 V, Ipm = 3.31 A

定格から算出される FF = 73.2%

(2) 外観

外観上の異常は、受光面、バックシート面ともに見られなかった。外観の一例を図Ⅱ-3-1-1に示す。



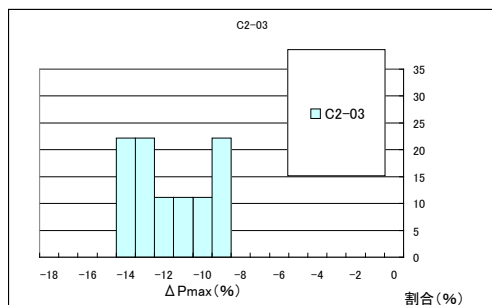
図Ⅱ-3-1-1. c2-03 モジュールの外観写真

(3) I-V 特性の統計解析

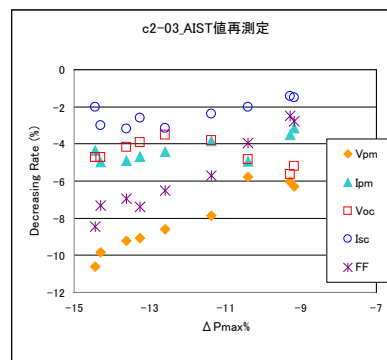
定格値を基準とした出力低下率のヒストグラムを図Ⅱ-3-1-2に示す。(以下の I-V データについては 10 台のうち 9 台のデータを示している。これは入手直後の I-V 測定条件に不備があることが判明したので後日再測定したデータであるが、すでに 1 台を構成プロファイル用に破壊分析に供してしまっていたためである。) 概ね 9~15%程度の Pmax 低下を示すと示唆された。なお、N 数が 10 と少なめであることから、分布形状による統計分析は妥当でないと判断した。

次に、定格値を基準として I-V パラメータ (Voc、Isc、Vpm、Ipm、FF) の低下率を Pmax 低下率についてプロットした (図Ⅱ-3-1-3)。ΔVoc、ΔIsc、ΔIpm と ΔPmax の相関は比較的弱めであった一方で、ΔVpm と ΔFF が ΔPmax と強い相関を示すことが分かった。これは本型式の主要な劣化モードが直列抵抗の増大であることを示唆している。なお、ΔVoc については相関係数が小さめとの結果が得られているが詳細不明である。

ここで上記 I-V データは産総研九州センターに設置されているソーラーシミュレーターによる測定値 (以下 AIST 値) だが、ネクストエナジー・アンド・リソース株式会社は保有する全てのモジュールについて同社保有のソーラーシミュレーターでデータ (以下 NE 値) を採取している。NE 値の提供を受け統計解析をおこなったところ、AIST 値と同様の結果が得られている (図Ⅱ-3-1-4)。また、NE 値について購入分と保有全モジュールの f 検定を行い、ランダムサンプリング性を確認した (表Ⅱ-3-1-1)。従って、購入した 10 台のモジュールの AIST 値は本型式における一般的な劣化データとして扱えると示唆された。但し AIST 値と NE 値の間にはデータに若干のバイアスがあり、特に Voc と Isc については相関が弱めであるため、データの取り扱いには注意が必要である。



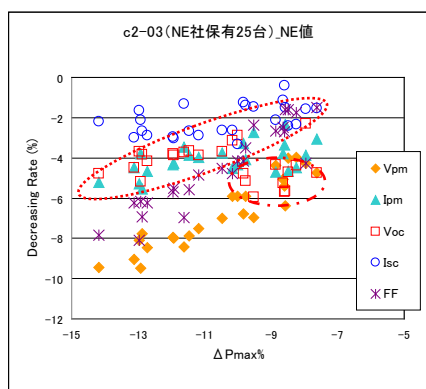
図Ⅱ-3-1-2. Pmax のヒストグラム



型番	ΔVpm	ΔIpm	ΔVoc	ΔIsc	ΔFF
c2-03	0.97	0.71	-0.51	0.74	0.98

図Ⅱ-3-1-3. I-V パラメータ散布図 (AIST 値)

なお、図Ⅱ-3-1-4の散布図のうち  $V_{oc}$  データ (□) については赤点線 (---および---) の枠で示すように 2 種類のモードが混在しているようにも見える。図Ⅱ-3-1-2 のヒストグラムや図Ⅱ-3-1-3 の AIST データにおいてもそれを支持する傾向が見られており、現在調査中である。



型番	$\Delta V_{pm}$	$\Delta I_{pm}$	$\Delta V_{oc}$	$\Delta I_{sc}$	$\Delta FF$
c2-03	0.93	0.53	-0.18	0.47	0.92

図Ⅱ-3-1-4. I-V パラメータ散布図 (NE 値)

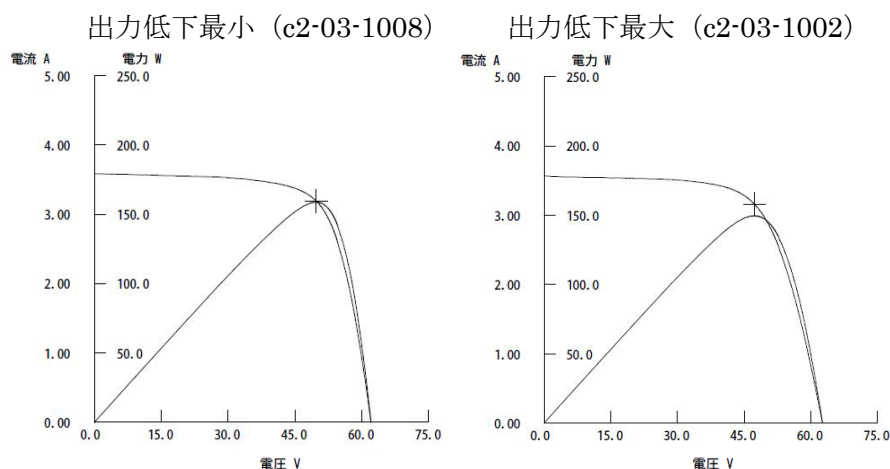
表Ⅱ-3-1-1. Pmax データの f 検定結果

	購入分	すべて
平均	155.90	156.54
分散	13.33	11.40
観測数	9	25
自由度	8	24
観測された分散比	1.17	
P(F<=f) 両側	0.36	
F 境界値 両側	2.36	

以下、一例として出力低下最小モジュール (c2-03-1008) と出力低下最大モジュール (c2-03-1002) についての各種測定データ比較の結果を紹介する。

#### (4) I-V 特性

図Ⅱ-3-1-5 に出力低下最大モジュールおよび最小モジュールの I-V 曲線、表Ⅱ-3-1-2 にパラメータの値、定格値からの低下率、両者間の比を示す。両者の間には FF で差があるが、これは  $V_{pm}$  の差によるものであると示唆され、図Ⅱ-3-1-3 ならびに図Ⅱ-3-1-4 の散布図に見られる傾向と一致した。



図Ⅱ-3-1-5. 出力低下最小および最大モジュールの I-V 曲線

表 II-3-1-2. 出力低下最小および最大モジュールの I-V パラメータ

	Pmax [W]	Voc [V]	Isc [A]	Vpm [V]	Ipm [A]	FF [-]	Memo
定格	175.00	65.70	3.64	52.90	3.31		
c2-03-1008							出力低下最小
測定値	158.75	61.99	3.59	49.71	3.19	0.71	
低下率 <sup>a)</sup>	9.28%	5.65%	1.43%	6.03%	3.50%	-	
c2-03-1002							出力低下最大
測定値	149.72	62.60	3.57	47.28	3.17	0.67	
低下率 <sup>a)</sup>	14.45%	4.71%	2.01%	10.62%	4.35%	-	
Ratio <sup>b)</sup>	106.04%	99.02%	100.59%	105.13%	100.88%	106.47%	

a) 低下率 = (定格値 - 測定値) / 定格値

b) Ratio = c2-03-1008値 / c2-03-1002値

### (5) EL 画像、熱画像

図 II-3-1-6 に EL の異常部拡大画像を示す。本型式全体で見られる特徴、ならびに出力低下と関連のありそうなポイントを以下に示す（工程由来で生じた模様で、出力に関係ないと思われる特徴については割愛する）。

異常① セルの周辺から暗化。

異常② 一部のセルが全体的に暗化。経時発生なのかどうかの判断は困難だが、暗部に見られるバスバー電極付近の発光は電極高抵抗化を反映している可能性があり、I-V 特性との一致が示唆される。

異常③ バスバーに直交する破線状暗化。周辺画像よりフィンガー断線はないと推定。

異常④ クラック状欠点。周辺画像より断線はなく、出力には影響が少ないと推定。

特徴 出力低下が大きいほうが、①、②の傾向がやや強いように見える。

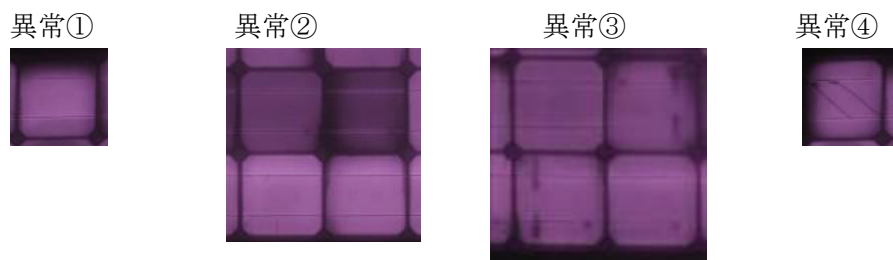
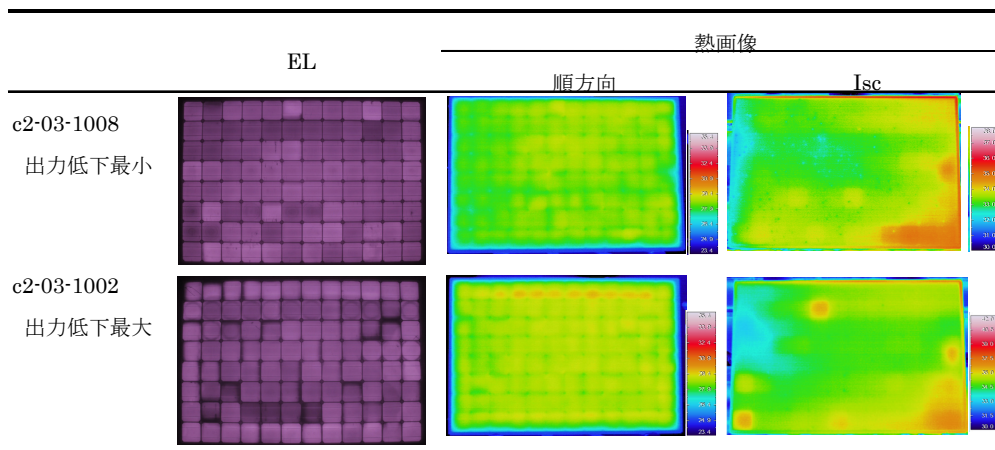


図 II-3-1-6. EL 画像で見られた異常の拡大写真

図 II-3-1-7 に出力最大品・最小品の EL 画像、順方向熱画像・Isc 熱画像を示す。EL 画像では出力差による暗化傾向を反映した結果が得られているが、熱画像を見ると欠点部位と発熱の部位は必ずしも一致しない。順方向熱画像でのフレーム近傍での発熱や Isc 熱画像でのホットスポット化などが出力低下モジュールで見られているが、温度レンジが狭いため、この熱画像だけでは傾向は判断できないといえる。なお、Isc 熱画像での右下部の発熱は地熱が外乱として含まれている可能性が高い。



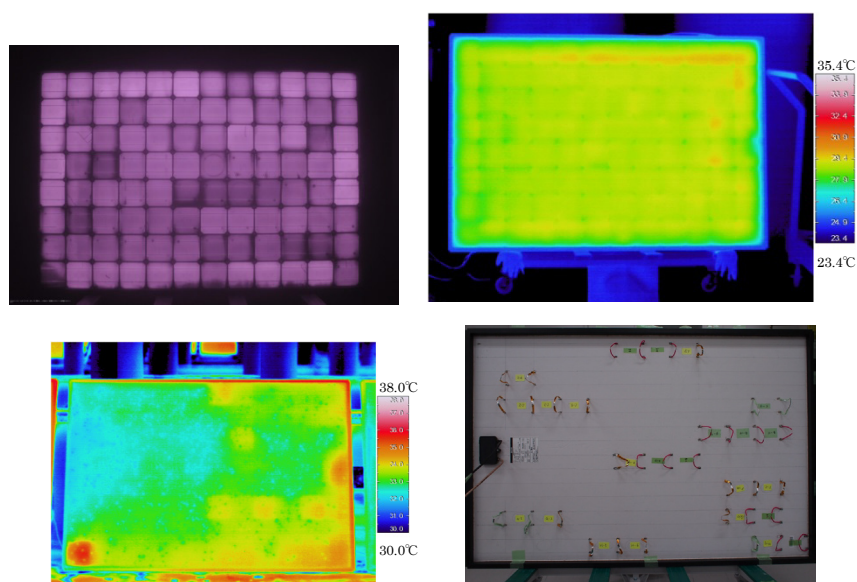
図Ⅱ-3-1-7. 出力低下最小および最大モジュールの EL 画像、順方向熱画像、Isc 熱画像

#### (6) 個別セル測定による劣化原因調査

モジュールの I-V パラメータ解析から、この機種は直列抵抗の増加によって出力低下が生じていると推定できる。さらに他の結晶系モジュールでは  $V_{oc}$  は最も経年変化しにくいパラメータであるが、この機種では  $V_{oc}$  が不安定であることが特徴となっている。モジュール熱画像からは劣化に結びつく有力な情報は得られていない。一方モジュール EL 画像はセルの中には劣化しているものがあることを示している。

そこで破壊検査ではあるがバックシートに一部穴をあけ、セルから電極を取り出し、セル毎の特性を測定し、セルの I-V パラメータ解析を行い、この結果と EL 像との対応を見る方法を試みた。

#### (6) -1 モジュール c2-03-1007 セル毎の I-V 特性測定



図Ⅱ-3-1-8. モジュール c2-03-1007 の EL 像、熱画像 2 種と個別電極を付けたモジュール裏面の写真

モジュール c2-03-1007 の EL 像、熱画像 2 種と個別電極を付けたモジュール裏面の写真を図Ⅱ-3-1-8 に示す。出力低下は 9 年間で 13.3% である。定格は表Ⅱ-3-1-3 に示した。測



定したセルは合計 24 セルである。EL 像から暗部の広がり方の大きいもの、暗部があまりないもの、中間のものから選んだ。電極を取りつける作業は 3 回にわたって行われており、最初 6 つのセルから電極を取り出してから 3 回目の作業をするまでに 1 年程度の時間経過がある。つまり穴をあけて電極を取り出した状態で 1 年近く倉庫に保管されていた。その都度モジュールの I-V 特性を測定し変化していないことを確認している。初期状態では各セルの特性は全く同じであり、その時のモジュールの性能がモジュール定格値であると仮定してセルの初期値（セル定格値）を算出した。結果を表 II-3-1-3 に示す。

表 II-3-1-3. モジュールの定格とこの定格から算出したセルの定格

	P <sub>max</sub>	FF	I <sub>sc</sub>	V <sub>oc</sub>	I <sub>pm</sub>	V <sub>pm</sub>
モジュール 1007 の定格	175W	0.73	3.64A	65.7V	3.31A	52.9V
各セルの定格（推定）	1.82W	0.73	3.64A	0.68V	3.31A	0.55V

24 個の各セルの I-V 特性を測定し、セルの各パラメータが定格値から低下している割合を算出したのが表 II-3-1-4 である。

表 II-3-1-4. 各セルパラメータの低下率

	ΔP <sub>max</sub> (%)	ΔFF(%)	ΔI <sub>sc</sub> (%)	ΔV <sub>oc</sub> (%)	ΔI <sub>pm</sub> (%)	ΔV <sub>pm</sub> (%)
1007A06-1	-19.03	-14.21	-2.33	-3.41	-5.59	-14.28
1007A07-1	-15.02	-11.02	-2.68	-1.93	-5.17	-10.44
1007E07-1	-23.77	-16.70	-2.28	-6.40	-7.53	-17.61
1007E08-1	-17.00	-11.05	-2.65	-4.20	-5.95	-11.80
1007G11-1	-15.91	-10.70	-1.56	-4.39	-4.47	-12.02
1007H12-1	-32.71	-23.17	-3.21	-9.56	-10.04	-25.24
1007C11-1	-21.02	-18.54	-0.79	-2.32	-5.16	-16.77
1007D09-1	-20.99	-15.82	-2.68	-3.61	-6.68	-15.38
1007D10-1	-21.31	-15.24	-1.27	-6.02	-6.09	-16.25
1007D11-1	-17.53	-13.21	-1.28	-3.81	-4.27	-13.90
1007A08-2	-17.35	-13.01	-2.82	-2.28	-5.68	-12.42
1007B02-3	-21.74	-16.94	-2.66	-3.25	-7.39	-15.54
1007C02-1	-20.73	-14.02	-3.12	-4.89	-6.40	-15.36
1007C03-1	-17.37	-11.79	-3.74	-2.74	-7.91	-10.33
1007C04-1	-15.09	-10.25	-2.60	-2.93	-5.78	-9.94
1007E06-1	-23.22	-16.68	-2.09	-5.93	-6.39	-18.03
1007F10-1	-20.41	-14.59	-2.51	-4.47	-5.65	-15.70
1007F11-1	-25.09	-18.90	-2.20	-5.61	-6.93	-19.56
1007G02-1	-23.82	-17.19	-2.42	-5.77	-6.87	-18.24
1007G03-3	-29.10	-21.82	-3.67	-5.91	-9.92	-21.34
1007G10-1	-16.83	-12.93	-1.23	-3.34	-3.28	-14.06
1007H05-7	-22.55	-17.52	-1.95	-4.29	-7.66	-16.18
1007H06-1	-24.83	-18.13	-2.43	-5.95	-8.47	-17.91
1007H11-6	-20.34	-16.09	-2.43	-2.76	-6.41	-14.93

この表を図 II-3-1-9 にまとめるとともに、各パラメータ間の相関係数を表 II-3-1-5 に示す。

セル出力の低下は V<sub>pm</sub> 低下と強い相関がある。この場合当然 FF も同じ相関を持つ。これは直列抵抗の増加によって出力が低下していることを意味していると考えられる。またモジュールの I-V パラメータ解析では V<sub>oc</sub> はフラフラとふらついており、モジュールの出力低下との関係はないように見えた。しかしセルでの結果は、V<sub>pm</sub> の低下が進むと V<sub>oc</sub> の低下が始まっているように見える。すなわち劣化が進んだセルで V<sub>oc</sub> の低下が生じている。

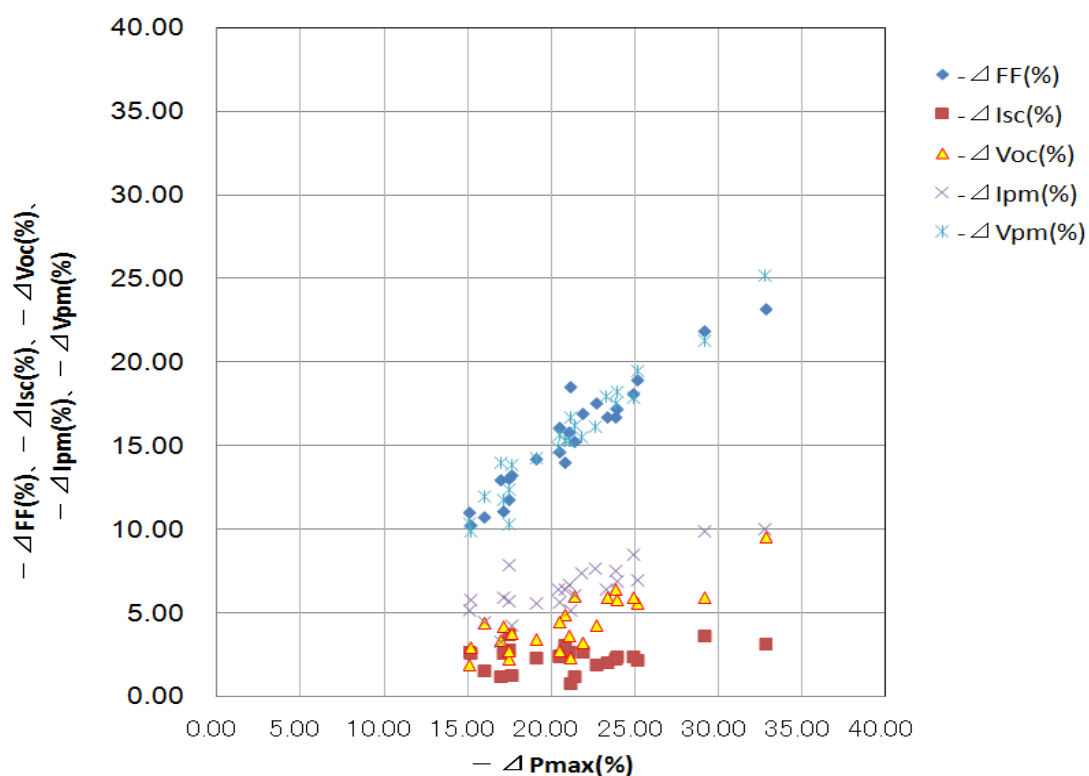


図 II-3-1-9. 各セルパラメータ相関関係

表 II-3-1-5. 各パラメータ間の相関係数

	$-\Delta P_{max}$	$-\Delta FF$	$-\Delta I_{sc}$	$-\Delta V_{oc}$	$-\Delta I_{pm}$	$-\Delta V_{pm}$
$-\Delta P_{max}$	1					
$-\Delta FF$	<b>0.95</b>	1				
$-\Delta I_{sc}$	0.27	0.12	1			
$-\Delta V_{oc}$	0.81	0.65	0.14	1		
$-\Delta I_{pm}$	0.81	0.72	0.66	0.61	1	
$-\Delta V_{pm}$	<b>0.97</b>	0.95	0.08	0.82	0.65	1

(6) -2 I-V パラメータ解析結果と EL 像

このような I-V パラメータ解析結果を EL 像と対比させたものが図 II-3-1-10 である。測定した 24 個のセルとそのうち  $V_{oc}$  低下が 5%以上であるセルを示している。出力低下が大きいセルは EL 像から見ても劣化が進んでいる。

\* : 測定したセル、▽ : 測定したセルのうち  $V_{oc}$  低下 5% 以上のセル

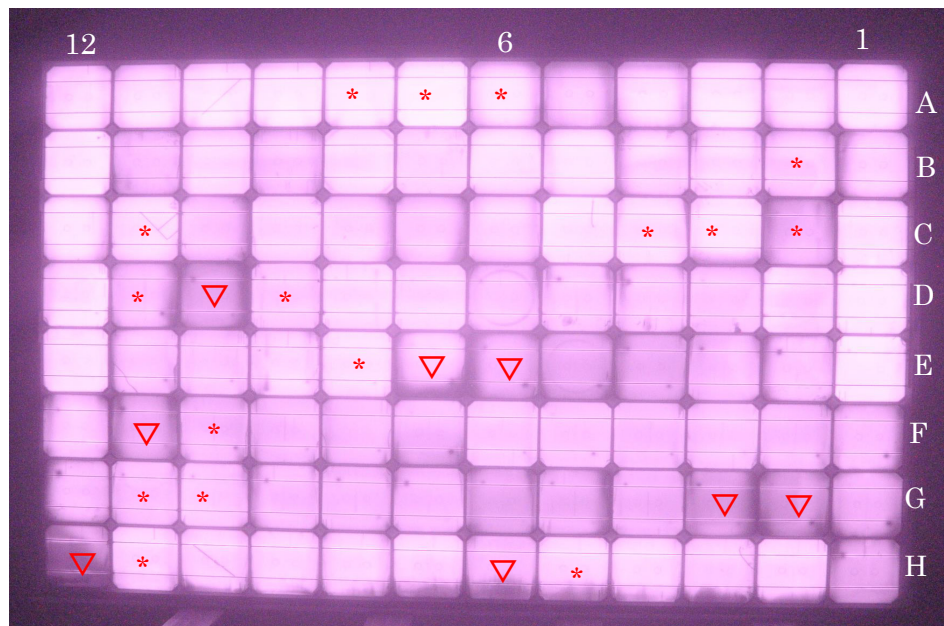


図 II-3-1-10. モジュールの EL 像 測定したセルを示す

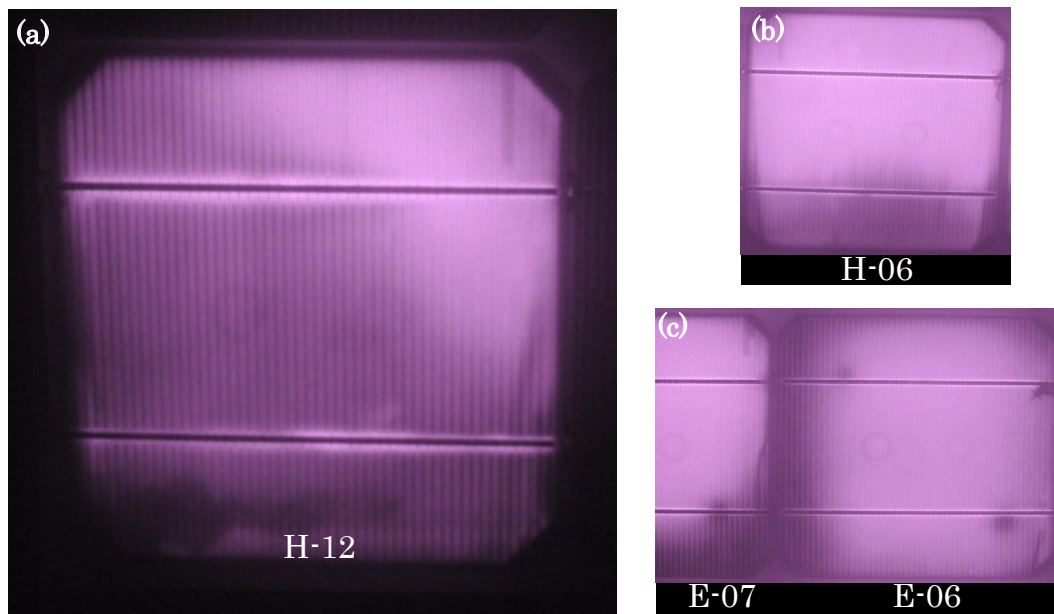


図 II-3-1-11. (a), (b), (c). 出力低下が大きいセルの EL 画像例  
(a)は出力低下最大セル

出力低下の大きいセルの EL 像はセル全体の輝度が低く、さらに部分的な暗部がある。出力低下が最も大きいセル H-12 とその他 2~3 の劣化が大きいセルの拡大した EL 像を図 II-3-1-11 に示す。最も多い部分的な暗部はフィンガー電極とフィンガー電極の間にできる暗部である。

セルの中には大きなクラックが入っているものがある。C-11、A-10、H-10 などのセルには一見してわかるシリコン結晶の劈開面に沿ったクラックがある。しかしこれらのセルの出力の低下は小さく、クラックは出力低下の主因ではないと考えられる。

### (6) -3 まとめ

以上個別セルの測定によって得られたセル I-V 特性と EL 像の所見はよく一致する。結果をまとめると次のようになる。

- ①セルの出力低下は  $V_{pm}$  の低下と強い相関があり、直列抵抗の増加によって出力が低下していることを示唆している。
- ②出力低下が進んだセルでは  $V_{oc}$  の低下が認められる。
- ③出力低下が進んだセルではセル全体の EL 像の輝度が小さく、さらに部分的な暗部がある。
- ④部分的な暗部として最も目立つのはフィンガー電極とフィンガー電極との間が暗部になっているものである。

この機種 of セル構造は図 II-3-1-12 のようになっていることが報告されている。n-type Si 単結晶表面に高品質の a-Si が製膜されており、これによって高い  $V_{oc}$  を実現している。また a-Si 膜には透明導電膜が積層されている。

今回得られた結果で他の機種と異なり特徴的なのは②と④の項目であろう。

劣化が進むと  $V_{oc}$  が低下し始めるのは a-Si 膜のパシベーション効果が劣化し始めていると考えられないか。次のような仮説のもとに、劣化が進行していくのではないだろうか。

仮説：透明導電膜の劣化によって直列抵抗が増加し出力低下がおこる。それが進行すると、a-Si 膜の劣化が始まり  $V_{oc}$  劣化が生じ始める。

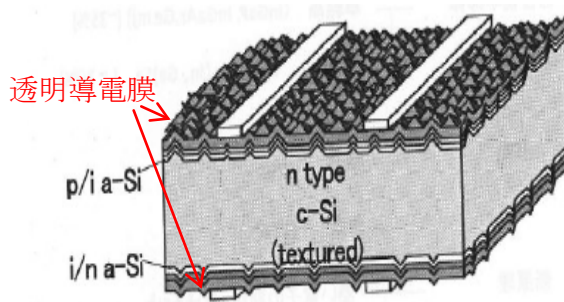


図 II-3-1-12. c2-03 モジュールの構造

### まとめ

A 社製モジュールでは I-V 測定より直列抵抗増加起因での劣化モードが示唆された。NE 値との整合性を f 検定で確認した。EL 画像からはセルの劣化が観察されるためセルから直接電極を取り出し、セルの I-V 特性を測定した。その結果直列抵抗の増加に引き続き  $V_{oc}$  の劣化が進行していることを確かめた。

(独立行政法人産業技術総合研究所：阪本 貞夫、  
帝人デュポンフィルム株式会社：鈴木 健太郎、  
帝人デュポンフィルム株式会社：田名部 佳那)

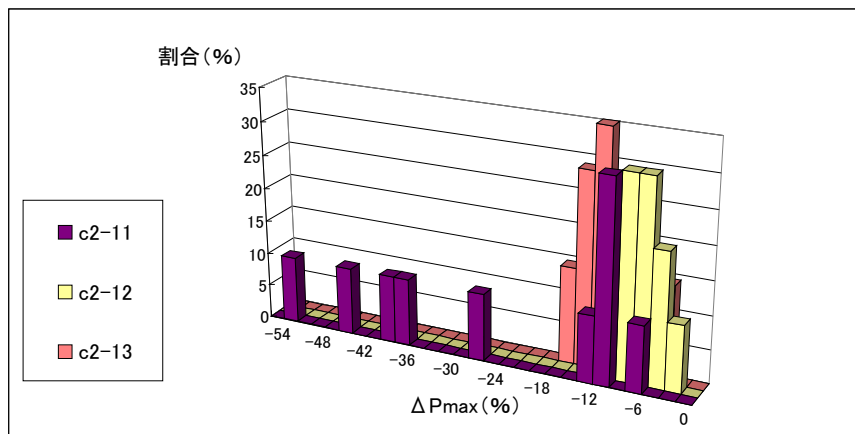
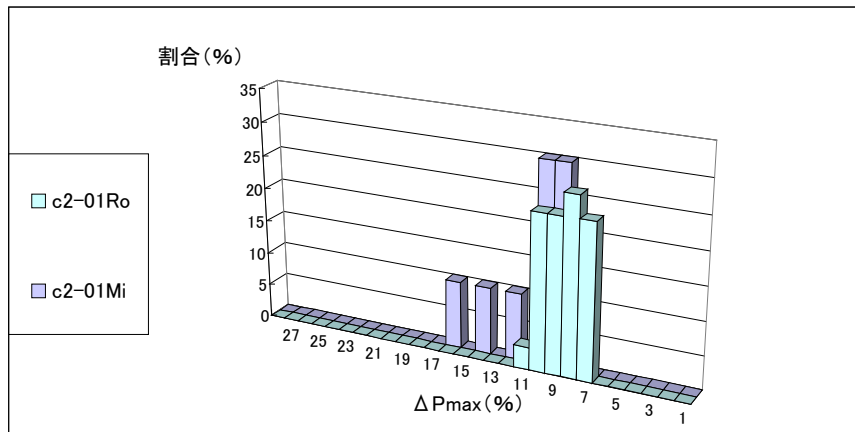
## II-3-2. B社製モジュール

B社製モジュールについて、表II-3-2-1に定格値、図II-3-2-1にPmaxの劣化割合の分布、図II-3-2-2にPmax劣化とI-Vパラメータとの相関、表II-3-2-2に相関解析から得られた相関係数を示す。結果については、型式毎に述べる。注記

表II-3-2-1. 調査モジュールの定格値の一覧

型式	Pmax (W)	Vpm (V)	Ipm (A)	Voc (V)	Isc (A)
c2-01Ro	47.2	15.9	2.97	19.8	3.35
c2-01Mi	47.0	15.4	3.05	19.8	3.35
c2-11	65.0	21.3	3.05	記載なし	記載なし
c2-12	100	記載なし	記載なし	記載なし	記載なし
c2-13	66.0	27.8	3.12	22.8	2.89

Ro：六甲、Mi：宮古島での曝露を意味する



図II-3-2-1. 各調査モジュールにおけるPmaxの劣化割合の分布



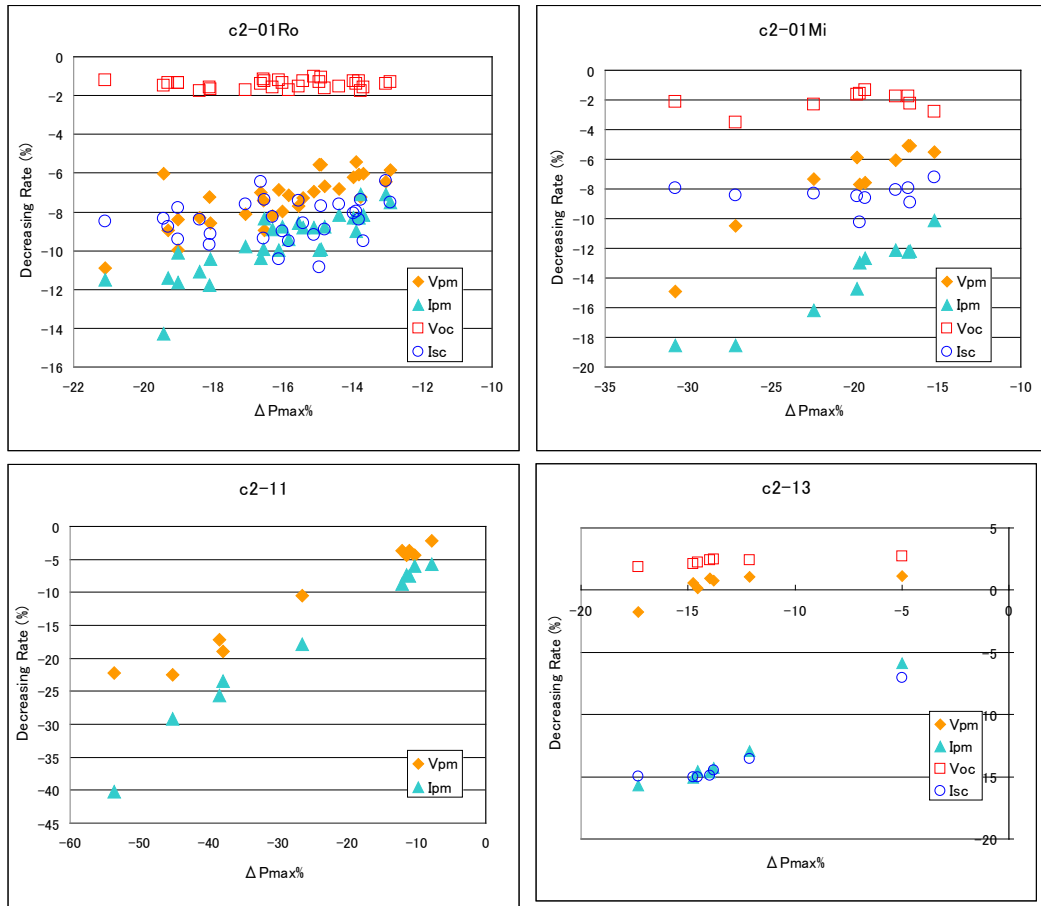


図 II-3-2-2. 各調査モジュールにおける Pmax 劣化と I-V パラメータとの相関

表 II-3-2-2. Pmax 劣化と I-V パラメータとの相関係数

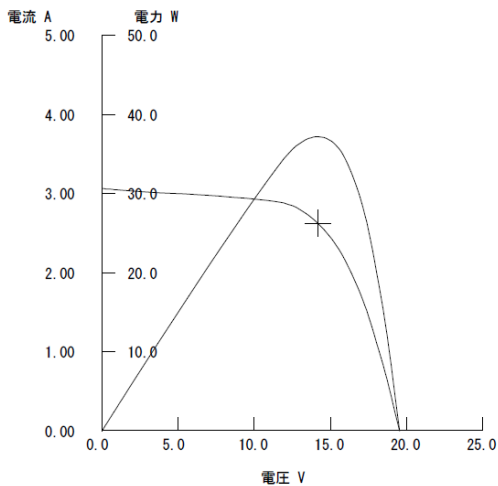
型式	$\Delta V_{pm}$	$\Delta I_{pm}$	$\Delta V_{oc}$	$\Delta I_{sc}$
c2-01Ro	0.75	0.85	0.06	0.20
c2-01Mi	0.95	0.96	0.35	0.01
c2-11	0.99	0.99	—	—
c2-13	0.92	0.94	0.88	0.73

## II-3-2-1. c2-01Ro モジュール

### (1) 外観

封止材に関しては黄変，セル周辺部の剥離、バックシートに関しては焦げ、変形、その他タブ線の変色が観察された。

### (2) I-V 特性の統計解析と I-V カーブ



$P_{max}$  は平均 16.1%劣化していた。 $\Delta P_{max}$  は  $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta I_{pm}$  と相関性が高い。

図 II-3-2-3.  $P_{max}$  が最も低いモジュール (c2-01-289) の I-V カーブ (左)

### (3) EL 画像、熱画像

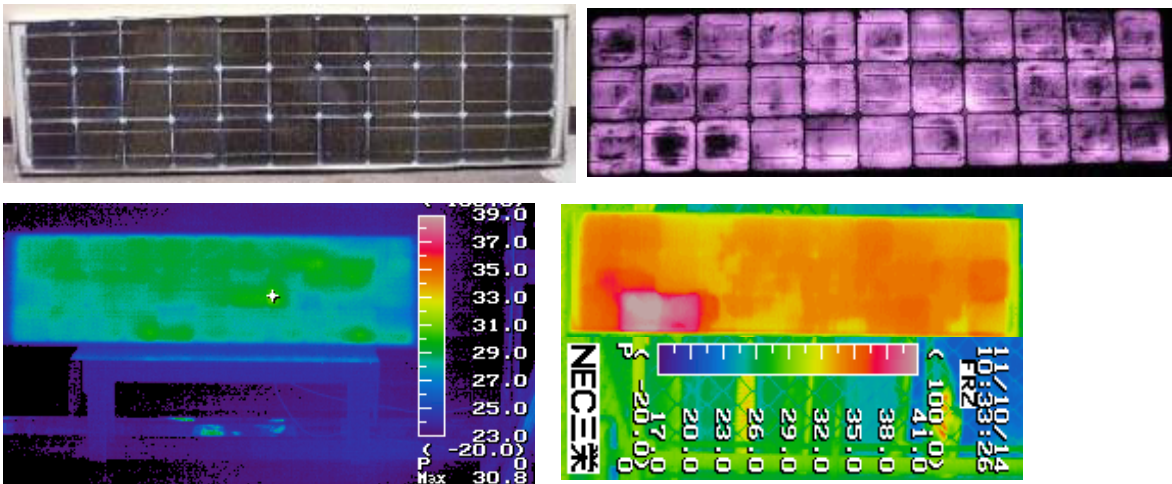


図 II-3-2-4.  $P_{max}$  が最も低いモジュール (c2-01-289) の外観画像 (上左)、EL 画像 (上右) と順方向熱画像 (下左)、 $I_{sc}$  熱画像 (下右)

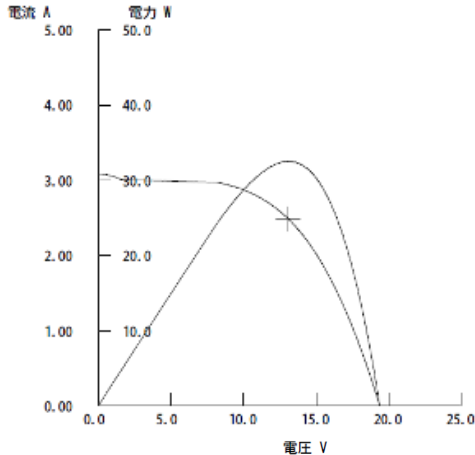
EL 画像に関して、発光していない黒い部分が多いほど  $P_{max}$  が低いという特徴があった。また、黒い部分はタブ線の間にある事が多い。タブ線の一部に強く白く発光しているものがある。電流集中していると考えられ、順方向熱画像でやや発熱していることが確認された。黒く発光していない部分が劣化と関係があり今後分析が必要と考えられる。

## II-3-2-2. c2-01Mi モジュール

### (1) 外観

封止材に関しては黄変、セル周辺部の変色と剥離、バックシートに関してはキズ、その他タブ線の変色が観察された。同型式（曝露地六甲）と同じ傾向であった。

### (2) I-V 特性の統計解析と I-V カーブ



$\Delta P_{max}$  は 17-19 年曝露で-20.5%であった。 $\Delta P_{max}$  は  $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta I_{pm}$  と相関性が高い。六甲曝露品と同様結果であった。I-V カーブに関しは、 $I_{sc}$  付近に特徴的な変化点があったがこの現象はこのモジュールのみで、全体で見られるものではなかった。

図 II-3-2-5.  $P_{max}$  が最も低いモジュール (c2-01-1078) の I-V カーブ (左)

### (3) EL 画像、熱画像

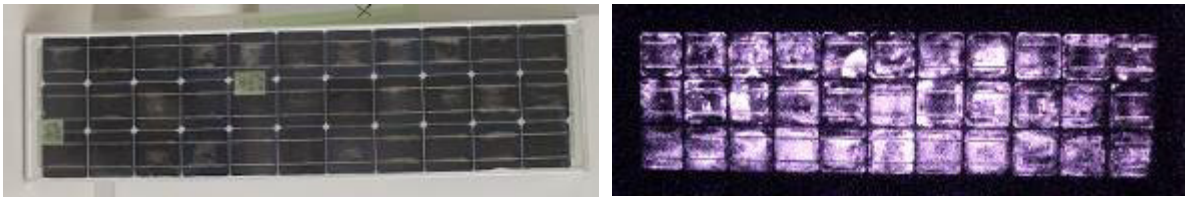


図 II-3-2-6.  $P_{max}$  が最も低いモジュール (c2-01-1087) の外観画像と EL 画像

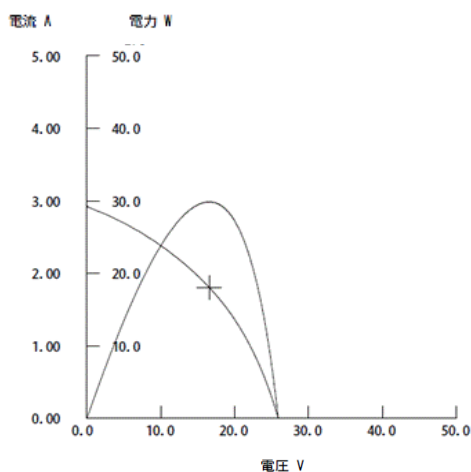
EL 画像に黒く発光していない部分が多いモジュールほど  $P_{max}$  が低い特徴があった。この EL 画像では見えにくいですが、全体的に見るとタブ線の間が暗い傾向があった。

## II-3-2-3. c2-11 モジュール

### (1) 外観

封止材に関しては黄変、セル周辺部の変色と剥離、バックシートに関してはキズ、その他タブ線の変色が観察された。

### (2) I-V 特性の統計解析と I-V カーブ



$\Delta P_{max}$  は 17-19 年曝露で-25.43%と同曝露期間の c2-01 (宮古島) と比較して高い値を示した。定格値に関して  $P_{max}$ 、 $I_{pm}$ 、 $V_{pm}$  の記載しかなく  $I_{pm}$ 、 $V_{pm}$  に関してのみ相関調査を行った。 $\Delta P_{max}$  は  $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta I_{pm}$  とともに相関性が高い結果を得た。I-V カーブは特徴的な曲線を示した。

図 II-3-2-7.  $P_{max}$  が最も低いモジュール (c2-11-1070) の I-V カーブ (左)

