

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「太陽電池セルモジュールの無接着剤積層技術の開発」

研 究 成 果 等 報 告 書 概 要 版

平成23年9月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人三重県産業支援センター

目次

第1章	研究開発の概要	P3
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	P3
1-2	研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	P4
	1) 研究組織(全体)	
	2) 管理体制	
	3) 管理員及び研究員	
	4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名	
	5) その他(アドバイザー・履行体制)	
1-3	成果概要	P6
1-4	当該研究開発の連絡窓口	P7
第2章	バックシート(BS)構成各種フィルムの接着剤を用いない直接接合技術の開発	P8
2-1	BSの構成	P8
2-2	直接接合技術の開発	P8
	1) 研究開発用貸与機器	
	2) 評価の流れ	
	3) 直接接合の基礎条件の把握(プラズマ処理条件及び積層条件の確立)	
	3)-1 数値目標	
	3)-2 PETフィルム／PETフィルムの組み合わせ	
	3)-3 PETフィルム／EVAフィルムの組み合わせ	
	3)-4 PVFフィルム／PETフィルムの組み合わせ	
	3)-5 PVFフィルム／EVAフィルムの組み合わせ	
第3章	接着剤を用いない直接接合の組み合わせ材料の寿命試験(耐用年数20年以上)	P13
3-1	寿命試験の前提条件	P13
3-2	数値目標	P13
3-3	加速劣化試験(剥離強さ)	P13
3-4	加速劣化試験(引張り特性)	P14
3-5	加速劣化試験(絶縁破壊電圧)	P15
3-6	加速劣化試験(PET／PET)	P16
3-7	加速劣化試験(PET／EVA)	P17
3-8	加速劣化試験(PVF／PET)	P18
3-9	加速劣化試験(PVF／EVA)	P19
3-10	目標達成度	P20
第4章	無接着剤積層メカニズムの解明	P21
4-1	プラズマの理解	P21
4-2	プラスチックフィルムへのプラズマ照射効果の可能性	P21
4-3	プラスチックフィルムへのプラズマ照射と接着プロセス	P22
4-4	PET(PVF)／PET縮合反応式を想定	P23
4-5	測定・評価(表面と内部の状態変化)	P23
4-6	実験効果と考察(XPS、FTIR)	P25
4-7	まとめ	P30
第5章	プロジェクトの管理・運営	P31
5-1	目的	P31
5-2	実施内容及び結果	P31
5-3	結果概要	P31
第6章	全体総括	P31
6-1	成果の総括	P31
6-2	研究開発後の課題	P32
6-3	今後の事業化に向けた取り組み	P32

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1) 研究の目的

太陽電池市場は省エネ・省資源・地球環境意識の高揚などを背景に急速に拡大しているが、国際的な競争が激しく、勝ち残るには、技術力とコスト競争力の確保が不可欠である。

そこで、太陽電池の主要構成部材であるバックシート(以下「BS」という。)を接着剤を用いなくて複合させる直接接合製造技術を開発し、国際競争力を向上させる。

2) 研究の概要

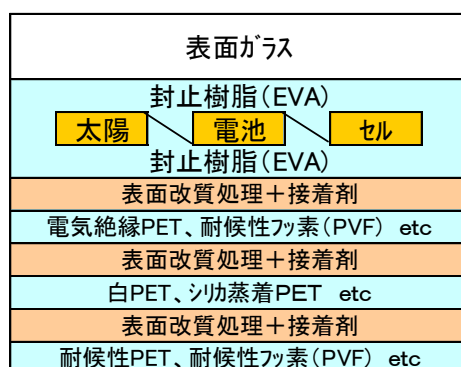
海外の太陽電池システムメーカーよりも低コストで性能に優れるBS製造技術を開発する。現在の太陽電池のセルモジュールは、表面ガラスと太陽電池を内蔵した封止樹脂と複数の耐熱フィルムで複合されたBSで構成されている。

複合化に使用する接着剤は、長期間の強固な接着強さを求められるが、好適な接着剤が無く、フィルム表面に施すコロナ処理やアンカーコーティング等の表面改質処理と合わせて使用されている。

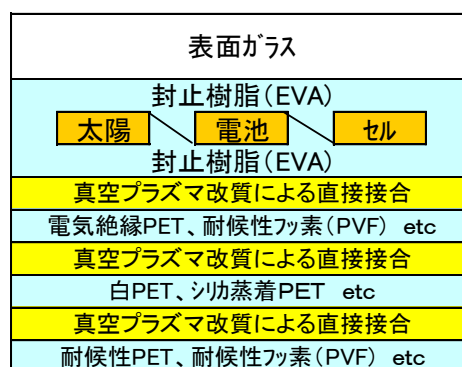
本研究開発は、河村産業が保有する独自の真空プラズマ表面改質技術を更に改良・発展させ、接着剤を用いなくて直接接合によるBSの製造を可能とし、海外の太陽電池システムメーカーよりも低コストで性能面に優れ、かつ地球環境に優しい製造技術を開発する。

<イメージ図>

従来技術の挿絵



本計画の要素技術の挿絵



太陽電池セルモジュールの積層構造図

【課題】

- ・フッ素樹脂: 他部材との接着性が悪い
- ・PET樹脂: 各種添加材混入で接着性が悪い
- ・良好な接着剤が無い
- ・コロナ処理等の表面改質が必要
- ・接着剤劣化による性能低下がある
- ・海外製品に対して価格高(約10%)

【特長】

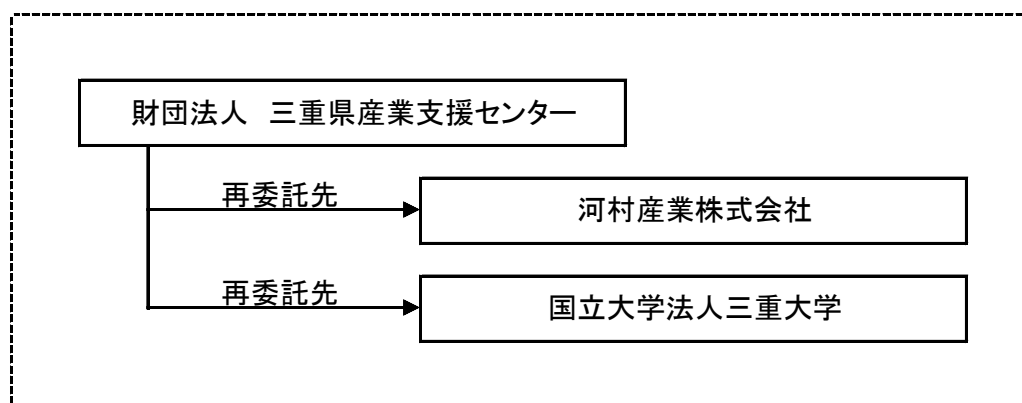
- ・プラズマ改質による直接接合
- ・接着剤が不要
- ・低コスト

・実施内容

- サブテーマ①: BS構成各種フィルムの接着剤を用いなくて直接接合技術の開発
- サブテーマ②: 接着剤を用いなくて直接接合の組合せ材料の寿命試験
- サブテーマ③: 無接着積層メカニズムの解明
- サブテーマ④: プロジェクトの管理・運営

