

(様式第5号)

## 蛍光 X線による結晶シリコン太陽電池モジュールの封止材 EVA 中の金属イオン分析

Investigation of metal ions in EVA used in crystalline Si solar cell modules by X-ray fluorescence analysis

原 浩二郎、上原 雅人  
Kohjiro Hara and Masato Uehara

(独) 産業技術総合研究所  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- ※1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開(論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表)が必要です。(トライアルユースを除く)

### 1. 概要

近年、海外の太陽光発電所メガソーラーにおいて、太陽電池モジュール・システムの大規模な出力低下を引き起こす Potential-induced degradation (PID)現象が問題となっている。その原因は、高電圧印加によるガラス基板から拡散した Na イオン等のカチオン種が Si セルに影響を与えることが主原因とされている。その PID 現象の詳細なメカニズムを解明するために、太陽電池モジュールの封止材であるエチレンと酢酸ビニルの共重合体 (EVA) フィルムを用いて高電圧下において模擬 PID 試験を行い、その中に含まれる Na イオン等のカチオン種の分析を蛍光 X線分析により行った。その結果、測定条件等の問題で Na イオンの存在は確認できなかったが、高電圧を印加した EVA では、ガラス基板中に含まれる Ca イオン由来のピークが観測できた。現時点ではコンタミネーション由来も否定できないが、高電圧によりガラス基板から EVA 中に拡散した可能性もあると考えられる。確証には追加の詳細な検討が必要と考える。

Recently, potential-induced degradation in crystalline Si photovoltaic (PV) modules has been observed and reported in large PV systems where huge numbers of PV modules are serially interconnected. High voltage stress toward the PV modules seems to cause PID, resulting in significant power losses in the systems. Cations, such as Na<sup>+</sup>, diffused from the glass substrate toward the Si cell through EVA as the encapsulant in the module by applying large minus voltage, are one of important factors leading to PID. In order to clarify the detailed mechanism of PID, cations contained in EVA films after the PID test were measured by X-ray fluorescence analysis. As results, peaks attributed to Ca were observed in the EVA films after the PID test. It was suggested that Ca<sup>+</sup> might be diffused into the EVA film by the PID test, although further detailed investigation is required. No evidence of diffusion of Na<sup>+</sup> was observed which is may be due to technical problem in the measurement.

### 2. 背景と目的

再生可能エネルギー電力の全量買取制度の導入により、日本国内においても太陽光発電技術の導入が加速促進されており、今後も普及が拡大するものと予想される。そのような状況の中で、近年、海外の太陽光発電所メガソーラーにおいて、太陽電池モジュール・システムの出力が大幅に低下する現象が報告され、問題となっている。この現象は、Potential Induced Degradation (PID)現象と名付けられ、ある条件下において太陽電池モジュールに高電圧の負荷がかかることにより起こると考えられている[1-3]。PID 劣化現象の詳細なメカニズムはまだ解明されていないが、一般的には、高温、高湿度(あ

るいは水の存在下)の条件下、一部の太陽電池モジュールにおいてアルミフレームから太陽電池セルに高電圧がかかり、それにより太陽電池モジュールに用いられるガラス基板中から Na イオンや不純物などのカチオン種が、封止材である EVA (エチレンと酢酸ビニルの共重合体) 中に拡散して、シリコンセル表面に到達、影響を与えることにより、出力が大幅に低下するものと考えられている[2,3]。今後、国内でもメガソーラーの普及が進むなか、PID 対策を講じた高信頼性の太陽電池モジュールやシステムの大量導入を実現することは急務である。そのため、我々は PID 現象の詳細なメカニズムを解明して、最終的に低コストでの PID 対策技術ならびにモジュールを開発することを目的として研究開発を行っている[4]。今回、PID 現象におけるメカニズムの解明を目的として、高電圧によりガラス基板から EVA 中へのイオンの拡散を実測するために本実験を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実際の高電圧下におけるPID試験後の太陽電池モジュール中のEVAフィルムを再現するために、EVAフィルムを用いて模擬PID試験を行い、測定用のサンプルを作製した。二枚のアルミ板の間にガラス基板 (3ミリ厚) とEVAフィルム (サイズ 10mm×20mm、135°Cで15分の加熱ラミネート処理済み) を重ね合わせ、ガラス側のアルミ板からEVA側のアルミ板 (模擬シリコンセル) に-1000Vの高電圧を印加した (図1)。温度依存性を評価するため、25°C、45°C、65°C、85°Cで試験を行い、電圧印加時間も2~6時間と変化させサンプルを作製した。また、電圧依存性の評価のため85°Cで-200V、-400V、-600Vの条件でもサンプルを作製した。

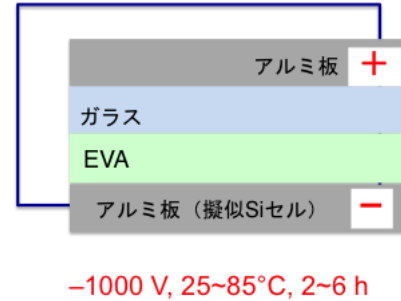


図 1. EVA サンプル作製の模式図

模擬PID試験による電圧印加後のEVAフィルムサンプルとレファレンスの電圧印加なしのEVAフィルムを、放射光による蛍光X線測定を行った。X線のエネルギーは5000 eV、スリットサイズは3mm×1mm、あるいは3mm×4mmで、サンプルを設置するチャンパー中はダイアフラムポンプで真空条件にして測定を行った。また、Naイオン分析のレファレンスのため、塩化ナトリウムやガラス基板のみでも測定を行った。