### (3) EL 画像、熱画像

EL 画像で黒い部分が多いほど Pmax が低い傾向であった。黒い部分はタブ線の間で発生している傾向がある。c2-01（宮古島）と比較してこの黒い部分が多い。Pmax が最も低いモジュールは特に顕著にこの現象が確認でき、今後詳細分析を行う。

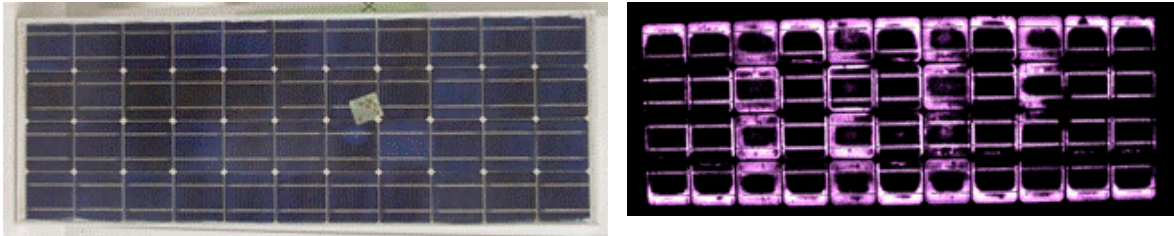


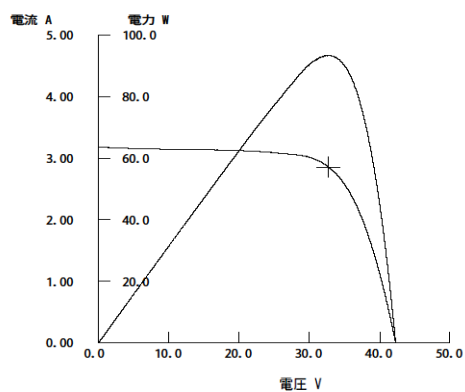
図 II-3-2-8. Pmax が最も低いモジュール（c2-11-1070）の外観画像と EL 画像

### II-3-2-4. c2-12 モジュール

#### (1) 外観

封止材に関してはセル周辺部の変色、剥離が観察された。

#### (2) I-V 特性の統計解析、I-V 特性



定格値が Pmax のみのため相関解析ができていない。Pmax の平均低下率は 5.65%であった。

図 II-3-2-9. Pmax が最も低いモジュール（c2-12-1083）の I-V カーブ（左）

#### (3) EL 画像

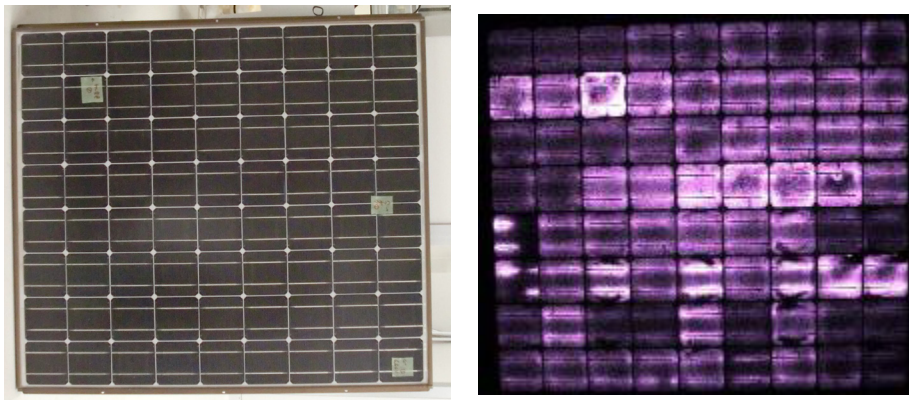


図 II-3-2-10. Pmax が最も低いモジュール（c2-12-1083）の外観画像と EL 画像

EL画像に関して、発光していない黒い部分が多いほどPmaxが低いという特徴があった。又黒い部分はタブ線の間にある事が多い。タブ線の一部に強く白く発光しているものがある。電流集中していると考えられ、順方向熱画像でやや発熱していることが確認された。黒く発光していない部分が劣化と関係すると考えられるので今後詳細に分析する。

### II-3-2-5. c2-13 モジュール

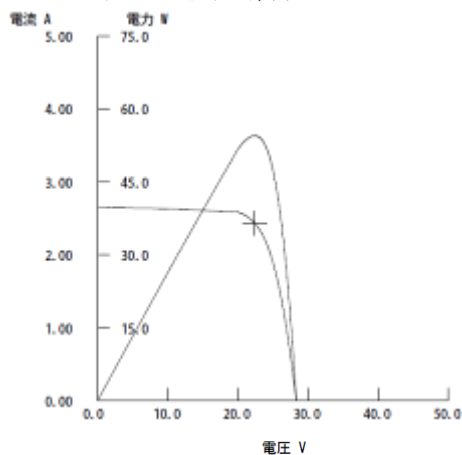
産総研四国センターに設置のモジュールから、以下の6台と未曝露品1台を選出した。

- ・ホットスポット、端子箱裏の焦げがあったものを研究員が選出、設置30度、2台
- ・システム電圧最高、次高、最低、次低ゾーンから各1台、業者選定、設置10度、4台

#### (1) 外観

封止材に関しては黄変、バックシートに関しては膨れ、端子箱裏の焦げ、その他フレーム歪みが観察された。

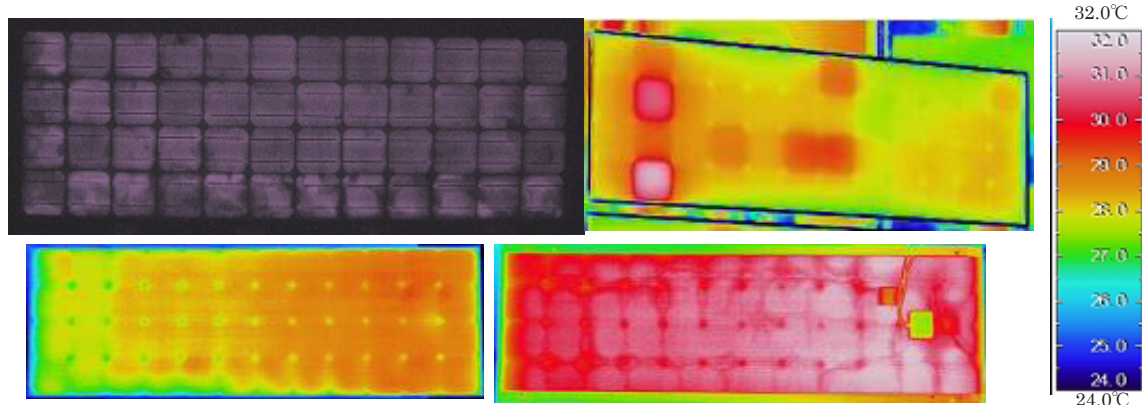
#### (2) I-V 特性の統計解析と I-V カーブ



N数が6と少ないが、 $\Delta P_{max}$ は $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta I_{pm}$ と相関性が高い結果を得た。 $\Delta V_{oc}$ に関して相関係数は高いが、傾きが小さく相関性は低いと考えられる。 $P_{max}$ の平均低下率は14.4%であった。

図II-3-2-11. Pmaxが最も低いモジュール (c2-13-1115) のI-Vカーブ (左)

#### (3) EL画像、熱画像



図II-3-2-12. Pmaxが最も低いモジュール (c2-13-1115) のEL画像 (左上)、Isc熱画像 (右上)、順方向熱画像ガラス面 (左下)、バックシート面 (右下)

$I_{pm}$ 相当電流でEL画像を撮影しているが非常に暗い。明るさコントラストを上げて確認すると黒い部分があるセルが一部に存在することがわかった。ホットスポットが発生していたモジュールを選定したが、選定品以外も全モジュールにホットスポットが確認され



た。又未曝露品でもホットスポットが確認された。ホットスポット発生場所に関して順方向熱画像との相関性はなかった。

なお、未曝露品は定格値との出力差は-5.0%、黄変などの外観異常、EL 画像の異常は観られなかった。

### まとめ

B 社製モジュールでは型式毎に共通した劣化として、外観として観察された封止材の黄変、剥離、セル周辺の変色、タブ線の変色が挙げられる。また EL で観察された黒く発光していないセルが多いほど劣化が大きい事、黒く発光していない部分はタブ線の中のセル中心部にあることが多い事が挙げられる。今後分解調査などを行い、劣化状態を詳しく観察し詳細を分析したいと考える。

(大日本印刷株式会社：門脇 将)

### II-3-3. C 社製モジュール

調査した C 社製モジュールの定格値を表 II-3-3-1 に示す。

表 II-3-3-1. 調査モジュールの定格値

型式	Pmax (W)	Vpm (V)	Ipm (A)	Voc (V)	Isc (A)
c2-02	51	16.9	3.02	記載無し	記載無し
c2-06	70	9.48	7.38	11.9	7.76
c2-08a	62.7	20.7	3.03	記載無し	記載無し
c2-08b	62.7	20.7	3.03	記載無し	記載無し

モジュールは全て多結晶シリコン型である。c2-08a と c2-08b はほぼ同型式であり、違いはフロントガラスの EVA 側エンボスの有無のみと考えられる。外観写真を図 II-3-3-1 に示す。



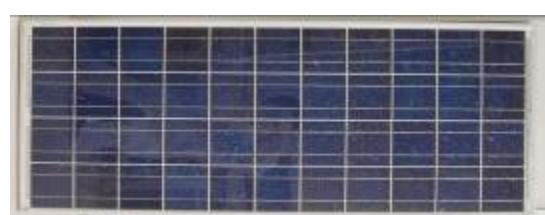
c2-02



c2-06



c2-08a



c2-08b

図 II-3-3-1. 調査モジュールの外観写真

外観観察について、c2-02 については異常が皆無であった。c2-06 では受光面から見て端子箱の位置に若干の変色が観られた。c2-08a では一部のモジュールのバックシートに僅かなキズがあり、c2-08b では、図 II-3-3-2 に示すように、バックシートに雨水が溜まってできたような変色と一部セルに僅かな変色が観られた。



図 II-3-3-2. c2-08b の外観異常

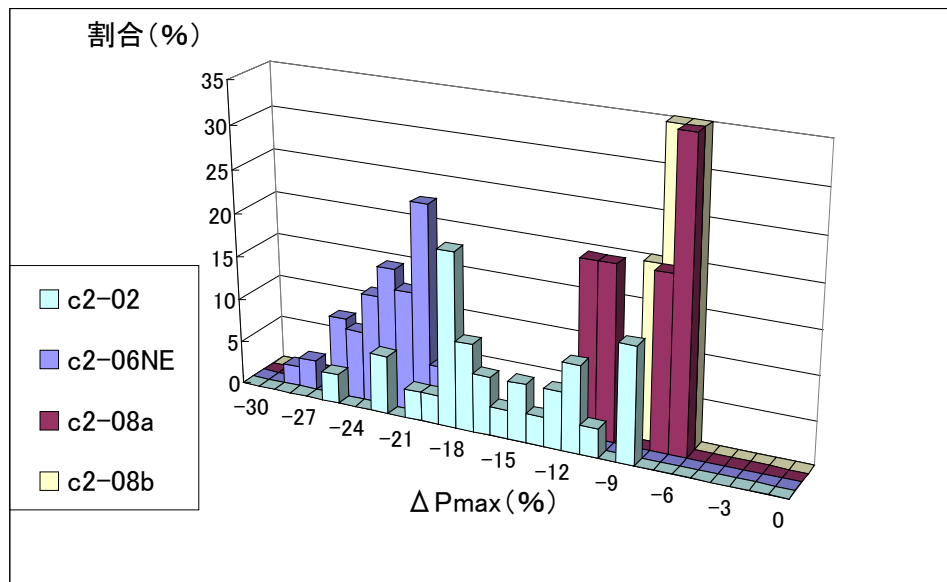


図 II-3-3-3. 各調査モジュールにおける Pmax の劣化割合の分布

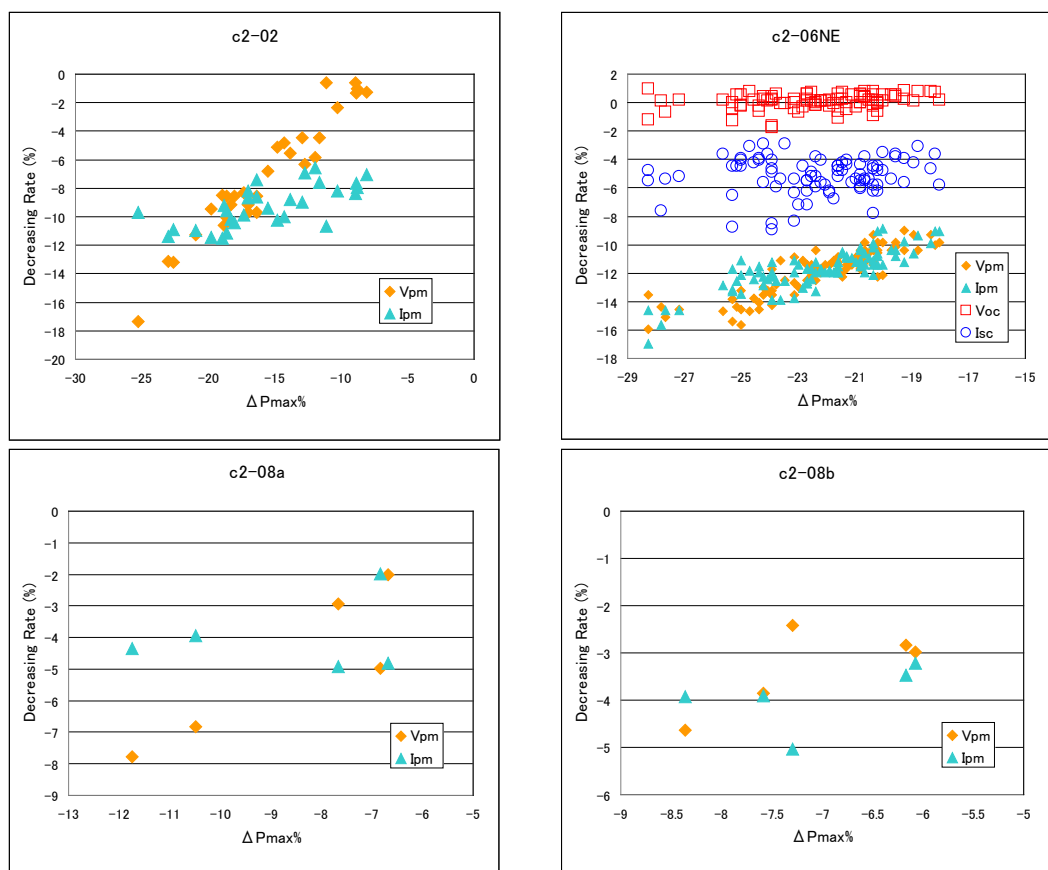


図 II-3-3-4. 各調査モジュールにおける Pmax 劣化と I-V パラメータとの相関

表 II-3-3-2. 調査モジュールの相関係数

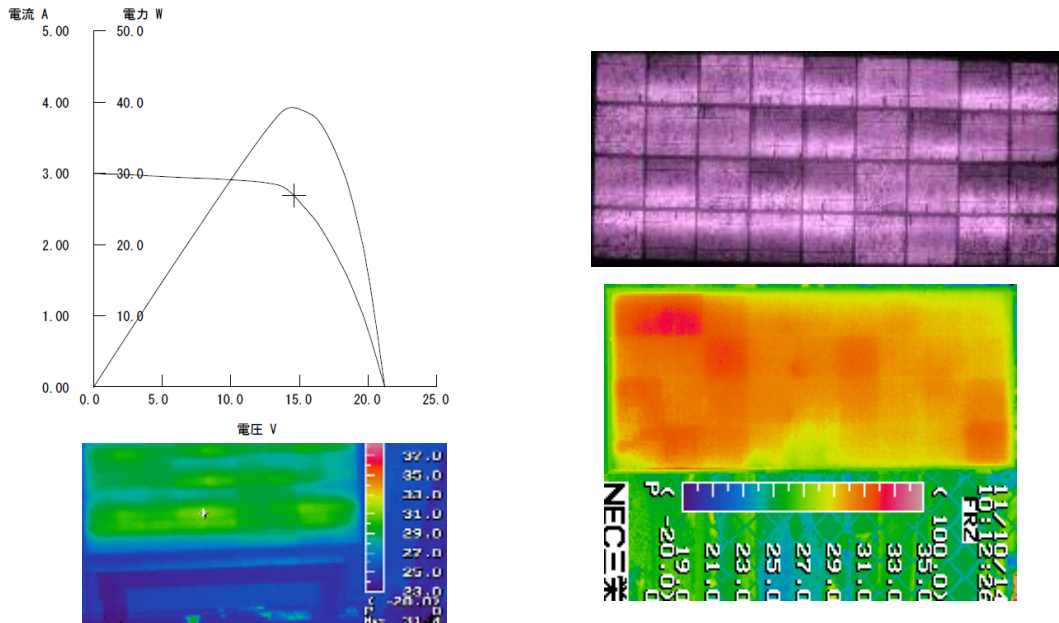
型式	$\Delta V_{pm}$	$\Delta I_{pm}$	$\Delta V_{oc}$	$\Delta I_{sc}$
c2-02	0.96	0.68	—	—
c2-06	0.88	0.83	0.28	0.12
c2-08a	0.88	0.20	—	—
c2-08b	0.73	0.51	—	—

各モジュールにおける Pmax 低下率の分布を図 II-3-3-3 に示す。c2-02 は平均 15.7%の Pmax 低下が観られバラつきが大きかった。c2-06 は平均 22.3%低下しており、調査したこのメーカーのモジュールでは最も低下率が大きかった。c2-08a と c2-08b は調査台数が 5 台ずつと少ないが、それぞれ平均 8.7%、7.1%と低下率が小さかった。

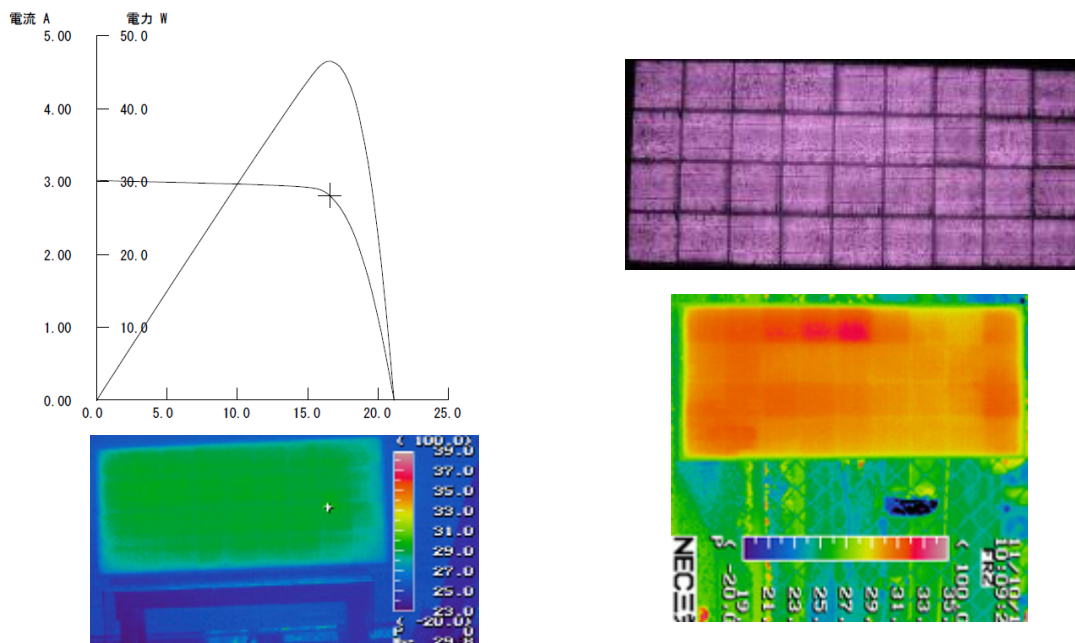
次に、Pmax 低下に対する相関を図 II-3-3-4 および表 II-3-3-2 に示す。c2-06 については Voc、Isc、Vpm、Ipm の定格値があったが、他のモジュールは Vpm、Ipm のみであった。c2-02 モジュールの Pmax は Vpm の劣化と強い相関があり、相関係数は 0.96 と高かった。c2-06 は Ipm と Vpm に依存して低下しており、相関係数はそれぞれ 0.83、0.88 であった。c2-08a と c2-08b は台数が少なく統計的解釈が困難だが、c2-08a は Vpm に対する相関が強い傾向であった。

### II-3-3-1. c2-02. モジュール

図II-3-3-5 出力低下が大きい c2-02-479 モジュール (23.0%低下)、図II-3-3-6 に出力低下が小さい c2-02-478 モジュール (8.1%低下) の非破壊検査結果を示す。



図II-3-3-5. 劣化が大きい c2-02 モジュールの I-V 曲線 (左上)、EL 画像 (右上)、順方向熱画像 (左下)、Isc 熱画像 (右下)



図II-3-3-6. 劣化が小さい c2-02 モジュールの I-V 曲線 (左上)、EL 画像 (右上)、順方向熱画像 (左下)、Isc 熱画像 (右下)

c2-02-479 の EL 画像に特徴的な明暗現象が観られた。これは配線異常による電流集中のため起こると考えられ、セル片側の直列抵抗が増加した事で電流集中が起こり、EL の明

暗現象や順方向熱画像における発熱が起こったと考えられる。EL 明暗は劣化したこの型式モジュール全てに観られた現象である。Isc 熱画像では劣化大小に関わらず同程度の発熱が観測されたが、劣化との関係については今後検討する。

### II-3-3-2. c2-06 モジュール

図 II-3-3-7 に出力低下が大きい c2-06-1022 モジュール (24.1%低下)、図 II-3-3-8 に出力低下が小さい c2-06-1024 モジュール (19.0%低下) の I-V 曲線と EL 画像を示す。

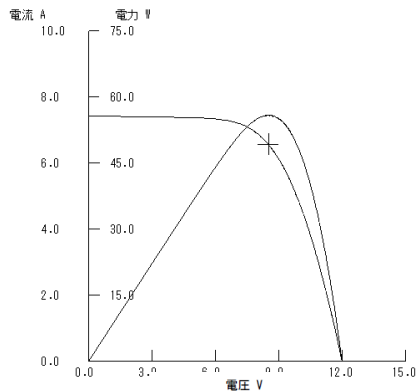


図 II-3-3-7. 劣化の大きい c2-06 モジュールの I-V 曲線、EL 画像

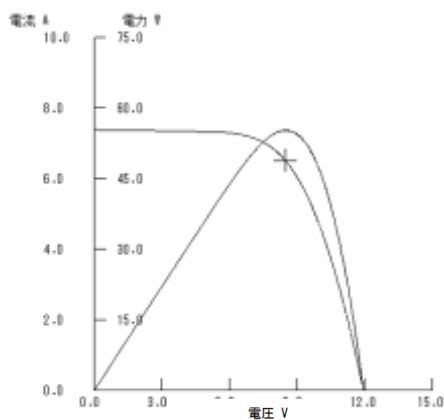


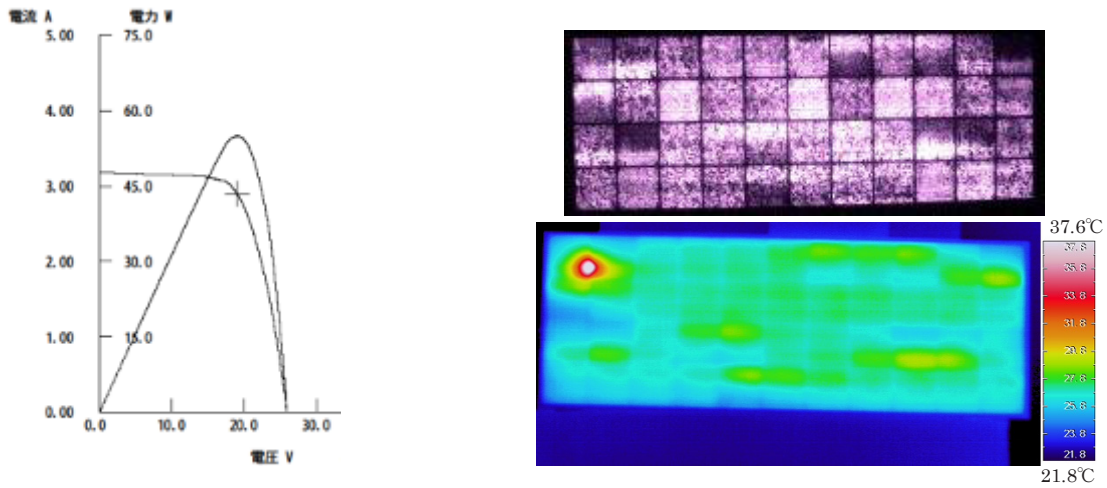
図 II-3-3-8. 劣化の小さい c2-06 モジュールの I-V 曲線、EL 画像

c2-06 モジュールでも c2-02 モジュールと同様の EL 画像の明暗現象が、4 台のモジュール全てに観られた。この型式も配線異常による劣化が要因と考えられる。また、図 II-3-3-7 右図に白丸で示すように、c2-06-1022 モジュールにはセル割れが起きていた。調査モジュール 4 台中 2 台にセル割れが確認されており、これも出力低下の要因である事が推測される。

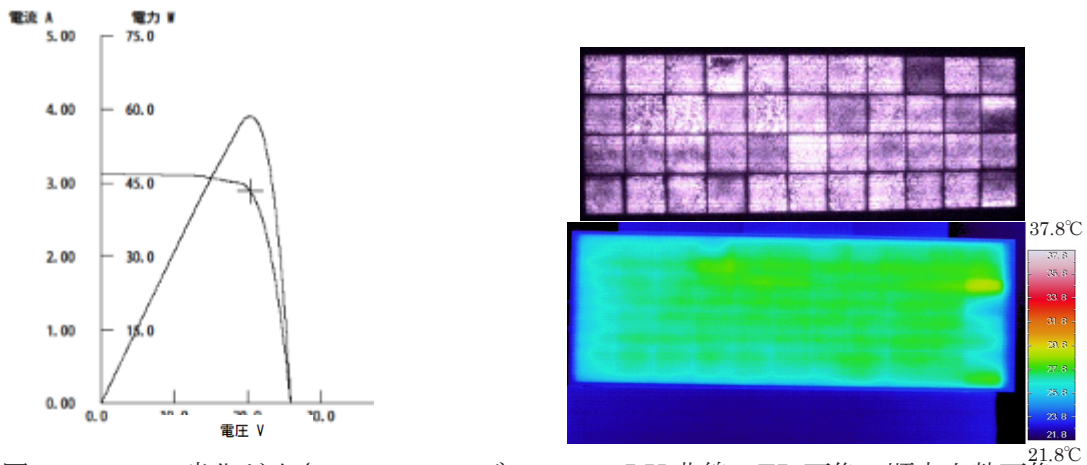


### II-3-3-3. c2-08a モジュール

図II-3-3-9に出力低下が大きいc2-08a-1037モジュール(11.7%低下)、図II-3-3-10に出力低下が小さいc2-08a-1035モジュール(6.7%低下)のI-V曲線、EL画像、順方向熱画像を示す。劣化率の大きいモジュールにはc2-02やc2-06と同様なEL明暗現象が観られた。順方向熱画像においてもEL明暗箇所に沿った発熱が現れている。またc2-08a-1037には一箇所強い発熱があった。今後詳細を分析する予定である。



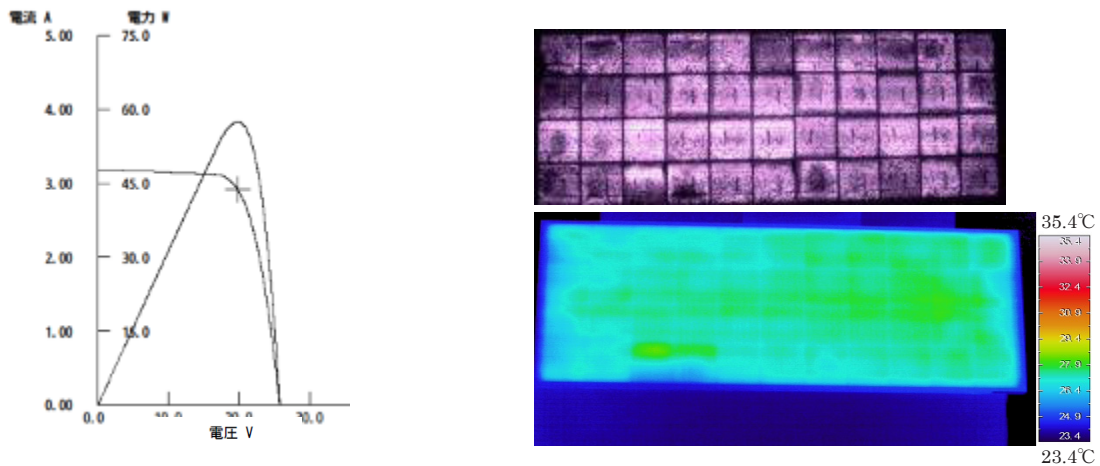
図II-3-3-9. 劣化が大きいc2-08aモジュールのI-V曲線、EL画像、順方向熱画像



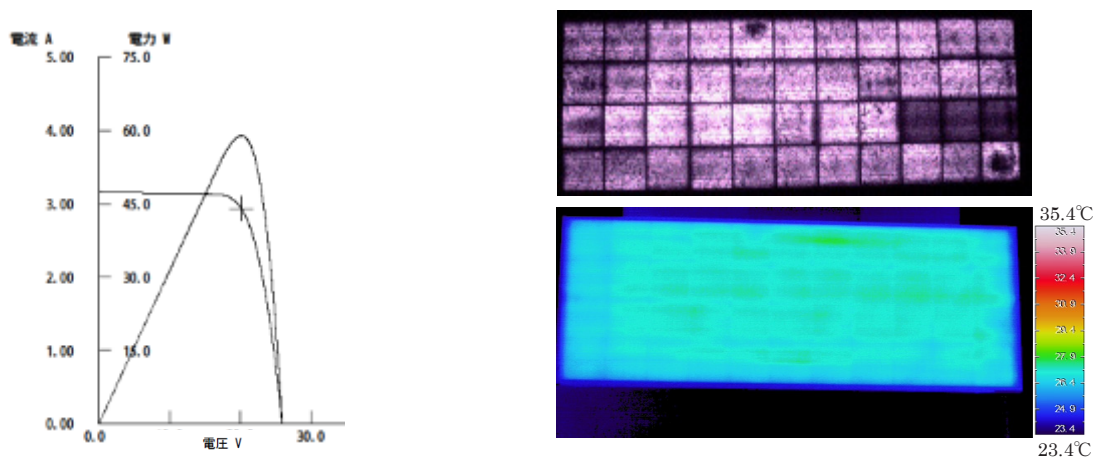
図II-3-3-10. 劣化が小さいc2-08aモジュールのI-V曲線、EL画像、順方向熱画像

#### II-3-3-4. c2-08b モジュール

図II-3-3-11 に出力低下が大きい c2-08b-1042 モジュール (8.4%低下)、図II-3-3-12 に出力低下が小さい c2-08b-1044 モジュール (6.1%低下) の I-V 曲線、EL 画像、順方向熱画像を示す。この型式も一部に EL 明暗現象が観られており、劣化因子として配線異常が挙げられると考える。一方でこの型式の EL 画像にはセル全体が暗くなっていたり、セル中央部に暗部が生じていたりなど、他のモジュールには観られなかった現象もあるので、今後調査を進めたいと考える。



図II-3-3-11. 劣化が大きい c2-08b モジュールの I-V 曲線、EL 画像、順方向熱画像



図II-3-3-12. 劣化が小さい c2-08b モジュールの I-V 曲線、EL 画像、順方向熱画像

#### まとめ

C 社製モジュールでは型式毎に共通した劣化として、EL 明暗現象として観察された配線異常があると考えられる。今後分解調査などを行い、劣化状態を詳しく観察し詳細を分析したいと考える。

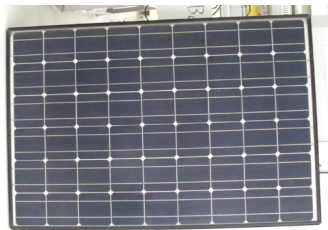
(日立化成株式会社：清水 成宜)

## II-3-4. D社製モジュール

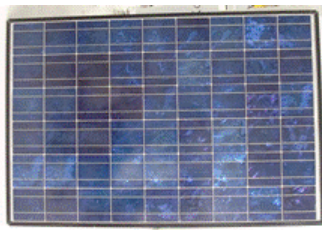
各調査モジュールについて、表II-3-4-1に定格値、図II-3-4-1にモジュールの外観写真、図II-3-4-2にPmaxの劣化率の分布、図II-3-4-3にPmax劣化とI-Vパラメータとの相関、表II-3-4-2に相関解析から得られた相関係数を示す。結果については型式毎に述べる。

表II-3-4-1. 調査対象モジュールの定格値

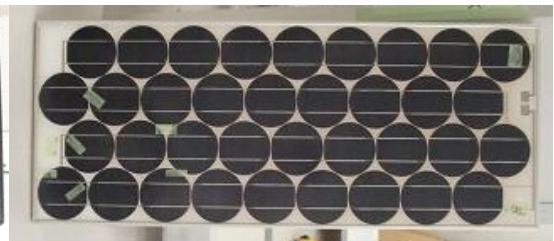
型式	Pmax	Voc	Isc	Vpm	Ipm
c2-04	143	33.8	5.90	27.77	5.15
c2-05	125	32.3	4.56	26.0	4.81
c2-09	70	NA	NA	17.3	4.05
c2-10	132	33.5	5.53	26.8	4.93
c2-17	120	31.9	5.31	25.7	4.67
c2-18	136	33.6	5.70	26.9	5.05
c2-19	120	31.9	5.31	25.7	4.67



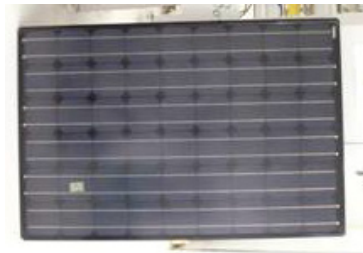
c2-04



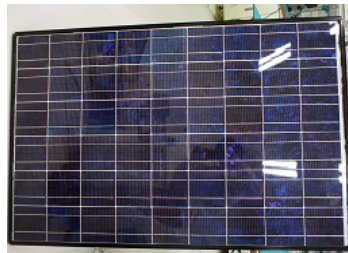
c2-05



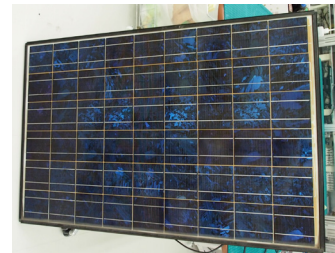
c2-09



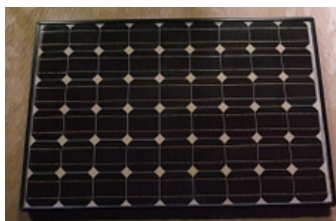
c2-10



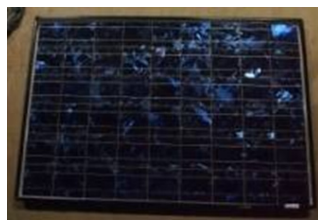
c2-17 (未曝露品)



c2-17 (曝露品)



c2-18



c2-19

図II-3-4-1. 調査モジュールの外観写真

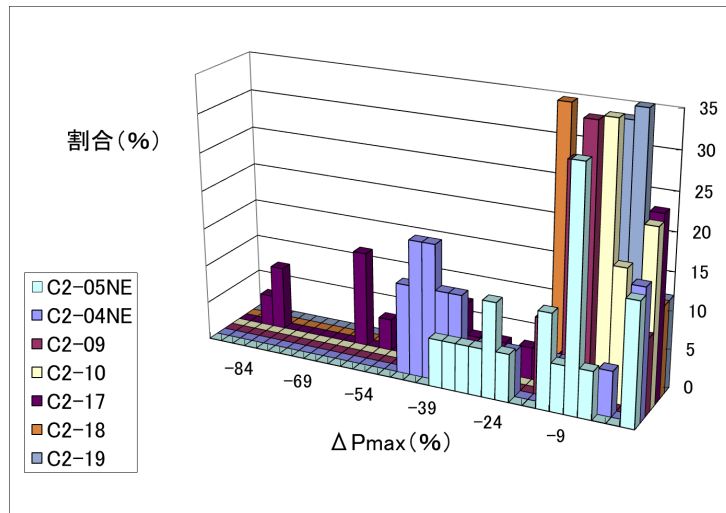


図 II-3-4-2. 各調査モジュールにおける Pmax の劣化割合の分布



図 II-3-4-3. 各調査モジュールにおける Pmax と各 I-V パラメータの相関

表 II-3-4-2. 各調査モジュールの  $\Delta P_{max}$  との相関係数

	$\Delta V_{pm}$	$\Delta I_{pm}$	$\Delta V_{oc}$	$\Delta I_{sc}$
c2-04	0.15	0.96	0.16	0.67
c2-05	0.82	0.97	0.36	0.89
c2-09	0.74	0.96	NA	NA
c2-10	0.19	0.87	0.39	0.77
c2-17	0.84	0.77	0.73	0.49
c2-18	0.82	0.71	-0.10	0.40
c2-19	0.09	0.84	0.76	0.76

### II-3-4-1. c2-04 モジュール

#### (1) 外観検査

外観異常としては、バックシートの傷が確認されたが、経年劣化によるものであるかは定かではない。それ以外の異常は特に確認されなかった。

#### (2) I-V 特性解析

最大出力変化率 ( $\Delta P_{max}$ ) に対する各 I-V パラメータの変化率をプロットしたところ、 $\Delta P_{max}$  と最大出力動作電流の変化率 ( $\Delta I_{pm}$ ) との間に強い相関があることが示された (図 II-3-4-3)

#### (3) EL 画像および I-V カーブ

EL 画像検査により、全 3 モジュールにおいて、セル割れ (図 II-3-4-4 赤丸部位) および同一セル内での暗化と発光強度の増加が確認された (図 II-3-4-4 白丸部位)。これは配線不良によるセル片側への電流集中によるものだと考えられ、I-V カーブからは、バイパスダイオードの作動が確認され、EL 暗部の多いストリングスにおける直列抵抗増加が予想される。

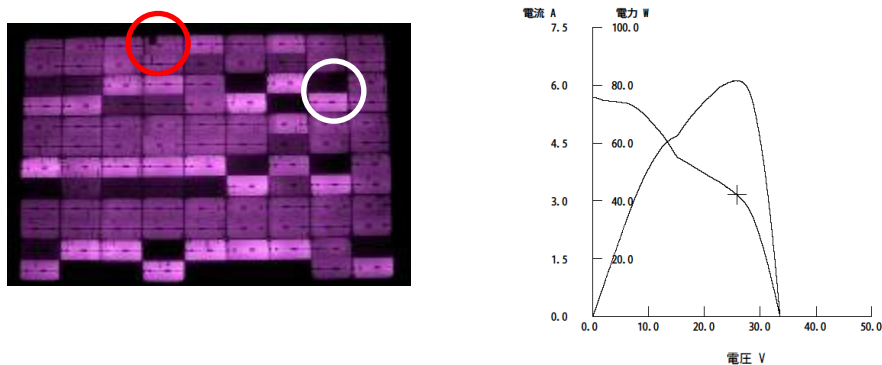


図 II-3-4-4. EL 画像および I-V カーブ



## II-3-4-2. c2-05 モジュール

### (1) 外観検査

外観異常としては、セルの変色が全 7 モジュール中 2 つのモジュールで確認された。バックシートでは、剥がれやへこみが確認された。その他、バックシートの傷が確認されたが経年劣化によるものであるかは定かではない。

### (2) I-V 特性解析

$\Delta P_{max}$  に対する各 I-V パラメータの変化率をプロットしたところ、 $\Delta P_{max}$  と  $\Delta I_{pm}$  との強い相関が示された。また、短絡電流の変化率 ( $\Delta I_{sc}$ ) との相関性も有しているが、図 II-3-4-3 における傾きの大きさから、その影響は  $\Delta I_{pm}$  程ではないことが示されている。

### (3) EL 画像および I-V カーブ

EL 画像検査により、約半数のモジュールでセル割れ (図 II-3-4-5 赤丸部位) が確認された。また、同一セル内での暗化と発光強度の増加が確認され、このようなセルが多いほど  $P_{max}$  低下が大きいことが確認された (図 II-3-4-5 白丸部位)。このような暗化および発光強度の増加は、配線不良によるセル片側への電流集中によるものだと考えられる。

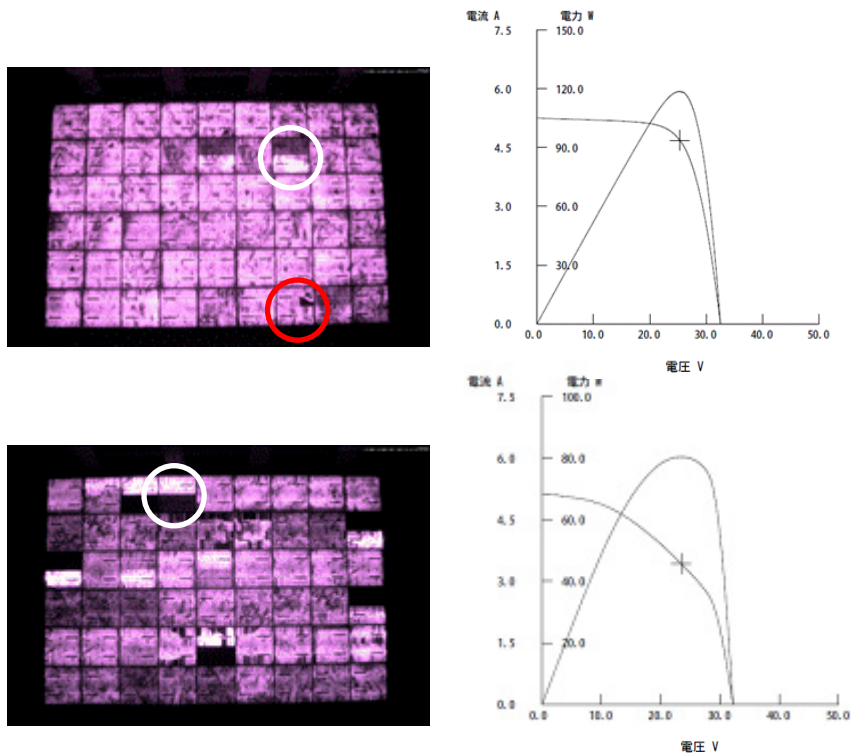


図 II-3-4-5. EL 画像および I-V カーブ

(上)  $P_{max}$  低下の小さいモジュール (下)  $P_{max}$  低下の大きいモジュール

### II-3-4-3. c2-09 モジュール

#### (1) 外観検査

外観異常としては、白濁（一部は配線に沿った白濁）、配線部異常などが確認された。バックシートでは、膨れや変色、チョーキングなどが確認された。その他、バックシートの傷が確認されたが経年劣化によるものであるかは定かではない。

#### (2) I-V 特性解析

本モジュールでは、開放電圧  $V_{oc}$  および短絡電流  $I_{sc}$  の定格値が表示されていないため、 $V_{pm}$  および  $I_{pm}$  のみを取り上げる。 $\Delta P_{max}$  に対する変化率をプロットすると、 $\Delta V_{pm}$  および  $\Delta I_{pm}$  とともに相関性が示された。

#### (3) EL 画像および I-V カーブ

EL 画像検査からは、そもそもの  $\Delta P_{max}$  劣化が少ないこともあり、特別な異常は確認されなかった。しかし、比較的劣化度合いの大きいモジュールでは、配線間の EL 暗化が確認される傾向にあった（図 II-3-4-6 白丸部位）。