1-2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1) 研究組織(全体)



総括研究代表者(PL)

氏名: 下瀬 真
 所属組織名: 河村産業株式会社
 所属役職: 取締役
 技術本部本部長兼
 商品開発部部長

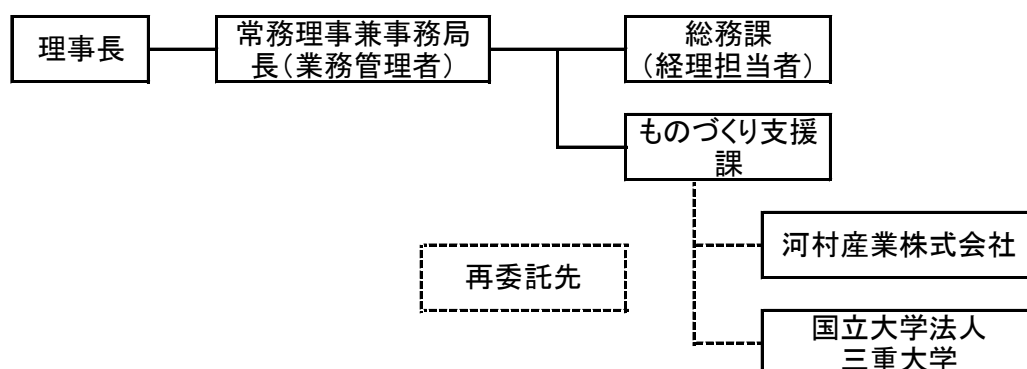
副総括研究代表者(SL)

氏名: 遠藤 民生
 所属組織名: 三重大学
 大学院工学研究科
 電気・電子工学専攻
 所属役職: 工学博士・教授

2) 管理体制

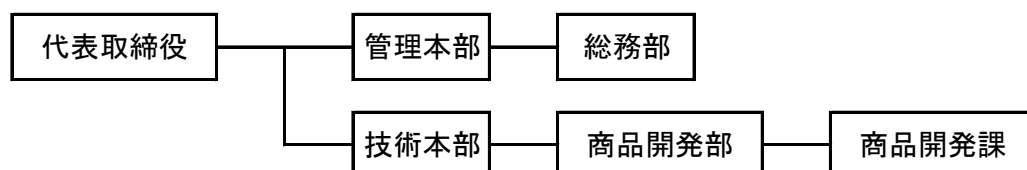
① 事業管理者

財団法人 三重県産業支援センター

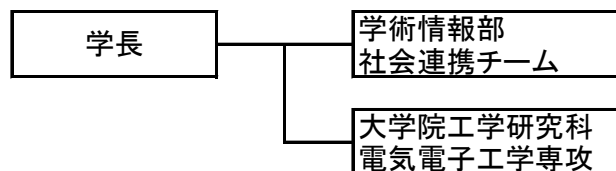


② 再委託先

河村産業株式会社



国立大学法人 三重大学



3) 管理員及び研究員(下表中実施内容の番号はサブテーマの番号を示す)

【事業管理者】 財団法人 三重県産業支援センター

管理員及び研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
片山 良夫	常務理事兼事務局長	④
大杉 弘和	総務課財務経理グループ主幹	④
湯浅 幸久	ものづくり支援課課長	④
舟木 淳夫	ものづくり支援課課長補佐	④
藤原 基芳	ものづくり支援課主査	④
鈴木 俊一	ものづくり支援課	④

【再委託先】

研究員

河村産業株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
與倉 三好	新規商品開発・主幹	① ② ③
勝又 久志	商品開発課課長	① ②
加藤 将司	商品開発課係長	① ②
林 拓郎	商品開発課グループリーダー	① ②
前田 嘉彦	商品開発課	① ②

国立大学法人 三重大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
遠藤 民生	三重大学大学院工学研究科 電気電子工学専攻 教授	③

4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人 三重県産業支援センター

(経理担当者) 総務課財務経理グループ

大杉 弘和

(業務担当者) 常務理事兼事務局長

片山 良夫

(再委託先)

河村産業株式会社

(経理担当者) 管理本部本部長兼総務部長

山川 浩一

(業務担当者) 技術本部本部長兼商品開発部部长

下瀬 真

国立大学法人 三重大学

(経理担当者) 学術情報部社会連携チーム主任

西村 由美

(業務担当者) 大学院工学研究科電気電子工学専攻教授

遠藤 民生

5) その他

①アドバイザー

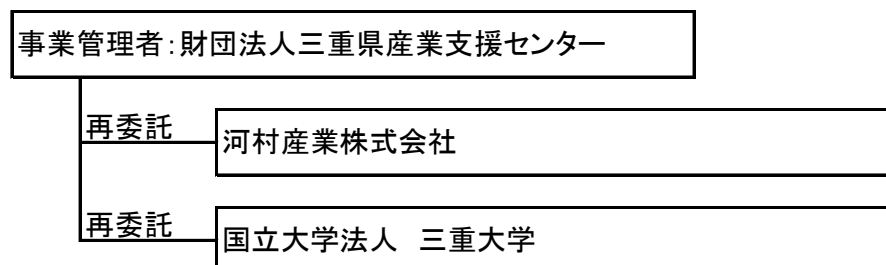
東レ株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
稲垣 昭次	フィルム事業本部工業材料事業第1部長	① ②

②履行体制

事業者名	住所	契約金額	業務の範囲
河村産業株式会社	三重県四日市市 西大鐘330	実施計画書3.(1) 総括表の通り	実施計画書1.(1) 3)実施内容の通り
国立大学法人 三重大学	三重県津市 栗真町屋町1577	実施計画書3.(1) 総括表の通り	実施計画書1.(1) 3)実施内容の通り

【履行体制図】



1-3 成果概要

- 1) BS構成各種フィルムの接着剤を用いない直接接合技術の開発においては、BSの主要な4種類の積層組み合わせにおいて、無接着剤積層の技術を開発できた。
 - ①PET/PETの組み合わせにおいては、無接着剤積層の技術を開発できた。初期値剥離強さは22.9N/15mmで、目標の10.0N/15mm以上を達成できた。
 - ②EVA/PETの組み合わせにおいては、無接着剤積層の技術を開発できた。初期値剥離強さは33.5N/15mmで、目標の10.0N/15mm以上を達成できた。
 - ③PVF/PETの組み合わせにおいては、無接着剤積層の技術を開発できた。初期値剥離強さは11.2N/15mmで目標の10.0N/15mm以上を達成できた。
 - ④PVF/EVAの組み合わせにおいては、無接着剤積層の技術を開発できた。初期値剥離強さは15.5N/15mmで、目標の10.0N/15mm以上を達成できた。
- 2) BSの主要な4種類の無接着剤積層組み合わせにおいては、85℃×85%RH×1,000hrの加速劣化試験を実施した。(20年以上の寿命に相当)