### 4. 実験結果と考察

図 2 には、電圧印加なしの EVA フィルム (図 2a) と模擬 PID 試験後の EVA フィルム (図 2b) の蛍光 X 線測定の結果を示す。図 2a ならびに 2b に見られる 3000 eV 付近の強いピークは、チャンパー中に残存する空気中のアルゴン由来のピークである。また、1200 eV ならびに 1700 eV 付近のピークは、Si 由来のピークであり、EVA フィルム中に元々含まれるシランカップリング剤由来のピークであると考えられる。

図 2b の模擬 PID 試験後の高電圧印加 EVA サンプルにおいては、上述の Ar ならびに Si のピークに加えて、3500~4000 eV の Ca 由来のピーク、4500 eV 付近の Ti 由来のピークが見られた。今回用いたガラス基板中には、Ca が 5~14% 含まれることから、マイナスの高電圧の印加によりガラス基板中から EVA に Ca イオンが拡散した可能性がある。しかしながら、印加電圧、電圧印加時間、温度等の

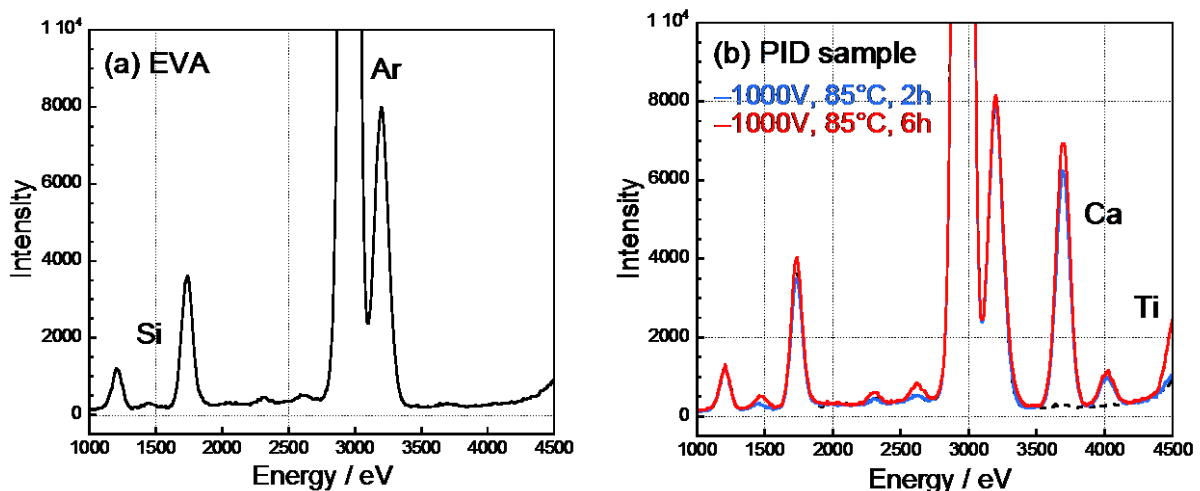


図 2. 蛍光 X 線測定結果: (a) 電圧印加なしの EVA, (b) 高電圧印加後の EVA

PID 試験条件を変化させたサンプルを測定した結果、Ca のピーク強度と PID 条件とのきれいな相関は見られなかった。このことから、Ti も含めてコンタミネーション由来の可能性も現時点では否定できない。高電圧によるガラスからのイオン拡散を確証するためには、他の評価分析手法も含めてより詳細な検討が必要であると考ええる。

また、ガラス基板中に 10~16% 含まれ、PID 現象の主な原因と想定されている Na のピーク (1050 eV 付近) は今回の実験では観測できなかった (図 2b)。レファレンスとしてガラス基板を測定した場合でもピークは見られず、また塩化ナトリウムで測定した結果でも、1050 eV 付近の Na のピークは非常に弱かったことから、今回の実験方法や測定条件では Na の分析は困難であったと結論する。Na の分析には、評価手法や測定条件等の再検討が必要であると考えられる。

## 5. 今後の課題

今回、主原因と想定されている Na イオンの検出ができなかったため、上述のように測定手法や測定条件を再検討する必要があると考える。さらには、放射光による測定は、感度が非常に高いため、微量成分の分析ができる反面、コンタミネーションの影響を受けやすく、測定前のサンプルの作製や状態には極端な注意を払う必要がある。実験データの確実性やコンタミネーションの影響の排除等を考慮すると、本測定のみならず他の評価分析手法による測定も並行して行い、それらのデータとの比較、議論することが非常に重要であると考ええる。

## 6. 参考文献

- [1] S. Pingel et al., Potential induced degradation of solar cells and panels, in: Proceedings 35th IEEE PVSC, Honolulu, HI, USA, 2010, 2817–2822.
- [2] P. Hacke et al., System voltage potential-induced degradation mechanisms in PV modules and methods for test, in: Proceedings 37th IEEE PVSC, Seattle, WA, USA, 2011, 814–820.
- [3] J. Bauer et al., On the mechanism of potential-induced degradation in crystalline silicon solar cells, Phys. Status Solidi RRL 6 (2012) 331–333.
- [4] 原 浩二郎, 増田 淳, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013.3 (神奈川工科大学).

## 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

現在、論文作成中

## 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Potential-induced degradation (PID)、高電圧、金属イオン、EVA

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい (2012 年度実施課題は 2014 年度末が期限となります。))

- |                  |          |   |   |
|------------------|----------|---|---|
| ① 論文 (査読付) 発表の報告 | (報告時期: ) | 年 | 月 |
| ② 研究成果公報の原稿提出    | (提出時期: ) | 年 | 月 |