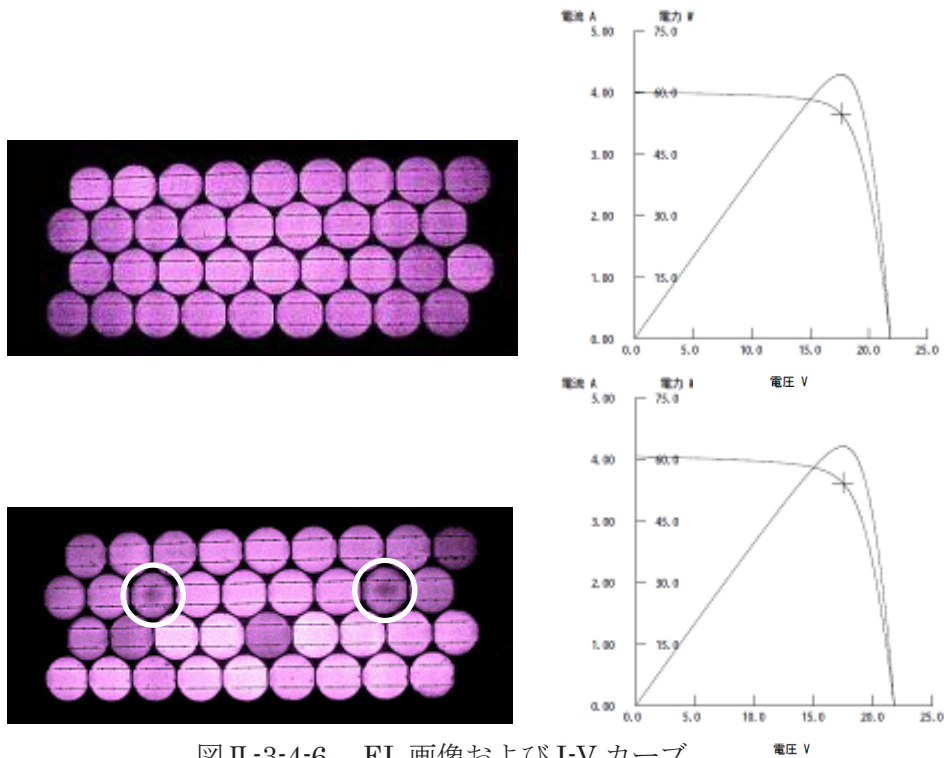


図 II-3-4-6. EL 画像および I-V カーブ

(上)  $P_{max}$  低下の最も小さいモジュール (下)  $P_{max}$  低下が比較的大きいモジュール

本モジュールでは、外観検査では幾つかの異常が確認されたが、発電、I-V 特性や EL 画像などでは大きな劣化は確認されなかった。

#### II-3-4-4. c2-10 モジュール

##### (1) 外観検査

外観異常としては、殆どのモジュールにおいて白濁が確認された。バックシートでは、一部のモジュールにて亀裂や変形などの激しい異常が確認されたが、本型式全体を通しては、特段の異常は確認されない。その他、バックシートの傷が確認されたが経年劣化によるものであるかは定かではない。

##### (2) I-V 特性解析

$\Delta P_{max}$  に対する変化率をプロットすると、 $\Delta I_{pm}$  および  $\Delta I_{sc}$  ともに相関性が示された。相関図の傾きから  $\Delta I_{pm}$  の与える影響が強いことが予測される。

##### (3) EL 画像、熱画像および I-V カーブ

本型式モジュールは、比較的新しくあまり劣化も進んでいないため、殆どのモジュールにおいて、EL 画像および熱画像からは大きな異常は確認されなかった。しかし、そのような中でも比較的劣化の程度の大きいモジュールでは、EL 画像においてセル内での明暗が大きいセルの数も多く、また一部ではセル割れや配線はずれと思われるものが多い傾向にあった（図 II-3-4-7 白丸部位）。

I-V 測定においても、 $P_{max}$  低下の小さいものと大きいものを比較したところ、大きな差は見られなかった（図 II-3-4-8）。

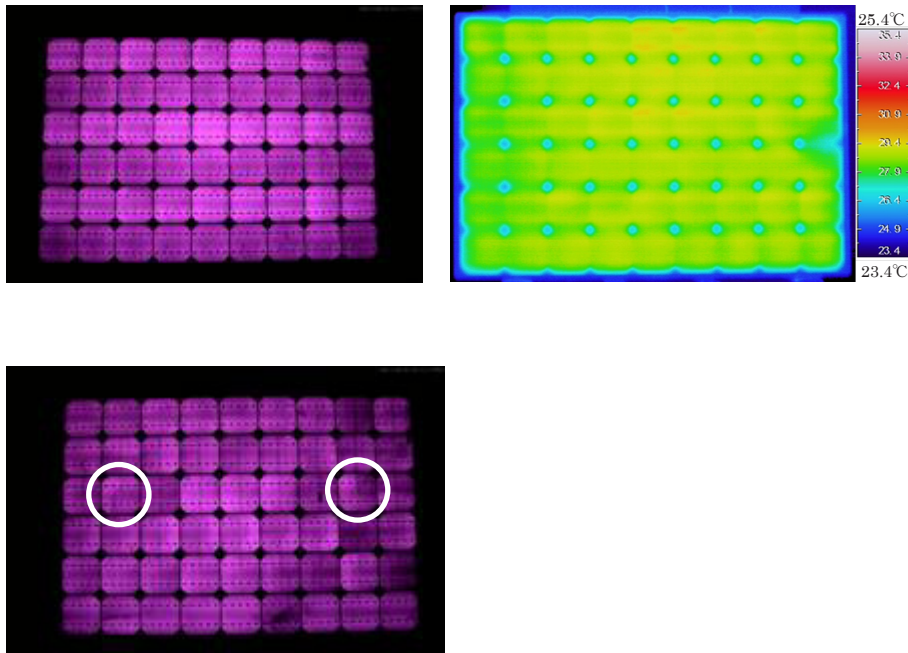
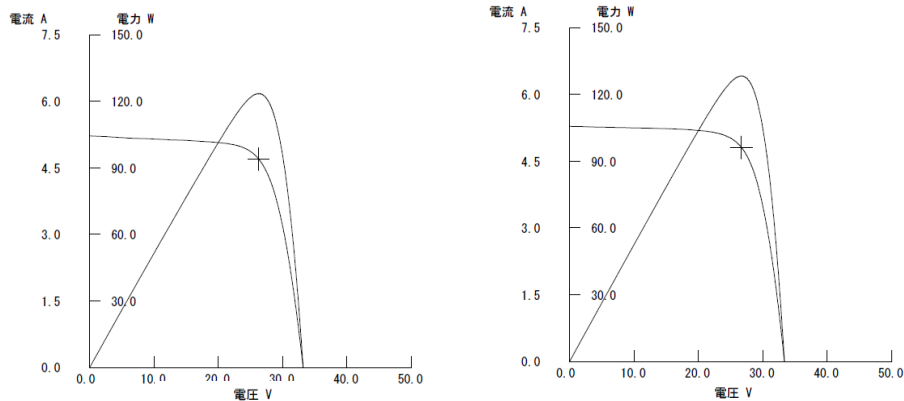


図 II-3-4-7.  $P_{max}$  低下の小さいモジュールの EL 画像（上左）および熱画像（上右） $P_{max}$  低下が比較的大きいモジュールの EL 画像（下）



図Ⅱ-3-4-8. I-V カーブ

(左) Pmax 低下が小さいモジュール (右) Pmax 低下が比較的大きいモジュール

### Ⅱ-3-4-5. c2-17 モジュール

本型式のモジュールには、石川県工業試験場で屋根に設置されて14年間屋外曝露されたもの、同試験場で展示されていて屋外では未曝露のもの、およびネクストエネルギー・アンド・リソース株式会社より購入した未曝露のモジュールがある。これらを比較することで曝露による経年劣化の原因を明確にすることが可能であると考えられる。なお、曝露品モジュールは、同試験場周辺において2002年に発生した突風による機械的ストレスを受けている可能性がある。

#### (1) モジュールの外観

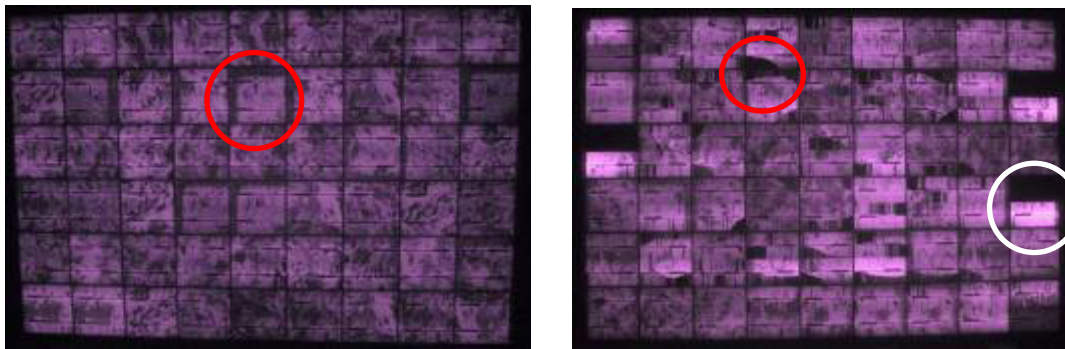
未曝露モジュールについては一部のセルにおいて傷や変色が認められた。また、全てのモジュールでバックシートの全面に黄変が確認できた。また、多くのモジュールでしわも確認できた。曝露モジュールではセル割れが複数のモジュールで確認できたが、突風によるものかは、外観検査では判断できなかった。バックシートにおいては、全てのモジュールで著しい黄変が確認でき、黄変度合いはモジュール群の外側（淵側）のほうが著しい傾向にあるように見受けられた。また、受光面側のバックシート（封止材と接着している部位）の黄変も確認された。その他、バックシートに傷が確認されたが経年劣化によるものであるかは判断できなかった。

#### (2) I-V 特性解析

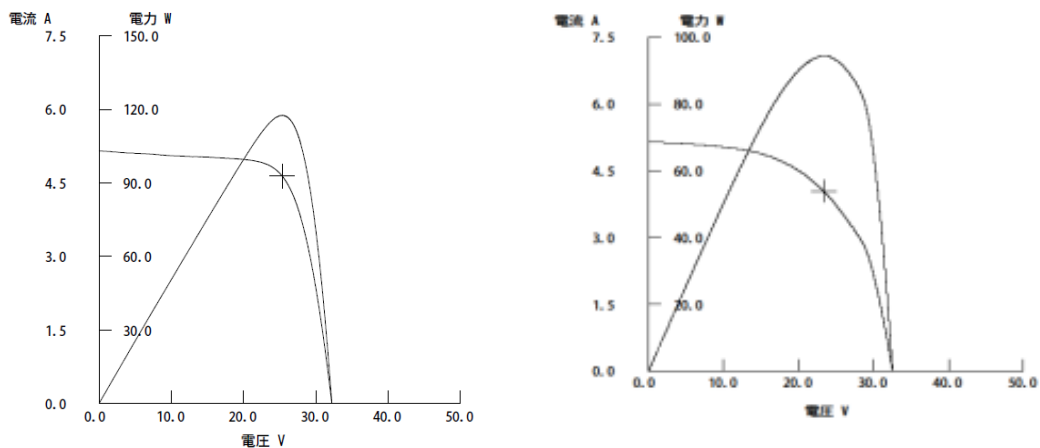
未曝露品もわずかな I-V パラメータの低下が確認できた。これらの値は曝露モジュールの値と比較して小さいため、曝露によって劣化が促進されたと考えられる。曝露モジュールの  $\Delta P_{max}$  に対する変化率は図Ⅱ-3-4-3のようなプロットとなり、表Ⅱ-3-4-2に示すように  $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta I_{pm}$  および  $\Delta V_{oc}$  において強い相関があった。特に  $\Delta V_{pm}$  は相関が一番強いことから、 $\Delta P_{max}$  に与える影響が強いと予測できる。ただし、図Ⅱ-3-4-2のヒストグラムに示す通り、 $\Delta P_{max}$  の値が個々のモジュールで大きくばらついているため、統計的な評価にはより多くのサンプル分析が必要であると考えられる。

### (3) EL 画像、I-V カーブ

未曝露モジュールでは、図Ⅱ-3-4-9 左図の赤丸部位に示すような、セルの割れが原因と考えられる一部が暗化した EL 画像が、多数のモジュールで確認できた。右図の曝露モジュールでも、赤丸部位に示すセル割れが原因と考えられる EL 画像の暗化が、多数のモジュールで確認できた。また、図Ⅱ-3-4-9 右図の白丸部位に示すような、セルの片側のみが暗化し、他方の発光が強くなっている EL 画像も確認できた。これは、2 並列の配線の内、片方で接続不良を生じたためと考えられ、接続不良を生じた側では電流が流れないため暗化し、他方は電流が集中することで発光が強くなる。モジュール内において、これらの原因で暗化したと考えられるセルの数は、未曝露モジュールより曝露モジュールの方が圧倒的に多く、暗化しているセルの数の増加に従って、Pmax は著しく低下する傾向であった。図Ⅱ-3-4-10 に示す I-V カーブも、曝露品は未曝露品に比べてなだらかな曲線であり、FF 値も低い値であった。



図Ⅱ-3-4-9. EL 画像 (左) 未曝露モジュール (右) 曝露モジュール



図Ⅱ-3-4-10. I-V カーブ (左) 未曝露モジュール (右) 曝露モジュール

本型式のモジュールでは、未曝露品においてもセル割れや配線不良を有していた。曝露モジュールでは、それらが著しく増加することで発電量の低下につながっていると確認された。配線工程が自動化へ移行された時期と重なり、配線接続工程での不良が発生したものととも考えられる。



#### II-3-4-6. c2-18 モジュール

本型式は、石川県工業試験場の腰屋根部に南向き  $0^\circ$ 、迎角  $16.7^\circ$  で設置されて 14 年間屋外曝露された単結晶シリコン太陽電池モジュールである。設置環境の差はあるものの、c2-17 曝露品と同様、同試験場周辺において 2002 年に発生した突風による機械的ストレスを受けている可能性があり、これを考慮に入れて評価を行う必要がある。12 枚のモジュールを抽出して非破壊試験を実施した。

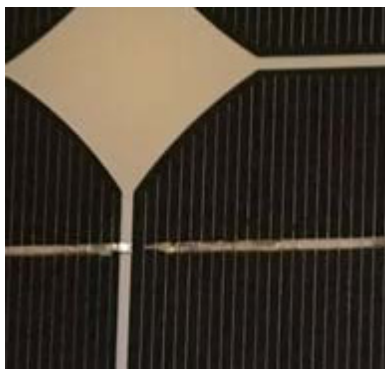
##### (1) 外観検査

12 枚全てのモジュールで、図 II-3-4-11 に示すような封止材およびバックシートの黄変色が確認できた。

バックシートの黄変色は同一モジュール内でも度合いが異なり、モジュール群の外側（淵側）に黄変色が著しい部分を確認できた。当該モジュールは、図 II-3-4-12 に示す屋根の架台に取り付けている。屋根には凹凸があり、モジュール裏面と屋根との隙間には、矢印で示す方向に光が侵入し易い構造になっている。バックシートの黄変色が著しい部分は、いずれも他のモジュールと隣接していない側であり（図 II-3-4-13 に示す赤い部分）、太陽電池裏面に光が侵入し易い部分と一致した。これらのことから、バックシートの著しい黄変色の要因として、設置場所に依存する太陽電池裏面側からの光の侵入などの影響が考えられる。（バックシートの分析については、III-2 項に記載する。）

その他、バックシートに傷が確認されたが経年劣化によるものかどうかは判断できなかった。但し、バックシートに大きさ 1mm 程度の穴が開いている状態が散見され、その裏側（受光面）の箇所については黄変が少ないという現象が数例見られた。穴開きと黄変には何らかの因果関係がある可能性があるが、詳細は不明である。

セル割れについては目視および後述する EL 画像からは確認されなかった。



封止材の黄変色



フィンガー電極のかすれ

黄変色が著しい部分

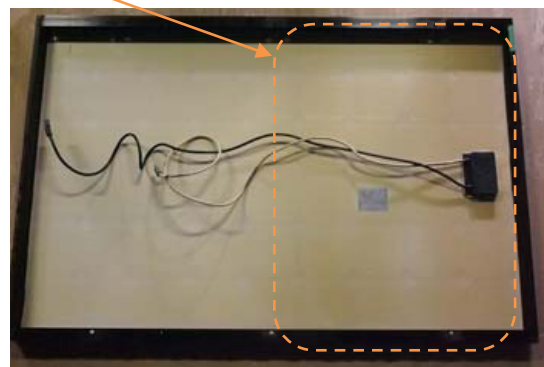
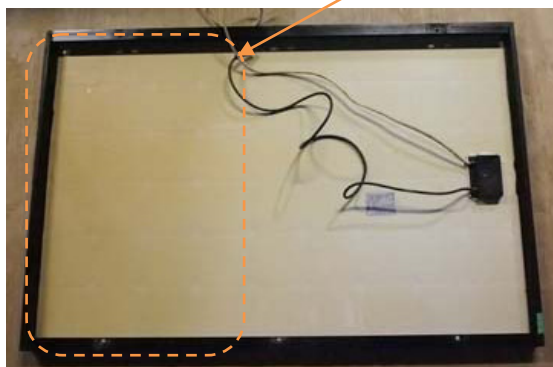


図 II-3-4-11. c2-18 の外観 バックシートの黄変色

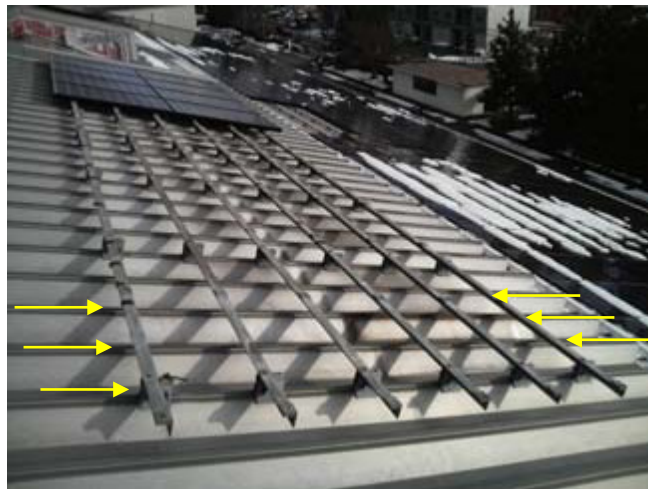


図 II-3-4-12. 太陽電池の設置環境

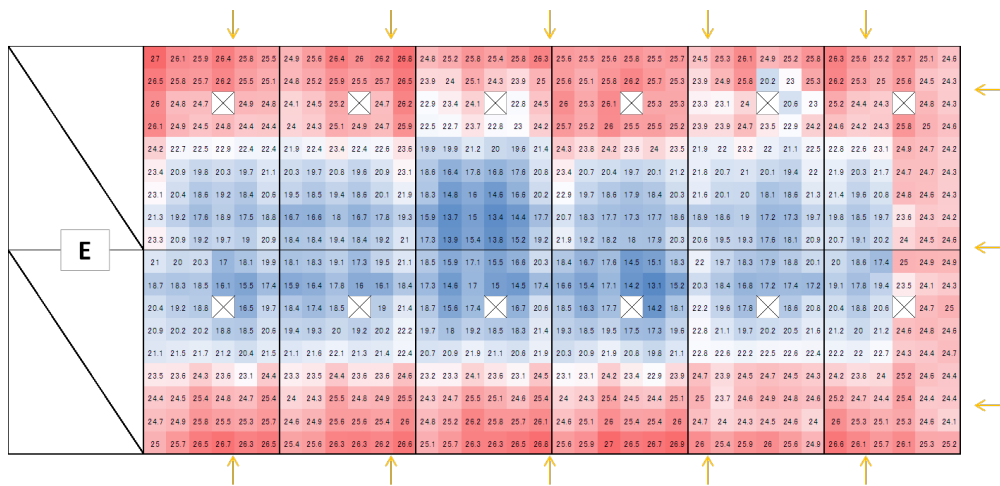


図 II-3-4-13. 全 12 モジュールの黄色度 (b\*値) とモジュール設置環境

(2) I-V 特性解析

$\Delta P_{max}$  に対する変化率は図 II-3-4-3 のようなプロットとなり、 $I_{sc}$ 、 $I_{pm}$  の劣化が大きいことが確認された。一方  $V_{oc}$ 、 $V_{pm}$ 、 $FF$  の低下は比較的少なかった。表 II-3-4-2 に示すように  $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta I_{pm}$  についての相関が比較的強いという結果であった。特に  $\Delta V_{pm}$  は相関が最も強いことから、 $\Delta P_{max}$  に与える影響が強いと推測される。c2-17 とは設置場所・条件が異なるのみで気象条件は同一と見なせるが、その出力低下は c2-17 のほうが絶対量・ばらつき共に大きかった。 $FF$  の低下が少ないことから封止材黄変やガラス白化などの影響が出ている可能性があるが、後述の通り電極での高抵抗化の関与も示唆されており、両者の寄与度の分離は困難である。

(3) EL 画像および I-V カーブ

出力低下最小品 (c2-18-1161) と出力低下最大品 (c2-18-1162) の EL 画像を図 II-3-4-14 に、I-V カーブを図 II-3-4-15 に示す。EL 画像においては図 II-3-4-14 の白丸部位のように、セルの半分が暗化し、もう片側の発光がやや強くなるセルが一部見られた。これは、セル

上 2 並列の配線の内、片方で接続不良を生じたため、接続不良を生じた側では電流が流れ難いため暗化し、他方は電流が集中することで発光が強くなったと考えられる。

Pmax の値が小さなモジュールほど、同一モジュール内においてこのように暗化したセルの数は多く、出力低下の要因の一つと考えられる。同様の傾向は、c2-04、c2-05、c2-17 でも見受けられた。

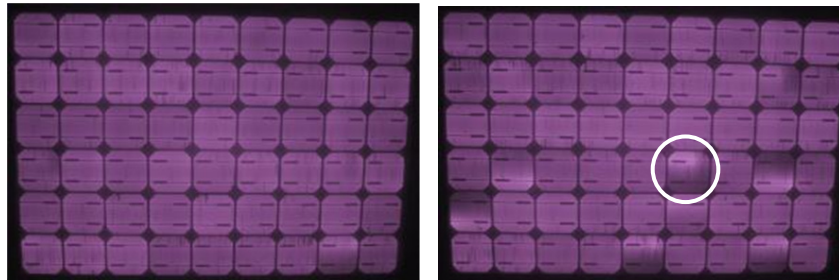


図 II-3-4-14. EL 画像 (左) 出力低下最小品 (右) 出力低下最大品

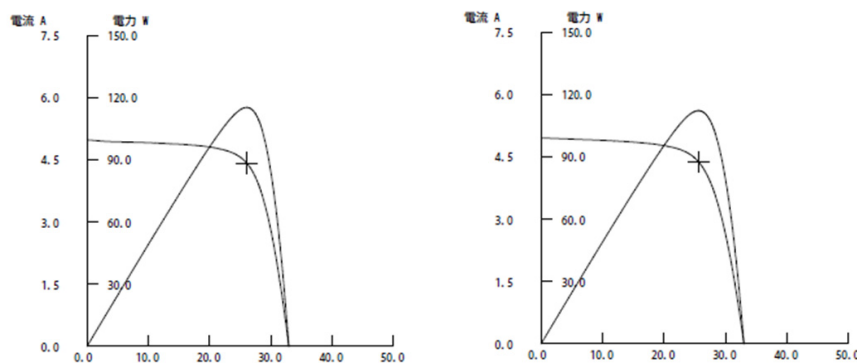


図 II-3-4-15. I-V カーブ (左) 出力低下最小品 (右) 出力低下最大品

#### II-3-4-7. c2-19 モジュール

本型式は、石川県工業試験場で屋根に南向き  $0^\circ$ 、迎角  $16.7^\circ$  で設置されて 10 年間屋外曝露された多結晶シリコン太陽電池モジュールである。12 枚のモジュールを抽出して非破壊試験を実施した。c2-17 モジュールは 2002 年に突風を受けているため、c2-17 曝露品と同様の定格値を有する後継型式である c2-19 モジュールにて一部が置き換えで設置されたという背景である。曝露年数の違いのみならず、c2-17 モジュールが突風を受けて出力異常を起こしているのかどうかを間接的に判断する材料とできる可能性がある。

##### (1) 外観検査

12 枚中 7 枚のモジュールでセル割れがあり、割れに沿って封止材の剥離が確認できた。同メーカーの類似仕様である c2-17 では、曝露モジュールの全てで封止材の黄変色が確認できたが、本型式 (c2-19) では全てのモジュールで封止材の黄変色を確認できなかった。

バックシートにおいては、c2-17 および c2-18 と対比して黄変色は少なかった。また、12 枚中 7 枚でフレーム近傍で封止材がシワ状に変形し、隙間が生じているモジュールがいくつか確認されているが、初期から同様の状態だったのか、内部がどのような状態になっているのか

かは不明である。

## (2) I-V 特性解析

$\Delta P_{max}$  に対する変化率は図 II-3-4-3 のようなプロットとなった。 $\Delta I_{sc}$ 、 $\Delta I_{pm}$  の低下率は比較的大きいが、 $V_{oc}$ 、 $FF$  は定格値よりも高い値であった。同一メーカーの類似使用である c2-17、c2-18 と比べて  $P_{max}$  を含めた出力パラメータの低下が小さいことが確認された。見かけ上  $V_{oc}$  が定格値よりも高く、その影響で  $FF$  も定格よりも大きな値を示している。 $I_{sc}$  が比較的大きな低下を示していた。相関については表 II-3-4-2 に示す通り、 $\Delta V_{oc}$ 、 $\Delta I_{sc}$ 、 $\Delta I_{pm}$  についての相関が比較強いという結果であった。散布図からは  $I_{sc}$  劣化モード、すなわち封止材の黄変やガラス白化などの原因が典型的と言われているが、他の要因が含まれている可能性は否定できない。

## (3) EL 画像および I-V カーブ

代表として、出力低下最小品 (c2-19-1172) と出力低下最大品 (c2-19-1167) の EL 画像を図 II-3-4-16 に、I-V カーブを図 II-3-4-17 に示す。EL 画像、I-V カーブ共に、特に出力と相関するような挙動は確認されなかった。間接的な寄与の可能性はあるが、直接的にセルの割れが出力低下に寄与しているわけではないということが、c2-17 との対比で示唆された。

また、同メーカーの類似仕様 c2-17、および同メーカーで同時期に製造された c2-18 のモジュールは、いずれも 1997～1998 年に製造された。これらのモジュールで確認できた片側半分が暗化して他方が強く発光するセルは、2002 年製の c2-19 では確認できなかった。また、c2-19 の  $\Delta P_{max}$  は 3.0% であり、c2-17 および c2-18 と比較して低下率が小さかった。これは、1998 年から 2002 年の間で製造時の配線工程において改良が施されており、c2-19 では配線不良が生じ難いよう改善され、劣化が抑制されたことが要因と考えられる。

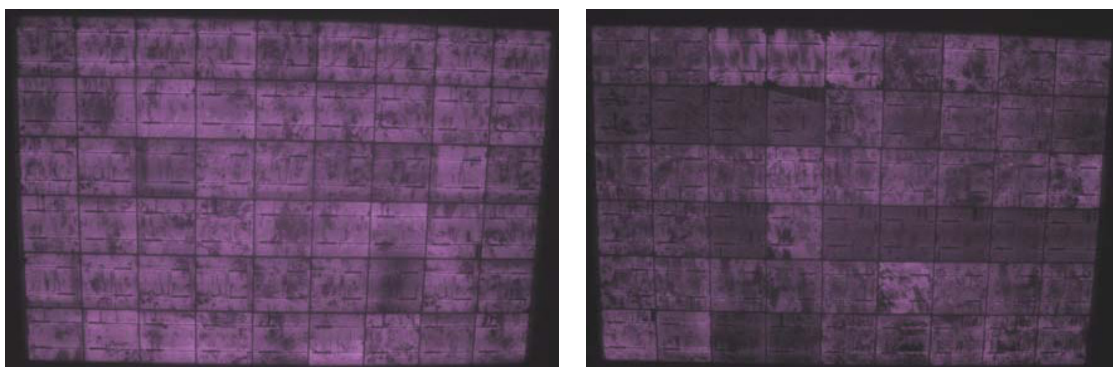


図 II-3-4-16. EL 画像 (左) 出力最大 (右) 出力最小



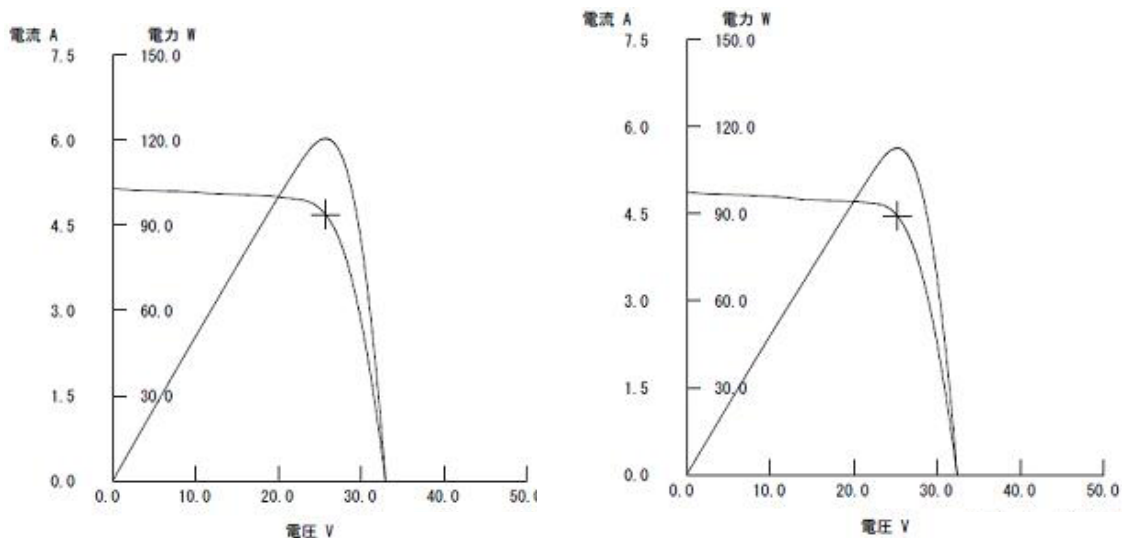


図 II-3-4-17. I-V カーブ (左) 出力最大 (右) 出力最小

まとめ

D 社製モジュールにおいては、 $\Delta P_{max}$  が大きいものほど EL 画像においてセル割れや配線不良に伴うセル片側の暗化などが著しく増加する傾向にあったが、c2-19 はその傾向から外れていた。一方で 17 年という長期間にわたって運転した後も特段の問題が生じていない型式も存在した。c2-17 については未曝露品が存在する等、部材の評価を行うのに好都合な条件がそろっており、次節にてバックシートについて詳しく解析評価した結果を報告する。

(石川県工業試験場：橋 泰至、帝人デュポンフィルム株式会社：鈴木 健太郎、デュポン株式会社：辺田 祐志、デュポン株式会社：小野里 淳)

### II-3-5. E 社製モジュール

c2-07 モジュールは薄膜シリコンタイプのモジュールで、屋外に約 15 年間曝露したものをネクストエナジー・アンド・リソース株式会社から 10 台購入し、劣化調査をおこなった。

#### (1) 曝露概要

曝露場所：群馬県前橋市

設置年：1996 年

撤去年：2011 年 3 月

調査台数：10 台

定格値： $P_{max} = 60 \text{ W}$ ,  $V_{oc} = 20 \text{ V}$ ,  $I_{sc} = 5.3 \text{ A}$ ,  $V_{pm} = 14 \text{ V}$ ,  $I_{pm} = 4.3 \text{ A}$

#### (2) モジュール概要

- ・モジュールサイズ：2600 mm×430 mm
- ・1 台のモジュールは、直列に接続された 10 台のセルで構成
- ・ステンレス鋼基板上に作製されたセルを 10 台直列接続し SUS 基板上でモジュール化
- ・トリプルジャンクション
- ・各セル間にバイパスダイオードを使用



- ・レーザーによるスクライブは行わず、結晶系と同様にグリッド電極として配線
- ・モジュール表面には ETFE フィルムを使用

### (3) 外観検査

全モジュールで汚れと思われる外周部の変色が見られたが、それ以外の大きな外観変化はみられなかった。外観の一例を図 II-3-5-1 に示す。



図 II-3-5-1. c2-07 モジュールの外観写真

### (4) I-V 特性の統計解析

本モジュールはサイズが大きいため産総研ソーラーシミュレーターでは測定できなかった。そのため本モジュールの I-V データは富士電機株式会社にて測定いただいた結果を使用している。

出力低下率の指標として、曝露後に測定した  $P_{max}$  と銘板値との差を  $\Delta P_{max}$  とした。なお、本来は銘板値ではなく初期値を使用すべきであるが、今回は初期値が不明なため、銘板値を初期値として使用した。 $\Delta P_{max}$  の分布を図 II-3-5-2 に示す。 $\Delta P_{max}$  は  $-20.9\sim -9.2\%$  の範囲に存在し、平均  $13.4\%$  の出力低下であった。また年平均出力低下率は約  $9\%/year$  である。

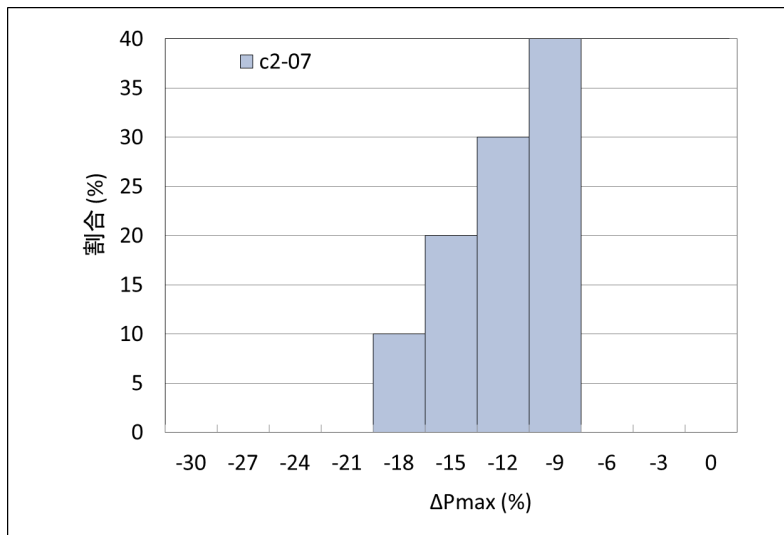


図 II-3-5-2. 出力低下率のヒストグラム

次に  $\Delta P_{max}$  と各 I-V パラメータ ( $\Delta I_{sc}$ 、 $\Delta V_{oc}$ 、 $\Delta I_{pm}$ 、 $\Delta V_{pm}$ ) の相関を図 II-3-5-3 に示す。なお、 $\Delta P_{max}$  と同様、他の I-V パラメータに関しても、曝露後に測定した値と銘板値との差を使用している。この結果より  $\Delta P_{max}$  は  $\Delta I_{sc}$  と  $\Delta I_{pm}$  に対して強い相関が見られることがわかった。 $I_{pm}$  は  $I_{sc}$  の低下にほぼ連動して低下することを考慮すると、本型式のモジュールは  $I_{sc}$  起因の劣化の寄与が高いと考える。

図 II-3-5-4 に曝露後に測定した全モジュールの I-V カーブを示す。 $V_{oc}$  はモジュール間でほとんどばらつきがなく、かつ定格値 (20 V) と比べほとんど変化がないのに対して、 $I_{sc}$  はモジュール間でばらつきが大きいことがわかる。

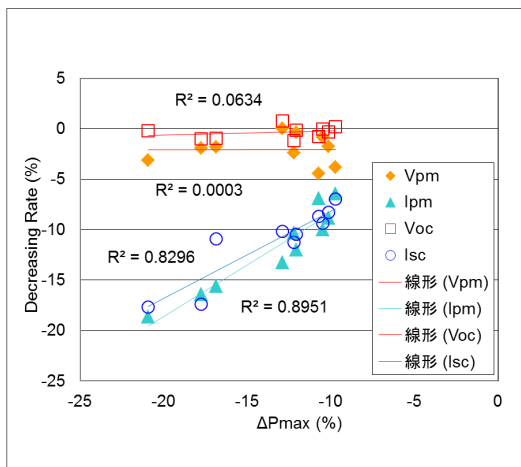


図 II-3-5-3.  $\Delta P_{max}$  と各種 I-V パラメータ低下率の相関

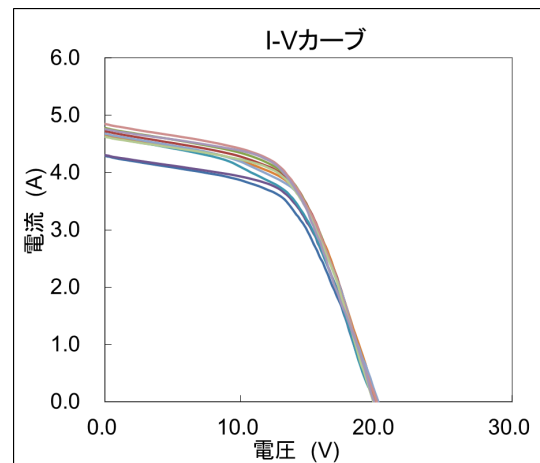


図 II-3-5-4. I-V カーブ

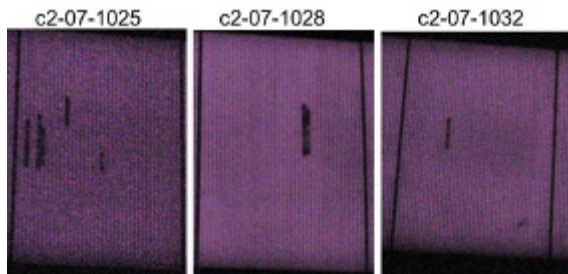
#### (5) EL 画像、熱画像

全モジュールの EL 画像を図 II-3-5-5 に示す。なお、モジュールのサイズの関係で 1 回の測定にてモジュール全体が測定できなかったため、3 箇所に分けて測定し、得られた画像を 1 つのモジュールとして合成した。出力が最も小さい c2-07-1026 は、極端に EL 画像が暗いことが分かるが、それ以外のモジュールに関しては明暗と出力の相関はないように見える。

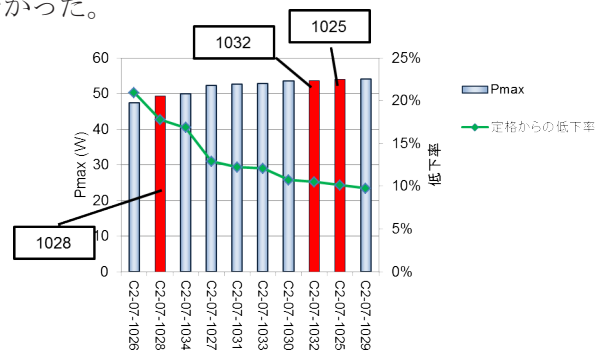


図 II-3-5-5. EL 画像

また、図Ⅱ-3-5-6 のとおり、3 台のモジュールで配線に沿った暗部が確認され、配線の接続不良によるものと推測される。なお、図Ⅱ-3-5-7 のとおり、暗部が確認されたモジュールが必ずしも出力に影響を与えているとは言えなかった。

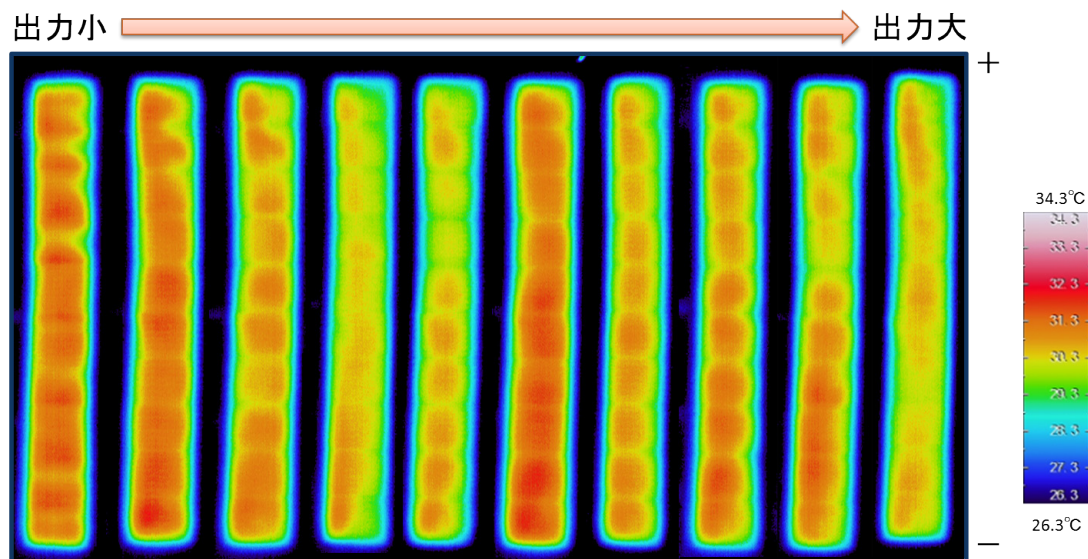


図Ⅱ-3-5-6. 配線に沿った暗部の EL 画像



図Ⅱ-3-5-7. 配線に沿った暗部が確認されたモジュールの出力トレンド

図Ⅱ-3-5-8 に熱画像の結果を示す。熱画像により出力と抵抗増加によるモジュール温度上昇に関連があるかどうかを確認した。しかし、出力の大小により熱画像に明確なトレンドは見られなかった。



図Ⅱ-3-5-8. 熱画像

#### (6) 劣化モードの考察

薄膜シリコンモジュールは光劣化が存在するため、光劣化と光劣化以外の劣化を切り分けて考察する必要がある。図Ⅱ-3-5-9 に薄膜シリコンモジュールの劣化モデルのイメージ図を示した。今回は初期値が不明ではあるが、[初期値] - [銘板値]を光劣化と定義する。また、[銘板値] - [今回の測定値]を光劣化以外の劣化と定義する。今回は両者を切り分けて調査ならびに考察を行った。

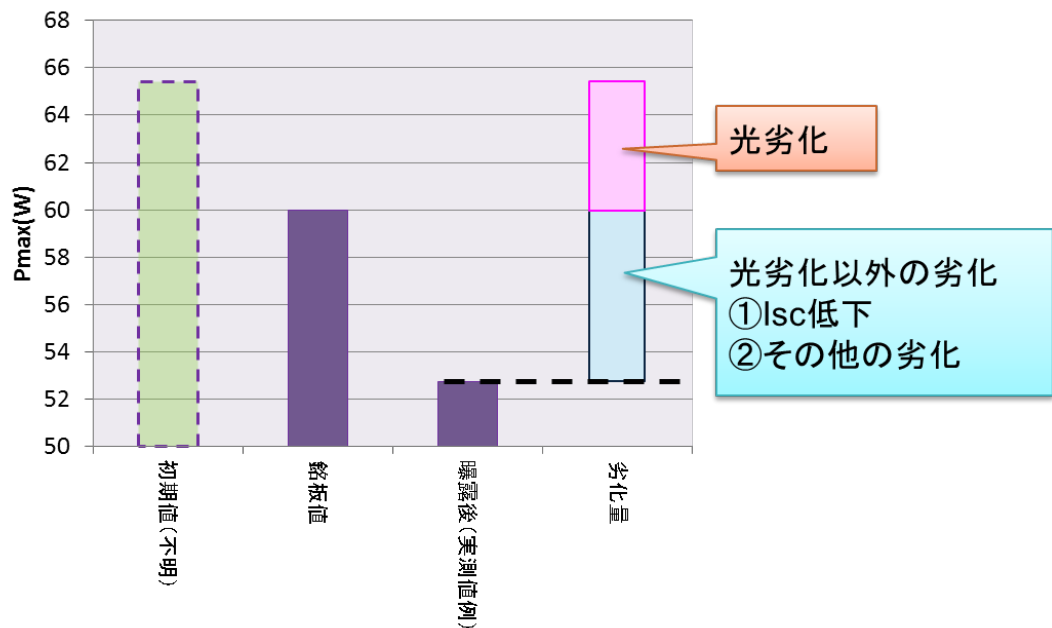


図 II-3-5-9. 薄膜シリコンモジュールの劣化モデルイメージ

#### (6)-1. 光劣化

薄膜シリコンモジュールは Staebler-Wronski 効果と呼ばれる光照射による変換効率の初期劣化現象がある（光劣化）。一方、光劣化によって低下した変換効率はモジュールを高温にすることによって回復することが知られている<sup>1)</sup>。

そこで今回、光劣化量を推定するために、モジュールをアニールし、そのときの Pmax の回復量を算出することで光劣化量の推定を試みた。ただし、本型式のモジュールは産総研のソーラーシミュレーターでは I-V 測定できないため、ウォータージェットでセルサイズに分離し、簡易的に単体セルによる評価を実施した（c2-07-1033 サンプル）。またアニール方法は、ラミネータにより設定温度 150℃でアニール、時間は適宜サンプルを取り出し I-V を測定しながら、Pmax が飽和するまで実施した。