【数値目標】

- | | |
|------------------------|---------------|
| ○ 1,000hr経過後の剥離強さ | 6.0N/15mm以上保持 |
| ○ 1,000hr経過後の引っ張り強さ保持率 | 初期値の60%以上保持 |
| ○ 1,000hr経過後の伸び保持率 | 初期値の60%以上保持 |
| ○ 1,000hr経過後の絶縁破壊電圧保持率 | 初期値の60%以上保持 |

①PET/PETにおいては、剥離強さと伸び保持率の値が、目標値を達成できなかった(600hr迄は達成)。引っ張り強さ保持率と絶縁破壊電圧保持率は、目標値を達成できた(1,000hr)。

②EVA/PETにおいては、剥離強さ・伸び保持率・引っ張り強さ保持率・絶縁破壊電圧保持率、全ての値が目標値を達成した(1,000hr)。

③PVF/PETにおいては、剥離強さ・伸び保持率・引っ張り強さ保持率・絶縁破壊電圧保持率、全ての値が目標値を達成した(1,000hr)。

④PVF/EVAにおいては、剥離強さ・伸び保持率・引っ張り強さ保持率・絶縁破壊電圧保持率、全ての値が目標値を達成した(1,000hr)。

- 3) プラズマ処理による無接着剤積層メカニズムの解明においては、プラズマ処理前後の形態観察や官能基の調査等と合わせ、積層前後の反応確認等を行い、積層メカニズムの解明研究を行った。

①【プラズマ処理前後の表面形態観察】においては、レーザー顕微鏡およびAFMによる表面観察、TEMおよびSEMによる断面観察の結果、プラズマ処理後の表面モルフォロジー(1nm)が滑らかになっていることや、PVF/PET接着界面に、PVF/PETの密度差による明瞭な界面が観察されたため、プラズマ処理による無接着剤積層のメカニズムはアンカー効果や熱融着ではないことが判明した。

②【プラズマ処理前後のフィルム表面の官能基の調査】においては、XPSの結果から、照射表面は酸素過剰で、C=O基の形成が確認できた。また、FTIRにより、照射表面でCOOH基の形成が確認できた。

③【積層前後の官能基の調査】においては、FTIRにより、照射表面でOH基の形成が確認できた。接合後、COOH基は(2倍)よりは減少するので、脱水縮合反応の可能性が示唆できた。また、接合後、OH基は(2倍)増大するので、脱水縮合反応には寄与していないと示唆できた。

④【縮合反応の確認(H₂Oの発生)】においては、縮合反応を示唆する結果は得られた。しかし、プラズマ照射表面には、かなりの吸着水が発生するため、接合界面に水(H₂O)が発生したかどうかは検出できなかった。事実、接合試料からは、H₂Oによる微弱なブロードピークが検出されているので、これが界面に存在するものであることを証明したい。今後は、照射表面の吸着水を真空乾燥除去してから、FT-IR測定を行い、界面に発生したH₂Oを確認する計画である。

1-4 当該研究開発の連絡窓口
(研究実施者)

研究実施者	代表者 役職氏名	連絡先
河村産業 株式会社	代表取締役 河村 清	①〒512-8052 三重県四日市市西大鐘町330 ②取締役技術本部本部長 下瀬 真 ③Tel: 059-337-1122 ④Fax: 059-336-3344 ⑤E-mail: shimose@kawamura-s.co.jp
国立大学法人 三重大学	学長 内田 淳正	①〒514-8507 三重県津市栗真町屋町1577 ②電気電子工学専攻・教授 遠藤 民生 ③Tel: 059-231-9400 ④Fax: 059-231-9409 ⑤E-mail: endo@elec.mie-u.ac.jp

第2章 BS構成各種フィルムの接着剤を用いない直接接合技術の開発

2-1 BSの構成

BSは、封止樹脂と複合化されて太陽電池システムシリコンモジュールに搭載される主要構成部材である。BSはパネル全体の長期間(20年以上)使用に耐える電気絶縁シートであり、耐候性、機械的強度、全面耐電圧特性が要求される。これらの諸機能を満足させるには、現在、単層フィルムやシート類では不十分であり、各機能を分担する目的で、BSは単層構造ではなく複数の耐熱フィルムで複合されており、複合化の目的で使用する接着剤は、構成する各耐熱フィルムとの適合性がキーポイントである。

接着剤はBSメーカーのノウハウとなっており、性能及びコストに大きな影響を及ぼしている。

太陽電池用BSは、PET系BSとフッ素系BSに大別され、その構成は以下となっている。

1) PET系BSの構成

① **PET(BS)** ② **PET(BS)** ③ **PET(BS)** ④ **EVA(封止樹脂)** ⑤ **表面ガラス**

2) フッ素系BSの構成

③ **PVF(BS)** ④ **PET(BS)** ⑤ **PVF(BS)** ⑥ **EVA(封止樹脂)** ⑦ **表面ガラス**

本事業では、BS構成各種フィルムの接着剤を用いない直接接合技術を開発し、性能向上及びコスト低減に寄与することを目的とする。

2-2 直接接合技術の開発

1) 研究開発用貸与機器



写真1 引張り試験機
(株)東洋精機製作所製
(ストログラフ EⅡ)
設置場所・・・河村産業(株)

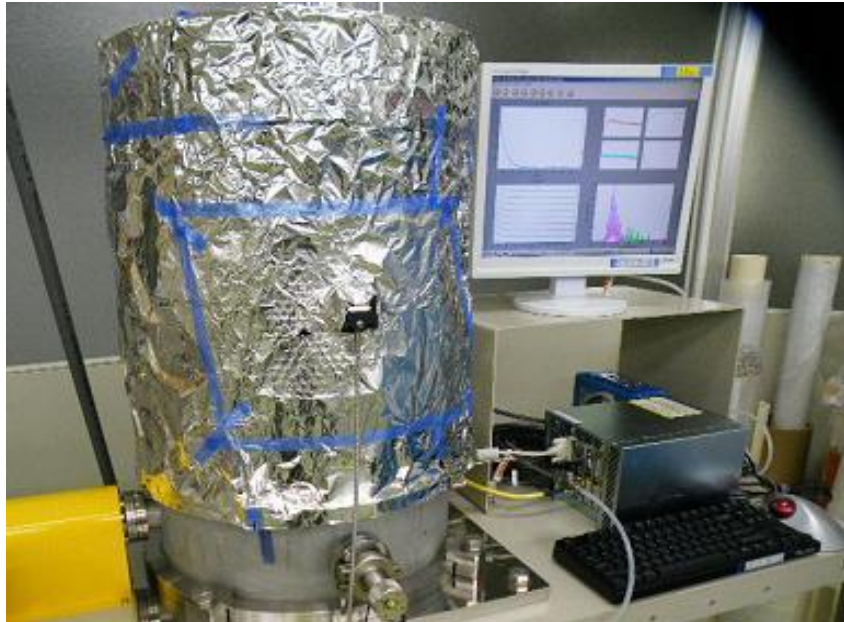


写真2 プラズマモニター
 (株)堀場製作所製
 (EV-140C)
 設置場所・・・河村産業(株)