結果を図 II-3-5-10 に示す。I-V 測定はアニール後 30 分、90 分、210 分に実施した。90 分と 210 分で Pmax が飽和していると判断し、210 分でアニールを終了。アニール前と比較し Pmax が 9%上昇していることが確認できた。Pmax の上昇には FF が最も寄与していることから光劣化で低下した出力が回復していることが推定される。

再現確認として、同様にウォータージェットで加工したセルを準備し（c2-07-1025 サンプル）、ラミネータ設定温度 150℃、アニール時間 120 分での出力変化を確認した。なお、アニール時間は前回の結果から 120 分で十分と考えたためである。このときの結果を図 II-3-5-11 に示す。Pmax は約 4%上昇で、1 回目の結果（約 9%上昇）と再現はとれなかった。なお、実際にサンプル裏面に熱電対を取り付け、実際のセル温度を測定したところ、両サンプルとも 120~130℃で推移していた。

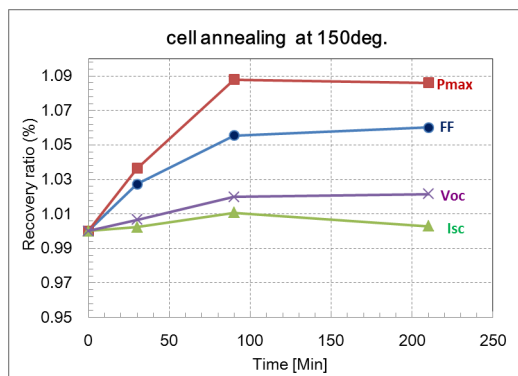


図 II-3-5-10. アニールによる I-V パラメータの変化 (セル c2-07-1033)

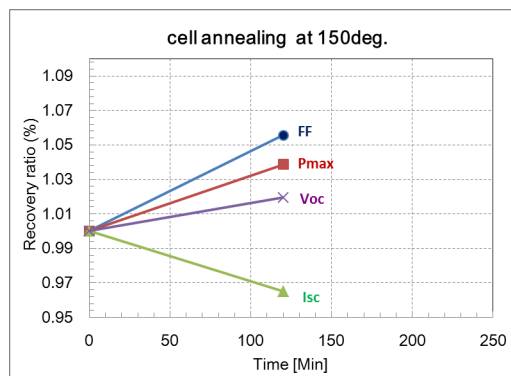


図 II-3-5-11. アニールによる I-V パラメータの変化 (セル c2-07-1025)

次に Pmax の絶対値を比較したものを図 II-3-5-12 に示す。両サンプル間においてアニール前で約 0.6W (10%)、アニール後で約 0.3W (5%) の違いが見られた。このことから、セルそのものに出力のばらつきがあるだけではなく、光劣化の程度が、セル (もしくはモジュール) によってばらつきをもっている事も予想される。

今後、屋外曝露された薄膜シリコンモジュールの光劣化を定量化する場合には、アニール効果だけでなく、サンプルに光照射を行い、光劣化が飽和するポイントも把握しておく必要がある。

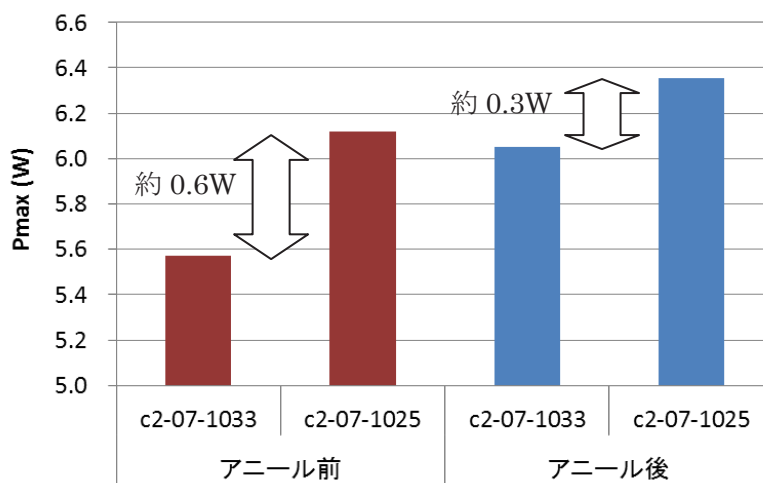


図 II-3-5-12. サンプル間の Pmax 比較

## (6)-2. その他の劣化モード考察

I-V の統計解析の項で前述したとおり、本型式のモジュールは Isc 起因の劣化の寄与が大きいと推定し、調査ならびに考察を行った。なお、前述の通り本型式のモジュールはモジュールのサイズ上、産総研ソーラーシミュレーターで I-V 測定が出来ないため、ウォータージェットでセルに分解し調査を行った。調査セルは 3 モジュール×3 セル (①熱分布が均一なセル、②熱分布が不均一なセル、③共通位置のセル) の計 9 セルを選定した (図 II-3-5-13)。



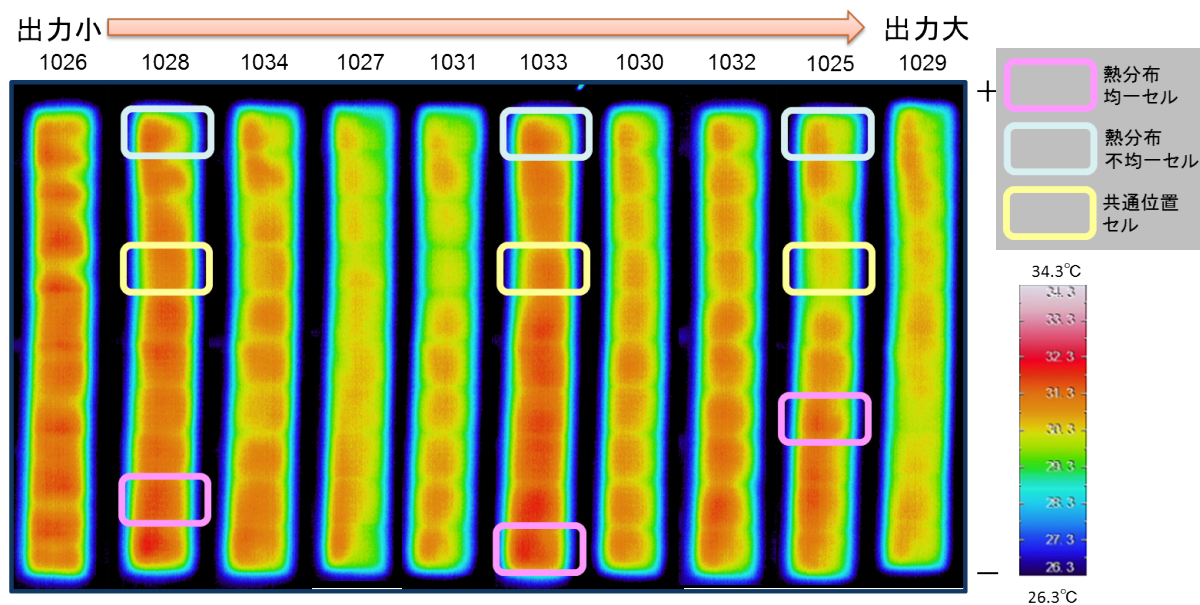


図 II-3-5-13. 調査セル一覧

図 II-3-5-14 にセルの Pmax と Isc の相関図を示す。相関係数が 0.89 であることから Pmax と Isc の相関はセルの観点でも高いことが分かる。

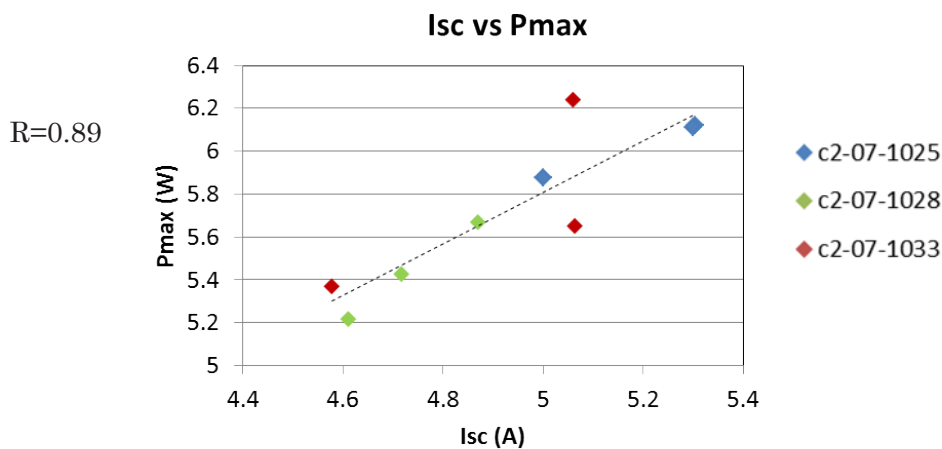


図 II-3-5-14. Pmax と Isc の相関 (セル)

参考までに、図 II-3-5-15 に各セルの Pmax を示す。この図を見ても分かるように、必ずしも、熱分布の均一性と Pmax に関連があるとは言えない結果となった。

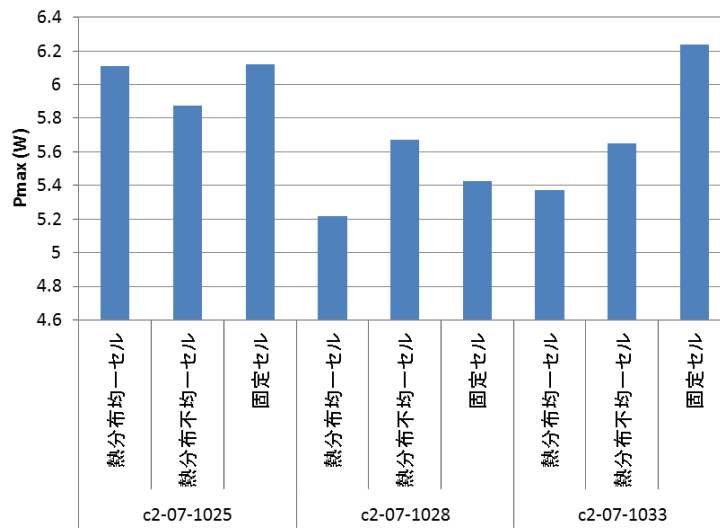


図 II-3-5-15. 各セルの Pmax 比較

いずれにしても、セルレベルで Isc 低下の要因を推測することが、本型式のモジュールの劣化モードの推定に繋がると考え、Isc 低下の要因調査を行った。

Isc 低下の要因として EVA や ETFE フィルムの劣化により発電層への光の透過率が低下することが懸念される。そこで CM-700d(コニカミノルタ製分光測色計)を使用し、モジュール表面に対して垂直にキセノンパルス光を入射させ、反射した光を 400~700 nm の分光反射率として測定した。今回は、この反射率が相対的な透過率の違いを表す数字として使用できると想定し、調査を行った。なお、1つのセルに対して 9 ポイントの測定を実施した(図 II-3-5-16)。

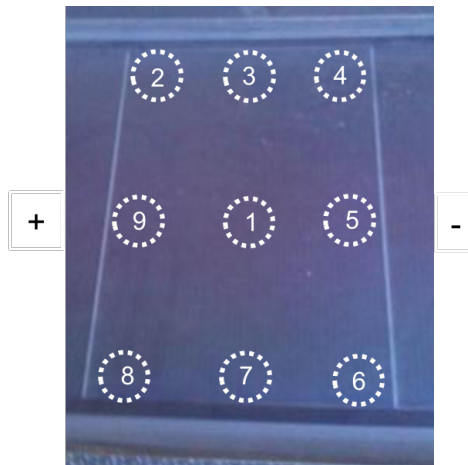


図 II-3-5-16. 分光反射率測定ポイント

図 II-3-5-17 に分光反射率の測定結果(例)を示す。なお、今回は部材の透過率を比較したかったため、正反射光の反射率(SCI-SCE)を使用した。以降は、解析を簡易的にするために、400~700 nm の反射率を平均化した数字を使用している。

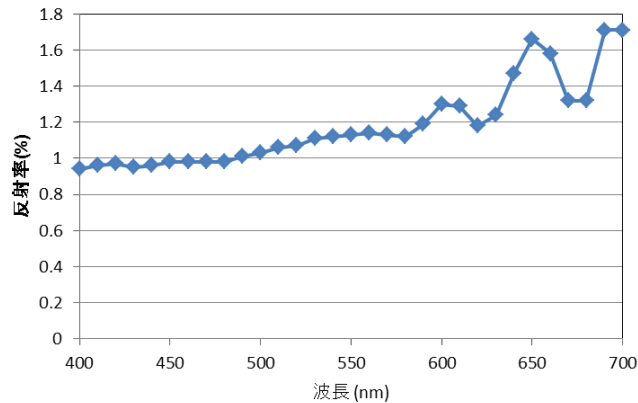


図 II-3-5-17. 分光反射率測定例 (c2-07-1025, +側セル, 測定ポイント 1)

図 II-3-5-18 に最も相関係数が高かった測定ポイント 3 の  $I_{sc}$  と分光反射率 (400~700 nm 平均値) の相関図を、表 II-3-5-1 に各測定ポイントの  $I_{sc}$  と分光反射率 (400~700 nm 平均値) の相関係数一覧を示す。測定ポイントによって相関係数が高い箇所と低い箇所がはっきりしているが、今回の結果より  $I_{sc}$  の低下は光の透過率の低下が要因の一つである事が示唆された。さらなる劣化モードの検証のためには、データ数を増やすことに加え ETFE フィルムや EVA 等の部材レベルの調査が必要と考える。

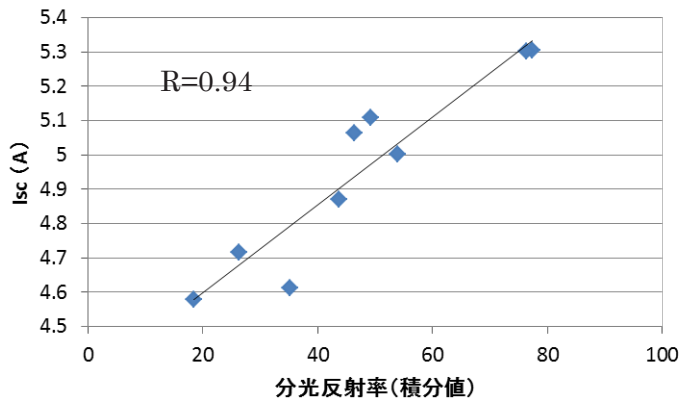


表 II-3-5-1.  $I_{sc}$  と分光反射率 (400~700 nm 平均値) の相関係数一覧

測定ポイント	相関係数
1	0.67
2	0.69
3	0.94
4	0.94
5	0.71
6	0.72
7	0.53
8	0.22
9	0.30

図 II-3-5-18.  $I_{sc}$  と分光反射率 (400~700 nm 平均値) の相関 (測定ポイント 3)

### まとめ

E 社製薄膜シリコン中古モジュールについて非破壊分析ならびに破壊分析を実施し、その劣化機構について検討を行った。本型式のモジュールは年平均出力低下率が約 9%/year のモジュールで、 $I_{sc}$  起因による劣化が主要因のモジュールである。今回の調査より  $I_{sc}$  の低下は光の透過率の低下が要因の一つであると推定される。どの部材のこういったメカニズムの劣化なのかはさらなる調査、考察が必要である。また本モジュールはトリプルジャンクションであることより発電層劣化によりカレントミスマッチが起きている可能性も十分考えられ、発電層の調査は今後の課題である。また光劣化に関しては、アニール実験方法の検証に加え、光劣化を加速する評価に関しても検討が必要である。

参考文献

- 1) D.L. Staebler and C. R. Wronski, Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si, Appl. Phys. Lett. **31**, 292, 1977.

(東京エレクトロン株式会社：田中 秀樹、西間庭 理、二宮 聡)

II-3-6. F社製モジュール

c2-20~23 モジュールは薄膜シリコンタイプのモジュールで、立命館大学（滋賀県草津市）で長期曝露されていたものを一時的に取り外し、非破壊の範囲で劣化状況の調査を行った。

(1) モジュール概要

F社製モジュールはサイズや発電層の種類により、表II-3-6-1に示す4タイプに分類される。

表II-3-6-1. モジュール概要

ID	発電層	サイズ	曝露期間	調査枚数	備考
c2-21	シングル	0.91×0.455m (ハーフサイズ)	約12年 (1997~2009)	6	
c2-22	シングル	1.2×1.0m (レギュラーサイズ)	約4年 (2009~)	15	
c2-23	タンデム	0.91×0.455m (ハーフサイズ)	約10年 (2003~)	27	建材一体型
c2-20	タンデム	1.2×1.0m (レギュラーサイズ)	約4年 (2009~)	8	

以下、上記モジュールを順にシングルハーフ、シングルレギュラー、タンデムハーフ、タンデムレギュラーと表記する。

(2) I-V 測定結果

表II-3-6-2~表II-3-6-5にそれぞれの型式毎のI-V測定結果(平均値)のまとめ、図II-3-6-1に個々のモジュールの銘板値からのPmax低下率を示す。

薄膜シリコンモジュールは、結晶系モジュールと異なり曝露期間に対して線形な劣化にはならないため、今回のような曝露期間が異なる型式の比較では劣化率を単純に比較することはできない。ただし、例えば、最も曝露期間が長いシングルハーフモジュールのPmax低下率が平均2.7%と非常に小さいことが確認されたことから、型式によって劣化の程度が異なることが分かる。劣化率の違いに関しては、製造時期、製造工程の違いなども影響すると推測される。また、 $\Delta P_{max}$ と $\Delta I-V$ の相関係数に関しても、型式間で共通なトレンドは確認できず、劣化のモードに関しても製造時期や製造工程の違いにより異なることが推測される。また、薄膜シリコンモジュールに関しては、初期劣化(光劣化)と中長期劣化が混在するため、今後両者を切り分け出来るような評価手法の検討が必要になってくる。

表 II-3-6-2. I-V 測定結果 (平均値) まとめ (シングルハーフ)

	Pmax (W)	Voc (V)	Isc (A)	Vpm (V)	lpm (A)	FF
銘板値	30	43	1.13	31.9	0.94	-
実測値平均	29.2	41.5	1.19	30.5	0.96	0.59
低下率(%)	2.7	3.5	-5.3	4.4	-2.0	-
ΔPmax-ΔIV相関係数	-	0.90	0.89	0.77	0.91	0.84

表 II-3-6-3. I-V 測定結果 (平均値) まとめ (シングルレギュラー)

	Pmax (W)	Voc (V)	Isc (A)	Vpm (V)	lpm (A)	FF
銘板値	75	91.8	1.4	67	1.12	-
実測値平均	68.2	88.2	1.41	61.8	1.10	0.55
低下率(%)	9.1	3.9	-0.7	7.8	1.5	-
ΔPmax-ΔIV相関係数	-	0.65	0.73	0.68	0.87	0.51

表 II-3-6-4. I-V 測定結果 (平均値) まとめ (タンデムハーフ)

	Pmax (W)	Voc (V)	Isc (A)	Vpm (V)	lpm (A)	FF
銘板値相当	40.4	131.7	0.47	103.2	0.39	0.65
実測値平均	36.3	130.8	0.45	97.8	0.37	0.62
低下率(%)	10.1	0.7	4.9	5.3	5.1	4.8
ΔPmax-ΔIV相関係数	-	0.25	0.54	0.83	0.82	0.90

表 II-3-6-5. I-V 測定結果 (平均値) まとめ (タンデムレギュラー)

	Pmax (W)	Voc (V)	Isc (A)	Vpm (V)	lpm (A)	FF
銘板値	110	71	2.5	54	2.04	-
実測値平均	96.1	68.0	2.32	50.5	1.90	0.61
低下率(%)	12.6	4.2	7.3	6.5	6.7	-
ΔPmax-ΔIV相関係数	-	0.89	0.06	0.91	0.64	0.65

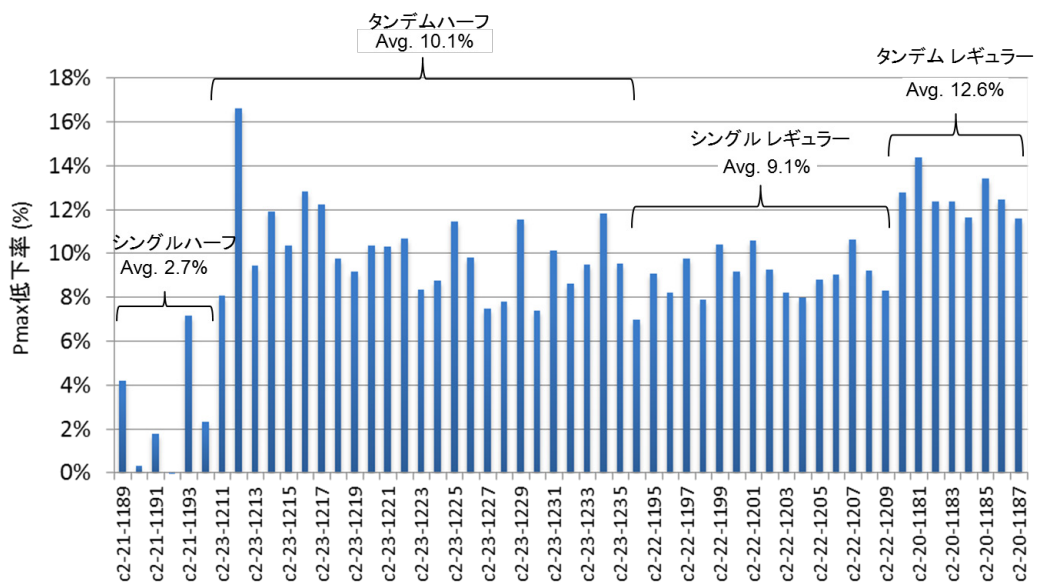


図 II-3-6-1. 銘板値からの Pmax 低下率



なお、今回調査したモジュールの Pmax 低下率は同型式内ではばらつきが少なく、図 II-3-6-2 に示すように他社製モジュールと比べても比較的安定していることが分かる。この結果からは、同型式内のモジュールでは劣化モードがある程度限定されることが推測される。

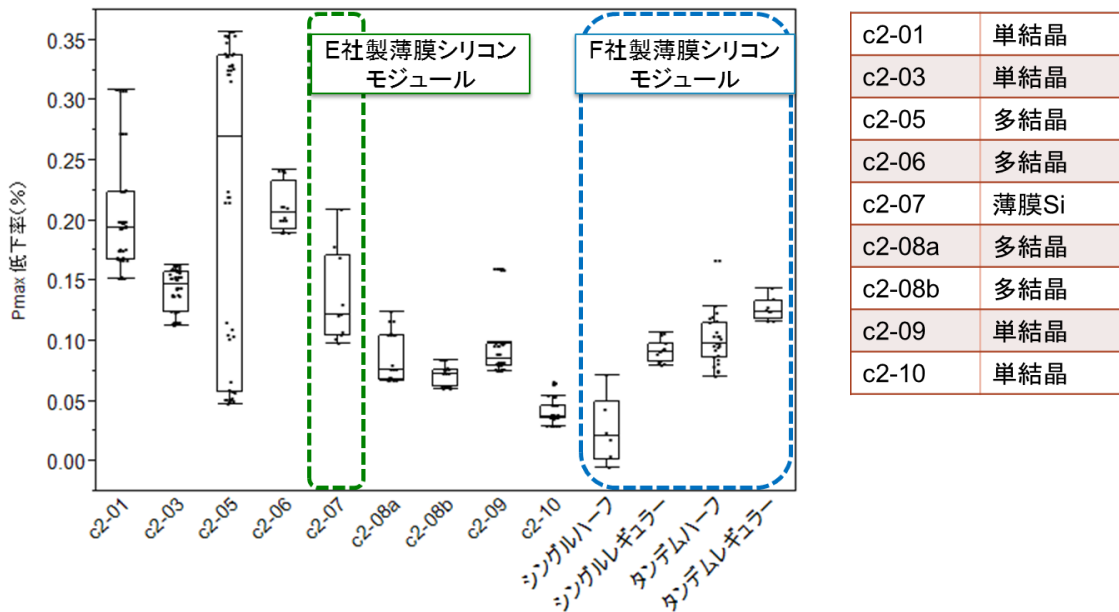


図 II-3-6-2. Pmax 低下率ばらつき比較

### (3) EL・熱画像結果及び考察

F社製モジュールは破壊分析が不可能なため、I-V、EL、熱画像の情報をもとに予想される範囲で考察を行った。

#### (3)-1. シングルハーフ

図 II-3-6-3 に EL 画像、図 II-3-6-4 に熱画像の結果を示す。最も Pmax 低下が小さかった c2-21-1192 は、EL 画像において他のモジュールと比較し暗部が少ないことがわかる。一方、最も Pmax 低下が大きかった c2-21-1193 は、EL 画像において他のモジュールと比較して暗部の面積が大きく、さらに熱画像では EL で暗部の箇所の温度が局所的に高くなっていることがわかる。これらの結果より、直列抵抗起因のモードが推測される。本型式に関してはレイアウト情報が不明であるが、c2-21-1193 は例えばレイアウト的に劣化が起きやすい位置に設置されていた等の可能性も考えられる。



図 II-3-6-3. EL 画像 (シングルハーフ)

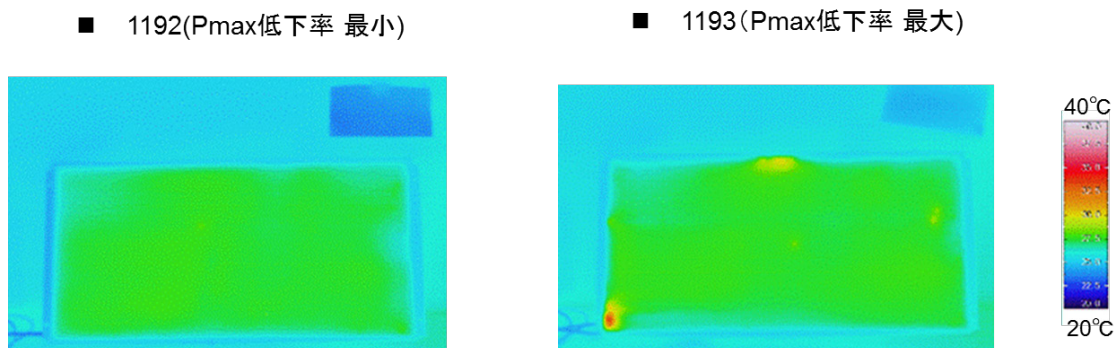


図 II-3-6-4. 熱画像 (シングルハーフ)

### (3)-2. シングルレギュラー

図 II-3-6-5 に EL 画像を示す (EL 画像は実際に設置されているレイアウト通りに配置)。本型式に関しては、Pmax と EL には明確な相関は見られなかったが、数枚のモジュールで端子ボックス位置に暗部が確認された。この EL 暗部は DH 試験による端子ボックス周りの EL 暗部の画像と類似していることより、本モジュールに関しては端子ボックスから水分浸入が起こっていることが推測される。

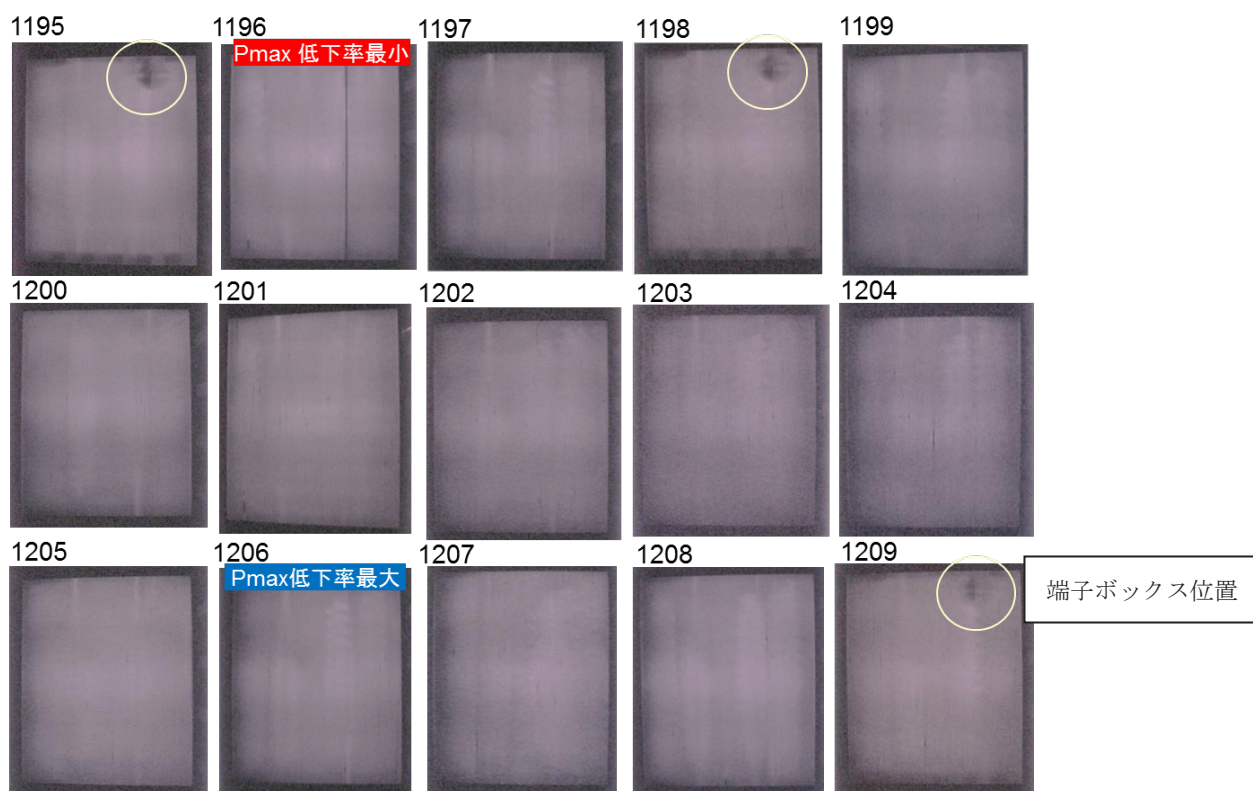


図 II-3-6-5. 熱画像結果 (シングルレギュラー)

(3)-3. タンデムハーフ

本型式に関しては図 II-3-6-6 に示すように、直列抵抗が増加していると思われる I-V 曲線が確認された (c2-23-1212)。このモジュールに関しては、熱画像で局所的に高温になっている箇所があり (図 II-3-6-7)、はんだ剥がれ等、配線的に高抵抗化していることが原因と考えられる。図 II-3-6-8 に EL 画像を示す (EL 画像は実際に設置されているレイアウト通りに配置)。レイアウト依存と思われる暗部 (黄色矢印) や局所的な暗部、クラックのような暗部等が見られたが、Pmax と EL 暗部との明確な相関は見られなかった。

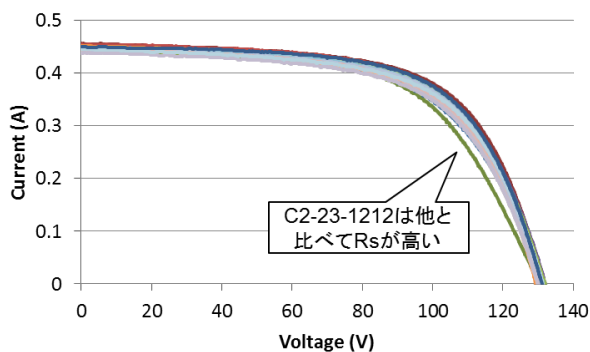


図 II-3-6-6. I-V 曲線 (タンデムハーフ)

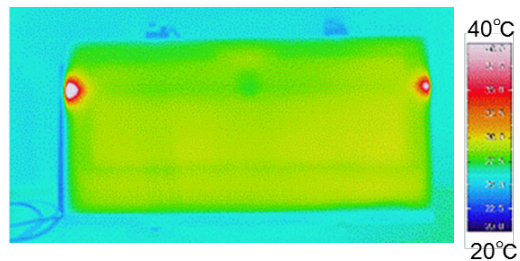


図 II-3-6-7. 熱画像 (c2-23-1212)





図Ⅱ-3-6-8. EL 画像 (タンデムハーフ)

(3)-4. タンデムレギュラー

タンデムレギュラーモジュールに関しては、EL ならびに熱画像からは大きな特徴は確認できなかった(図Ⅱ-3-6-9、図Ⅱ-3-6-10)。なお、本型式に関しては、Pmax 低下率と Vpm 低下率に相関があり(R=0.91)、直列抵抗の増加が劣化要因の一つとして考えられる。本型式

のモジュールは今回の調査後再度曝露を行っているため、今後継続的に取り外し調査を行うことで顕著な変化を捉えられる可能性もある。

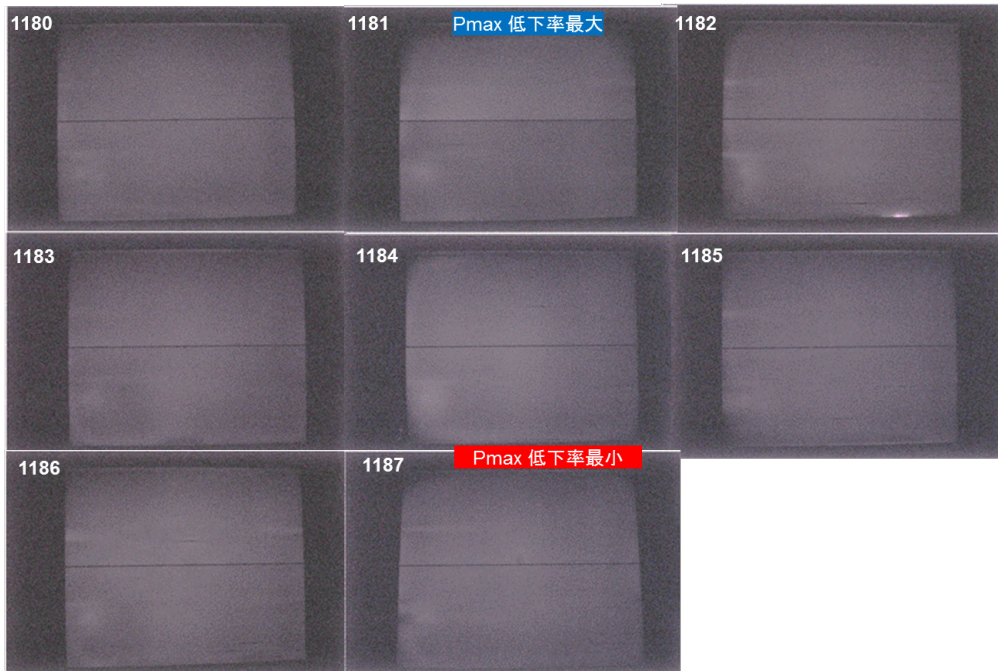


図 II-3-6-9. EL 画像 (タンデムレギュラー)

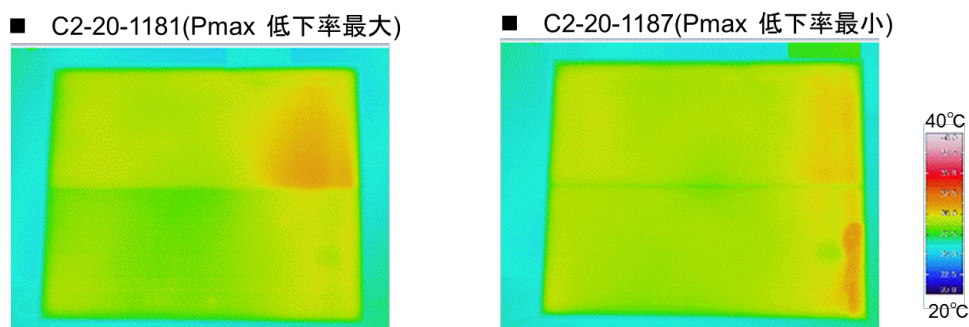


図 II-3-6-10. 熱画像 (タンデムレギュラー)

#### (4) まとめ

F 社製モジュールは発電層のタイプやモジュールサイズによって劣化率や劣化モードが異なると推測される結果が得られた。今回は非破壊検査のみの調査であったため、劣化モードを断定できるまでの考察は出来なかったが、それぞれの型式で特徴的なトレンドは確認できた。c2-21 を除く 3 型式に関しては今回の調査後再度曝露を行うため、今後の継続的な取り外し調査によりさらなる考察は十分可能である。また、前述したとおり、薄膜シリコンモジュールに関しては、初期劣化と中長期劣化が混在するため、両者を確実に切り分け出来るような評価手法が確立されれば高い精度での劣化モードの推定が期待できる。

(東京エレクトロン株式会社：田中 秀樹、西間庭 理、二宮 聡)



### II-3-7. 太陽電池モジュール年平均出力低下率 (Rd) に関する考察

太陽電池モジュールの劣化状態を調べるとき、どのように劣化するのか (劣化メカニズム) という問題と共に、劣化が進行する速度はどの程度かという問題がある。現在太陽電池モジュールは10年、20年或いは25年という長期の保証を付けて市場で取引されており、10年後、20年後或いは25年後の出力低下がどの程度のものか関心が集まっている。モジュールによっては曝露初期に数%出力が低下するものがあるが、その後の変化はほぼ直線的に出力が低下していくことが観察されており、この直線部分の傾きを年平均出力低下率 (Degradation Rate : Rd) と定義して劣化速度の指標としている<sup>1-3)</sup>。

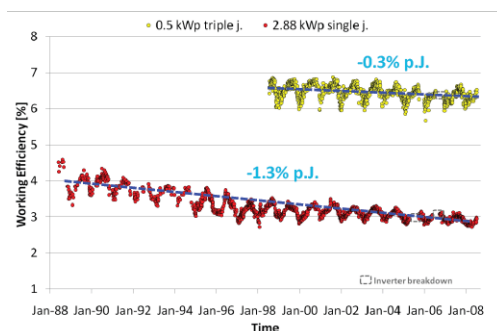


図 II-3-7-1. Rd 算出例

薄膜モジュールの経年変化

T. Fresen, NREL PVMRW, 2013.

図 II-3-7-1 に薄膜モジュールの長期観察結果から年平均出力低下率 (Rd) を算出している例を示す。シリコン薄膜モジュールの場合、出力の季節変動があり、さらに厳密には直線というより exponential に近い低下曲線にも見えるが、直線近似して年平均値 (Rd) を算出している。要するにそのモジュールの劣化速度を大雑把に表示して20年後、25年後の出力低下を概観するための指標として使われているものである。

今回集めた中古モジュールについて Rd を算出することを試みた。図 II-3-7-1 に示したような経年変化のデータはないため、曝露年数 n 年の各モジュールの定格値を初期値 Pi とし、標準条件 (STC) での現在の測定値 Pn から次式で Rd を算出した。

$$Rd = 100 (Pn - Pi) / (Pi \times n) \text{ -----(1)}$$

結晶系のモジュールはシリコン薄膜モジュールのように季節による出力変動はないが、初期低下するものがあり<sup>4)</sup>、その場合 (1) 式で計算した Rd はその分実際より大きく出ることになる。

今回集めたモジュール (ネクストエナジー社からデータの提供だけ受けたモジュールを含む) の機種ごとに求めた各機種平均 Rd を表 II-3-7-1 に示す。(Rd は機種平均 Rd がよく用いられる。モジュール個々の Rd とは異なることに注意。) 長期保証を満足するためには平均 Rd は 0.5% 以下であることが望ましいという試算がある<sup>5)</sup>。劣化状態の分布をどう仮定するかという問題があり 0.5% は厳しすぎるという意見もある。しかし 1% を超えることは論外であろう。結果を見ると 1% を超える機種が多いが、長期保証に十分耐える水準のものもある。

表 II-3-7-1. 調査対象太陽電池モジュール (Si 結晶系) の機種平均 Rd

型式	種類	製造年	曝露地	期間 (年)	台数*	低下率	平均 Rd
c 2-03	単結晶	2001	愛知県	9	10 (25)	-14.1%	-1.5%
c 2-01Ro	単結晶	1989	兵庫県	11	30	-16.1%	-1.4%
c 2-11	単結晶	1991,92	宮古島	17-19	10	-25.4%	-1.4%
c 2-12	単結晶	?	岐阜県	—	10	-5.6%	—
c 2-01Mi	単結晶	1991	宮古島	17-19	10	-20.5%	-1.1%
c 2-13	単結晶	1985	香川県	22	6	-14.0%	-0.6%
c 2-06	多結晶	2000	埼玉県	10	4 (88)	-21.0%	-2.1%
c 2-08a	多結晶	1991,94	宮古島	16-19	5	-8.7%	-0.5%
c 2-08b	多結晶	1993	宮古島	17	5	-7.1%	-0.4%
c 2-02	多結晶	1991,92	静岡県	10	30	-15.7%	-1.5%
c 2-09	単結晶	1993	宮古島	17	10	-9.3%	-0.5%
c 2-04	単結晶	2002	神奈川県	5	3 (17)	-33.3%	-6.7%
c 2-10	単結晶	2005	鹿児島県	5	10 (24)	-4.0%	-0.9%
c 2-17	多結晶	1997	石川県	14	24	-38.9%	-2.7%
c 2-05	多結晶	1999,00	関東	9	10 (16)	-20.0%	-2.2%
c 2-18	単結晶	1998	石川県	14	12	-15.9%	-1.1%
c 2-19	多結晶	2002	石川県	10	12	-3.0%	-0.3%

\* ) 括弧内の数字は実際に測定評価したモジュールの他に、ネクスト社から  $P_{max}$  のデータだけを入手したモジュールを含んだ数字である。

今回集めたモジュールは現在市場にあるモジュールの実情を調べるためにサンプリングしたものではなく、実際に屋外で稼働していたモジュールがどのように劣化しているかを調べることを目的として集めたものである。ネクストエナジー社を通じて入手したものが多数を占め、劣化の大きいものが多く含まれていると考えている。平均 Rd が 1% を超すものが多いのはそのためであろう。各モジュール Rd のヒストグラムを図 II-3-7-2 (a) に示す。全モジュールの平均で 1.7%/y の低下となっている。

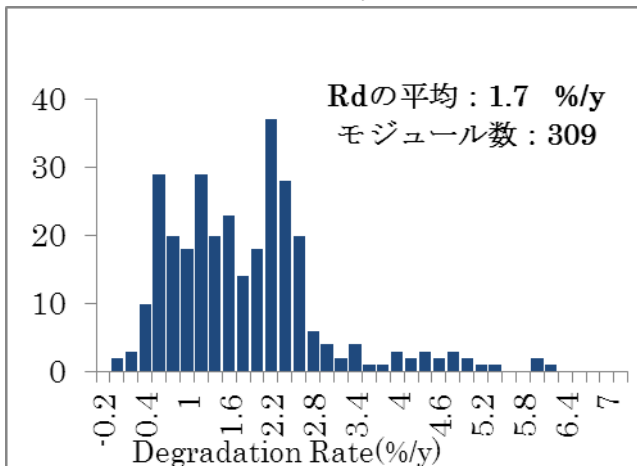


図 II-3-7-2 (a).

収集したモジュールの Rd ヒストグラム

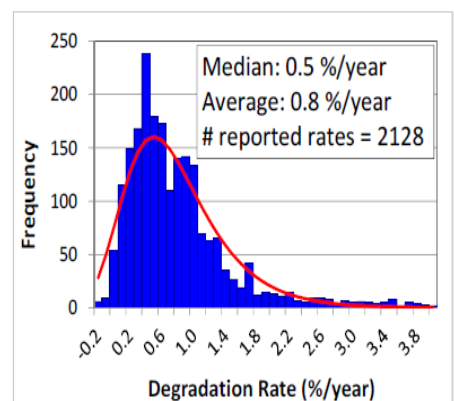


図 II-3-7-2 (b).