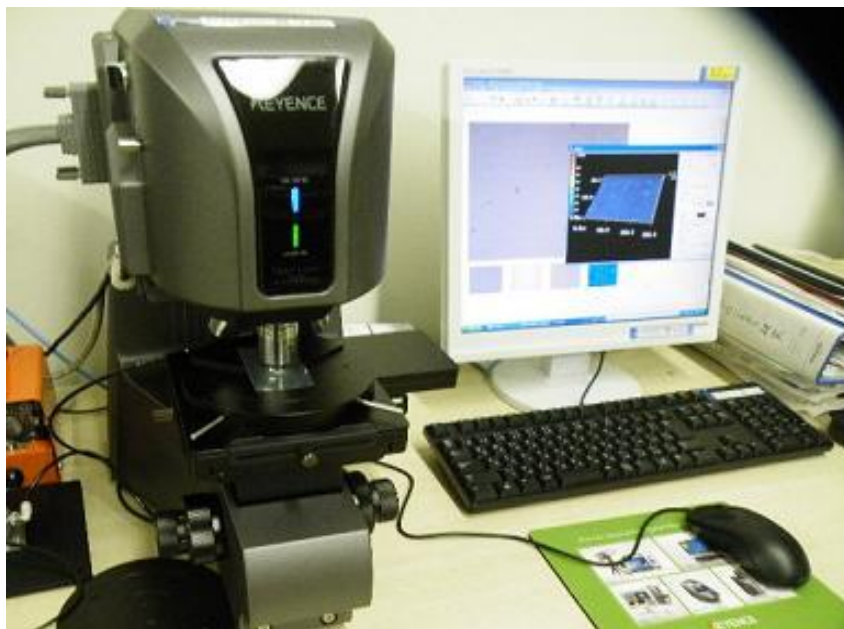


写真3 レーザ顕微鏡
 (株)キーエンス製
 (VK-9700/9710(GII))
 設置場所・・・河村産業(株)



写真4 恒温・恒湿器
(株)エスペック製
(PR-2KP)
設置場所・・・河村産業(株)

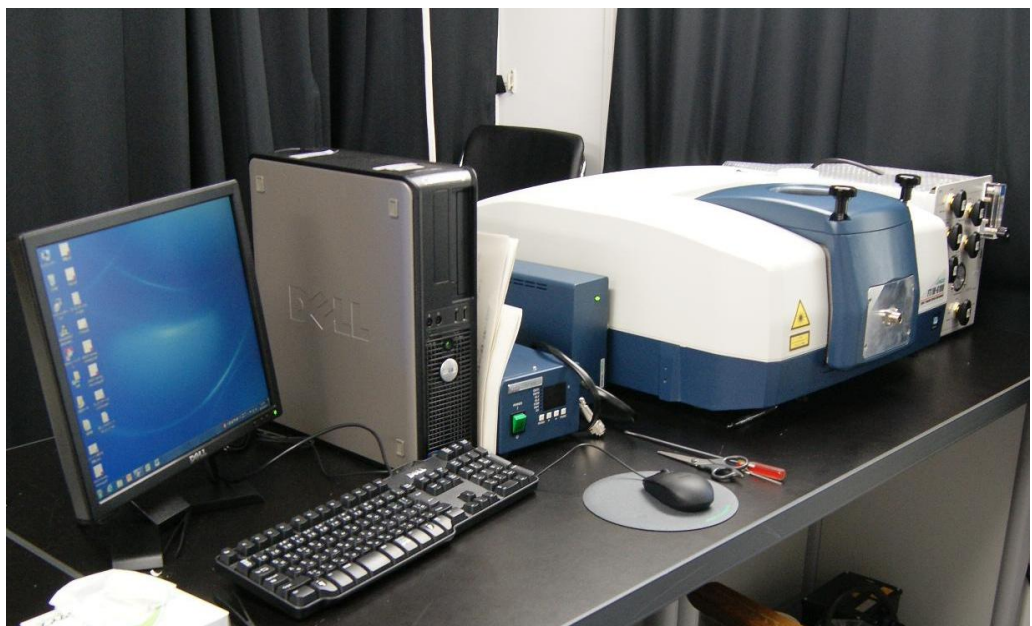
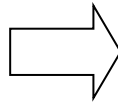


写真5 全真空型フーリエ変換赤外分光光度計
日本分光(株)製
(FT/IR-6100)
設置場所・・・三重大学

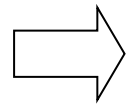
2) 評価の流れ



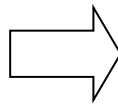
①プラズマ処理



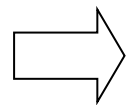
②熱プレス



③剥離試験



④加速劣化試験



⑤特性評価

- * 剥離強さ
- * 引張り強さ
- * 伸び
- * 絶縁破壊電圧

3) 直接接合の基礎条件の把握(プラズマ処理条件及び積層条件の確立)
 サブテーマ① **太陽電池セルモジュールの無接着剤積層技術の開発**

PET系BSの構成の①【PET／PET】②【PET／EVA】、フッ素系BSの構成の③【PVF／PET】④【PVF／EVA】の4種類の組み合わせに対し、プラズマ表面改質処理と熱盤積層の条件を検討し、開発実験を重ねる。

3)－1 【数値目標】

○ **初期剥離強さが10. 0N／15mm以上**

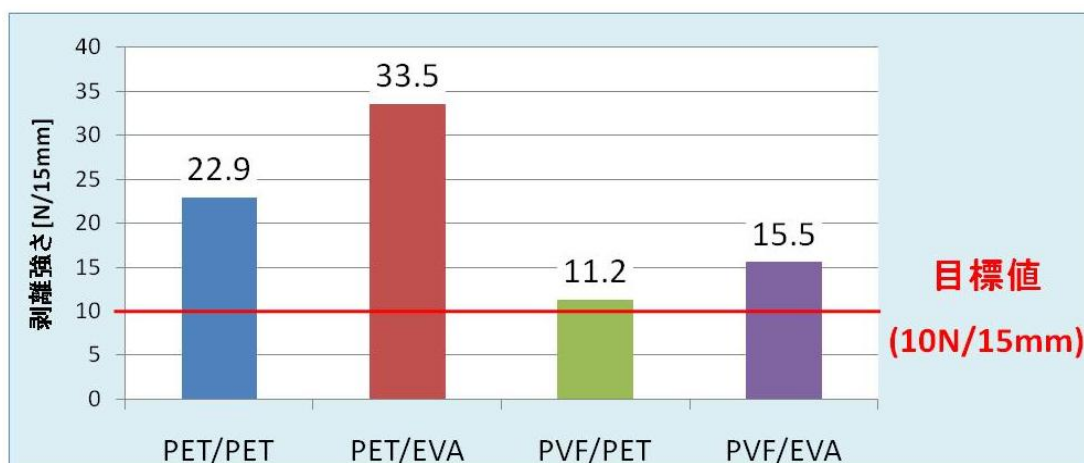
3)－2 PETフィルム／PETフィルムの組み合わせ
PETフィルム／PETフィルムの無接着剤積層においては、剥離強さ22. 9N／15 mmが得られた。