全世界約 200 編の論文を調査し Rd を集計して作ったヒストグラム

Jordan は世界中の文献を調査し約 2,000 モジュールの Rd を集めてヒストグラムを作っている(図 II-3-7-2 (b))。文献値であり、モジュールは 2000 年以前の古い生産品が中心である。また、劣化の大きいデータが文献になることは少ないことを考慮する必要があるが、これと比べるとかなり耐久性に問題があるモジュールが多い。いま日本で流通しているモジュールの実情がこんなに悪いということではないが、日本の市場にこの程度のものが出ていたという事実は重要である。平均 Rd の小さいものと大きいものを抜き出して並べてみた。これまで日本産のモジュールで Rd が報告されている浜松試験場のモジュールと壺阪寺モジュールのデータ<sup>6)</sup>を挿入している。(表 II-3-7-2)

表 II-3-7-2. モジュール製造年と平均 Rd

型式	製造年	曝露期間	台数	平均 Rd
c2-04	2002	5 年	17	-6.7 %/y
c2-17	1997	14 年	24	-2.7
c2-05	1999, 2000	9 年	16	-2.2
c2-06	2000	10 年	88	-2.1
浜松モジュール	1990	10 年	145	-0.62
c2-13	1985	22 年	6	-0.6
c2-08a	1991, 1994	19~16 年	5	-0.5
c2-09	1993	17 年	10	-0.5
c2-08b	1993	17 年	5	-0.4
c2-19	2002	10 年	12	-0.3
壺阪寺モジュール	1980	29 年	40	-0.22

これで見ると 1980 年から 1994 年にかけて製造された古いモジュールは長期保証に十分耐えられるが、1995 年以降製造されたものは c2-19 のような例外はあるものの、Rd 的には粗悪品が多いということになる。少なくとも Rd は年と共に改善されている訳ではないことが読み取れる。太陽電池の変換効率が年と共に着実に向上しているのとは対照的である。

モジュールはエネルギー変換効率の向上や低コスト化のための改良が続けられており、新しい工法の製品に対する耐久性がまだ確保されていないと考えるべきだろう。Rd を短期に評価する方法が開発されていないことが最大の問題であろう。変換効率は良くなったが耐久性は古いモジュールには及ばないという実情を模式的に図 II-3-7-3 に示した。

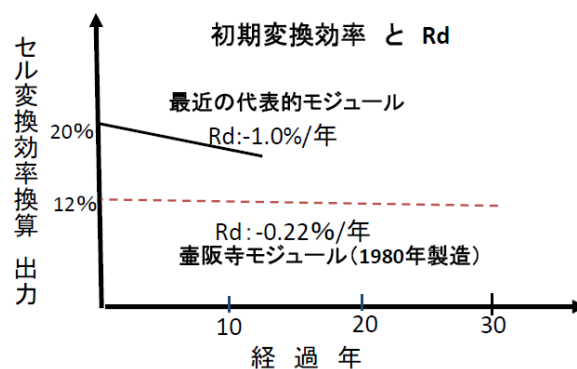


図 II-3-7-3. 初期変換効率と Rd

## 参考文献

- 1) D. C. Jordan, J. H. Wohlgemuth and S. R. Kurtz, “Technology and Climate Trends in PV Module Degradation”, Proc. 27th EU PVSEC, Frankfurt, 2012.
- 2) D. C. Jordan and S. R. Kurtz, “Analytical Improvements in PV Degradation Rate Determination”, Proc. 35th IEEE PVSC, Honolulu, 2010.
- 3) D. C. Jordan and S. R. Kurtz, “Photovoltaic Degradation Rates an Analytical Review”, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **21** (2013) 12.
- 4) Y. Hishikawa and K. Morita, “Initial Drop in  $I_{sc}$  of the Field Test c-Si PV Modules in Japan”, Proc. 3rd WCPEC, Osaka, 2003, p. 2916.
- 5) M. Vazquez and I. Rey-Stolle, “Photovoltaic Module Reliability Model Based on Field Degradation Studies”, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **16** (2008) 419.
- 6) 伊藤厚雄他、「壺阪寺太陽電池モジュール評価報告」、第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム予稿集、2012年5月、京都、p. 54.
- 7) S. Sakamoto and T. Ohshiro, “Field Test Results on the Stability of Crystalline Silicon PV Modules Manufactured in 1990’s”, Proc. 3rd WCPEC, Osaka, 2003, p. 1888.

(独立行政法人産業技術総合研究所：阪本 貞夫)

## II-4. 新しい分析法の開発

LSI など半導体素子の劣化メカニズムを解明する技術分野がある。太陽電池モジュールは LSI などと同じ Si 材料を用いたものがほとんどであり、太陽電池としての機能も半導体材料のもっている特性を利用したものである。しかし残念ながら半導体分野で使われている故障解析技術をそのまま太陽電池に利用する事は現状では困難である。あまりにも大きさが違いすぎる事が最大の問題である。

LSI においても不良の原因となっている部位を探し出す過程 (localization) は故障解析技術の主要な部分である。太陽電池においても今後の発展が必要な重要課題である。

これまで述べてきたモジュールの劣化解析の次のステップとして、不良部位をさらに限定するため、セルレベルでの観察を検討した。主に浜松ホトニクス株式会社の装置<sup>※)</sup>を用いてどの程度のことができるか実験した。

※) PV イメージング評価装置と太陽電池発熱解析装置。PV イメージング評価装置は CCD カメラによって EL 像を観察する装置であるが、検出器の冷却などにより高感度化ができる。太陽電池発熱解析装置は、通常の赤外線カメラの検出器がボロメーターであるのに対して半導体 InSb を備えており、検出感度・解像度ともに高い。また両装置とも画像のスーパーインポーズ機能など画像処理ソフトが豊富である。

### II-4-1. セルレベルでの解析

モジュールレベルでの観察によってその機種で優勢な劣化モードや問題となるセルが絞り込まれてくると、次はセルレベルでの観察が重要になってくる。破壊を前提に不良解析を進めているモジュールであるので、図 II-4-1-1 に示すようにバックシートを一部はがしてセルのバスバー部から直接電極を取り出し、セルごとの I-V 特性、EL 像、さらに熱画像などを観察する。

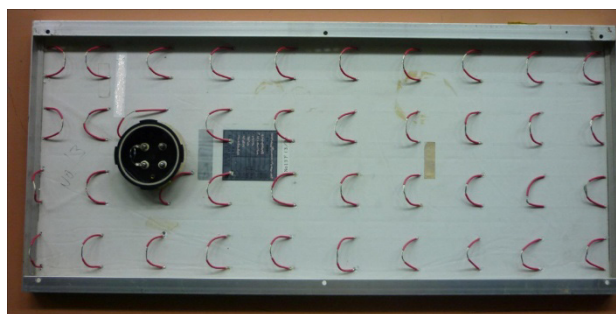
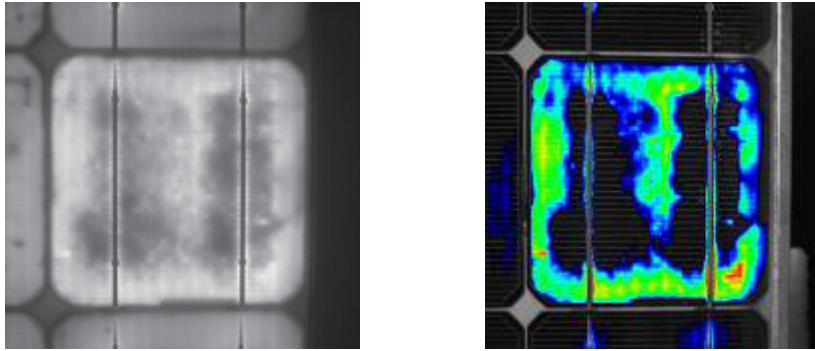


図 II-4-1-1. バックシートを一部破壊し、セルから直接電極を取りだしているモジュールの外観写真



図Ⅱ-4-1-2. セル EL 像（左）、EL 像と外観写真を重ね合わせた写真（右）  
EL 像の明暗を強調するため色変換している。

図Ⅱ-4-1-2 はセルの EL 画像をセル外観写真に重ね合わせ、セルのどの部分が EL の輝度の大小と対応しているかを見たものである。EL 画像も輝度に応じて着色表示している。

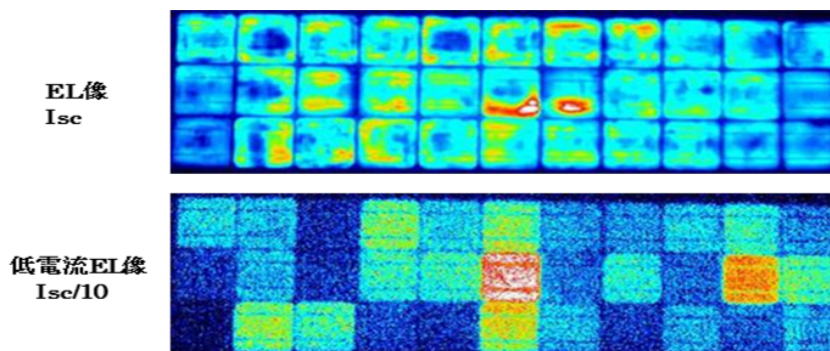
## Ⅱ-4-2. セルレベル解析例（シャント劣化が疑われるモジュールの場合）

### Ⅱ-4-2-1. 各セルのシャント抵抗の測定

シャント抵抗は直列抵抗と異なり測定が容易であるため、モジュールの状態ですべてのセルに非破壊的に測定する方法も開発されている。残念ながら今回の研究ではまだ一度も実施していない。

### Ⅱ-4-2-2. 低電流 EL 像

通常の EL 像は短絡電流  $I_{sc}$  に近い電流を順方向に流して発光を観察する。流す電流を減らしていくと、各セルの輝度は減少する。しかし各セルの輝度の減少は同じでなく、特に大きく輝度が減少するセルが存在する場合がある。そのセルにおける漏れ電流が多い（シャント抵抗の低下が大きい）ため、輝度の低下が大きくなると考えられ、シャント不良のセルを見つける方法として知られている。図Ⅱ-4-2-1 にその例を示す。Ⅱ-4-2-1 項に述べた各セルのシャント抵抗測定と併用することで、シャント劣化の状態が一望できることが期待される。



図Ⅱ-4-2-1. 低電流 EL 像によるシャント低下セルの検出



### II-4-2-3. 逆バイアス印加による発光の観察

シャント不良は症状的にはセルのエッジ部 (pn 接合周辺端部) での分離が十分でないために生じることが多い。周辺部でなくても接合部のある種の欠陥によって起こることもある。セルを製造するときに生じたシャント不良を観察し、分類した報告がある<sup>1)</sup>。観察されるシャント不良を 9 つの種類に分類している。ただしこれは製造する時に発生する不良である。我々が問題にしているのは経年変化として生じるものである。どの程度同じで、どの程度異なるものか、これまで報告はない。

半導体の pn 接合部に逆方向に電界を印加すると接合部の欠陥部に高い電界がかかり、発光することが知られている。半導体分野ではリーク発光とよばれて、不良解析に用いられている手法である。太陽電池では EL 像を観察する同じ光学系で、モジュールに印加する電界を反転させて観察することができるので、逆バイアス EL 像と呼んでいる<sup>2,3)</sup>。図 II-4-2-2 にモジュールに逆バイアスを印加して発光を観察した写真を示す。

さらに図 II-4-2-3 に一番明るく発光しているセルの拡大写真と、図 II-4-1-2 と同じように外観写真と重ね合わせて表示した像を示す。発光強度に応じた着色処理が施してある。発光は主にセル周辺とフィンガー電極の所で起こっている。モジュールの最初の状態が不明なので、経年的にこのような状態になったと断定できないのが現状である。次に述べる発熱の観察と併用することでシャント劣化の起こっている場所を知る有力な方法になる。

逆バイアスによる発光のスペクトルは通常の順バイアスによる EL 発光より短波長側にあり、可視光を含む。しかし EL 発光よりはるかに微弱な発光なので完全な暗室が必要である。

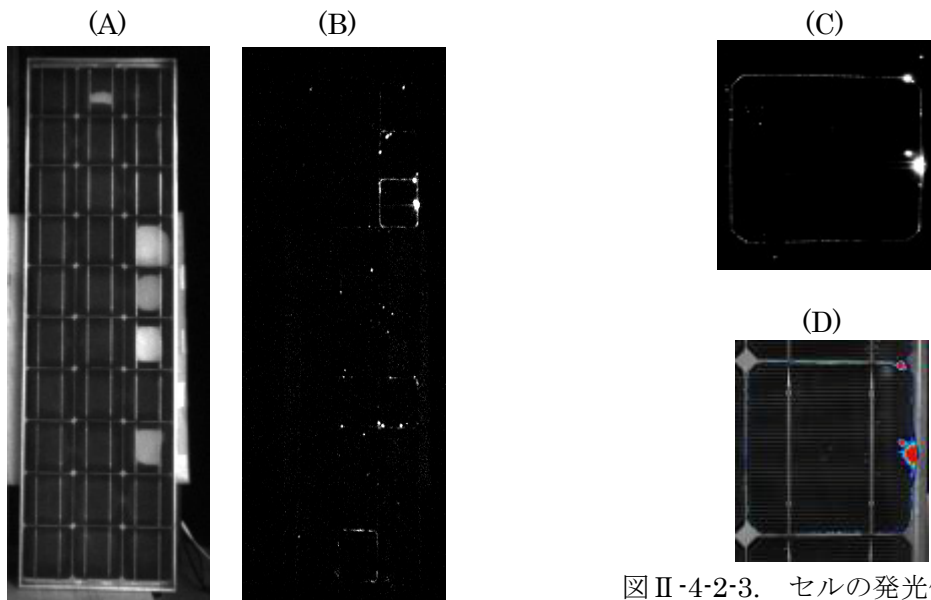


図 II-4-2-2. 外観(A)と逆バイアス EL 像(B)

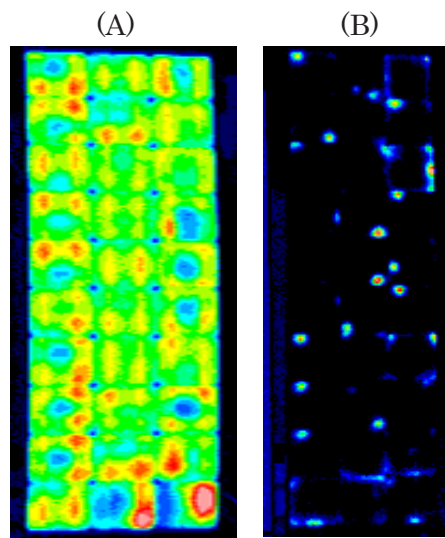
図 II-4-2-3. セルの発光像(C)と重ね合わせ画像(D)

#### II-4-2-4. 逆バイアス印加による発熱の観察

接合部の電気特性が欠陥のため線形に近くなると、逆バイアス下で微弱な電流が流れるようになる。このような現象は発熱を伴うため赤外像として観察できる。図II-4-2-4に逆バイアスによる発熱像(B)を順バイアスによる発熱像(A)とともに示す。順バイアスの発熱は直列抵抗の増加現象の観察によく使われるものである。浜松ホトニクス製の太陽電池発熱解析装置は解像度・感度ともに高いためバスバー部分の発熱が鮮明な像となっている。ただしこの場合、発熱部が初期値からの出力低下に影響しているかどうかは不明である。

逆バイアスの発熱像(図II-4-2-4(B))は逆バイアス発光像(図II-4-2-2(B))と対比すべきものである。両者は同じではないが良く似た像になっている。発光部が更に劣化して発熱部になっていくという推定を裏付けているように見える。

今回の実験では、逆バイアスでの発熱・発光が多いセルはシャント抵抗が下がっているというところまでは確認できていない。セルレベルの観察は出来ておらず、逆バイアスはモジュール全体にかかっている。シャント抵抗の下がったセルでは印加電圧が低下しているはずである。セル単位で電極を取り出し、I-V特性・EL像と共に逆バイアスでの発光・発熱を同じ条件で観察することが必要である。また通常のELカメラ、赤外線カメラで接写することによって得られるデータと浜松ホトニクス製の装置でないととれないデータを見極める必要がある。



図II-4-2-4. 順バイアス発熱像(A)と逆バイアス発熱像(B)

#### 参考文献

- 1) O. Breitenstein, L. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai and M. Werner, "Shunt types in crystalline silicon solar cells", Prog. Photovolt.: Res. Appl. **12** (2004) 529.
- 2) A. Kitiyanan, A. Ogane, A. Tani, T. Hatayama, H. Yano, Y. Uraoka and T. Fuyuki, "Comprehensive study of electroluminescence in multicrystalline silicon solar cells", J. Appl. Phys. **106** (2009) 043717.
- 3) E. Sugimura, S. Takamoto, K. Hirata, A. Tani and T. Fuyuki, "Spatially resolved electroluminescence imaging of shunt sources in crystalline silicon solar cells", Proc. 21st Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf., Fukuoka, 2011.

(独立行政法人産業技術総合研究所：阪本 貞夫)

### II-4-3. X線-CT

EL 測定は非破壊で太陽電池モジュール内の電気的な劣化箇所を特定する事に優れている。例えばタブ配線の接続不具合が起きているセルでは抵抗のアンバランスから電流集中が起こり EL の明暗となって可視化できる。しかし、詳細な劣化調査を進めるには更にミクロな視点で分析する必要がある。従来は、モジュールを部分的に切断して、断面を研磨する方法で精度の高い分析を行っているが、一方で観察できる部分が限られるため、セルとバスバーの接続部全体を観察することなどは困難であることや、試料の研磨された部分が失われるため、再分析ができない場合がある。そこで本コンソーシアムでは、劣化による接続不良が疑われるセルのバスバーとの接続部全域の状態を観察する手法を開発するため、X線-CTの適用を検討した。

#### II-4-3-1. 実験方法

分析サンプルとして、劣化によるセルとバスバー接続部の不良が EL 画像により明確と思われる c2-17-1142 (石川県 14 年曝露品、出力低下率 55.6%) を用いた。図 II-4-3-1 のように EL 画像で劣化による暗化が確認されたセルのバスバー部分をウォータージェットで切断してサンプル①とした。また、比較のため正常に EL 発光しているセルのバスバー部分も同一モジュールより同様に切断してサンプル②とした。X線-CT 分析では、サンプルの回転半径が小さい方が高い分解能の画像を得ることができる。そこで今回は、サンプルを 200 mm × 20 mm に切断して、10 μm の画像分解能での CT 撮影を目指した。X線-CT 装置は、島津マイクロフォーカス X線-CT 装置 inspeXio SMX-225CT (島津製作所) を用いた。

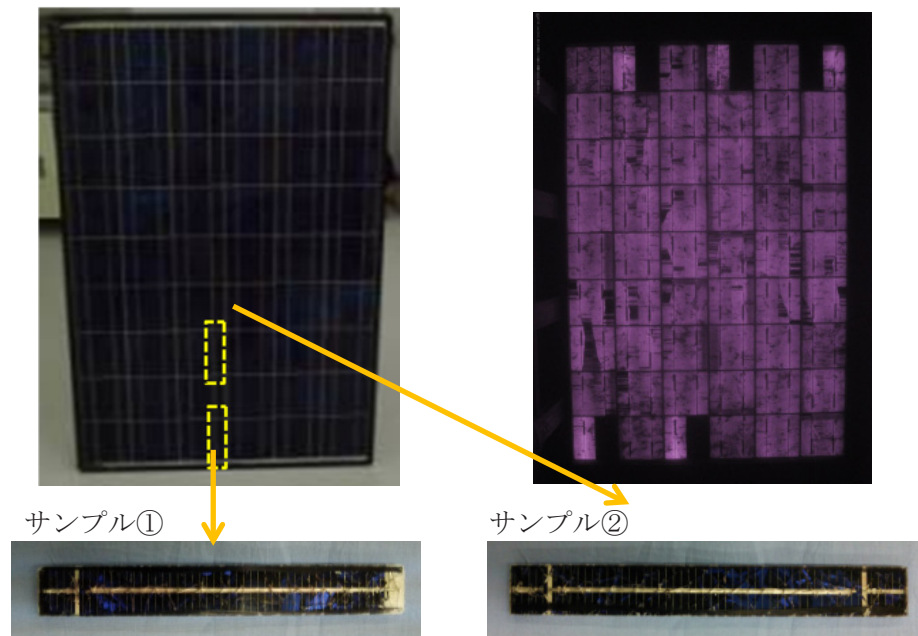


図 II-4-3-1. 分析モジュールの外観 (左上) と EL 画像 (右上) 及び切断したサンプルの外観 (下)

#### II-4-3-2. 結果

分析サンプル①の X線透視画像 (単純透視画像) と、同方向から撮影した外観図を図 II

-4-3-2 に示す。X 線透視画像では、原子番号の小さな材料（シリコンなど）は X 線を透過して見えなくなり、金属など原子番号の大きな材料が黒く見える。図 II-4-3-2 では、サンプル①全体（表面とウラ面）のタブ線及び Ag 電極構造を確認できる。参考のために分析したサンプルのウラ面電極構造の外観を図 II-4-3-3 に示した。裏面のバスバー電極の長さはセルの 1/3 程度で、矢羽のような構造をしており、X 線透視によりこの形状が明確に確認できた。

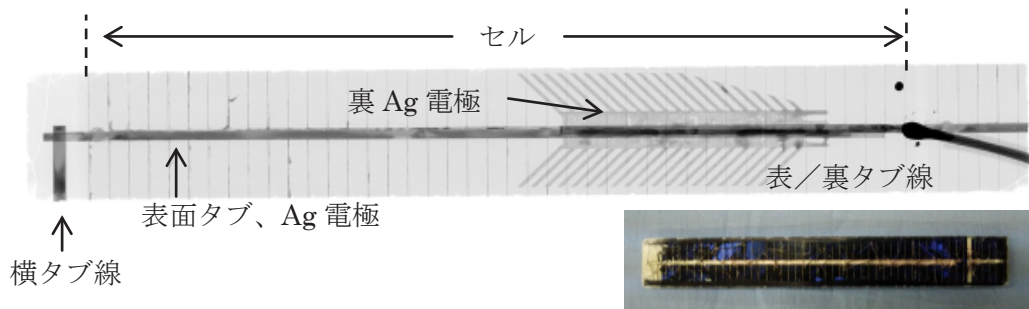


図 II-4-3-2. 分析サンプルの X 線透視画像（上）と外観画像（下）

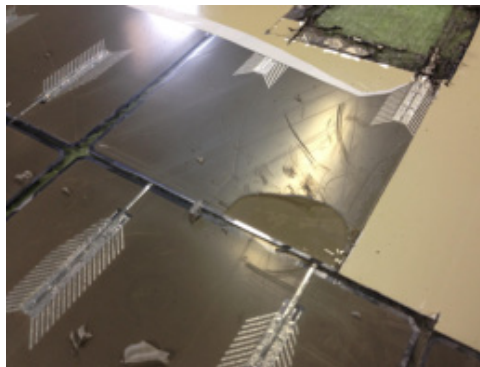


図 II-4-3-3. c2-17 型モジュールのセル裏面電極構造

次に X 線-CT 画像の結果を示す。CT 画像では、透過画像とは逆に、原子番号の大きな材料（金属など）ほど白く見える。図 II-4-3-4 は劣化により EL 画像が暗化していたサンプル①の横タブ線付近の断面画像である。横タブ線と表面タブ線の間には空隙が見え接続不良が起きていると思われる画像が観察できた。

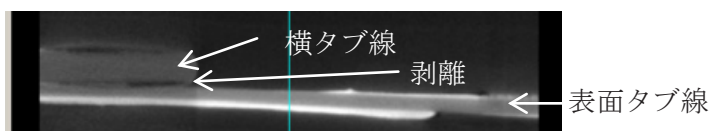
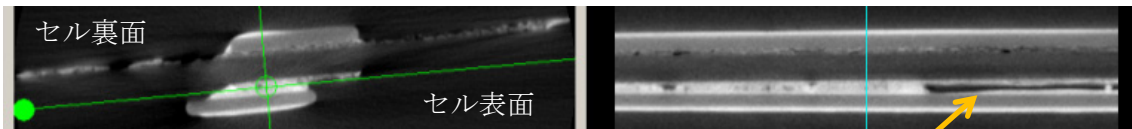


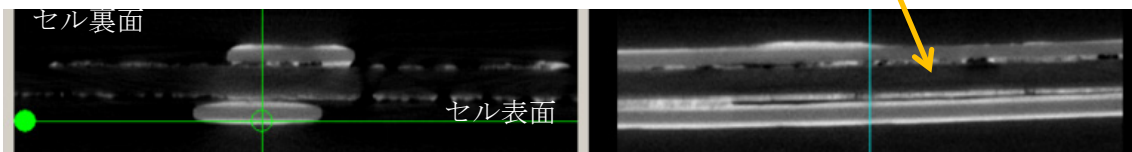
図 II-4-3-4. 横タブ線と表面タブ線との剥離（サンプル①）

図 II-4-3-5 では、劣化しているセル（サンプル①）と劣化のないセル（サンプル②）の両方に表面タブ線とセルの間に非接続部が見られた。しかし、モジュール製造時から存在していた非接続部なのか、屋外での長期曝露時に劣化により発生した剥離なのかは断定できなかった。

劣化しているセル (サンプル①)



劣化のないセル (サンプル②)



(表／裏タブ線に垂直方向の断面画像)

(表／裏タブ線に平行方向の断面画像)

図 II-4-3-5. バスバー電極タブ線との界面の X 線 CT 画像

### II-4-3-3. 結論

高分解能な断面画像を撮影できるように太陽電池モジュールを切断してサンプルを作製し、最新の装置を用いて X 線-CT を行った。その結果、タブ線とバスバーの接続部全域の状態を観察できることがわかった。しかし、X 線-CT 画像だけで、剥離の発生時期や劣化要因を断定するのは難しい。今後 X 線-CT 装置がさらに高性能になり、高い分解能でさらに鮮明な断面画像が撮影できるようになれば、非接続部においてどの金属で破壊されているかを知り得る可能性があり、劣化による破壊モードの解析に役立つと考えられる。

(日立化成株式会社：清水 成宜、石川県工業試験場：橋 泰至)

### II-4-4. はんだ不良を内因するモジュールの TC 試験

c2-17 型のモジュールは石川県で 14 年曝露されていたが、その劣化率が非常に大きいことが特徴であった。その要因としてはんだの初期不良が内因していた可能性が高いと推測する。本節では、そういったはんだ不良を内因するモジュールに対して信頼性試験（温度サイクル試験）を実施して、劣化が再現するかを検討した。

#### II-4-4-1. 実験方法

c2-17-1131 (石川県 14 年間曝露) と c2-17-1148 (未曝露品) を試験サンプルとして用いた。c2-17-1131 は約 10.3%劣化しており、EL 画像で一部のセルに接続不具合が観察されたモジュールである。これに温度サイクル試験(-40℃⇔85℃)200cyc 実施して、試験前後の I-V 特性と EL 画像を比較した。

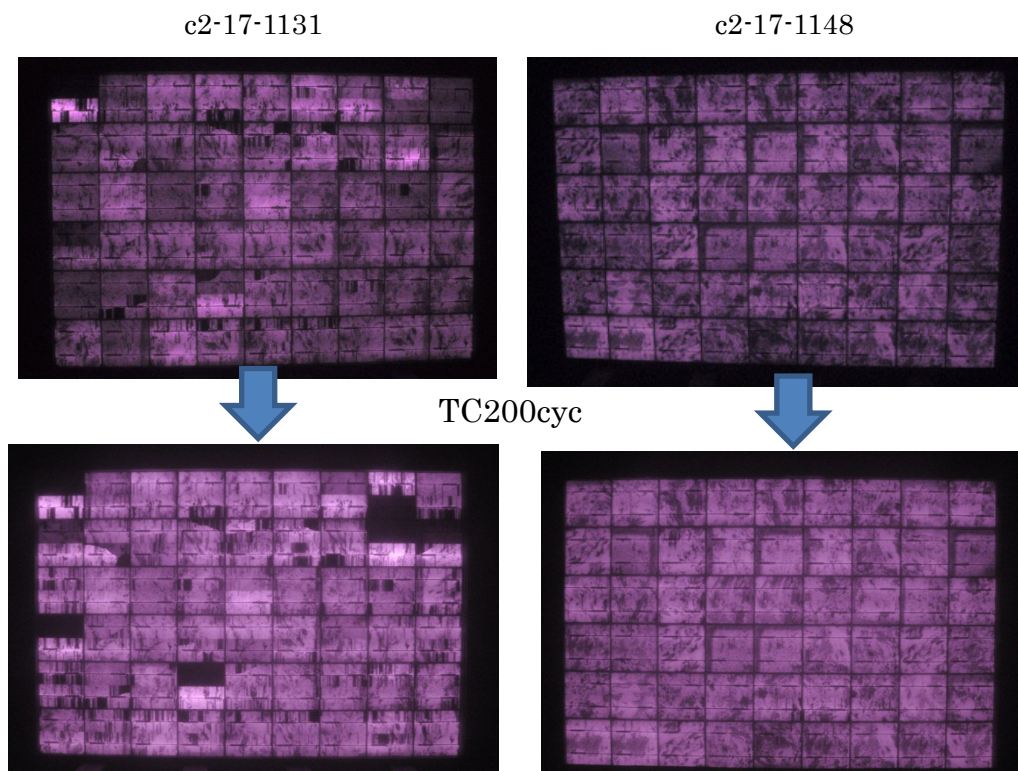
#### II-4-4-2. 結果

表 II-4-4-1 に c2-17-1131 と c2-17-1148 の TC 試験前後の I-V 特性を示す。Pmax の低下率は c2-17-1131 において 28.9%、c2-17-1148 においては 1%未満であった。c2-17-1131 では FF の低下が大きかった。図 II-4-4-1 には c2-17-1131 及び c2-17-1148 の TC 前後の EL 画像を示す。c2-17-1131 の EL 画像は TC200 試験後にはんだ接続劣化を示唆する明暗現象がみられた。一方 c2-17-1148 では変化がなかった。



表Ⅱ-4-4-1. c2-17-1131 と c2-17-1148 の TC 試験前後の I-V 特性

I-V 特性	c2-17-1131		c2-17-1148	
	試験前	TC200 後	試験前	TC200 後
短絡電流 $I_{sc}$ (A)	5.15	5.15	5.15	5.15
開放電圧 $V_{oc}$ (V)	32.30	32.39	32.19	32.13
最大電力 $P_{max}$ (W)	108	76	117	116
フィルファクタ FF	0.630	0.458	0.708	0.703



図Ⅱ-4-4-1. c2-17-1131 及び c2-17-1148 モジュールの TC200 前後における EL 画像

### Ⅱ-4-4-3. 結論

c2-17-1131 は TC200 試験後に大きく劣化している一方で、同じ型式でも c2-17-1148 は TC 試験後もほとんど劣化がない。型式が同じでも必ずしも不良があるとは限らないのでこの結果は妥当と考えられる。しかし、c2-17-1131 は 14 年間の曝露後の劣化率は 10%程度と c2-17 型式の中では劣化が少ない方である。TC 試験で劣化が加速されたのが、初期不良に寄るものか経年劣化によるものか判断するのは難しい。しかし、いずれにせよほとんど不具合が内因した状態で、TC 試験を実施すると劣化が加速されることは示された。

(日立化成株式会社：清水 成宜)

### Ⅲ-1. 部材同定

#### Ⅲ-1-1. 目的

モジュールの詳細調査を行い劣化メカニズムを考察するにあたり使用部材を知っておくことは不可欠である。モジュール層構成や使用部材によって劣化現象や寿命、発電量劣化が異なると考えられるからである。

#### Ⅲ-1-2. 実験手法

詳細な分析条件などは紙面の関係上省略するが、次に述べる機器分析装置により断面観察による膜厚測定、及び各種元素分析による組成分析、分光分析によるポリマー材料の同定および分析評価を実施した。なお、サンプリングの際にはその後の分析に影響が出ないであろう範囲において加熱処理を実施している。

- Scanning Electron Microscope (SEM)

断面観察により、各層の厚みの測定を行った。

- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)

SEM と組み合わせることにより各層の元素組成比を測定し、部材の粗同定を行った。

- Differential Scanning Calorimetry (DSC)

炭素、水素、酸素で主に構成されているバックシート材がポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムであることの確認と、曝露に伴う熱履歴の確認を行った。

- Transmission Electron Microscope (TEM)-EDX

透明 PET フィルム層に酸化金属薄膜層が付与されているかどうかの確認を行った。

- Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) -ATR

各種部材の化学的な同定を行った。

#### Ⅲ-1-3. 結果

断面観察から観測された各構成部材の厚み、および部材について表Ⅲ-1-3-1 に示す。なお、一部の型式 (c2-04, c2-05, c2-10, c2-17) のバックシート (BS) では酸化金属薄膜層が存在することが分かった。(表Ⅲ-1-3-2)。これら BS は全て 2 層構成であり、酸化金属薄膜層は外側フィルムの内面側に成膜されている。上記以外の型式では、同様の酸化金属薄膜層を観察することはできなかった。

表Ⅲ-1-3-1. バックシート構成一覧

メーカー	型式	厚み			バックシート構成 (左が封止材側)
		封止材 EVA (ガラス側)	セル	封止材 EVA (BS 側)	
A	c2-03	530-560	190	430-510	白色フッ素/Al/白色フッ素
B	c2-01Ro	610	390	590	白色 PVF/PET/白色 PVF
	c2-11	580-640	340	500-580	白色フッ素/Al/白色フッ素
	c2-12	520	280	440	白色フッ素/PET/白色フッ素
	c2-01Mi	610	390	590	白色フッ素/PET/白色フッ素
	c2-13	750	480	710	白色フッ素/Al/白色フッ素
C	c2-06	550-590	340	白色 520-550	白色フッ素/Fe/白色フッ素
	c2-08a	550-580	290	白色 600-640	白色フッ素/Al/白色フッ素
	c2-08b	550-580	300	白色 600-640	白色フッ素/Al/白色フッ素
	c2-02	570	310	白色 660	白色フッ素/Al/白色フッ素 or Al/白色フッ素
D	c2-09	580	380	580-620	白色 PET/Al/白色 PET
	c2-04	440-540	320	410-470	白色 PET/透明 PET
	c2-10	530-600	180	390-460	透明 PET/黒色 PET/透明 PET
	c2-17	550	340	410	白色 PET/透明 PET
	c2-05	530-540	290	420-450	白色 PET/ 透明 PET
	c2-19	未測定	未測定	未測定	白色 PET/透明 PET

封止材、セル厚の単位：μm

表Ⅲ-1-3-2. バックシート薄膜層

型式	組成(膜厚)
c2-04	[O(72%),Si(25%),F(3%)層](61nm)
c2-05	[O(70.6%),Si(25.6%),F(3.8%)層](61nm)
c2-10*	[O(67%),Si(33%)層](21nm)/[O(73%),Si(27%)粒子層](32nm)
c2-17	[O(57%),Si(33%),Al(10%)層](28nm)

\*c2-10 は 2 層で構成されており、左側がモジュール外側、右側が封止材側を示す

(帝人デュポンフィルム株式会社：鈴木 健太郎、大日本印刷株式会社：門脇 将、  
凸版印刷株式会社：計智郎)

## Ⅲ-2. バックシートの分析

### Ⅲ-2-1. 背景

本コンソーシアムでは発電特性の信頼性評価手法の開発に主として焦点を当てているが、太陽電池モジュールを構成する各種ポリマー材料自身の長期信頼性も、電気安全性などの観点から重要と言える。本章では太陽電池モジュールの裏面に貼り合わせられているバックシート材料の信頼性評価について検討を行った。

バックシートには、外的ストレス、例えば雨（湿気）太陽光、風（衝撃・振動）、塩分などから発電素子を長期間にわたり保護する包装材としての機能、発電素子を外部から電氣的に遮蔽する絶縁材としての機能が主に求められる。これらの機能は、バックシート材が自立膜として機械特性を長期的に保持することではじめて信頼性が確保されることができると考えることができる。

### Ⅲ-2-2. 調査内容

バックシートの機械特性を評価するにはモジュールからサンプルを剥離する必要があるが、サンプリングプロセスによりフィルムのカール、蒸着膜の破壊、接着剤界面での剥離、凝集力の変動など、様々な外乱が生じうる。そこで、いわゆる機械特性の評価に加え、ポリマー材料の劣化の指標として材料自身を化学的に評価することで、機械特性データの信頼性を担保することとした。

Ⅲ-1 節で挙げた通り、バックシートにはフッ素系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム（バリア性のため、必要に応じて金属酸化物蒸着膜が付与されている）、金属箔（主にアルミ）、そして接着剤などで構成されている。本コンソーシアムで取り扱っている長期曝露モジュールのバックシートの大半がフッ素系フィルムで構成されているが、フッ素系樹脂は耐溶剤性に優れるがゆえに詳細な化学分析が困難であり、本検討の目的に適合したデータを採取できないという課題があった。

### Ⅲ-2-3. 調査方法

#### (1) ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC: Gel Permeation Chromatography）

プラスチック材料の劣化指標として、GPC によって得られる分子量分布データを評価した。試料は透明フィルム層、白色フィルム層に手作業で剥離分別し、有機溶媒で溶解し、測定用試料とした。詳細は以下の通りである。

測定装置名：Shodex GPC104、カラム：Shodex GPC HFIP 606M×2、

移動相：HFIP（5 mM トリフルオロ酢酸含有）、流速：0.3 ml/min、カラム温度：40℃、

検出器：示差屈折率検出器、サンプル濃度：0.10%、標準物質：PMMA

#### (2) 色相評価

バックシートの黄変度合いには設置位置依存性があることが示唆されているため、各種劣化データとの紐づけを狙い、ハンディタイプの色差計を用いて色相評価を行った。モジュールの上から直接バックシートを測定し、黄変度合いとして  $L^*a^*b^*$  表色系における  $b^*$  値を採用した。条件は以下の通りである。

測定装置名：コニカミノルタ社製 CR400, 3回測定の平均値

### (3) 動的粘弾性測定 (DMA : Dynamic Mechanical Analysis)

高分子材料の物性は弾性項および粘性項で記述される。これらの温度応答性を評価する手法として、正弦波状のひずみを試料に加えたときの応力応答を評価する動的粘弾性測定を行った。バックシートをそのまま切り出して測定に用いた。条件は以下の通りである。

測定装置名 : パーキンエルマー社製 DMA8000、サンプルサイズ : 5 mm 幅×10 mm 長、  
温度プログラム : 20~160°C、2°C/min、測定インターバル : 0.3°C  
加振モード : 多重周波数、加振周波数 : 10 Hz、加振振幅 : 0.05 mm、  
静的荷重付加 : -1 N

### (4) 熱機械分析 (TMA : Thermomechanical Analysis)

隣接材料である封止材との寸法挙動の差により起こる界面での応力集中を評価するため、試料に一定荷重を加えた状態で温度を可変し、その寸法挙動を評価する熱機械分析を行った。バックシートを切り出し、そのまま評価に用いた。条件は以下の通りである。

測定装置名 : SII 社製 TMA6000、サンプルサイズ : 6 mm 幅×20 mm 長、荷重 : 100 mN、  
温度プログラム : 0~120°C、10°C/min、昇温/降温×3 サイクル

## III-2-4. 調査結果

### III-2-4-1. モジュール型式 c2-17、c2-19 の分析結果

化学分析可能な PET フィルムで構成されるバックシートを備え、かつ未曝露モジュールを用いたリファレンスデータ採取が可能な調査対象として、c2-17、およびその類似型式である c2-19 について分析を行った。PET をはじめとしたポリエステル材料は、湿熱環境下において加水分解による分子量低下が起こるため、屋外曝露での分子量低下挙動によりバックシートの劣化度の指標とできると考える。

本型式のバックシートは、封止材側に 50 μm 程度の白色 PET フィルム、外側に 15 μm 程度の透明 PET フィルムが使われているため、各水準について両層をそれぞれ測定した。一部水準について機械特性も併せて評価することとした。



表Ⅲ-2-4-1. GPC 測定結果

サンプル		EVA 側 白色 PET			Air 側 透明 PET			Pmax 定格 120.00W	黄変 b*
モジュール	採取部位	Mn	Mw	Mw/Mn	Mn	Mw	Mw/Mn		
c2-17-1138 (北側下淵側)	中心	7800	17500	2.24	7500	17300	2.31	102.07 (-14.9%)	23.14
	上側	8000	17500	2.19	8600	19800	2.30		17.92
	下側	8100	17700	2.19	5700	14800	2.60		29.48
c2-17-1129 (南側上淵側)	中心	7900	17300	2.19	6300	15500	2.46	75.14 (-37.4%)	27.98
c2-17-1123 (南側)	中心	7700	16800	2.18	9600	21100	2.20	44.75 (-62.7%)	18.40
c2-17-1150 (未曝露品)	中心	8400	18000	2.14	10300	22800	2.21	117.62 (-2.0%)	12.92
c2-19-1170 (南側)	中心	8200	18100	2.21	10200	22000	2.16	116.60 (-2.8%)	6.96

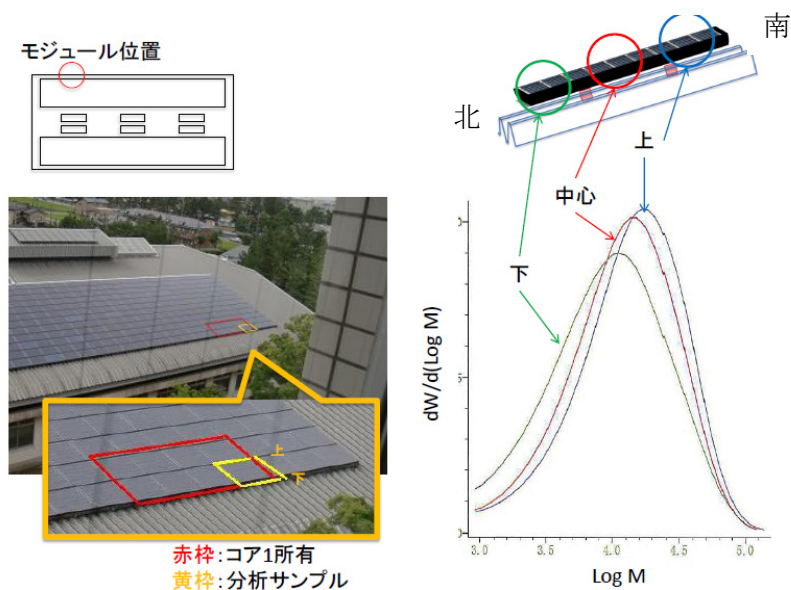
※Mn：数平均分子量 単純に個数平均をとった値

Mw：重量平均分子量 分子量の大きさに重み付けをした平均値

Mw/Mn：多分散比 (Mw と Mn の比)、分子量分布の広がりを表す。値が大きいほど分布が広く、単一分子量の場合は1となる。

分子量分布測定の結果を表Ⅲ-2-4-1 に示す。まず、封止材側の白色層は未曝露品を含めて平均分子量値の差が小さく、初期からの分子量低下が少ないことが示唆された (赤枠内)。これは最外層透明フィルムに付与された蒸着膜による水蒸気バリア性によるものと推定される。一方、透明層の水準の一部では著しい分子量低下が見られた。システムの淵側 (c2-17-1138) では、さらにはそのモジュール内でも外側のほうが分子量低下が大きく (緑枠)、b\*の値とも対応していた (赤字)。

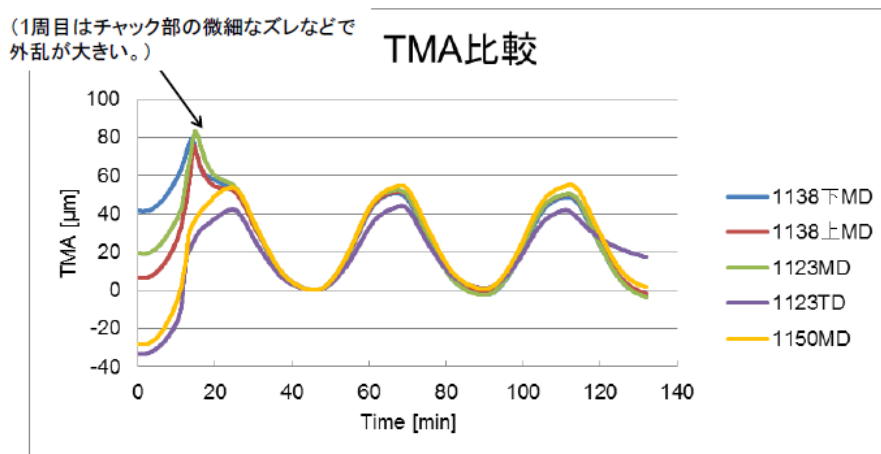
代表例として、c2-17-1138 の GPC 曲線を図Ⅲ-2-4-1 に示す。