3)－3 PETフィルム／EVAフィルムの組み合わせ
PETフィルム／EVAフィルムの無接着剤積層においては、剥離強さ33. 5N／15 mmが得られた。

3)－4 PVFフィルム／PETフィルムの組み合わせ
PVFフィルム／PETフィルムの無接着剤積層においては、剥離強さ11. 2N／15 mmが得られた。

3)－5 PVFフィルム／EVAフィルムの組み合わせ
PVFフィルム／EVAフィルムの無接着剤積層においては、剥離強さ15. 5N／15 mmが得られた。

初期剥離強さ



貼り合わせ	試験数	表示
PET/PET	5	破断最大値平均
PET/EVA	5	平均値
PVF/PET	5	破断最大値平均
PVF/EVA	5	平均値

全ての貼り合わせにおいて
目標を達成

第3章 接着剤を用いない直接接合の組み合わせ材料の寿命試験

サブテーマ②

接着剤を用いない直接接合の組み合わせ材料の寿命試験 (耐用年数20年以上)

試作・開発した4種類の材料に対し、恒温恒湿器を使用して、寿命試験を行う。試験方法としては、85℃×85%RH×1,000hrという条件で20年以上の寿命に相当するものと推定し、加速劣化試験として実施する。具体的には、100～200時間ごとにサンプルを取り出し、引張り強さ、伸び、絶縁破壊電圧及び剥離強さの試験値を確認した。

3-1 【寿命試験の前提条件】

① BSの寿命

BSの寿命を常温(25℃)、常湿(65%RH)で20年間とする。

② 温度および湿度の寿命への影響

・温度10℃の上昇に対し、寿命が半減する。

$$25^{\circ}\text{C} \rightarrow 85^{\circ}\text{C} = 1/64$$

・湿度10%の上昇に対し、寿命が半減する。

$$65\% \rightarrow 85\% = 1/4$$

85℃×85%RH耐湿熱試験

加速劣化試験			加速係数 =64×4	推定寿命	
時間数	日数	月数		寿命時間	寿命年数
200	8.3	0.3	256	51,200	5.8
400	16.7	0.6	256	102,400	11.7
600	25.0	0.8	256	153,600	17.5
800	33.3	1.1	256	204,800	23.4
1,000	41.7	1.4	256	256,000	29.2

3-2 【数値目標】

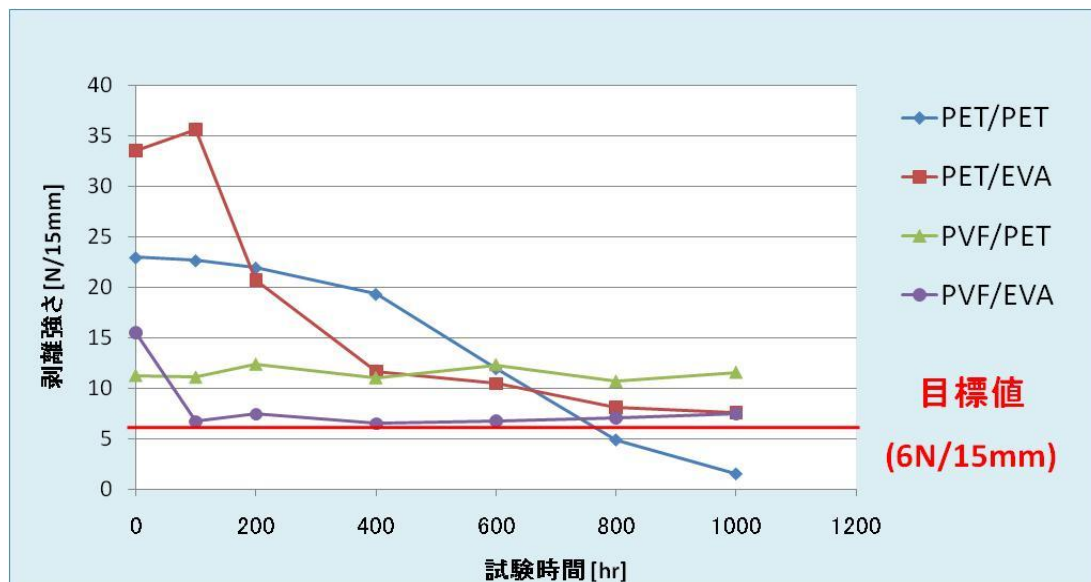
加速劣化試験85℃×85%RH×1,000hr経過後の絶縁材料としての数値を確認する。

(計算寿命時間は256,000hrで29.2年に相当する……目標の20年以上を満足)

○引張り強さ、伸び、絶縁破壊電圧が初期値の60%以上保持

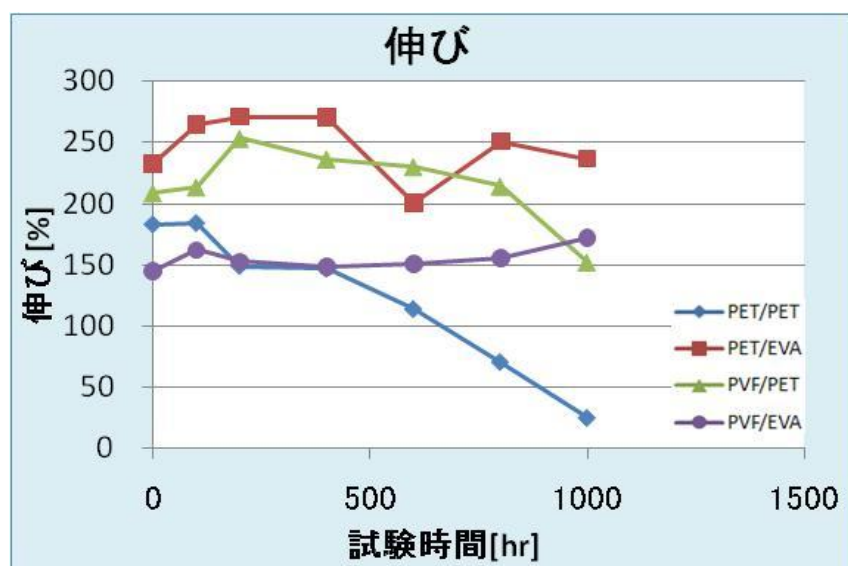
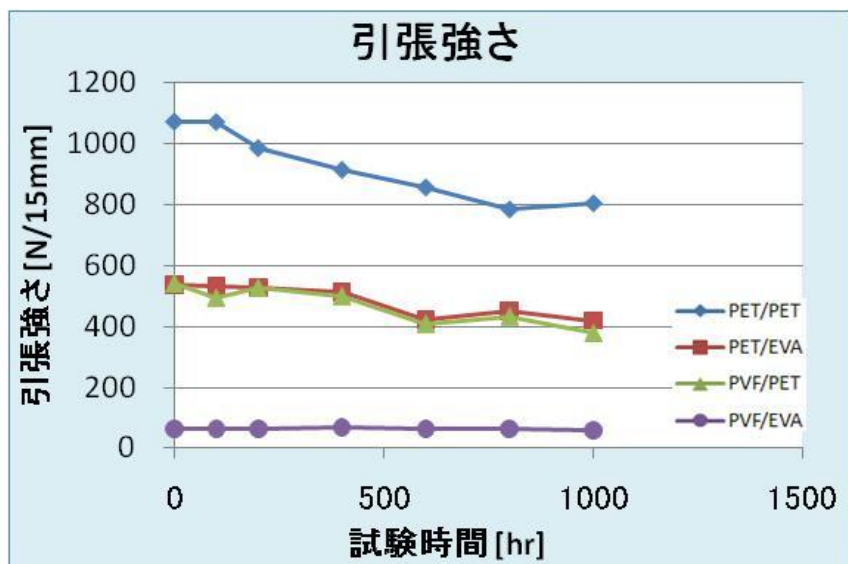
○剥離強さが6.0N/15mm以上保持

3-3 【加速劣化試験(剥離強さ)】



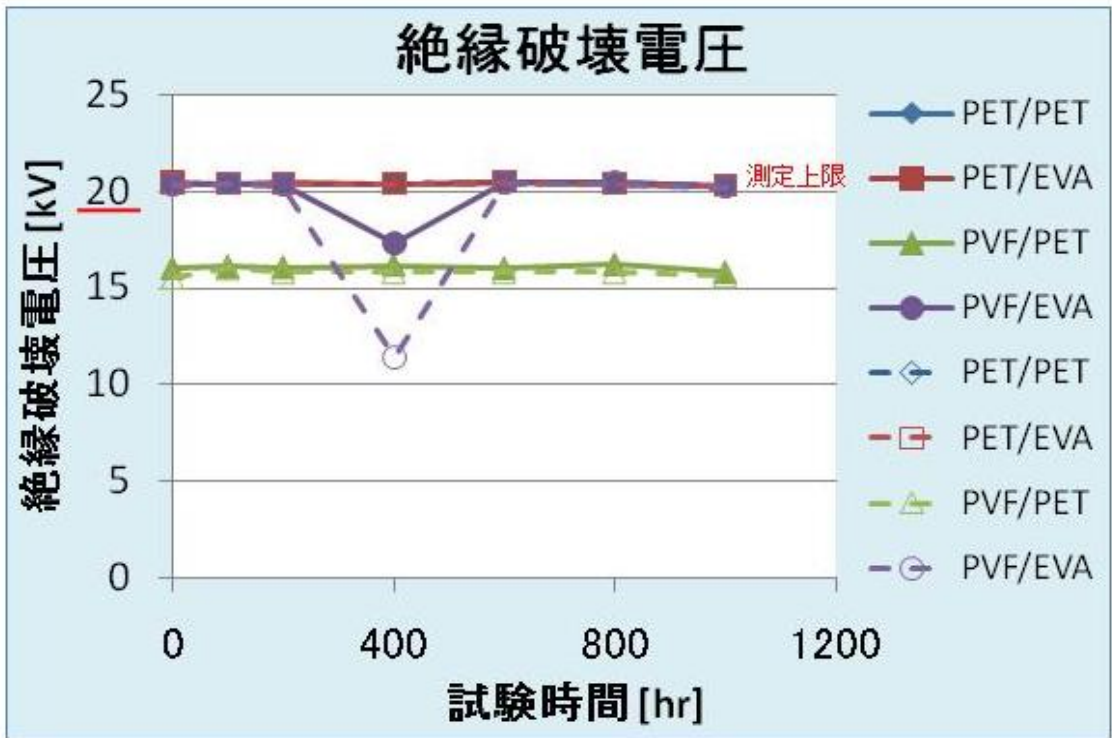
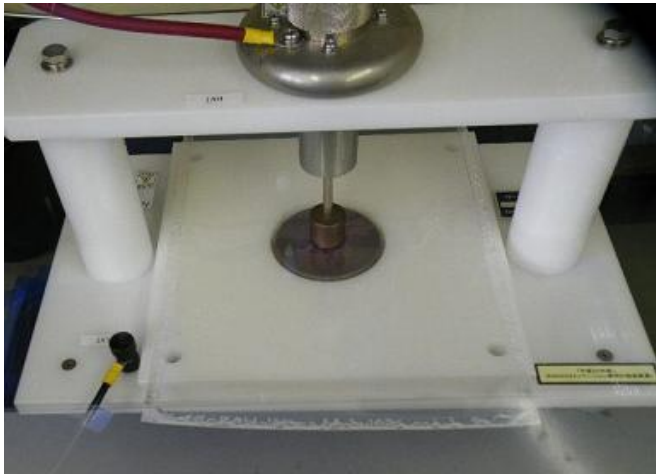
※PET/PETにおいて800hr・1000hrで目標値を下回った

3-4 【加速劣化試験(引張り特性)】



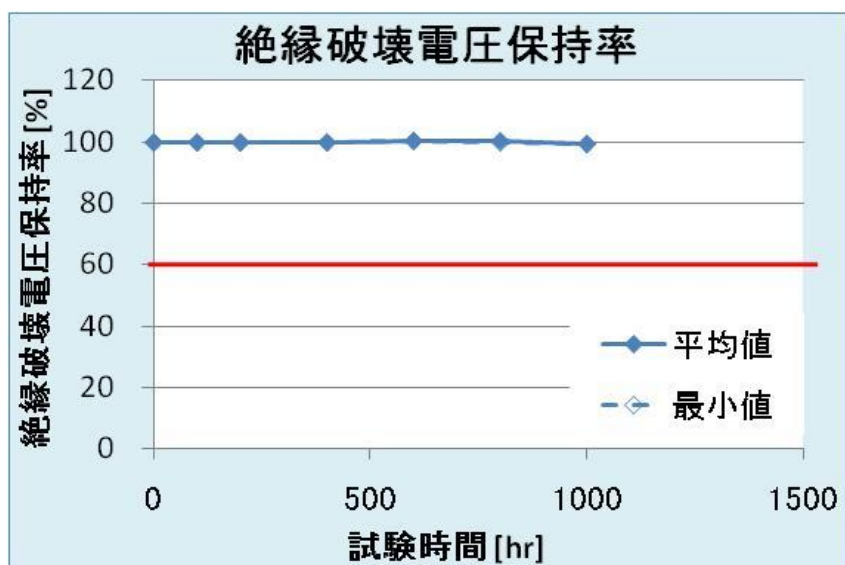
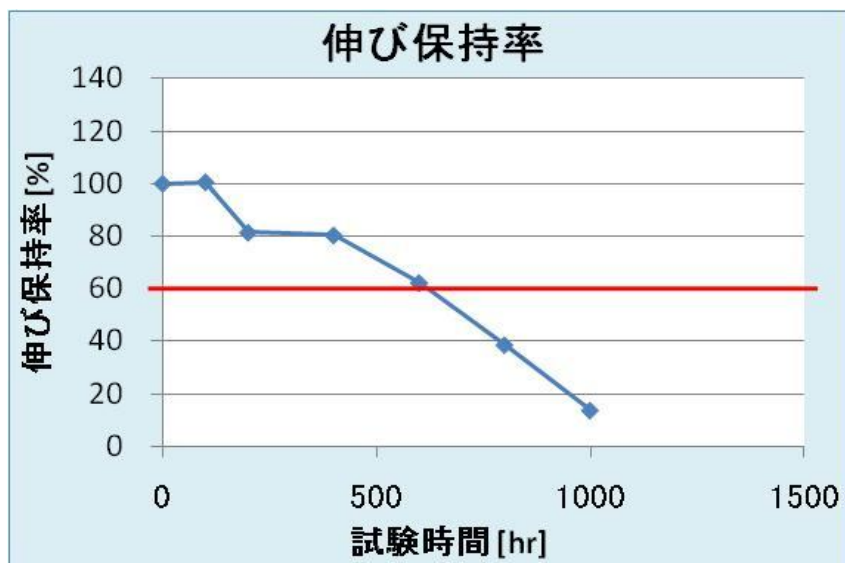
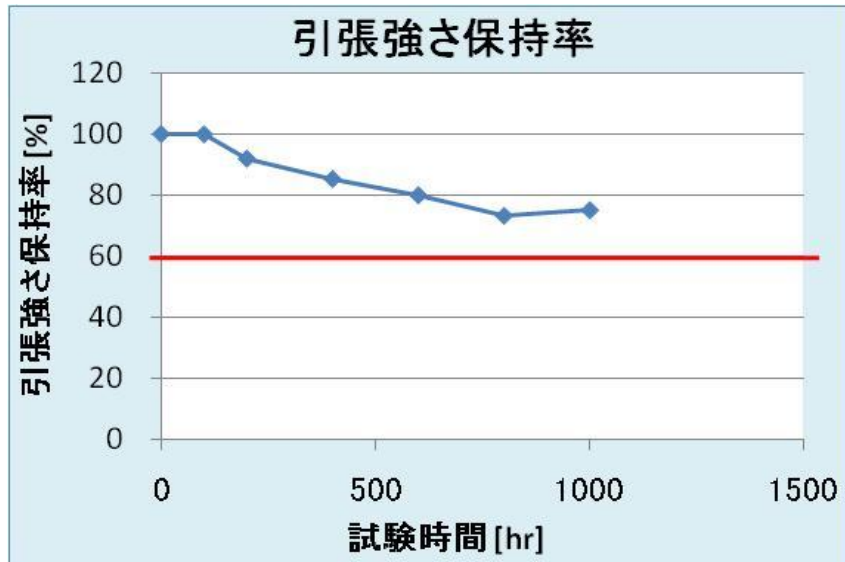
項目	試験数	表示
引張強さ	5	平均値
伸び	5	平均値