図Ⅲ-2-4-1. c2-17-1138 のモジュール設置位置 (黄色線) と GPC 分析結果

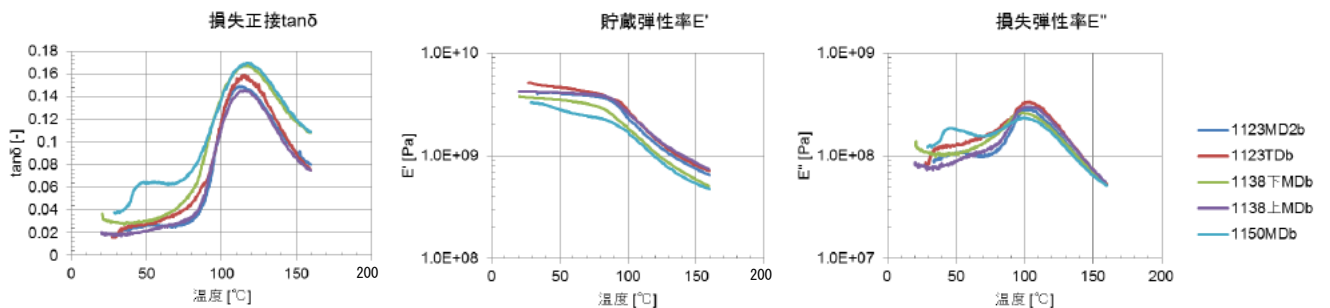
次に、分子量低下について典型的な差異がみられた水準について、TMA、DMA 測定を行った。

TMA 測定結果を図Ⅲ-2-4-2 に示す。モジュール長手方向をフィルム走行方向 (MD) と仮定している。横軸が時間、縦軸が昇温・降温過程に伴うサンプルの寸法変化量を示す。分子量低下が大きい水準 (c2-17-1138 下)、分子量低下が小さい水準 (c2-17-1138 上、c2-17-1123)、未曝露品 (c2-17-1150) について、概ね類似した寸法変化挙動を示していることが分かる。なお、フィルム幅方向 (TD 方向) については c2-17-1123 において MD 方向と比較しているが、MD 対比で寸法変化量が小さいことが示唆された。これは製膜プロセスに起因するフィルムの配向 (異方性) を示している。



図Ⅲ-2-4-2. TMA 測定結果 (MD は Machine Direction の略でフィルムの流れ方向を TD は Transverse Direction の略でフィルム垂直方向を示す)

次に DMA 測定結果を図Ⅲ-2-4-3 に示す。E' (貯蔵弾性率) が弾性項、E'' (損失弾性率) が粘性項を示し、その比をとった  $\tan \delta$  でモルホロジーの転移点を議論する。各水準について 100°C 付近に転移点が見られ、これは典型的な PET フィルムの  $\alpha$  分散 (ガラス転移) に相当する。このガラス転移点が各水準で概ね一致していたことから、PET 分子鎖が形成するモルホロジーの破壊は起こっておらず、PET フィルムとしての面方向の力学挙動を十分保持していることが確認された。



図Ⅲ-2-4-3. DMA 測定結果

### Ⅲ-2-4-2. まとめ

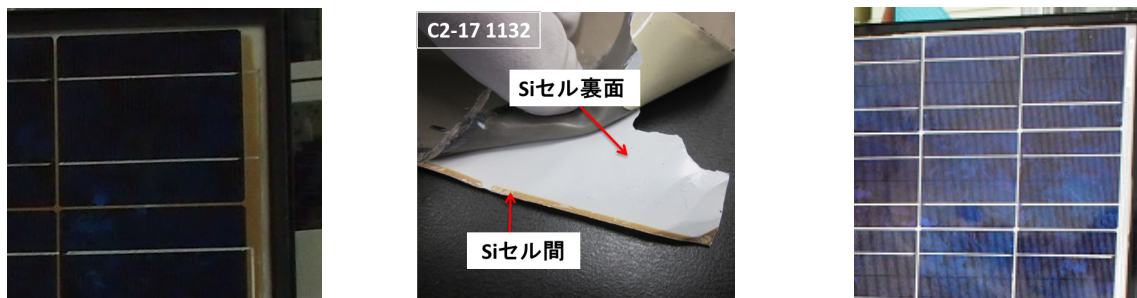
PET フィルムで構成されたバックシートが実装された太陽電池モジュール (屋根置き型) を用いて、バックシート部材の劣化挙動の評価を行った。システム内でもその劣化挙動が

異なることから設置環境の寄与が大きいことが示唆されたが、今回取り上げた事例においては機械特性の大幅な損失は見られず、バックシートとしての機能を保持していた。現在市場で曝露されている様々な種類のバックシートについても、同様の手法により劣化度を評価できる可能性がある。

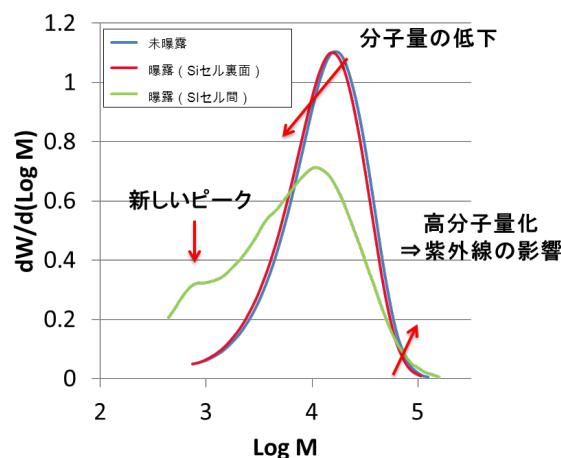
### III-2-4-3. モジュール型式 c2-17 封止材側バックシートの劣化分析

本型式の曝露モジュールと未曝露モジュールを比較すると、曝露モジュールにおいて封止材側のバックシートの黄変が確認された。黄変部は、セルとセルの間など受光面側から目視できる部位に限定されており、紫外線による影響が強く示唆されたため詳細分析を実施した。

図III-2-4-4 に示すように、遮光されていない部分のみバックシートの黄変が確認された。ポリマー部材の劣化について分子量分布測定により詳細な分析を実施した。分析対象は、未曝露品、14年曝露品の Si セル裏面（遮光部）および Si セル間（非遮光部）である。Si セル間のサンプルについては、黄変が確認された表層のみを削り取って分析サンプルとした。図III-2-4-5 に GPC の結果を示したが、黄変が確認された Si セル間に関して大きな劣化が確認された。この結果より、顕著な分子量低下が Si セル間にのみ確認され、同じ曝露品でも Si セル裏面では未曝露と変わらない結果が得られた。なお、FT-IR の結果からも基材ポリマーの PET の劣化が確認されており、これらの結果から本型式のモジュールでは、封止材側のバックシートが紫外線の影響を受けて劣化していることが確認された。



図III-2-4-4. 外観検査結果 左及び中) c2-17 1132(14年曝露品)、右) c2-17 1153(未曝露品)

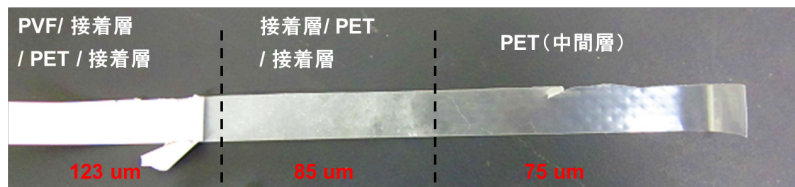


図III-2-4-5. GPC 分析結果

### Ⅲ-2-4-3. モジュール型式 c2-01 の分析結果

c2-01 は、異なる 2 拠点にて異なる曝露年数、同じ設置環境（地上設置型）を有するモジュール群（c2-01-237 六甲 11 年、c2-01-1092 宮古島 19 年）である。これらを比較することにより、バックシートの経年的な劣化評価を実施した。なお、サンプル採取に伴い、中間層フィルムと外層フィルムのみ採取できたため、比較サンプルも同様の構成を作製し評価した。なお、中間層 PET は汎用品であり、耐加水分解処方を行っていないものである。

図Ⅲ-2-4-6 に示す曝露品の膜厚測定から、中間層 PET は 75 μm であることが分かった。外観検査結果では、クラックや剥離は確認されなかったが、19 年曝露品では PVF 層表面に僅かなチョーキングを確認した。同一部材、および同一構成の比較サンプルを作製し、各種分析を行った結果を表Ⅲ-2-4-2、表Ⅲ-2-4-3、および図Ⅲ-2-4-7 に示した。これらの結果より、高温多湿環境である宮古島での 19 年の曝露期間後もバックシートの強度、及び性能は大きく低下していないことが分かった。この結果は、中間層 PET の GPC 測定結果による分子量低下がほとんど見受けられないことと一致する。これらの結果は、本モジュールが設置された六甲や宮古島において各 11 年、19 年の長期曝露では、バックシートの加水分解による劣化が起きていないことを示している。また、この結果は、図Ⅲ-2-4-8 に示したとおり、バックシート単独の 1500 時間以上の高温高湿度試験結果とは大きく異なる結果であることを示している。これはバックシートについて言えば、1500 時間の高温高湿度試験は屋外曝露（六甲 11 年、宮古島 19 年）の環境よりも厳しい試験を課していることに相当することも示している。



図Ⅲ-2-4-6. 剥離サンプルの外観

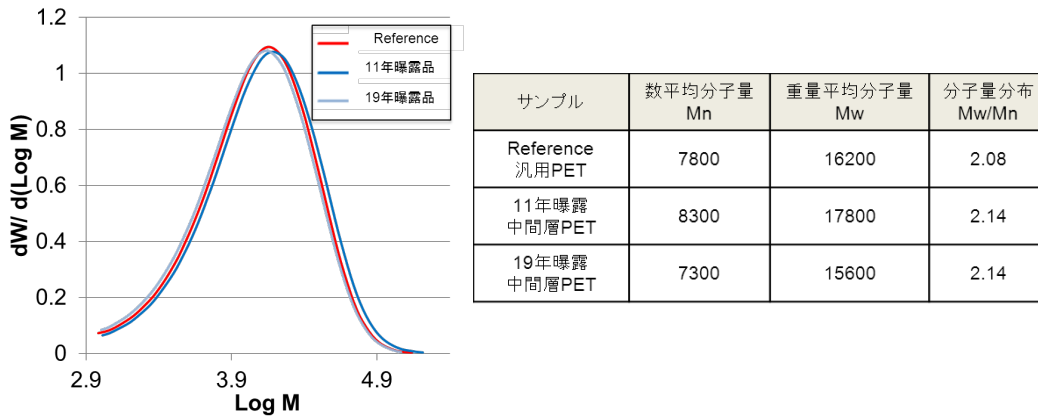
表Ⅲ-2-4-2. 引っ張り強度

	引っ張り強度 (MPa)	汎用品との比較 (%)	引っ張り伸び (%)	汎用品との比較 (%)
汎用 PET (カタログ値)	217 / 224	-	167 / 153	-
11 年曝露 中間層 PET	208.5±6.03/ 224.1±3.46	<b>96.1</b> /	189.2±8.50/ 150.9±5.70	<b>113.3</b> / <b>98.6</b>
19 年曝露 中間層 PET	178.9±2.50/ 223.0±4.99	<b>82.4</b> /	170.0±5.74/ 85.6±2.81	<b>101.8</b> / <b>56.0</b>

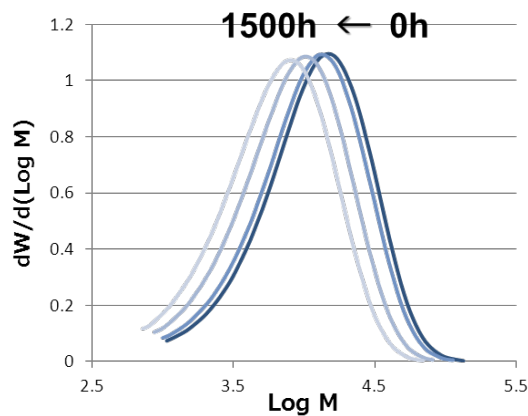
\*上段はフィルムの流れ方向（MD: Machine Direction）、  
下段は垂直方向（TD: Transverse Direction）である。

表Ⅲ-2-4-3. バックシート特性評価

	11年曝露品	19年曝露品	参考品
絶縁破壊電圧 (kV)	13.4 ± 0.737 (N=10)	13.8 ± 0.434 (N=5)	13.5 ± 0.932 (N=10)
部分放電 (VDC)	755 (N=2)	740 (N=2)	762 (N=5)
水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> /day@40°C, 90%RH)	5.1 (N=2)	5.0 (N=2)	4.5 (N=2)



図Ⅲ-2-4-7. 屋外曝露モジュール (c2-01) の GPC 分析結果



図Ⅲ-2-4-8. PET フィルムの DH 試験時間による分子量低下の結果

(帝人デュポンフィルム株式会社：鈴木 健太郎、デュポン株式会社：辺田 祐志)

### Ⅲ-3. EVA 分析 (機械特性)

#### Ⅲ-3-1. 調査対象モジュール

長期屋外曝露モジュールの劣化の度合いは製造初期状態，設置環境に依存する。劣化したモジュールの部材を調査する場合も出力の場合と同様に初期がどういう状態であったのか知りえない状況では劣化を議論できない。出力の場合は銘板値を初期値としたが部材調査の場合、未曝露モジュールそのものが必要になる。長期曝露後のモジュールの比較対象である未曝露モジュールは長い間保管していなければならないので極めて入手困難な状況



になる。当研究では部材の劣化調査を行う対象は、表Ⅲ-3-1-1 に示すように、未曝露モジュールが入手できた以下の3種のモジュールとした。封止材 EVA の機械特性を測定することにより高分子劣化がどのように進行しているか、劣化メカニズムへどのように影響を及ぼしているか調査する。

表Ⅲ-3-1-1. 劣化調査モジュール情報

メーカー	ID	種類	使用場所	曝露期間(年)	$\Delta P_{max}(\%)$
C社	c2-02-165	多結晶	浜松	10	-17.0
C社	167	多結晶	浜松	未曝露	-
C社	480	多結晶	浜松	未曝露	-
B社	c2-13-1115	単結晶	高松	22	-17.3
B社	1121	単結晶	高松	(未曝露)	-5.0
D社	c2-17-1122	多結晶	石川	14	-41.7
D社	1147	多結晶	石川	未曝露	-18.8

B社製 c2-13-1121 は高松に移設される以前、西条で約2年程度曝露されていた後保管されていたものを対象とした。厳密には未曝露ではないが22年に対し十分短いので未曝露として比較対象とした。

D社製 c2-17-1147 は、セル割れが多発しているため  $P_{max}$  が劣化しているが、室内で展示品として保管されていたことが確認されているので、部材としては劣化していないものとして比較対象として選定した。表Ⅲ-3-1-2 に各モジュールの劣化の特徴を示す。

表Ⅲ-3-1-2. 劣化の特徴

メーカー	ID	劣化の特徴
C社	c2-02	セルとタブ線のコンタクト劣化
B社	c2-13	EVA 黄変、EL 画像暗部
D社	c2-17	セル割れ、BS 黄変 (未曝露品含む)

### Ⅲ-3-2. サンプルング

60℃のホットプレート上にモジュールをガラス面を下にして設置し、接触加熱した。BS面からガラスと EVA の間にカッターを用いて、モジュールから EVA (ガラス側) /Si セル /EVA (BS 側) /BS の状態で切り出した。切り出したものから EVA (ガラス側) を取り出し分析サンプルとした。

### Ⅲ-3-3. 調査方法

長期曝露による高分子特性の変化について、以下の調査を実施した。

DMA 分析動的粘弾性率測定 (正弦波)

測定モード：温度依存性、チャック：引っ張り、波形：正弦波 10 Hz、開始温度：-50℃、ステップ温度：0.5℃、終了温度：150℃、昇温速度：3℃/min、測定サンプル：幅 5 mm、長さ 20 mm

## TMA 分析

引っ張りモード：温度依存性、加重 100 mN、測定サンプル：幅 4 mm、長さ 10 mm

### ゲル分率 (簡易法)

- (1) 約 0.1 g (□10 mm) 切り取り秤量 (A)
- (2) 細かく裁断し樹脂メッシュに包み秤量 (B)
- (3) トルエン溶液浸漬攪拌 (70°C, 4 時間),
- (4) 乾燥 (105°C, 2 時間) 後秤量 (C)
- (5) 計算 ゲル分率 = (A) - ((B) - (C)) / (A) \* 100

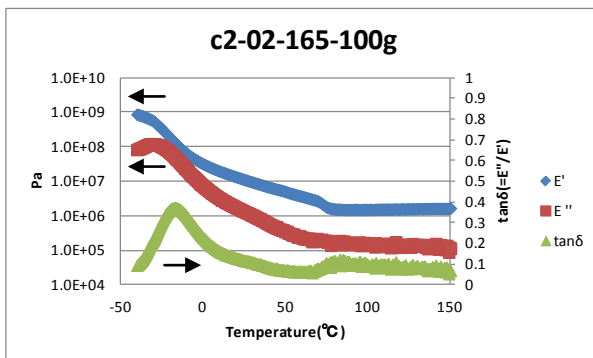
## Ⅲ-3-4. 調査結果

### Ⅲ-3-4-1. DMA 分析動的粘弾性率測定 (正弦波)

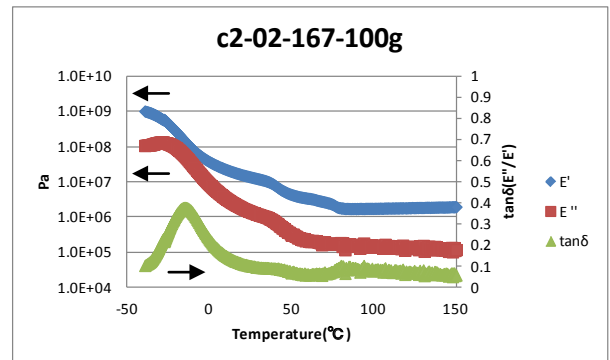
測定試料に正弦波の力を与え発生する応力、歪みを測定することによって試料の力学的特性を知る。E' (貯蔵弾性率)、E'' (損失弾性率)、 $\tan \delta$  ( $=E''/E'$ : 損失正接) の温度依存性を図Ⅲ3-1-1~Ⅲ3-1-4 に示す。

モジュール型式 c2-02

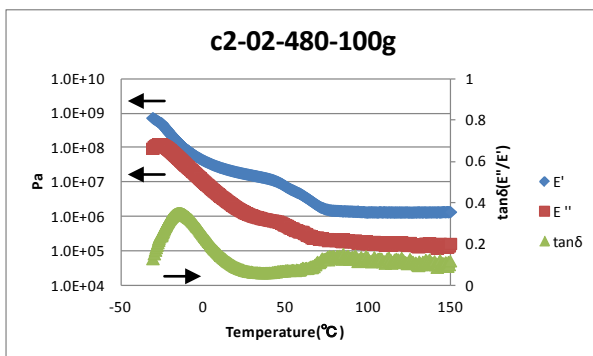
c2-02-165 (曝露) 静加重 100g



c2-02-167 (未曝露) 静加重 100g



c2-02-480 (未曝露) 静加重 100g

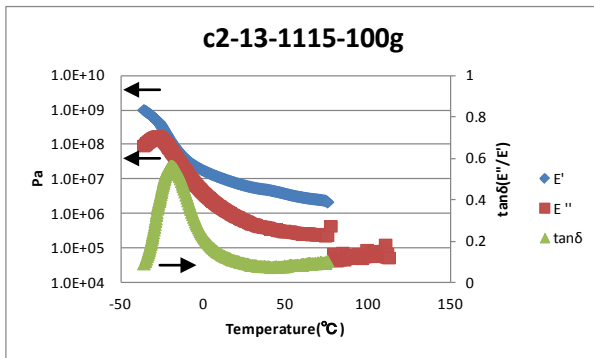


図Ⅲ-3-1-1. c2-02 での DMA の結果

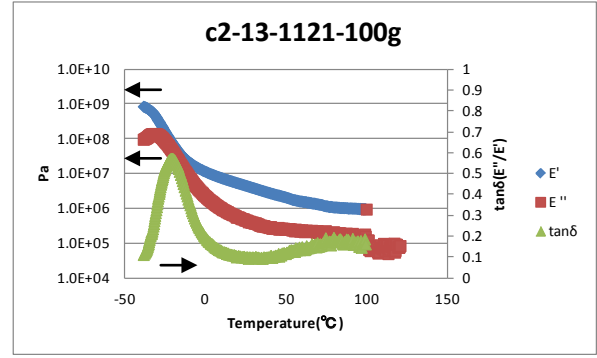
C 社製 c2-02 に関して、曝露モジュールと未曝露モジュールに顕著な差は見られなかった。

モジュール型式 c2-13

c2-13-1115 (曝露) 静加重 100g



c2-13-1121 (未曝露) 静加重 100g

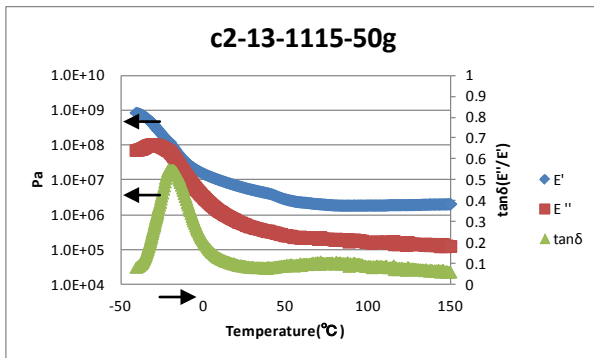


図III-3-1-2. c2-13 での DMA の結果

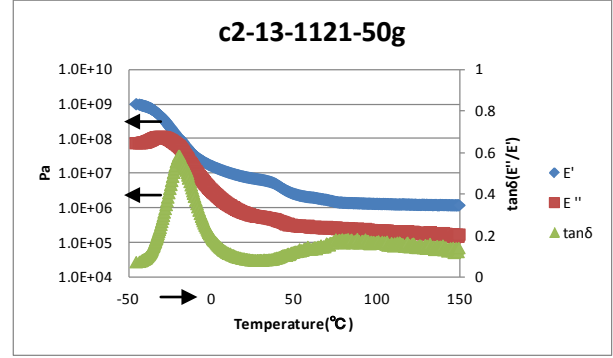
B 社製 c2-13 に関して、長期曝露品は約 80°C、未曝露品は約 100°C で破断した。

モジュール型式 c2-13

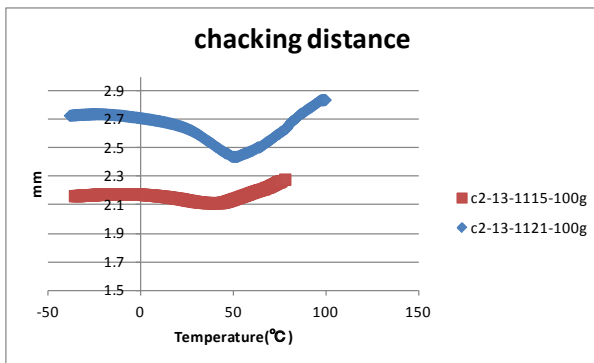
c2-13-1115 (曝露) 静加重 50g



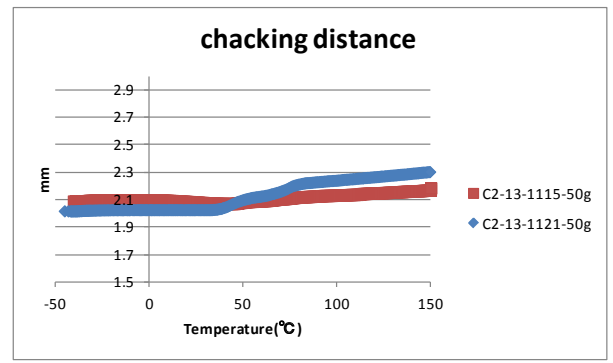
c2-13-1121 (未曝露) 静加重 50g



チャック間距離 静加重 100g



チャック間距離 静加重 50g



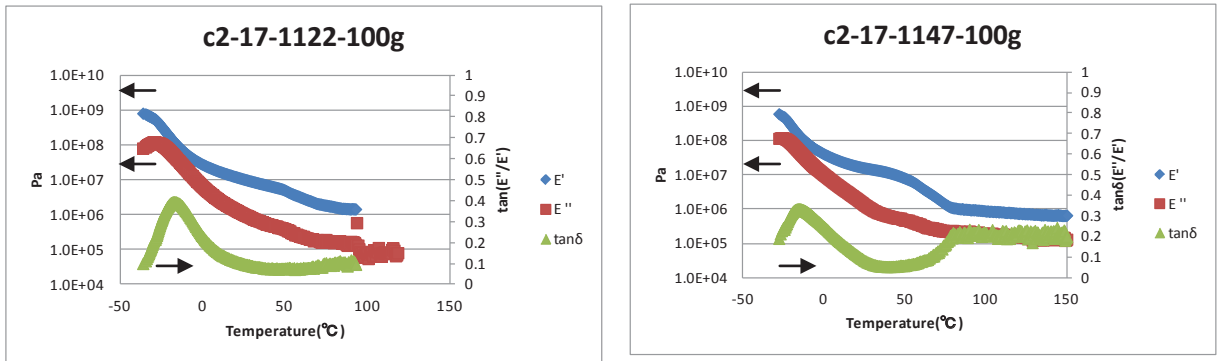
図III-3-1-3. c2-13 での DMA の結果

静加重を 50 g に減少させて再測定を行った。曝露品は tan δ の 80°C 以上で未曝露品より低い値を示した。曝露品は硬化により温度依存性が劣化していると考えられる

チャック間距離静加重 100 g に関して未曝露品は 50°C 付近で大きな収縮が確認される。軟化点付近の寸法変化に差があると考えられる。

c2-17-1122 (曝露) 静加重 100g

c2-17-1147 (未曝露) 静加重 100g



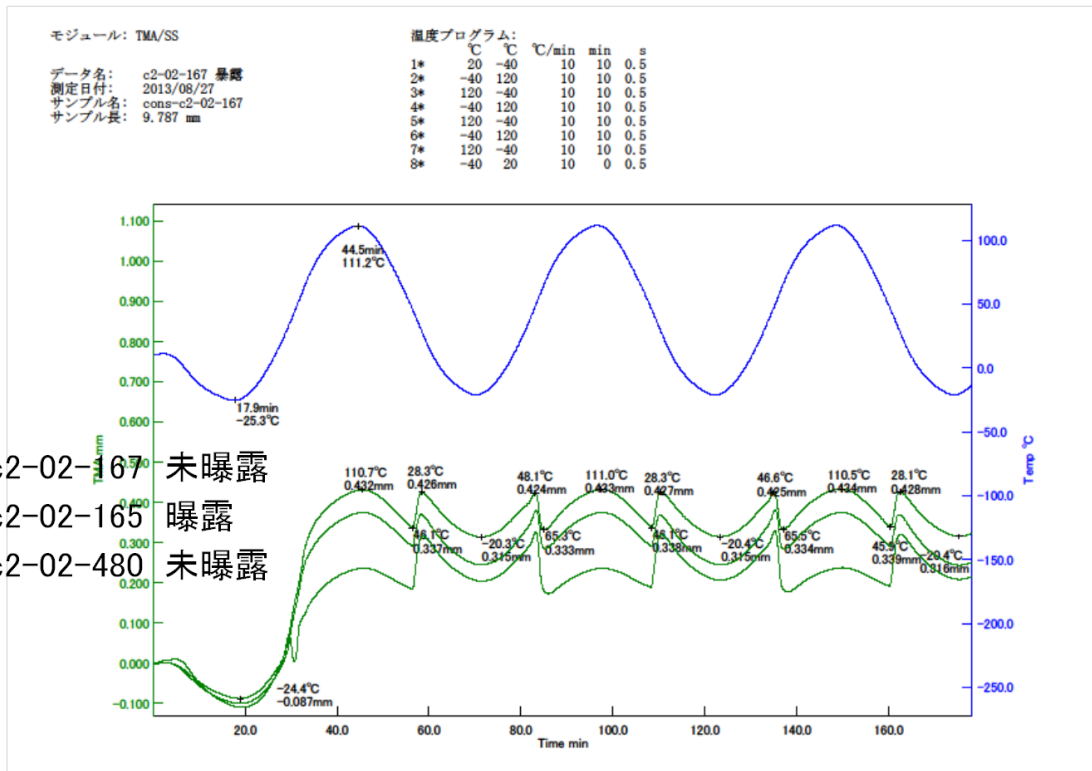
図Ⅲ-3-1-4. c2-17でのDMAの結果

D社製 c2-17 に関して、曝露品は約 90°C で破断した。未曝露品は破断せず 80°C 以上の  $\tan \delta$  の値が高い値を示した。その他品種の測定結果と比較しても高い。曝露品は硬化により温度依存性が劣化していると考えられる。

### Ⅲ-3-4-2. TMA 分析

EVA 物性の温度依存性を強調するために実質約 5°C/min と速いサイクル条件でテストを行った。

C社製 c2-02



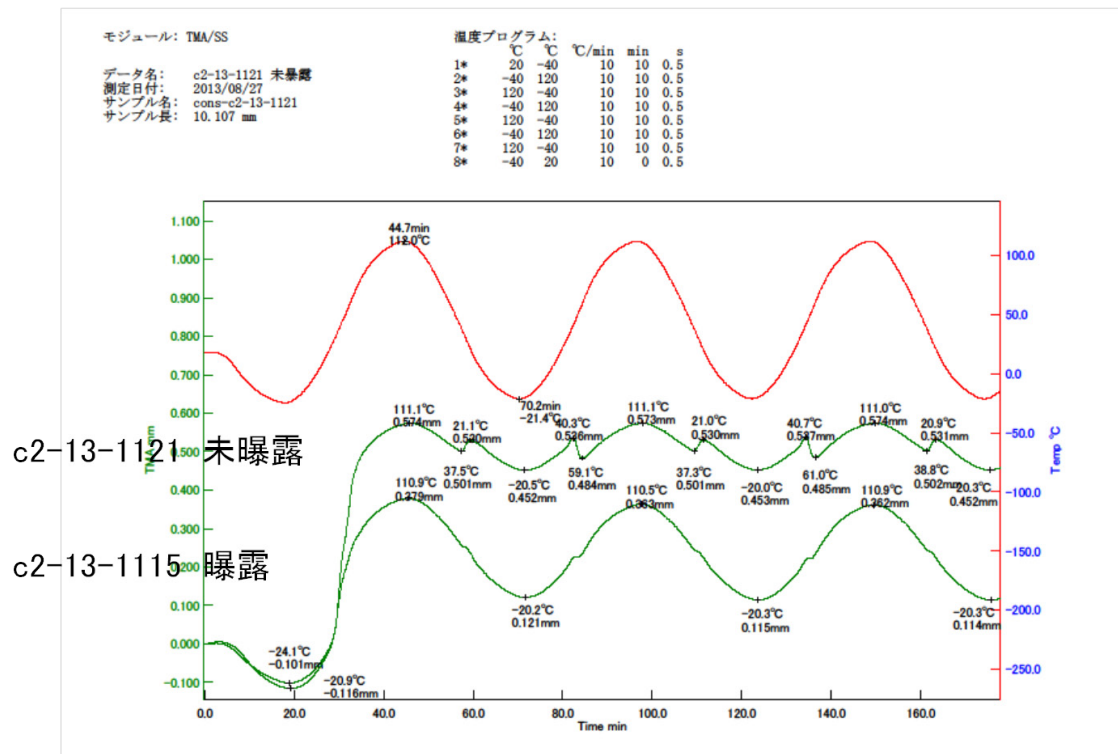
図Ⅲ-3-1-5. c2-02でのTMAの結果

曝露品が未曝露品の中に位置していること、温度サイクルに対する挙動がほぼ同じことから長期曝露による変化は認められない。

降温時 46°C→28°C、昇温時 48°C→65°Cに温度変化とは逆の急峻な寸法変化が認められる。これは軟化点を境に起こるエントロピー弾性による寸法変化と考えられる。つまり高分子が伸びた場合はエントロピーが減少、縮む場合はエントロピーが増加するので温度上昇時、軟化して分子が自由になるとエントロピー増加方向つまり寸法収縮が起こり、逆の場合は寸法膨張が発生する。固定された状況にあるモジュールの場合、固定されている力、すなわちガラスやセル、バックシート等との密着力とエントロピー弾性による寸法変化の応力との関係で弱い部分に影響が生じること等が考えられる。

昇温時と降温時の温度が異なる点に関しては、寸法変化がほぼ同じ値であることから温度が高分子に伝わり軟化するまでのタイムラグと考えられ実際は同じ現象が発生していると考えられる。

## B 社製 c2-13

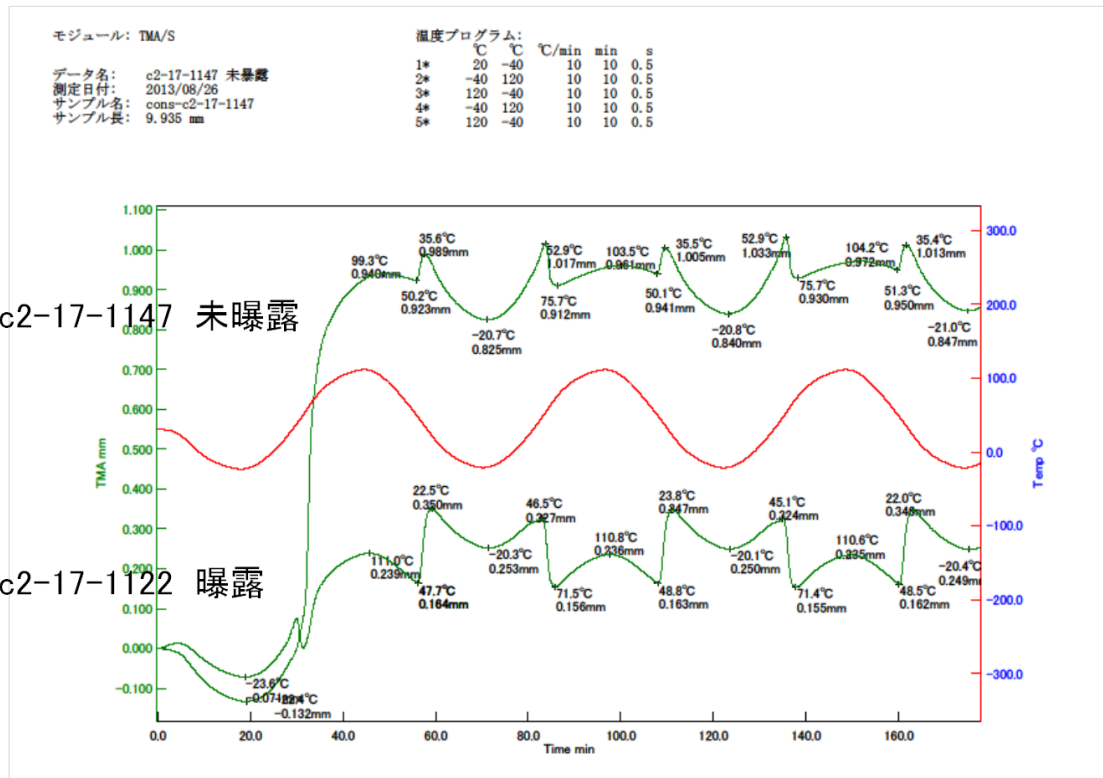


図Ⅲ-3-1-6. c2-13 での TMA の結果

曝露品は寸法変化の温度依存性が大きく変化している。軟化点のエントロピー弾性による寸法変化が未曝露品では平均 38  $\mu\text{m}$ であったが 0  $\mu\text{m}$ となくなっている。その影響もあり実際のサンプルの温度変化である約-20°C→110°Cの寸法変化が、3 サイクル平均 126  $\mu\text{m}$ から 265  $\mu\text{m}$ と約 2 倍になっている。曝露により高分子の架橋構造が切断していることが考えられる。



D 社製 c2-17



図Ⅲ-3-1-7. c2-17でのTMAの結果

1サイクル目の昇温時、未曝露品は1072  $\mu$ mと大きく伸びている。他の品種の未曝露と比較しても約2倍と大きい。軟化点のエントロピー弾性による寸法変化は未曝露品80  $\mu$ mから曝露品179  $\mu$ mとc2-13と比較して逆に約2倍に増加している。曝露により高分子が架橋した可能性がある。

Ⅲ-3-4-3. ゲル分率 (簡易)

表Ⅲ-3-1-3. ゲル分率測定の結果

メーカー	ID	種類	使用場所	曝露期間(年)	ゲル分率
C社	c2-02-165	多結晶	浜松	10	96.7
C社	167	多結晶	浜松	未曝露	96.6
C社	480	多結晶	浜松	未曝露	96.0
B社	c2-13-1115	単結晶	高松	22	94.5
B社	1121	単結晶	高松	(未曝露)	93.5
D社	c2-17-1122	多結晶	石川	14	95.9
D社	1147	多結晶	石川	未曝露	89.6

C社製c2-02モジュール、B社製c2-13モジュールは、曝露、未曝露に差が無いと考えられる。D社製c2-17モジュールは、曝露によりゲル分率が6%増加しており架橋が進んでいる

表Ⅲ-3-1-4. 結果のまとめ

メーカー	ID	DMA	TMA	ゲル分率
C社	c2-02	差なし	差なし	差なし
B社	c2-13	曝露品破断 可塑化, 脆化	曝露品 熱膨張 1.7 倍	ほぼ差なし
D社	c2-17	曝露品破断 可塑化, 脆化	曝露品エントロピー 弾性による寸法 変化約 2 倍	曝露品 6%増加

### Ⅲ-3-5. 考察

C社製 c2-02 モジュールの EVA は、劣化が認められなかった。モジュール劣化の特徴であるセルとタブ線電極のコンタクト劣化との関係性は不明である。

B社製 c2-13 モジュールの EVA は、可塑化, 脆化を特徴とする劣化が確認された。モジュール劣化の特徴である EVA の黄変は、この EVA 部材劣化によるものと考えられる。また、もうひとつの特徴である EL 画像暗部の拡大に関しては、EVA の加水分解から発生する酢酸の影響が考えられている。エントロピー弾性による寸法変化が無くなっていることに関して、架橋構造が切れ酢酸が脱離していく推定メカニズムと一致する。酢酸が脱離し架橋構造が切断しても、溶剤に溶解するまでの低分子状態にまでは至っていないのでゲル分率の変化には現れていないと考察する。

D社製 c2-17 モジュールの EVA は、未曝露品が比較的粘性優位の状態（やわらかい）で曝露後に架橋が進行するとともに塑化, 脆化が進行するという劣化が確認された。モジュール劣化の特徴であるセル割れ（未曝露品含む）との関係は不明であるが EVA がセルに応力を与えセル割れの要因になっていた可能性があると考えられる。架橋不十分の EVA が屋外曝露でどのように変化するかを示す事例といえる。

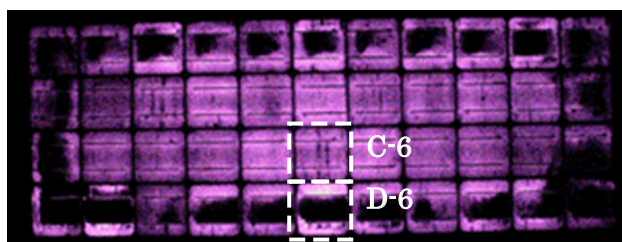
（大日本印刷株式会社：門脇 将）

## Ⅲ-4. セル中央部に見られる EL 暗部の分析

特に B社製のモジュールの EL 画像に多くみられた、セル中央部の暗部の要因について分析した。この EL 暗部がフィンガー電極劣化による直列抵抗の増加か、シャント劣化によるものかを特定する事が本章の目的である。セル個別電極法を用いて I-V 曲線を第二象限まで測定して解析した。

### Ⅲ-4-1. 実験方法

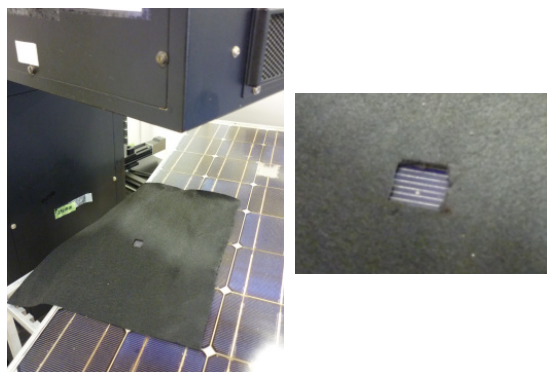
本検討で用いたモジュールは c2-11-1069 である。出力低下率は 26.7%であり、図Ⅲ-4-1 に示す EL 画像のようにセルの中央部に暗部があることが特徴である。図Ⅲ-4-1 における白点線で囲まれたセルを個別に I-V 測定するために、電極を図Ⅲ-4-2 のように取り付ける。そしてソーラーシミュレーター（YSS）を用いて I-V を第二象限まで測定する。またさらに図Ⅲ-4-3 のようにマスク（2 cm × 2 cm）を用いてセル内の劣化箇所と非劣化箇所の I-V を測定した。



図Ⅲ-4-1. c2-11-1069 モジュールの EL 画像



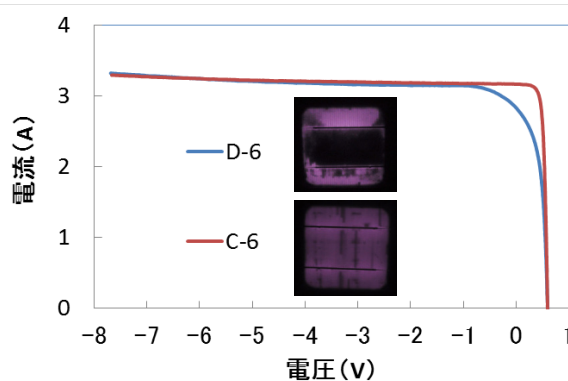
図Ⅲ-4-2. 個別電極取り付け



図Ⅲ-4-3. マスクを用いた I-V 測定

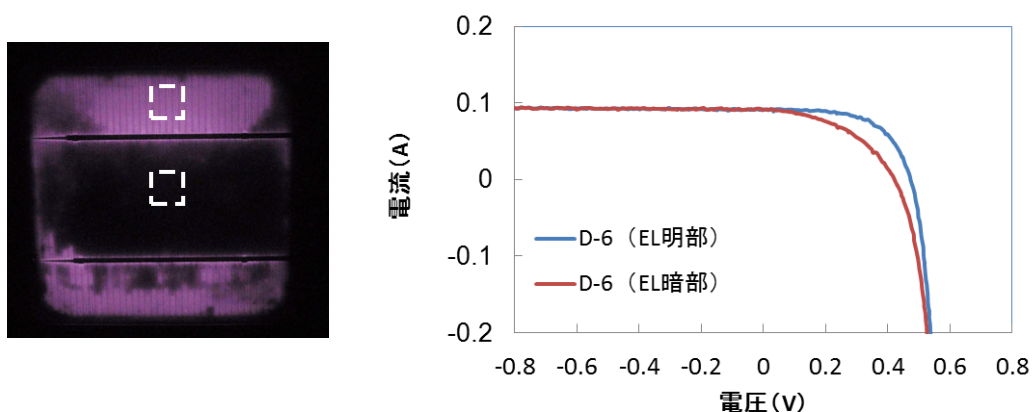
### Ⅲ-4-2. 結果

図Ⅲ-4-4 に劣化セルと非劣化セルの I-V 特性を示した。両セルともに第二象限において電流の増加は見られず、シャント劣化はないことが示された。



図Ⅲ-4-4. 劣化セルと非劣化セルの I-V 曲線

図Ⅲ-4-5 には劣化セル内部の劣化部と非劣化部にマスクを設けて測定した I-V 曲線を示す。これについても第二象限における電流の増加はなく、シャント劣化がないことが示された。また劣化部には直列抵抗の増加が観測された。



図III-4-5. マスクを用いた I-V 曲線

### III-4-3. 結論

c2-11 型モジュールで見られた EL 画像の暗部では、フィンガー電極劣化によると考えられ得る直列抵抗の増加が出力低下の要因であることが示され、シャント劣化はないことがわかった。

(日立化成株式会社：清水 成宜)

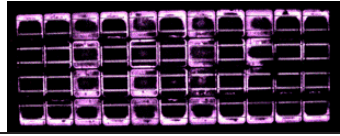
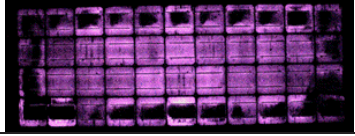
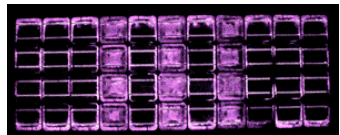
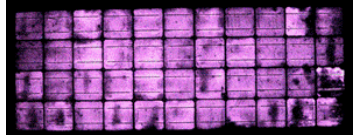
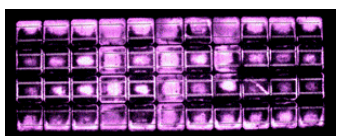
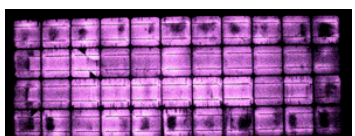
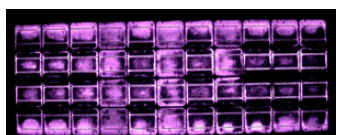
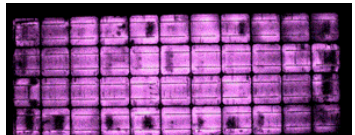
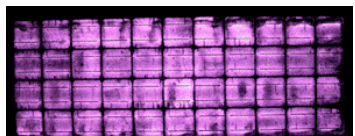
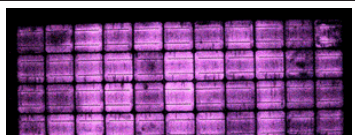
## III-5. フィンガー電極断面観察

### III-5-1. 調査対象

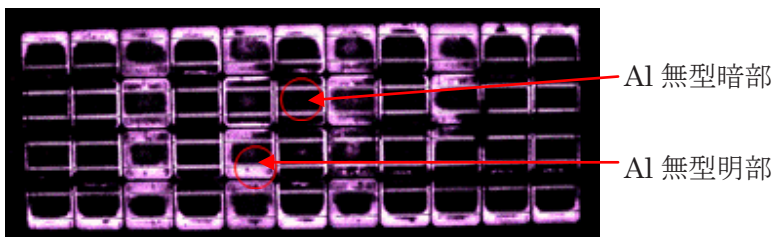
宮古島で約 18 年稼動した単結晶モジュール、B 社製 c2-11 を調査対象とした。当モジュールは、I-V 特性解析により直列抵抗増加により劣化していること、また同一型番ながらバックシートにアルミ膜が使用されている型 (Al 有り型)、アルミ膜が使用されていない型 (Al 無型) が混在していることが判明している。モジュール出力測定、EL 画像観察の結果を Al の有無別、出力劣化順で示す (表 III-5-1)

Al の有無により  $\Delta P_{max}(\%)$ 、EL 画像暗部の大きが大きく異なる。そして  $\Delta P_{max}(\%)$  の劣化順が EL 画像暗部の大小の順番に並んでいることがわかる。Al 無型はモジュール全体的に広い範囲で、Al 有型はモジュール端部から EL 画像暗部が拡大していることが観察できる。バックシート以外構成部材に差がないと仮定すると、バックシートの Al 膜有無による水蒸気透過性の差からこのような劣化の差が生じたものと考察できる。この結果から、モジュールへの水分浸入によって封止材 EVA が加水分解反応を起こし酢酸を発生し、フィンガー電極が変性して高抵抗化していることが推定される。Al 有型、無型モジュールそれぞれの EL 暗部、明部のフィンガー電極のマイクロ分析を行い劣化メカニズムの推定を行った。

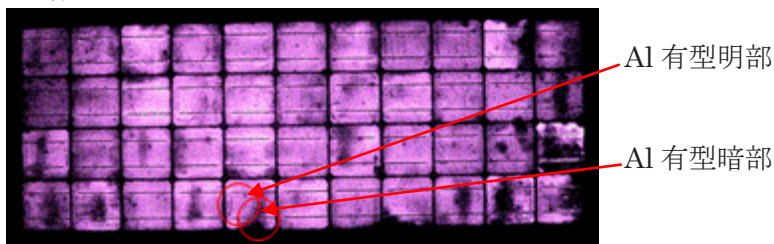
表III-5-1. モジュール出力測定と EL 画像観察結果

AI 無型			AI 有型		
SN	$\Delta$ Pmax(%)	EL 画像	SN	$\Delta$ Pmax(%)	EL 画像
1070	-53.6		1069	-26.5	
1068	-45.2		1071	-12.1	
1074	-38.4		1072	-11.4	
1073	-37.9		1066	-11.1	
平均	-43.7		1067	-10.2	
			1065	-7.8	
			平均	-13.1	

AI 無型 c2-11-1070



AI 有型 c2-11-1071



図III-5-1. 曝露モジュール分析箇所詳細



### Ⅲ-5-2. 調査結果

#### (1) SEM, EPMA 観察

SEM: 日立ハイテクノロジーズ製 高分解能電界放射型電子顕微鏡 SU8020

EPMA: 島津製作所製 電子線マイクロアナライザー EPMA-1610

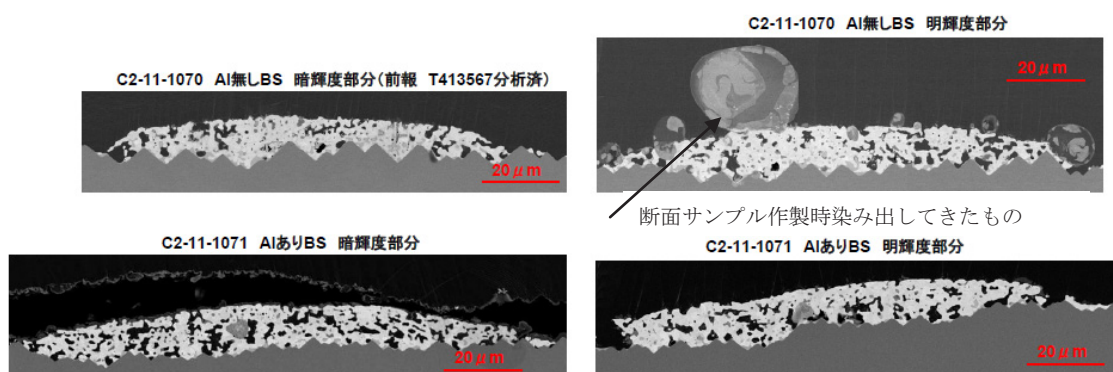
#### (2) TEM, EDX 観察

TEM: 日本電子製 電界放出型電子顕微鏡 JEM2100F

EDX: 日本電子製 JED-2300T

### Ⅲ-5-3. 調査結果

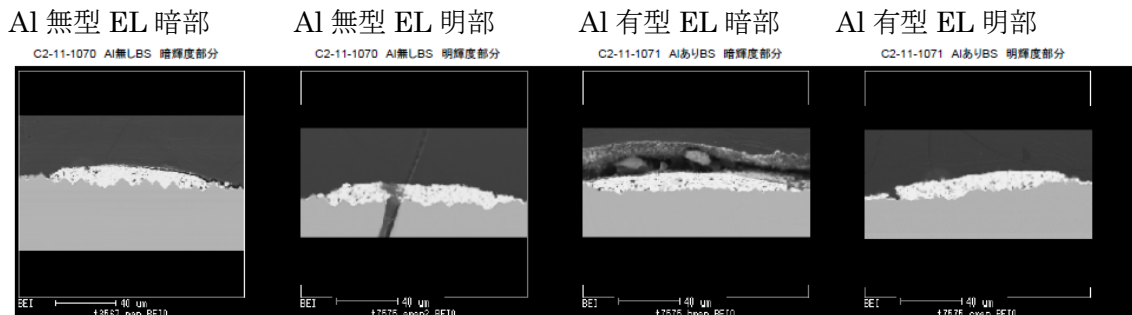
#### (1) SEM, EPMA 観察



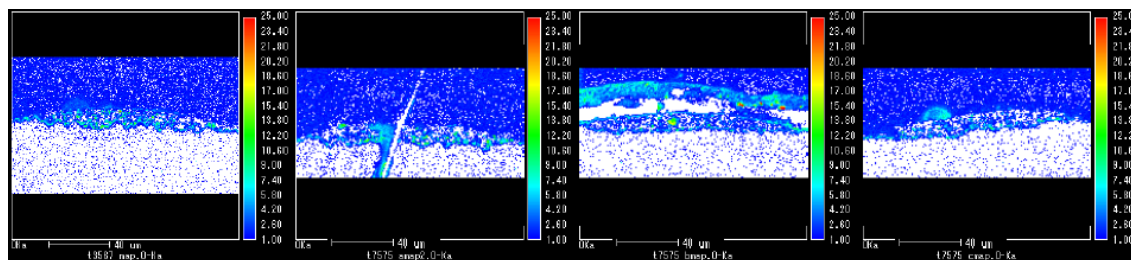
図Ⅲ-5-2. SEM 観察結果

SEM による断面形状観察では Al 有無型、EL 暗部明部に差は認められなかった。

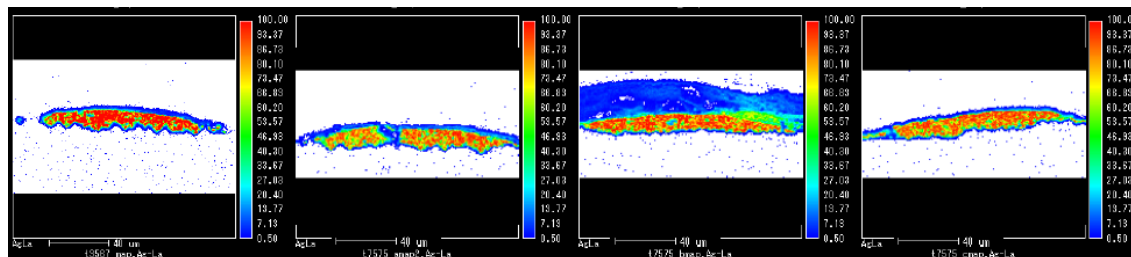
EPMA 分析結果 反射電子像 BEI (Backscattered Electron Image)



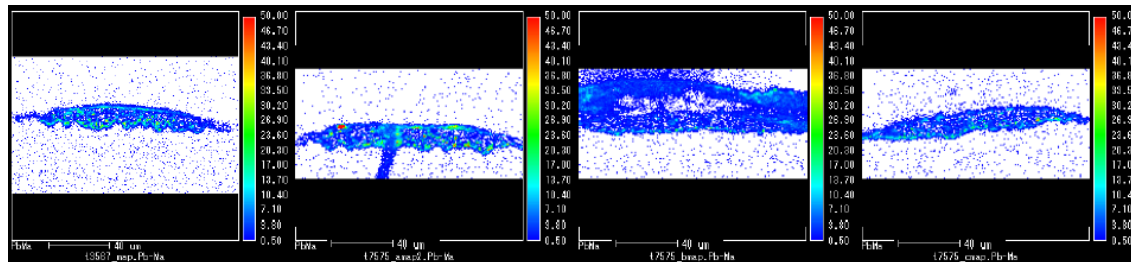
EPMA 分析結果 O-MAP



EPMA 分析結果 Ag-MAP



EPMA 分析結果 Pb-MAP



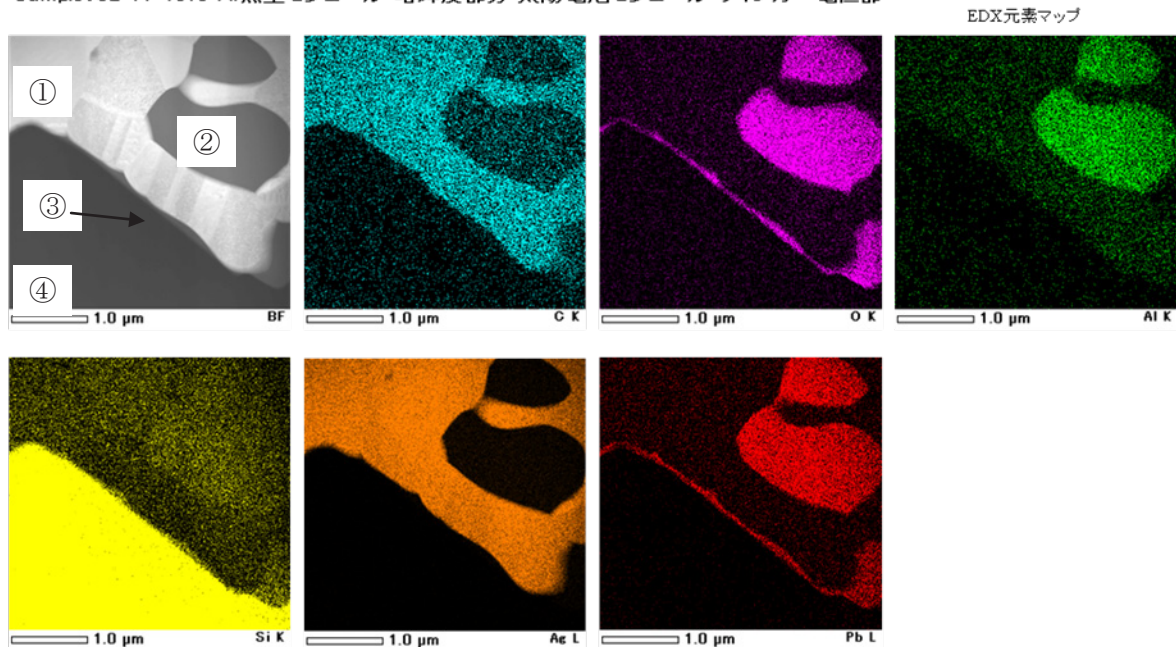
図III-5-3. EPMA 分析結果

O に関しては Si、フィンガー電極界面に明確でないが偏析しているように観察される。Pb に関しては AI 無型の EL 暗部、明部ともに EVA 界面、Si 界面に偏析している状態が観察される。AI 有型では EL 暗部、明部ともに Si 界面に偏析している状態が観察される。

## (2) TEM, EDX 観察

EL 画像、SEM、EPMA 分析結果から劣化が顕著と考えられる Al 無型 EL 暗部について TEM, EDX による Si/フィンガー電極界面の詳細分析を行った。

Sample:C2-11-1070 Al無型モジュール 暗輝度部分 太陽電池モジュール フィンガー電極部



図Ⅲ-5-4. TEM-EDX 分析結果

- ① BF(Bright Field)画像のコントラストが高く白く見える部分はフィンガー電極の主成分 Ag である。ややコントラストが異なる部分は結晶の違いと考えられる。Ag と O のエリアは異なるので Ag は酸化されていないことがわかった。
- ② BF 画像のグレー部分はフィンガー電極内の Pb, Al, O を主成分とする金属である。
- ③ Si/セル界面に Pb, O を主成分とする部分が層として存在している。
- ④ BF 画像の下部の黒い部分はセルの主成分 Si である。

以上より、Si/セル界面に Pb, O を主成分とする層が存在することが判明した。PbO<sub>x</sub> または酢酸鉛の存在が高抵抗化の原因と考えられる。

### Ⅲ-5-4. DH 試験モジュールとの対応

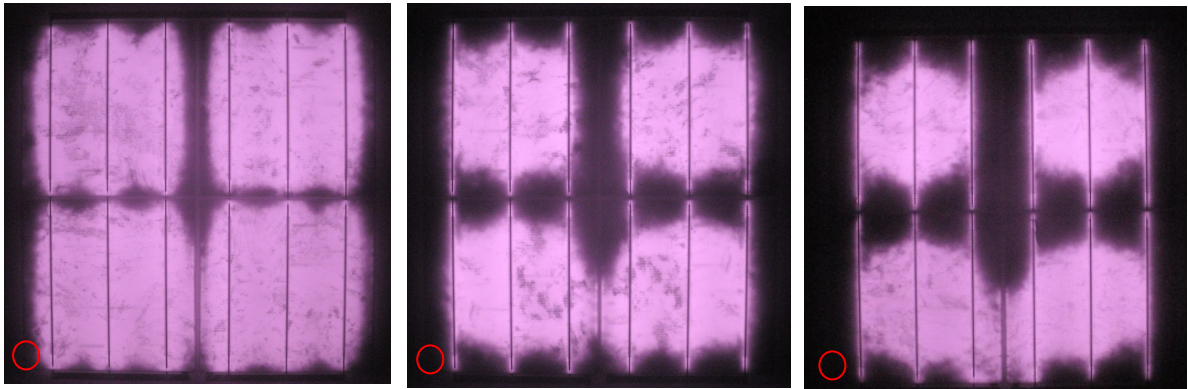
次に長期曝露モジュールと DH 試験後のモジュールの関係性調査を行った。DH 試験 0, 3000, 3500, 4000 時間後の多結晶 4 セルモジュールを比較対象とした。セルは多結晶、封止材は EVA、バックシートは Al 膜無しの TPT を用いた。DH 試験モジュールの EL 画像を以下に示す。DH 試験 3000 時間以後は屋外曝露モジュールと同様の EL 暗部の拡大を示し出力が減少する。EL 画像暗部が拡大し出力が低下していくという点において DH 試験と屋外曝露モジュールは同じであるが、DH 試験モジュールは時間に比例して EL 画像暗部がセル周辺から拡大し、屋外曝露モジュールはセル中心部から暗部拡大しているという点が異なる。しかし、水分浸入によるフィンガー電極の高抵抗化という本質的な劣化現象としては同じと考え、比較対象と成り得ると判断して分析を行った。



DH 試験 3000 時間後

DH 試験 3500 時間後

DH 試験 4000 時間後



図Ⅲ-5-5. DH 試験モジュール分析箇所

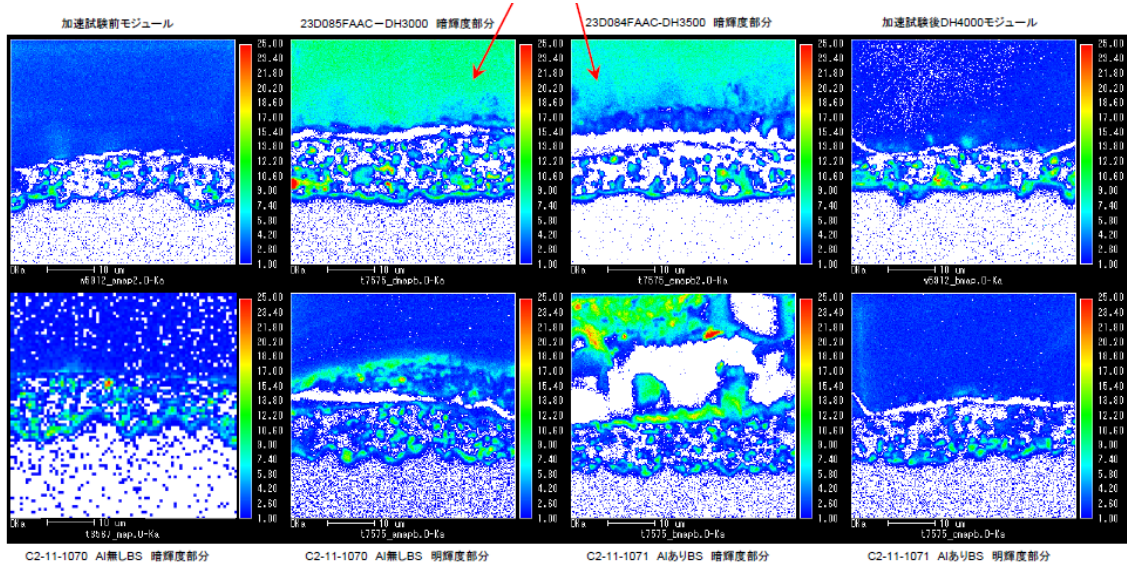
○は分析箇所を示す。また、各 DH 試験には異なるモジュールを用いた。

EPMA による O、Ag、Pb MAP 分析結果を示す。画像は比較のために、以下のとおり DH 試験モジュール、屋外曝露モジュールの結果 8 枚を並べて表示した。

DH 試験未投入	DH 試験 3000 時間後	DH 試験 3500 時間後	DH 試験 4000 時間後
Al 無型 EL 暗部	Al 無型 EL 明部	Al 有型 EL 暗部	Al 有型 EL 明部

## O-MAP

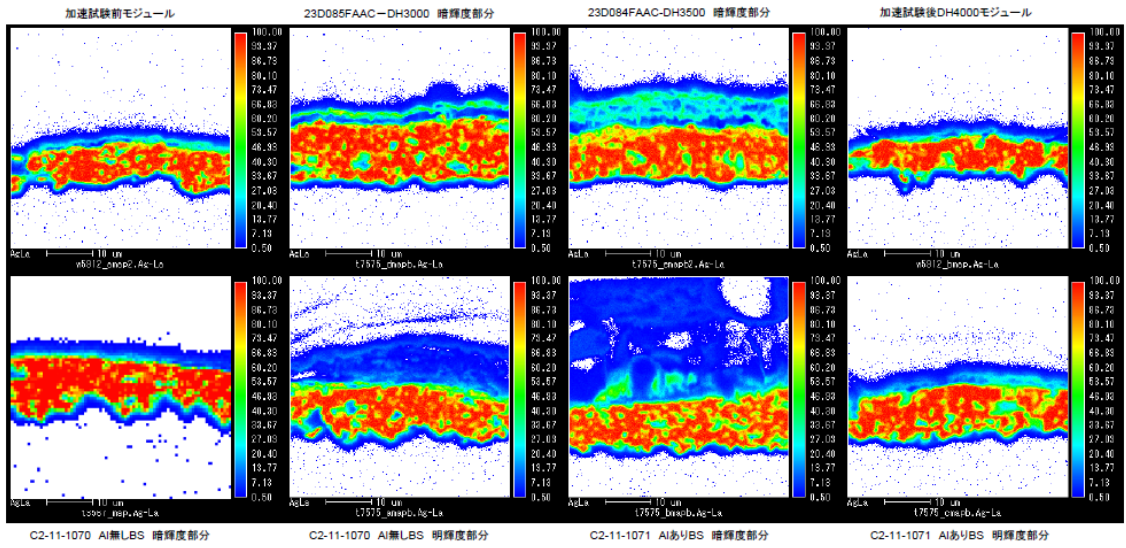
分析時チャージアップによる影響



図Ⅲ-5-6. EPMA 分析結果-O 元素分析マップ

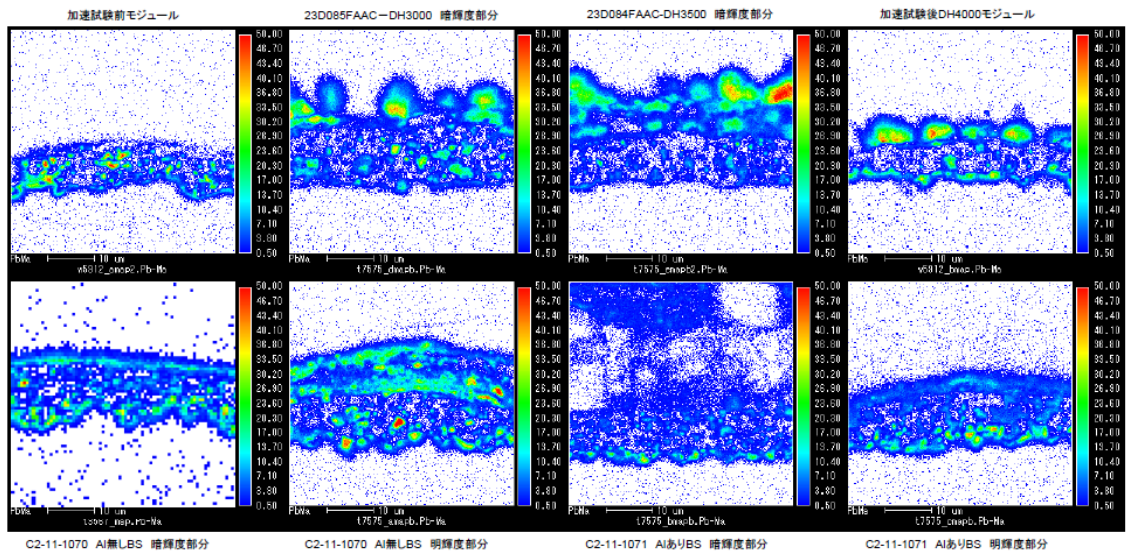
DH 試験時間に比例してフィンガー電極内に O のエリアが拡大している。また、Si/フィンガー電極界面に偏析が顕著である。屋外曝露モジュール全てに、同様の Si/フィンガー電極界面の O の偏析が観察される。

## Ag-MAP



図III-5-7. EPMA 分析結果-Ag 元素分析マップ

## Pb-MAP

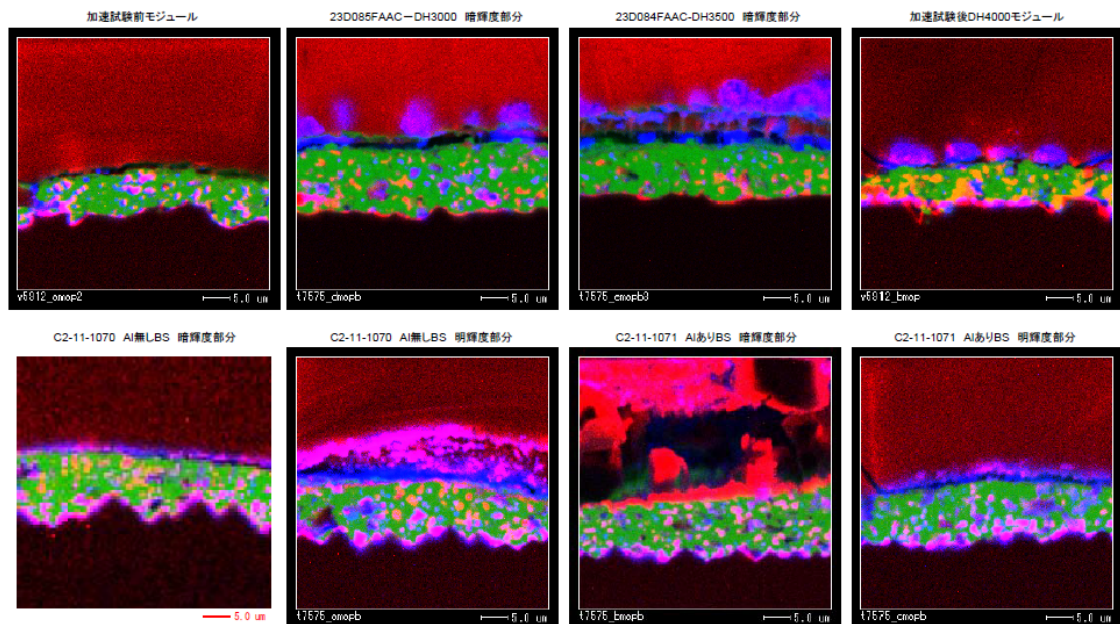


図III-5-8. EPMA 分析結果-Pb 元素分析マップ

DH 試験時間に比例して Pb を主成分とする粒子が EVA 界面に生成している。屋外曝露モジュールにはこのような粒子の生成は認められない。フィンガー/Si 界面の Pb の存在は DH 試験モジュールでは DH4000 時間後モジュールに特に顕著に観察される。屋外曝露モジュールは 4 画像全てに観察される。



## O (赤)、Ag (緑)、Pb (青) 重ね合わせ MAP



図III-5-9. EPMA 分析結果-O (赤)、Ag (緑)、Pb (青) 重ね合わせマップ

検出元素が重なっている部分に着目すると、Si、フィンガー電極界面の Pb、O を主成分とする層は屋外曝露モジュール全てに存在し、DH 試験の場合 4000 時間後の状態に近い。

### III-5-5. 考察

調査結果から劣化メカニズムの考察を行う。モジュールのバックシート全体または端部から水分が浸入し、封止材 EVA との加水分解反応により酢酸が発生する。高濃度になった酢酸はフィンガー電極と反応し高抵抗化させる。フィンガー電極の高抵抗化は、主成分 Ag の酸化ではなく Si とフィンガー電極界面に存在する Pb 酸化物の発生によると考えられる。高濃度酢酸環境下で Pb はイオン化し電極から析出し酸化したと考えられる。

DH 試験モジュールは、フィンガー電極の断面観察において長期曝露モジュールと類似した状態を示す。DH 試験モジュールは使用部材により劣化のスピードが異なるが 18 年曝露の当モジュールのフィンガー電極の劣化状態は、DH 試験モジュールの 3500～4000 時間に相当すると考えられる。

この劣化メカニズムは、以下の簡易な検証方法が考えられる。今後の課題とする。

- ・ Pb を含まないフィンガー電極の Si セルを用いてモジュールを作製し同様の DH 試験、分析を行う。
- ・ 酢酸を発生しない封止材を使用したモジュールを作製し、同様の DH 試験、分析を行う。

(大日本印刷株式会社：門脇 将)

### III-6. フィンガー電極の抵抗値測定結果

#### III-6-1. 抵抗測定の目的

これまでの分析結果より、屋外曝露モジュール（B社製モジュール c2-01, c2-11）の主な劣化の一因が直列抵抗増加によるものだということが分かった。そこで、直列抵抗増加の更なる詳細な調査として銀電極の抵抗測定を実施した。分析箇所は、特に劣化が進行していると考えられるセル受光面側フィンガー電極を対象とし、EL画像における明部と暗部での抵抗値の差を測定した。

#### III-6-2. 分析手法

##### III-6-2-1. 線抵抗

電極材料のような導電性材料の抵抗測定としては、抵抗計プローブと試料との間の僅かな接触抵抗が抵抗測定に大きな影響を与えるため、本試験では4端子法による抵抗測定を実施した。

線抵抗測定は、断線など外観上の不良を含んでいない箇所において、フィンガー電極と平行に1cm、もしくは0.5cmの間隔の抵抗値を一定距離あたりの抵抗値（Ω/cm）として比較を行った。

##### III-6-2-2. コンタクト抵抗

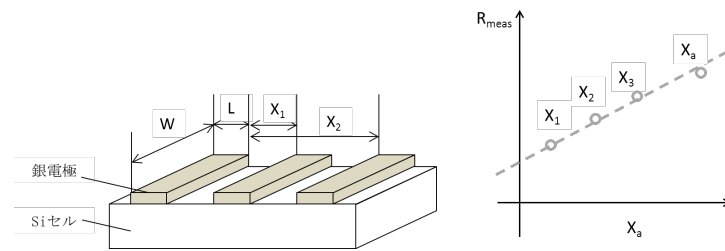
コンタクト抵抗の測定方法は、Shockleyにより提案された伝送線路（Transmission Line Mode, TLM）法に習い、簡易TLM法により求めた。TLM法の詳細については参考文献に任せ、ここでは本項目にて実施した簡易TLM法について述べる。

図III-6-1のように面積一定（W x L）で平行に並んだ電極に対して、4端子法により異なる電極間の抵抗を測定した値を  $R_{meas}$  とすると、下記のように示すことができる。

$$\begin{aligned} R_{meas} &= R_{c1} + R_{ca} + R_{sheet} \times X_a \\ &= 2R_c + R_{sheet} \times X_a \end{aligned}$$

ただし、 $R_{ca}$ は電極aのコンタクト抵抗、 $R_{sheet}$ はSiセルのシート抵抗、 $X_a$ は電極1~aまでの距離である。

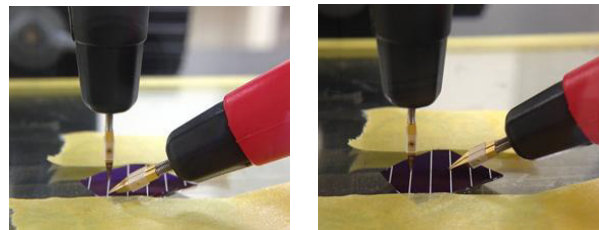
シート抵抗  $R_{sheet}$  は、結晶シリコンの不純物濃度に依存して変化する値である、シャント抵抗の低下（pn接合不良）が屋外曝露モジュールでは見受けられないことから一定とみなすことができる。つまり、電極間距離と測定される抵抗値からシート抵抗およびコンタクト抵抗を求めることができる。



図Ⅲ-6-1. TLM 法によるコンタクト抵抗、シート抵抗の測定

### Ⅲ-6-3. 分析手法

抵抗値測定は、抵抗計 RM3548 にピン型リード 9771（ともに日置電機製）を用い、3 回測定 of 平均値を用いた。図Ⅲ-6-2 にフィンガー電極の線抵抗測定時の様子、および TLM 法での測定の様子を示した。

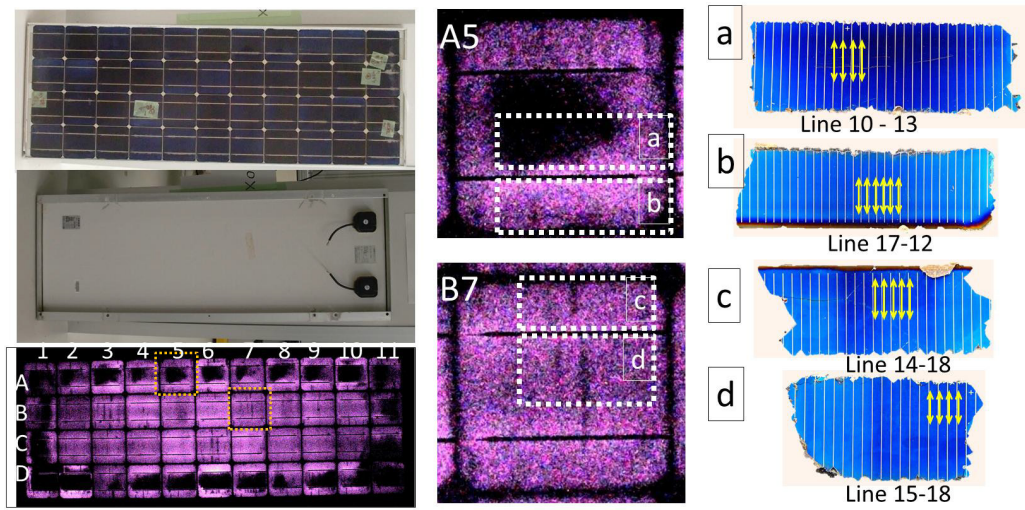


図Ⅲ-6-2. 抵抗値測定の様子 線抵抗（左）、TLM 法（コンタクト抵抗）（右）

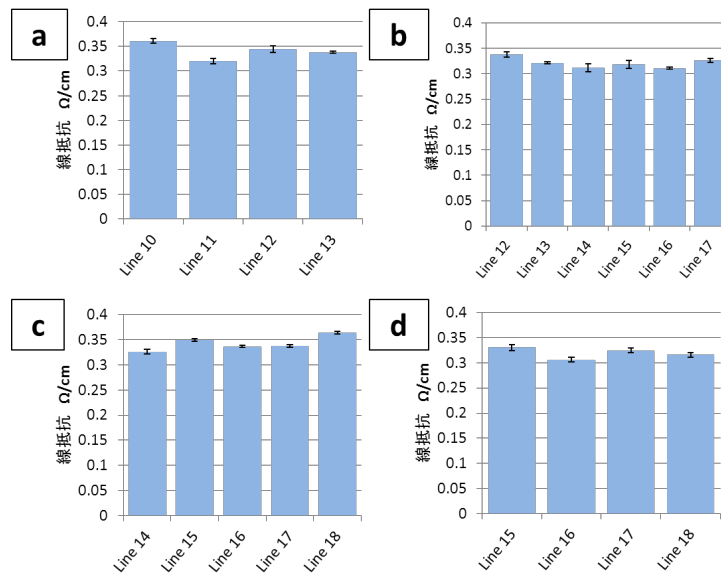
試験サンプルは、B 社製屋外曝露モジュールおよびコンソーシアム標準モジュールの DH 試験 3500 時間のものを選び、EL 画像において明部と暗部を測定、EL 画像明暗部でのフィンガー電極の抵抗値測定を比較した。

### Ⅲ-6-4. 結果

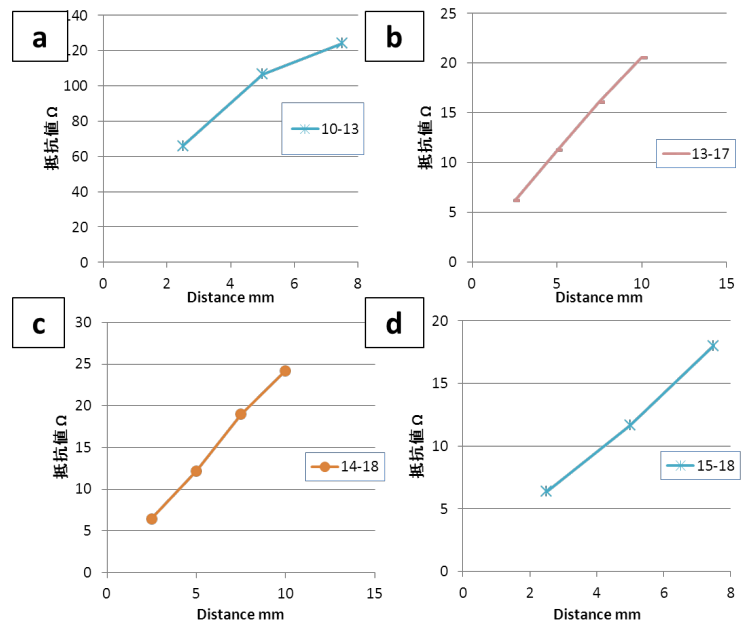
各モジュールのサンプル外観、及び EL 画像、採取した測定サンプルの写真とともに、線抵抗測定および TLM 法による抵抗値測定の結果を図Ⅲ-6-3～図Ⅲ-6-3-14 にまとめた。なお、測定サンプル画像中には黄色い矢印で、抵抗測定したフィンガーを記した。



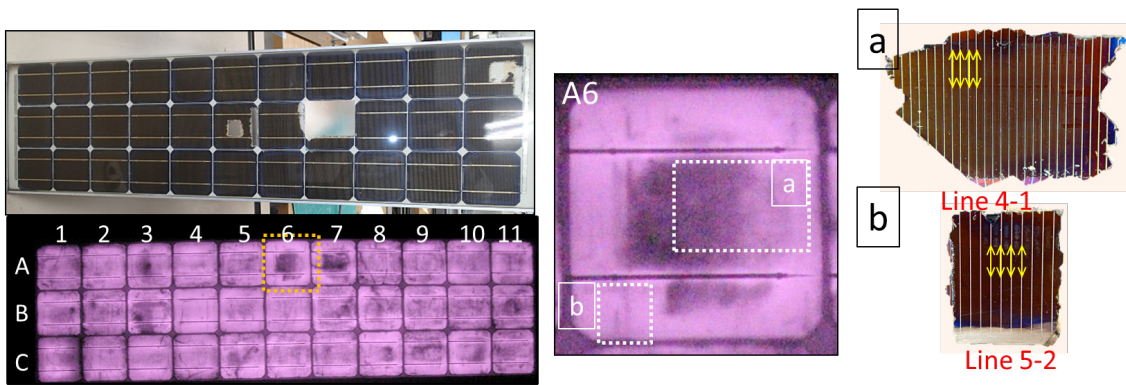
図Ⅲ-6-3. c2-11-1069 測定試料の詳細



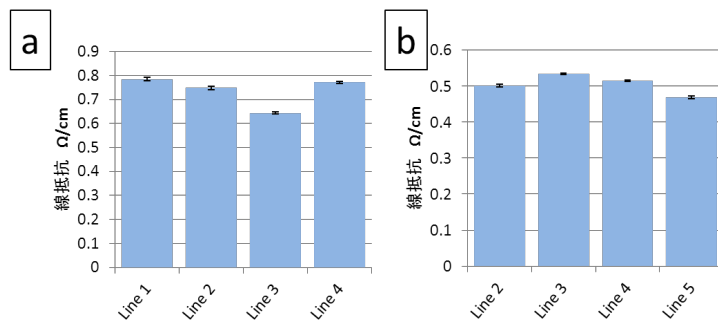
図Ⅲ-6-4. c2-11-1069 線抵抗測定結果



図Ⅲ-6-5. c2-11-1069 TLM 法による抵抗測定結果

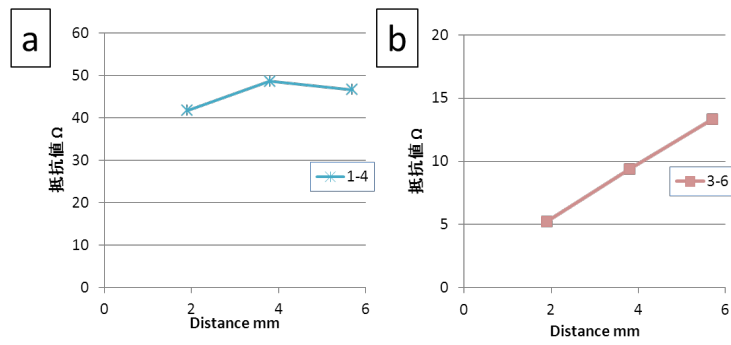


図Ⅲ-6-6. c2-01-235 測定試料の詳細

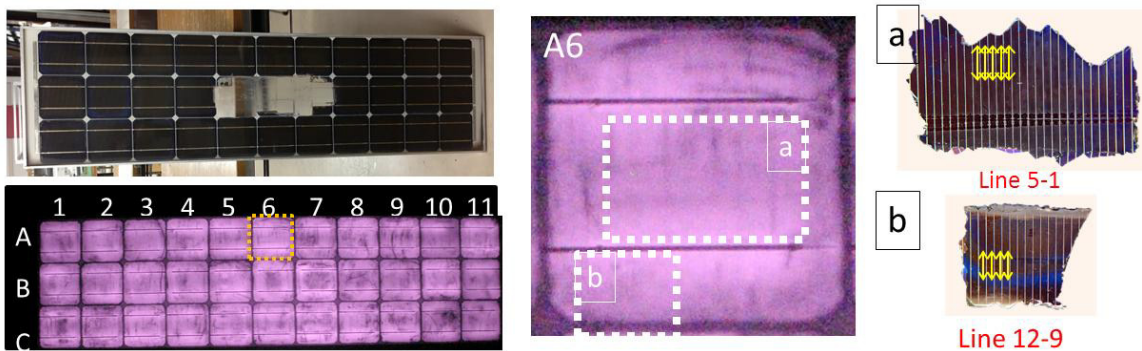


図Ⅲ-6-7. c2-01-235 線抵抗測定結果

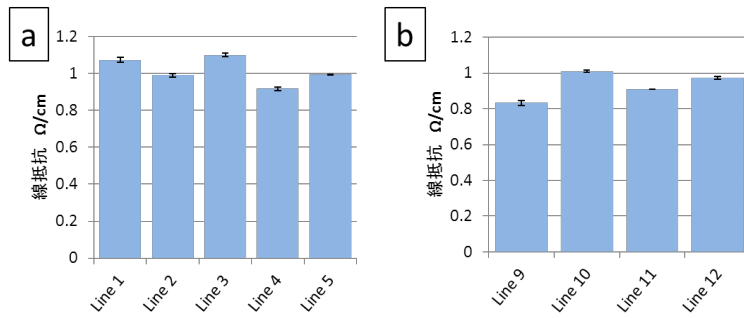




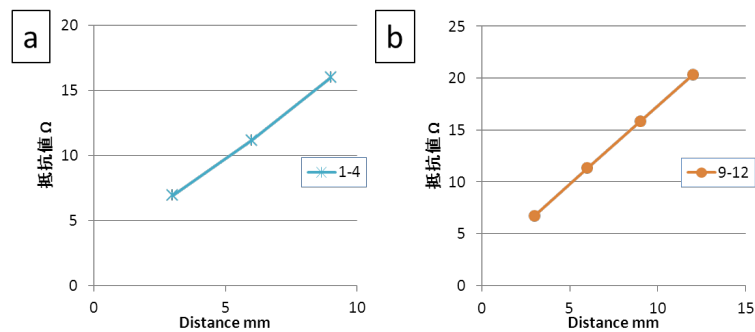
図Ⅲ-6-8. c2-01-235 TLM 法による抵抗測定結果



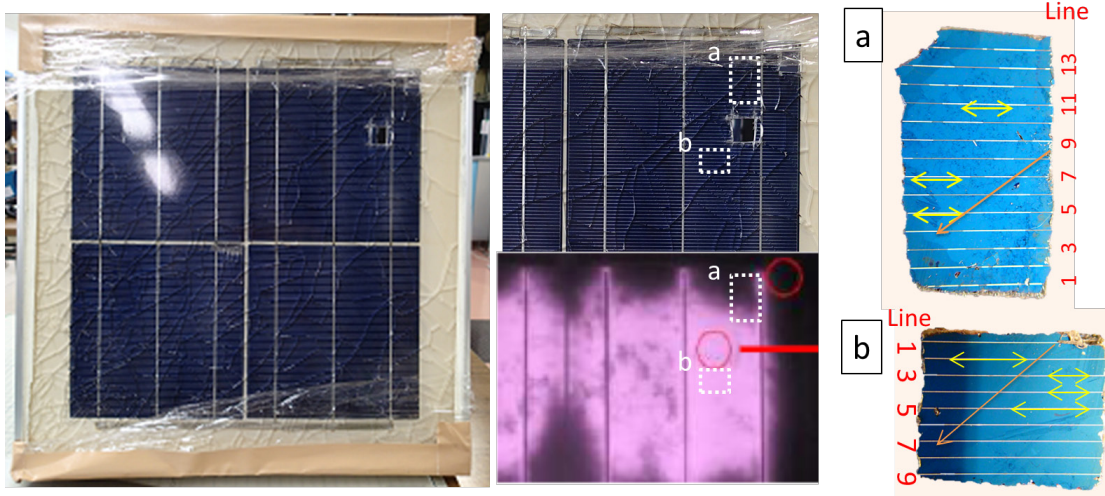
図Ⅲ-6-9. c2-01-237 測定試料の詳細



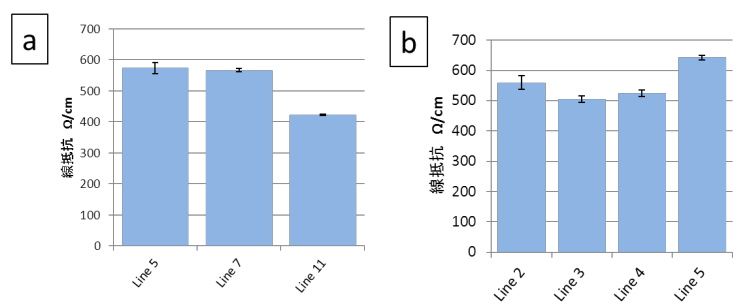
図Ⅲ-6-10. c2-01-237 線抵抗測定結果



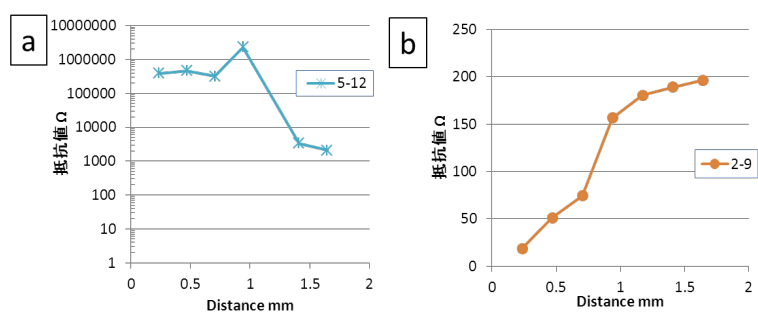
図Ⅲ-6-11. c2-01-237 TLM 法による抵抗測定結果



図Ⅲ-6-12. AIST 標準モジュール (DH 3500 h 処理品) 測定試料の詳細



図Ⅲ-6-13. AIST 標準モジュール (DH 3500 h 処理品) 線抵抗測定結果



図Ⅲ-6-14. AIST 標準モジュール (DH 3500 h 処理品) TLM 法による抵抗測定結果



図Ⅲ-6-15. サンプル a の剥離したフィンガー電極

### III-6-5. 考察

今回測定した屋外曝露モジュールの線抵抗測定において、c2-01-235 で EL 画像明部では 500 mΩ/cm 程度であるものが、暗部では 600~800 mΩ/cm と僅かに増加を示したが、それ以外の測定試料において EL 画像明暗部間での顕著な差は見受けられなかった。一方で、簡易 TLM 法による抵抗測定の結果では、EL 画像暗部では大きな抵抗値を示した。シート抵抗の値はシリコンセル中への不純物濃度に依存しており、一般的な曝露環境では変化しないと考えられるため、今回の抵抗値の増加分はフィンガー電極/セル界面でのコンタクト抵抗の増加に起因すると結論付けられる。

また、コンソーシアム標準 4 セルモジュールの DH3500 時間処理品においても、EL 画像明暗部での線抵抗に差は確認されなかった。一方で、簡易 TLM 法による抵抗値測定での顕著な抵抗値の増大が確認された。ここで、DH 試験サンプル EL 画像暗部 (サンプル a) は、サンプル採取時に EVA を剥離除去する際にフィンガー電極が EVA とともに剥がれる現象が確認された。この様子を図 III-6-15 に示した。フィンガー電極の剥離に伴い、フィンガー電極/セルの接触面積が減少したことにより、電流が流れる断面積減少のために劣化したことが予測される。しかし、他の試験サンプルに比べても EL 画像暗部での極めて高い抵抗値やフィンガー電極の線抵抗の増加が確認されないことから、DH 試験サンプルにおいても EL 画像暗部ではフィンガー電極/セル界面のコンタクト抵抗が増加していることが確認された。

これにより、EL 画像暗部においては屋外曝露品、DH 試験品ともにフィンガー電極/セル界面のコンタクト抵抗増加が起こっていることが示された。EL 画像における明暗は、発電時と電流の流れる方向が逆になるため、実際の発電への影響としてはフィンガー電極によるキャリアの収集ができなくなり、結果的に発電量が低下したと結論付けられる。

屋外曝露モジュールと DH 試験品の劣化を比較すると、DH 試験品ではフィンガー電極が EVA とともに剥離したことから物理的接着強度低下が起こっていることが確認された。一方、屋外曝露モジュールサンプルでは、フィンガー電極の剥離現象は見られなかったため、少なくとも Si セルとの接着強度は、まだ担保されているといえる。ただし、屋外曝露モジュールと標準モジュールでは、セル種、フィンガー電極の製造技術など、様々な違いがあるため、単純にフィンガー電極の剥離現象の有無で実環境曝露と DH 試験との相関を議論することはできない。より詳細な分析のためには、屋外曝露モジュール、および DH 試験サンプルのフィンガー電極/セル界面の分析を行い、製造時、および DH 試験前との比較によりコンタクト抵抗増加の直接的原因が、電気化学的な接触が低下しているのか、物理的な接触が低下しているのかの同定を行う必要がある。

#### 参考文献

1. D. K. Schroder, "Contact resistance, Schottky barriers and electromigration" in Semiconductor Material and Device Characterization (2nd ed.), pp. 133-199, Wiley-Interscience, New York, 1998.