3-5 【加速劣化試験(絶縁破壊電圧)】



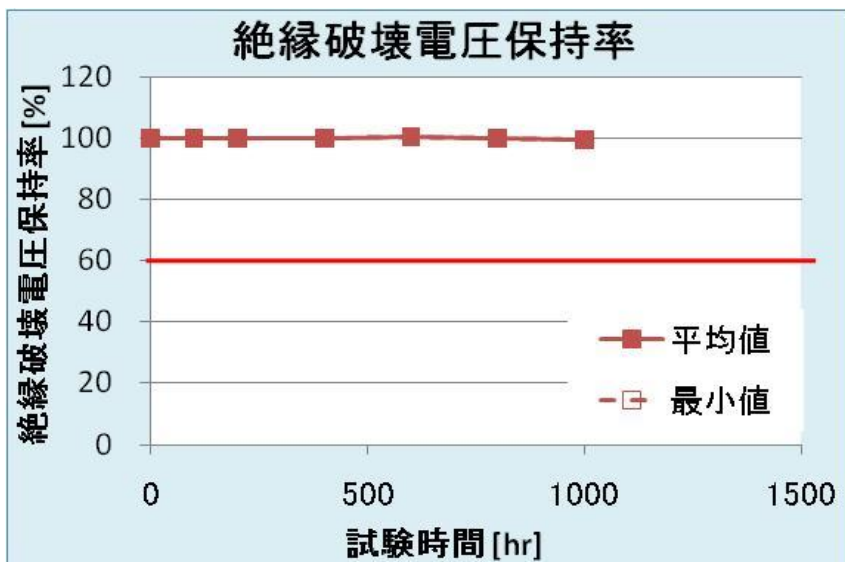
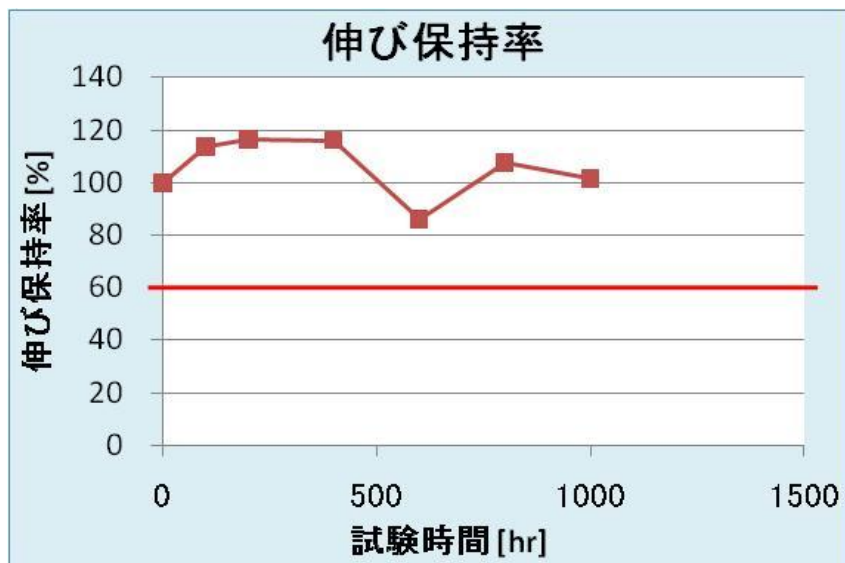
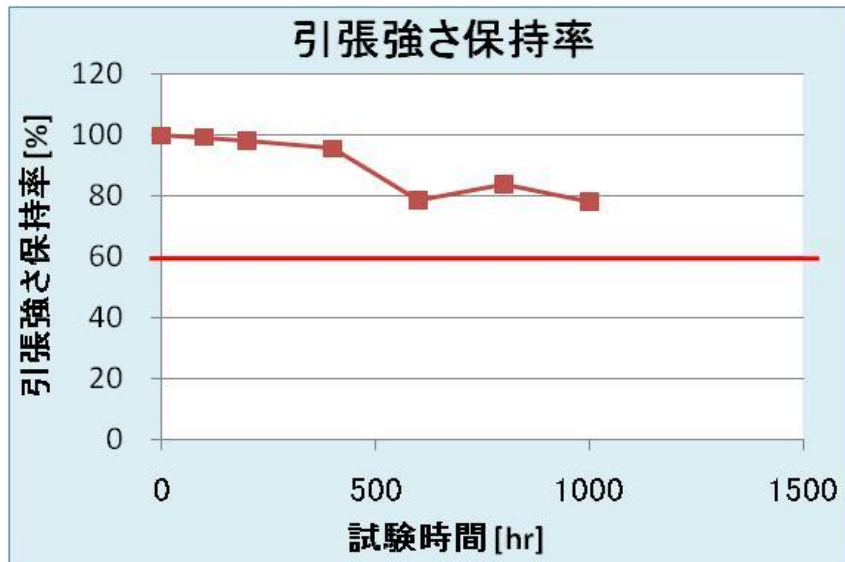
項目	試験数	表示
絶縁破壊電圧	3	平均値(実線) および 最小値(点線) <装置測定上限: 20kV>