(デュポン株式会社 辺田 祐志)

### III-7. 酢酸分析

#### III-7-1. 目的

太陽電池モジュールの劣化要因の一つとして、外部の水蒸気がモジュール端部あるいはバ

ックシートを透過し、モジュール内部で封止材として使用されている EVA と反応することにより発生した酢酸による腐食が推定されている。

しかし、バックシートの水蒸気バリア性のモジュール内部の酢酸量に対する影響度と、その酢酸のモジュール出力劣化に対する影響度が分からないという問題がある。また別に、現状、加速試験と実際の曝露環境の対応関係が明瞭に判明していない問題があるが、内部の酢酸量をその指標として使用できることが期待できる。そのため、これらの問題を解決するために、屋外曝露モジュール内部に存在する酢酸量を測定した。

### Ⅲ-7-2. 手法、対象サンプル

本項目で測定対象としたモジュールを表Ⅲ-7-2-1 に示す。c2-11 は同型式であるが、バックシートにアルミが含まれているものと、含まれていないものが混在しており、また本コンソーシアムで入手した 10 枚全てが、同場所同期間使用されていた。型式が共通であることから、バックシート以外では同一部材が使用されていると推測されている。本項目では、バックシートにアルミが含まれているものを c2-11A、アルミが含まれていないものを c2-11P と表記する。また、c2-13-1121 は c2-13-1116 とともに西条で 9 年間使用された後、高松に移設された。移設後、c2-13-1116 は曝露されたが、c2-13-1121 は使用されずに倉庫で保管された。そのため、c2-13-1116 の曝露年数は 27 年、c2-13-1121 の曝露年数を 9 年とした。

表Ⅲ-7-2-1. 酢酸測定対象モジュール

型式	曝露場所	曝露年数	BSのAl有/無	出力低下率%
c2-01Ro-233	六甲	11	無	16.1
c2-01Ro-266	六甲	11	無	16.0
c2-01Mi-1085	宮古島	19	無	19.8
c2-02-170	浜松	10	有	15.5
c2-11A-1071	宮古島	19	有	12.1
c2-11A-1072	宮古島	19	有	11.4
c2-11P-1068	宮古島	19	無	45.2
c2-11P-1073	宮古島	19	無	37.9
c2-13-1116	西条/高松	27	有	14.6
c2-13-1121	西条	9	有	5.0
c2-17-1130	石川	14	無	45.2
c2-17-1149	未使用	0	無	2.2

実際の測定手法として、モジュールを非加熱のまま、封止材をバックシート側から切り抜き単離した。その後、純水で抽出し、その抽出液に含まれる酢酸量をイオンクロマトグラフィ法により測定した。最終的に算出した値の単位としては、封止材の単位質量あたりの酢酸の質量  $\mu\text{g/g}$  とした。

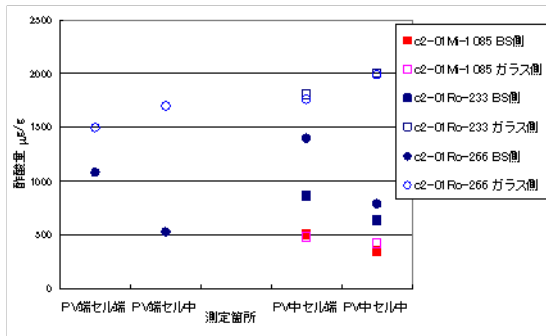
上記の酢酸量測定は 2 機関で行われ、機関 A で行われた測定と、機関 B で行われた測定が混在している。

また、多くのモジュールでは、モジュールの中央部に配置されているセルのそれぞれ中央部と端部のガラス側、バックシート側と、同様にモジュール端部に配置されているセルのそれぞれ中央部と端部のガラス側、バックシート側の計 8 箇所のサンプリングを行い測定を行った。セル数の関係で、モジュール中央部のセルが存在しない場合、モジュール中央部から最も近いセルをモジュール中央のセルとした。しかし、いくつかのモジュール (c2-01Mi-1085, c2-01Ro-233, c2-11A-1071, c2-11P-1068, c2-13-1116) では、上記の測定箇所のうち一部のみを測定した。また、別の 2 枚のモジュール (c2-11A-1072, c2-11P-1073) は、

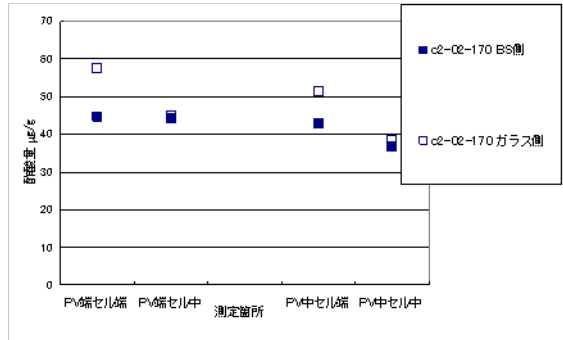
上記の測定箇所だけではなく、他の箇所も測定を行った。

### Ⅲ-7-3. 結果

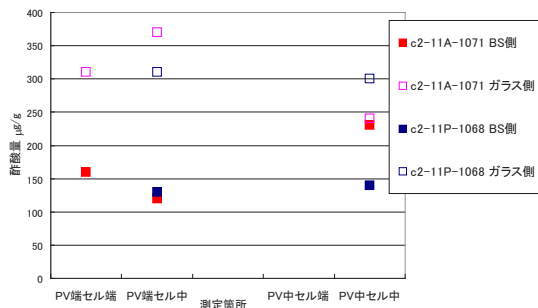
酢酸測定の結果を図Ⅲ-7-3-1~図Ⅲ-7-3-7に示す。また、図Ⅲ-7-3-6、図Ⅲ-7-3-7については、あわせてサンプリング箇所についても示す。これらの図において、PV中セル中は、モジュール中央部に配置されているセルの中央部を示し、同様にPV中セル端はモジュール中央部のセルの端部、PV端セル中はモジュール端部のセルの中央部、PV端セル端はモジュール端部のセルの端部からサンプリングしたことを示している。



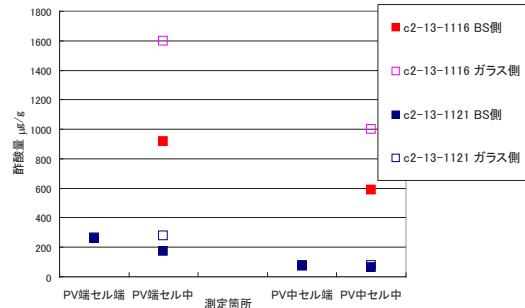
図Ⅲ-7-3-1. c2-01Ro, c2-01Mi 封止材酢酸量  
c2-01Mi-1085:機関 B による測定結果  
c2-01Ro-233:機関 B による測定結果  
c2-01Ro-266:機関 A による測定結果



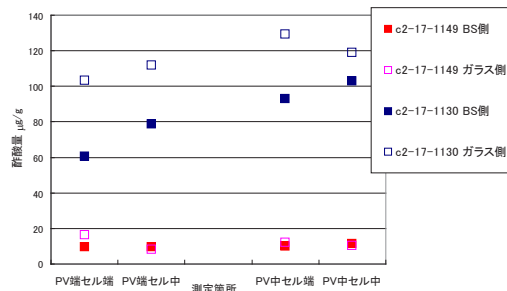
図Ⅲ-7-3-2. c2-02 封止材酢酸量  
c2-02-170:機関 A による測定結果



図Ⅲ-7-3-3. c2-11A, c2-11P 封止材酢酸量  
c2-11A-1071:機関 B による測定結果  
c2-11P-1068:機関 B による測定結果



図Ⅲ-7-3-4. c2-13 封止材酢酸量  
c2-13-1116:機関 B による測定結果  
c2-13-1121:機関 A による測定



図Ⅲ-7-3-5. c2-17 封止材酢酸量測定結果、c2-17-1149:機関 A による測定結果  
c2-17-1130:機関 A による測定結果



(a)BS側

	1セル目	2セル目	3セル目	4セル目	5セル目	6セル目	7セル目	8セル目	9セル目	10セル目	11セル目
1セル目											
2セル目	500 580 480					380 280 340					
3セル目			210			230 280		290			
4セル目	570 580 380					320 340 340 230					

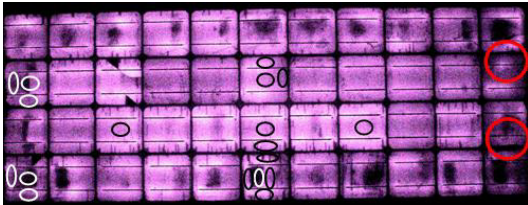
端子BOX側

(b)ガラス側

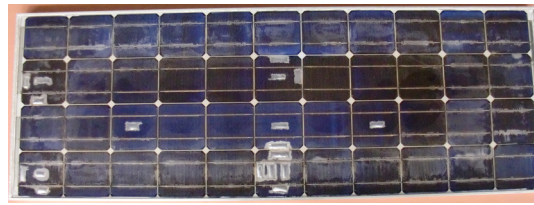
ガラス側	1セル目	2セル目	3セル目	4セル目	5セル目	6セル目	7セル目	8セル目	9セル目	10セル目	11セル目
1セル目											
2セル目	540 490 500					480 370 380					
3セル目			310			340 330		400			
4セル目	600 400 340					330 330 300 280					

端子BOX側

(c)



(d)



図III-7-3-6. c2-11A-1072 封止材酢酸量測定結果

(a) バックシート側酢酸量、(b) ガラス側酢酸量 両側とも機関 A による測定であり単位は  $\mu\text{g/g}$ 、(c) EL 画像 赤丸は端子 BOX の位置を、黒丸白丸はサンプリング位置を示す。

黒と白の色差に意味は無い。(d) サンプル取得後写真

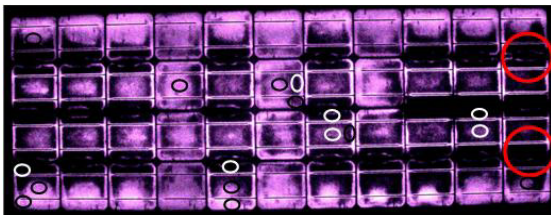
(a)BS側

BS側	1セル目	2セル目	3セル目	4セル目	5セル目	6セル目	7セル目	8セル目	9セル目	10セル目	11セル目
1セル目	71										
2セル目				65		61 97 100					
3セル目							150 71 130			110 100	
4セル目	130 79	110			93 58 43						63

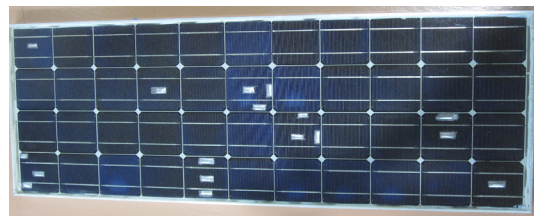
(b)ガラス側

ガラス側	1セル目	2セル目	3セル目	4セル目	5セル目	6セル目	7セル目	8セル目	9セル目	10セル目	11セル目
1セル目	82										
2セル目				36		39 170 190					
3セル目							180 87 180			160 82	
4セル目	200 160	69			150 40 100						100

(c)



(d)



図Ⅲ-7-3-7. c2-11P-1073 封止材酢酸量測定結果

(a) バックシート側酢酸量、(b) ガラス側酢酸量 両側とも機関 A による測定であり単位は  $\mu\text{g/g}$ 、(c) EL 画像 赤丸は端子 BOX の位置を、黒丸白丸はサンプリング位置を示す。

黒と白の色差に意味は無い。(d) サンプル取得後写真

### Ⅲ-7-4. 考察

#### ①測定条件

本項目における酢酸測定は、長期曝露後に封止材内部に残留していた酢酸量を測定したものであり、曝露期間中に発生した酢酸量とは必ずしも一致するわけではないことに留意する必要がある。例えば、今回の測定値に、曝露中にモジュール内部で発生しバックシートから放出された酢酸量は含まれていない。

今回 2 機関により測定が行われたが、同型式、ほぼ同程度の劣化率を示したモジュールをそれぞれ機関 A、機関 B で測定した結果、ほぼ同等の結果を得ることができた(図Ⅲ-7-3-1)。そのため、機関 A による結果も機関 B によるものも同等に扱うことができると思われる。

#### ②酢酸発生機構

今回の測定において、値は大きく異なるものの全てのモジュールにおいて酢酸を検出することができた。既にこれらのモジュールの封止材は EVA が使用されていることが分かっており、そのため EVA から酢酸が発生しており、この酢酸が劣化要因の一つとなりうることを示している。

また、今回の測定から同一モジュール内部であっても、ガラス側とバックシート側、あるいはモジュールの面内の位置により、封止材内部に含まれている酢酸量が異なることが示された。この分布の偏りから、酢酸の発生機構を推測することができる。

はじめに、モジュール端部と、バックシートの水蒸気バリア性が低い場合はバックシートから水が浸入し、浸入した水の一部は EVA と反応し酢酸を発生させる。反応しなかった残りの水はそのままモジュール内部に拡散していき、拡散した先で同様に EVA と反応し酢酸を発生させていく。水蒸気バリア性が高く、水が浸入することができないアルミがバックシートに使用されている多くの場合において、モジュール端部の酢酸量が、中央部と比較して多い (c2-02-170, c2-11A-1072, c2-13-1116, c2-13-1121) のは、モジュールの端部からのみ水分が浸入するため、上記の酢酸発生と水の拡散がモジュール端部から中央部に向かって進んでいくからだと思われる。

水がモジュール内部で拡散し、ガラス面側の封止材まで到達すると、EVA と水による酢酸の発生過程はガラス面から入射する光により加速され、より多くの酢酸が発生する。加えて、モジュールの封止材内部で水は容易に拡散するが、より原子構造が大きい酢酸の拡散速度は水よりも遅い。そのため、酢酸はあまり拡散せずにガラス側に多く滞留する。さらに、バックシートにアルミが使用されていない場合、バックシート側に存在する一部の酢酸はバックシートから外に透過する。そのため、多くの型式において、バックシート側よりもガラス側の酢酸量が多くなる (c2-01Ro-233, c2-01Ro-266, c2-02-170, c2-11P-1068, c2-11A-1072 の大部分, c2-11P-1073 の大部分, c2-11A-1071, c2-13-1116, c2-17-1130)。その一方で、一部の未曝露あるいは曝露期間が短いモジュール(c2-13-1121, c2-17-1149)では、反応がこの段階まで到達していないため、ガラス面側とバックシート側の酢酸量の差が大きくならなかったと思われる。

また当然、多くの型式では曝露期間が長いモジュールは、同一型式の未曝露あるいは曝露期間が短いモジュールよりも酢酸量は多い(c2-13-1116 と c2-13-1121、c2-17-1130 と c2-17-1149)。しかし、一部のモジュールにおいては逆転している。具体的に、c2-01-Ro-233 と c2-01Ro-266 は六甲に 11 年間曝露された後、約 10 年間産総研つくばセンター倉庫内に保管されており、また、c2-01Mi-1085 は宮古島に 19 年間曝露されていたが、曝露期間が長くまた曝露場所もより過酷と思われる c2-01Mi-1085 の酢酸量が少なかった。また、型式 c2-01Ro のガラス側の酢酸量は約 1500~2000  $\mu\text{g/g}$ 、バックシート側の酢酸量は約 500~1500  $\mu\text{g/g}$  と他の型式と比較し非常に多い特徴がある。そのため、c2-01Ro は曝露後、倉庫で保管されていた際に、異常に反応が進み、酢酸が過剰に増加したと思われる。

### ③バックシート比較

c2-11A-1072 と c2-11P-1073 は、バックシートのみがアルミ有バックシート、アルミ無しバックシートと、異なる部材が使用されているが、他の部材は同一の部材が使用されていると思われる (Ⅲ-5-1 項参照)。

長期曝露後の封止材内部の酢酸量を比較すると、バックシートにアルミが含まれている c2-11A-1072 は 210~600  $\mu\text{g/g}$  であるのに対し、バックシートにアルミが含まれていない c2-11P-1073 は 36~200  $\mu\text{g/g}$  と、c2-11A-1072 に含まれている酢酸量のほうが多いことが分かる。アルミが含まれてなく、水蒸気バリア性が低いバックシートが使用されている c2-11P-1073 の水分浸入量が多いにも関わらず、酢酸量が少なかったのは、発生した酢酸がバックシートを透過し、外部に放出されたからだと思われる。つまり、水蒸気バリア性が低いバックシートが使用されている c2-11P-1073 において、内部に浸入する水分量が多いため、曝露期間中を通して発生した酢酸量は多い。そのため後述するフィンガー電極の劣

化が進むが、バックシートの酢酸バリア性も低いため、外部に放出される酢酸も多く、最終的に封止材内部に残留する酢酸量は少なくなる。一方、アルミが含まれており、水蒸気バリア性が高いバックシートが使用されている c2-11A-1072 は、モジュール端部からのみ水分が浸入し、そのため内部に浸入する水分量が少なく、曝露期間中を通して発生した酢酸量は少ない。そのため、後述するフィンガー電極の劣化進行は遅いものの、バックシートの酢酸バリア性も水蒸気同様に高いため、酢酸は外部に放出されることがなく、最終的に封止材内部に残留した酢酸量が多くなってしまったと推測できる。

水蒸気バリア性が低いにも関わらず、酢酸バリア性が高いバックシートを使用した場合、バックシート側の封止材内部に残留する酢酸量が、ガラス側と比べて高くなる。さらに水蒸気バリア性が前記モジュールと同等であるが、酢酸バリア性が低いバックシートを使用したモジュールの封止材内部に残留する酢酸量は、前記モジュールと比較して低くなるという結果もあり(コアテーマ 2 II-7 節参照)、バックシートからの酢酸の放出の影響は大きいと思われる。

#### ④モジュールの劣化要因

c2-11A-1072、c2-11P-1073 は、封止材内部の酢酸によるフィンガー電極劣化により出力が低下したと推測されており(III-5 節参照)、また EL 画像から、c2-01Ro-266 でも同様の現象が発生したと考えられる(II-3-2-1 項参照)。

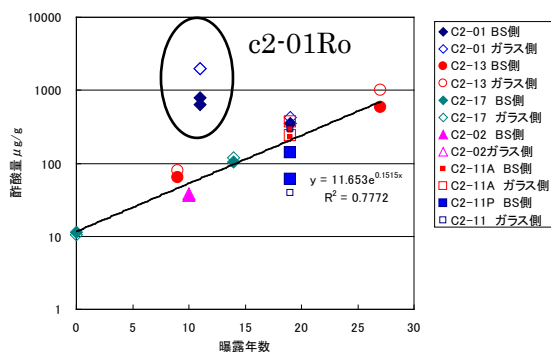
c2-11P-1073 では、EL 画像の明暗部とガラス側封止材の酢酸量が対応しているという特徴があり、具体的には酢酸量が 100  $\mu\text{g/g}$  を超えると、EL 画像において暗部となる。そして、セル周辺部のガラス側封止材内部の酢酸量はセル中央部よりも多く、EL 画像のセル中央部が明部、セル周辺部が暗部となる傾向と一致しており、これは酢酸によりフィンガー電極が劣化し、そして EL 画像において暗部が発生する傍証となっている。

また、c2-01Ro の EL 画像は、c2-11P-1073 とは逆にセル中央部が暗部、セル周辺部が明部となる特徴がある。これに対応する形で、c2-01Ro-266 のガラス側封止材の酢酸量はセル中央部が周辺部よりも多く、c2-11P-1073 と同様にフィンガー電極劣化に対する酢酸の影響を示している。

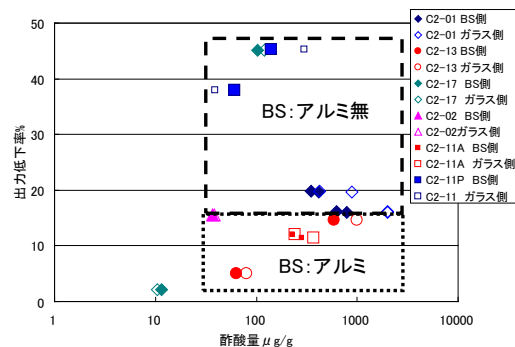
フィンガー電極劣化が推測されている型式がある一方で、c2-02 はバスバー電極剥離により劣化していると推測されている(II-3-3 項参照)。そして、封止材内部の酢酸量は、バックシートにバリア性が高く酢酸を外部に放出しないアルミが使用されているにも関わらず、35~60  $\mu\text{g/g}$  と非常に低く(c2-02-170)、酢酸はバスバー電極剥離に大きな影響を与えないことが推測される。

#### ⑤加速試験、出力低下率比較

これまで述べたように、同一モジュール内部でさえ酢酸量は大きく異なるが、代表値としてモジュール中央部に配置されたセル中央部の値とし、さらにモジュールの型式、曝露場所、測定機関が異なるものの、曝露期間に対する酢酸量の代表値を図 III-7-4-1 にまとめた。また同様に酢酸量の代表値に対する出力劣化率を図 III-7-4-2 にまとめた。



図Ⅲ-7-4-1. 曝露年数に対する酢酸量 外れ値である c2-01Ro の値を除き近似線を算出



図Ⅲ-7-4-2. 酢酸量に対する出力低下

図Ⅲ-7-4-1において、一部の外れ値を除くと、型式、部材構成、曝露場所が異なる長期曝露モジュールのガラス側とバックシート側の酢酸量が集まっているにも関わらず、曝露年数と酢酸量に相関関係を見出すことができる。外れ値だと思われる c2-01Ro を除いたデータ上で最小二乗法を使用し近似曲線を引くと式Ⅲ-7-4 で示された。

$$y=12e^{0.15x} \quad \dots \dots \text{式Ⅲ-7-4}$$

(y: 酢酸量(μg/g), x: 曝露年数)

加速試験 DH4000 時間を行った封止材として EVA が使用されている産総研コンソーシアム疑似モジュールにおいて、セル中央部ガラス側封止材では 1600 μg/g、バックシート側では 1000 μg/g の酢酸が存在することが分かっており（コアテーマ 3 のサブテーマ 3 参照）、式Ⅲ-7-4 から加速試験 DH4000 時間は屋外曝露 30 年～33 年に相当することが推測できる。ただし、この加速係数は、例えば本コンソーシアムの c2-01、c2-11A、c2-11P で発生しているフィンガー電極劣化等の酢酸による劣化に対してのみ使用することができ、c2-02 のようなバスバー電極剥離等の酢酸の影響によらない劣化では使用することができないことに留意する必要がある。また、使用する EVA 種によっても DH 試験での酢酸発生が異なることに留意する必要がある。図Ⅲ-7-4-2 から、出力低下率と酢酸量に強い相関を見出すことはできず、モジュールの劣化要因は、封止材内部の酢酸量だけではなく、他の要因も存在すると考えられる。その一方で、バックシートにアルミを使用したモジュールでは、封止材内部の酢酸量に対し、出力低下が少ない傾向がある。バックシートのバリア性が低い場合、内部で発生した酢酸が外部に放出されるため、測定時における見かけの酢酸量は低くなるが、発生した酢酸量の累計は多いため、モジュールの劣化もより進行すると推測できる。

⑥まとめ

長期曝露モジュールの封止材内部に含まれる酢酸量を測定した結果、本型式においてはバックシートの Al 有無の違い、すなわち水蒸気浸入経路の違いとモジュール内部の酢酸発生傾向の関係性を見つけることができた。また酢酸によりフィンガー電極が劣化する傍証を得ることができた。そして、特にバリア性が高いバックシートを使用している場合、見かけ上酢酸量が多くなる傾向があるが、これが出力の大幅な低下に繋がるわけではなく、同程度の酢酸量を含む、バリア性が低いバックシートを使用したモジュールよりも出力低下を抑えることができる可能性があることが分かった。



これらから、封止材内部の酢酸量のみ注目すると、封止材の種類が異なることを考慮する必要はあるが、加速試験 DH4000 時間は屋外曝露 30 年～33 年に相当することが推測できた。

今後の課題として、今回測定を行った、長期曝露後に封止材内部に残留している酢酸量だけでなく、外部に放出された酢酸量も含む曝露中に封止材から発生した酢酸総量の測定について検討する必要がある。

(凸版印刷：計 智郎)

### III-8. 太陽電池の劣化モードまとめ

#### III-8-1. EL 像観察と I-V パラメータ解析

結晶系太陽電池モジュールの不良解析法は同じシリコン半導体素子、例えば LSI などの故障解析法などと比べるとまだまだ発展途上であり、常に劣化の原因を突き止めることができる状態ではない。

非破壊的に太陽電池モジュールの劣化状態を観察できる一番有力な方法は EL 像の観察である。EL 像はセルの発電性能の劣化に関する情報をすべて持っていると考えられる。ただ EL 像だけで劣化状態がすべて理解できるわけではない。

我々は集めた中古モジュール（同じ機種 of モジュール複数個）に対してまず第 1 段階の不良解析手順として EL 像の観察と同時に I-V 特性の解析を行い、劣化モードを推定することが有効であると考えている。

I-V パラメータ解析について述べる。加速試験の場合は一定試験時間ごとに試料モジュールの I-V 特性を測定し、I-V 特性の変化から劣化のメカニズムに関する情報を得る方法がとられている。一方、曝露モジュールの場合、このようなモジュール特性の経年変化に関するデータは通常取られていない。しかし、稼働しているモジュールは同じ製造ロットのモジュール何十、何百枚でシステムを構成しているのが普通であり、同じ環境で同じ時間曝露された同じロットのモジュールを測定することが出来る。同じロットのモジュールというのは同じものを作ろうとして製造したものであり、同じ劣化要因を内因しているはずである。そういう理由からも同じロットのモジュール複数台ををまず観察することは必要なことであろう。ところで同じロットの製品であっても、工業製品としてのばらつきはあるため、同じ時間が経つと全く同じ劣化量を示すことはなく、分布をもつ。つまりモジュール毎に劣化の進行度合いが異なる。この時  $P_{max}$  の低下に対して他の I-V パラメータの低下の仕方を観察することによって、劣化に関する情報を得ようとするのが I-V パラメータ解析である。

図 II-3-1-3 はその分りやすい例である。同じアレイから取り外し製造番号からも同じロットのモジュールと推定できる 10 枚のモジュールの I-V パラメータをプロットしたものである。横軸は  $P_{max}$  の低下率、縦軸は他の各 I-V パラメータの低下率である。この場合  $\Delta P_{max}$  と  $\Delta V_{pm}$ 、 $\Delta FF$  との相関が強く他のパラメータとの相関は強くないため、出力低下が  $V_{pm}$  の低下、すなわち直列抵抗の増加によって生じていると解釈できる。

I-V パラメータ解析については現在のところこれですべて明快に劣化モードを確定できるわけではない。更に事例を集積し検討する必要がある。問題の一つは初期値として利用できるパラメータは記載されている定格値を用いざるを得ないため、記載パラメータよる

制限があることである。 $P_{\max}$ 、 $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$ 、 $FF$  というセットが記載されている場合と  $P_{\max}$ 、 $I_{pm}$ 、 $V_{pm}$  (場合によってはさらに  $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$  が記載されている) セットの場合が多い。稀には  $P_{\max}$  しか記載していない場合もあり、この場合パラメータ解析は困難である。もう一つの問題は劣化が大きい試料の場合である。今回集めたモジュールの中には  $P_{\max}$  が定格値より平均で 30%以上低下しているものもある。このような場合 2 次的な劣化も生じていると予想される。 $V_{pm}$  の低下はもはや直列抵抗の増加を意味するわけではない。機械的に I-V パラメータ解析を行っても意味のある結果が得られないことが多い。

### III-8-2. 劣化モード

ここでは今回集めたモジュールについて I-V パラメータ解析と EL 像観察から推定できる劣化モードについてのべる。大雑把に 2 つの劣化モードが識別できる。

$V_{pm}$  と  $FF$  が大きく低下するタイプは直列抵抗が増加するタイプの劣化であると判断できるためこれを  $R_s$  型劣化モードと呼ぶことにする。また  $I_{sc}$  と  $I_{pm}$  が大きく低下するタイプのものがありこれを  $I_{sc}$  型劣化モードとする。

#### (1) $R_s$ 型

##### (1)-1 $R_s$ -I 型

セルからセルへと電流を取り出している経路の一部が高抵抗化する劣化であり、代表的な機種が c2-02 (図 II-3-3-4) である。 $\Delta V_{pm}$  だけが  $\Delta P_{\max}$  に対して強い相関をもっており、EL 像で明暗セルが観察される。明暗セルの数が増えるほど出力低下が大きくなることから、明暗セルの原因になっている現象が最も優勢な劣化メカニズムであると考えられる。タブ線を介してセルからセルへと電流を取り出している経路の一部が高抵抗化する現象と考えるとよく説明できる。

c2-02 以外の c2-06, 08 など同じメカニズムの可能性がある。c2-04, c2-05 などは劣化が大きく I-V パラメータ解析結果は参考にならない。EL 像の明暗セルから判断して  $R_s$ -I 型に分類するほうが良いと考えている (1995 年頃から 2005 年頃までの D 社製モジュールは  $R_s$ -I 型の欠陥を持っていることが知られている)。c2-17 は劣化が激しく、セル割れなども目立ち、今回の劣化解析の対象にはなじまない。

##### (1)-2 $R_s$ -II 型

タブ線以外の発電領域の広い面積で高抵抗化していくように見え、フィンガー電極部が高抵抗化すると考えられるタイプである。c2-11 が代表的な機種である。実は I-V パラメータ解析では  $\Delta I_{pm}$ 、 $\Delta V_{pm}$  共に同じ程度に  $\Delta P_{\max}$  と相関関係を有しており、直列抵抗増加型とは断定できない。I-V パラメータ解析があまり有効でない例の一つである。この場合第二象限の I-V 特性を測定することによってシャント劣化ではなく直列抵抗の増加であることを確かめた。

EL 像としてはセルの広い範囲に暗部が広がる。c2-11 の場合まずフィンガー電極に沿った線状の暗部が現れ、タブ線に囲まれた中央部が広く黒くなる(図 II-3-2-8)。フィンガー電極部で高抵抗化が進んでいると考えると一応現象的には説明できる。c2-01R, c2-01M も c2-11 と同様パラメータ解析でははっきりした特徴を示さない。EL 像が c2-11 と似ており

Rs-II型の可能性がある。

この型の劣化はフィンガー電極部の劣化という点でDH試験のセル劣化と似ている。DH試験は今や耐久性を評価する標準試験のように扱われており、劣化メカニズムが関心を集めている。DH劣化との相違が興味あるところである。

### (1)-3 Rs-III型

I型でもII型でもないRs増加型劣化タイプであり、c2-03が代表例である。I-Vパラメータ散布図は図II-3-1-4に示した。I-Vパラメータ的には典型的な直列抵抗型の劣化を示す。ただし他の機種と異なり $V_{oc}$ の低下が目立つが $\Delta V_{oc}$ と $\Delta P_{max}$ との相関は低い。一般に $V_{oc}$ は最も変化しにくいパラメータである。

セル毎にI-V特性を測定し、モジュールの場合同様の解析を行うことによりさらに特徴が明確になった。直列抵抗の増加と共に出力が低下し、劣化が進むと $V_{oc}$ の低下が生じてくることが分かった。またEL画像はセルの出力測定値とよく対応している。出力低下の大きいセルはセル全体の輝度が小さく、かつ部分的な暗部が生じている。

### (2) Isc型

NRELのJordanによれば100件に及ぶ文献を調査した結果、結晶系モジュールの一番多い劣化モードは $I_{sc}$ 劣化であると述べている<sup>1)</sup>。

$I_{sc}$ 劣化を示す機種はc2-13、c2-10、c2-19である。今回 $I_{sc}$ 型の劣化モジュールについては解析ができていない。

従来、結晶系モジュールの $I_{sc}$ が低下する現象として知られているのは次のようなものである。

- ① EVA discoloration (EVA封止材の変色)
- ② Delamination (EVA封止材とセル・ガラス間の剥離)
- ③ Soiling (ガラスの変質)
- ④ Glass solarization (ガラスの白化)
- ⑤ Light induced degradation (LID: 光誘起劣化)

最後の④、⑤は結晶系モジュールの初期低下の原因として知られている。曝露後1か月程度で飽和し、それ以上進行しない。⑤以外すべてセルでない部分が原因となっている。

①の充填剤の着色は古いモジュールではよく見かけるが、原因はすでに解明されている。

一方、 $I_{sc}$ 劣化を詳しく調べた報告では、ここに挙げたような原因だけでは $I_{sc}$ 劣化を説明できないと言っている<sup>2)</sup>。つまり①～⑤以外の、セルに起因する $I_{sc}$ 劣化が存在するという主張である。おそらくセルのシャント抵抗が低下し(シャント劣化)、漏れ電流が増えることなどで性能低下が起こるといえる推定である。しかしこれまで、セルはSi半導体素子であり簡単にpn接合部が壊れてシャント劣化をするようなことは起こりえないと考えられている。今後の課題である。

### (3) その他

以上述べた劣化型の他に $I_{pm}$ 型の劣化がある可能性がある。 $\Delta P_{max}$ が $\Delta I_{pm}$ とのみ強い相

関を持ち  $\Delta I_{sc}$  や  $\Delta V_{pm}$  とは相関関係がない場合である。(I<sub>sc</sub>型の場合は必ず I<sub>pm</sub> も低下する)。**c2-09** は I<sub>sc</sub> の定格値がないため I<sub>sc</sub> 型か I<sub>pm</sub> 型か I-V パラメータ解析だけではわからない。ただ古い D 社製モジュールで I<sub>pm</sub> 型と考えた方がよいものが見つかっており、**c2-09** も I<sub>pm</sub> 型である可能性がある。

#### 参考文献

- 1) D. C. Jordan *et al.*, “Technology and climate trends in PV module degradation”, 27th EU PVSEC, Frankfurt, 2012.
- 2) P. Sanchez-Friera *et al.* “Analysis of degradation mechanisms of crystalline silicon PV modules after 12 years of operation in Southern Europe”, Prog. Photovolt.: Res. Appl. **19** (2011) 658.

(独立行政法人産業技術総合研究所：阪本 貞夫)

#### IV. まとめ

様々な曝露条件（設置方法、曝露地、曝露年数）の屋外曝露モジュール全 23 型式計 200 台以上の劣化調査を実施した。これらはモジュール選定から非破壊検査、破壊検査を参加メンバーで実施し、対象モジュールには単結晶シリコン、多結晶シリコン、薄膜シリコンモジュールなど種々のモジュールを含んでいる。これらの結果から、メーカー毎、型式毎に固有の劣化傾向があることが分かった。A 社製モジュールでは直列抵抗増加の劣化が推測される。B 社モジュールでは封止材の黄変や剥離、EL 画像の暗化が観られた。C 社製モジュールでは、配線劣化による抵抗増加起因の EL 明暗現象が劣化の主要因と考えられる。D 社製モジュールでは経年劣化とは関係ないと思われるセル割れや配線異常による極端な発電出力劣化が確認された一方で、型式によって 17 年の長期曝露でほぼ劣化がないものもあった。E 社製薄膜シリコンモジュールでは、I<sub>sc</sub> 及び I<sub>pm</sub> 起因による劣化によるものと推測されるが、材料の透過率測定と I<sub>sc</sub> 低下には相関が見られず、分光感度を考慮すると I-V 評価方法にまだ見直すべきところがある。F 社製モジュールでは、発電層構造やモジュールタイプ毎に劣化率や劣化モードが異なる結果であった。

一部のモジュールについて破壊分析を行い、発電量劣化の原因解明や構成部材の劣化、発電量劣化と構成部材との関係性について考察を行い、劣化メカニズムについて調査研究を実施した。バックシート分析より、設置環境により劣化に及ぼす因子が異なること、及び紫外線の影響が多少あることが示された。ただし、安全性や出力との関係性までは調査できていない。封止材の分析では、型式毎に異なる結果ではあるが劣化による EVA の可塑性、脆化、架橋度の変化が経年的におきていることが示された。B 社モジュールについては、明確な劣化現象傾向が確認されたため統一的な劣化調査を実施した。マスク I-V 測定によりフィンガー電極部位の直列抵抗増加が示され、断面分析、フィンガー電極抵抗測定により、EL 暗部ではフィンガー電極界面に変化が起きることにより抵抗増加が起り、それら EL 暗部が EVA 残存酢酸量と相関があることが確認された。こららの結果より、B 社モジュールに関しては、太陽電池の経年的な劣化メカニズムが EVA からの酢酸発生、およびそれによるフィンガー電極／セル界面の変化が経年的劣化を起こすことが確認された。

本研究結果により劣化メカニズムに関して大きな結果を示すことができた。一方で、長期信頼性を有するモジュール開発を行う上で耐久性試験との関連性を示すことももう一つ

の大きな信頼性研究の課題である。その点に関しては、今回の活動において B 社モジュール 2 型式とコンソーシアム標準モジュールの DH 試験品のフィンガー電極の断面観察結果から算出すると 18 年の屋外曝露が DH3500 時間程度、また封止材の残存酢酸量に関しては、封止材のメーカーや設置環境の違いはあるが、屋外曝露モジュールの曝露年数と残存酢酸量に相関性があり、そこから近似式を用いて算出した値とコンソーシアム標準モジュールの DH 試験品とを比較した結果から DH4000 時間が屋外曝露 30~33 年に相当するという結果が得られている。一方で、バックシートのポリエステル成分の分析結果からは、石川県 14 年曝露、宮古島 17-19 年曝露でも DH1000 時間以上の分子量低下や機能低下は確認されなかった。以上の結果より、単純に DH 試験でモジュール構成全てについて統一的に判断することはできないが、発電量劣化に関する酢酸の発生量や電極部位の変化については信頼性試験としての定量化の可能性を示すことができた。

今後の信頼性研究に関して、本研究から得られた重要な知見に関して記しておく。様々な劣化モジュールを分析する上で、そのモジュールがどのような環境で何年曝露されどのような環境ストレスを受けていたのか（①モジュール設置履歴の記録）を知ることは、劣化調査を行う指標、および分析結果を理解する上で最も重要な項目である。また、これと同様に重要な項目としては曝露モジュールと同一製品の初期サンプルを保存しておくことである（②コントロールサンプルの保存）。様々な分析を実施する上で、同一メーカーでも型式が異なることで部材構成がまったく異なることは一般的であり、特に 10 年以上も前の部材を手に入れることは非常に困難である。さらに、実際の分析作業においては、評価手法が統一できないばかりに同じような実験が各研究機関で実施されているにもかかわらず相互に比較を行うことが難しいことが多々見受けられた。今後の信頼性研究を効率的に行うには、分析条件を統一化することが強く求められる（③分析手法の標準化）。

## 謝辞

独立行政法人産業技術総合研究所四国センター建物屋上に設置されたモジュールの調査に御協力頂いた、同所健康工学研究部門生体ナノ計測研究グループの田中芳夫主任研究員、薄膜シリコン屋外曝露モジュールの I-V 測定を実施頂いた富士電機株式会社、高感度 EL およびサーモグラフィの評価を実施頂いた浜松ホトニクス株式会社、中古モジュールの I-V データを提供頂いたネクストエナジー・アンド・リソース株式会社、それ以外にも本研究を実施するにあたり A 会員企業、協力機関の方々には、市販モジュールの基礎的な知見から詳細分析の方針のアドバイス、分析結果へのアドバイスなど、多くのご指導を頂いたことに感謝の意を表します。

（日立化成株式会社：清水 成宜、デュポン株式会社：辺田 祐志）