3-6 【加速劣化試験(PET/PET)】



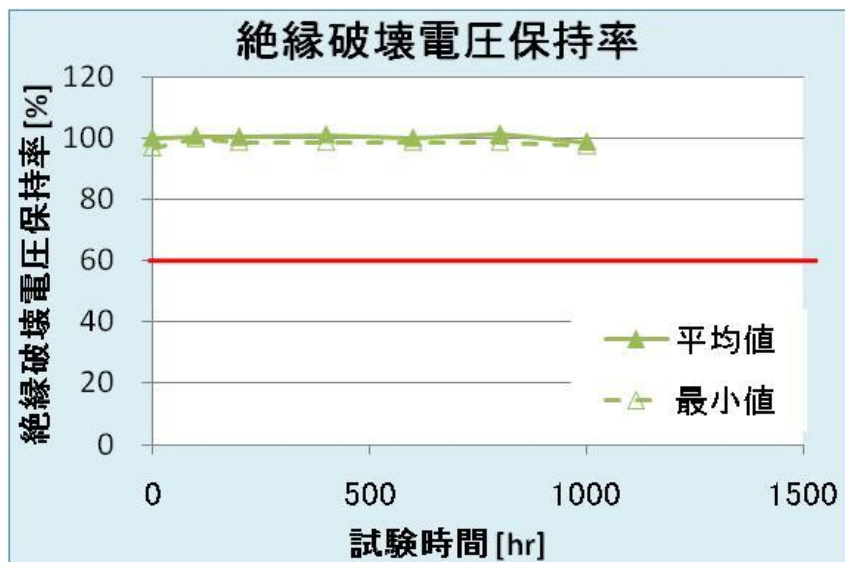
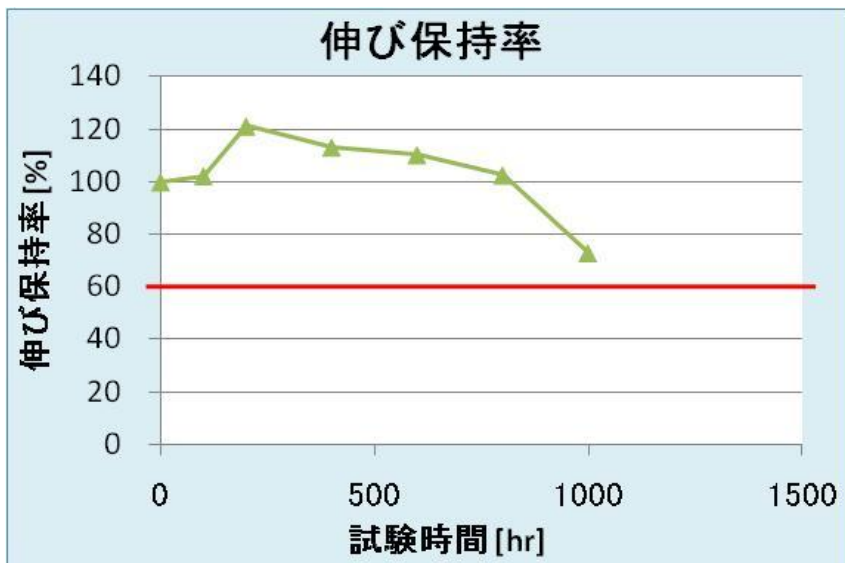
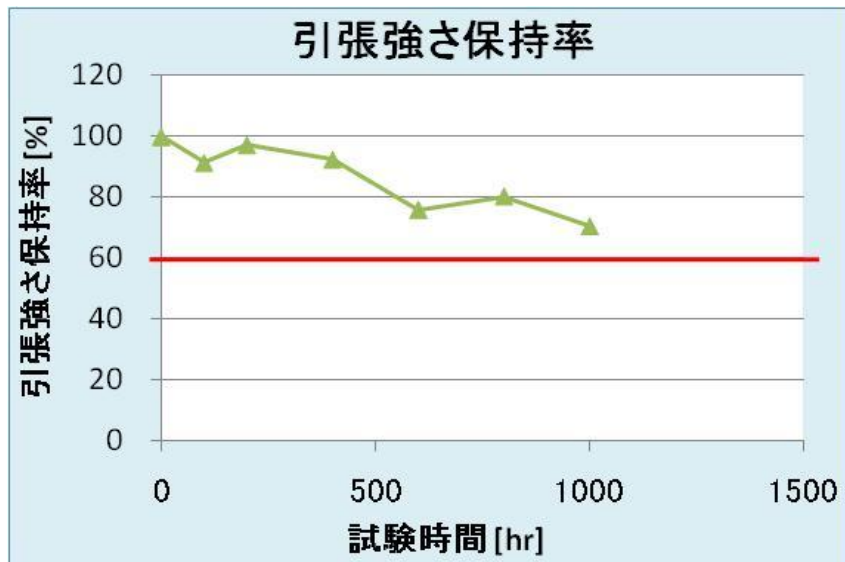
※伸び保持率は600時間を超えて、目標値の60%を下回った□
 ※引張強さおよび絶縁破壊電圧は目標値60%以上を維持□

3-7 【加速劣化試験(PET/EVA)】



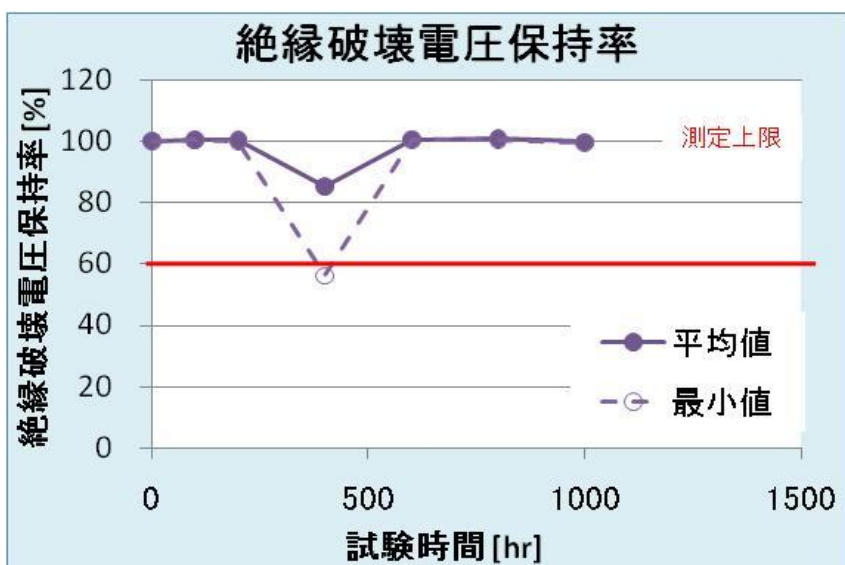
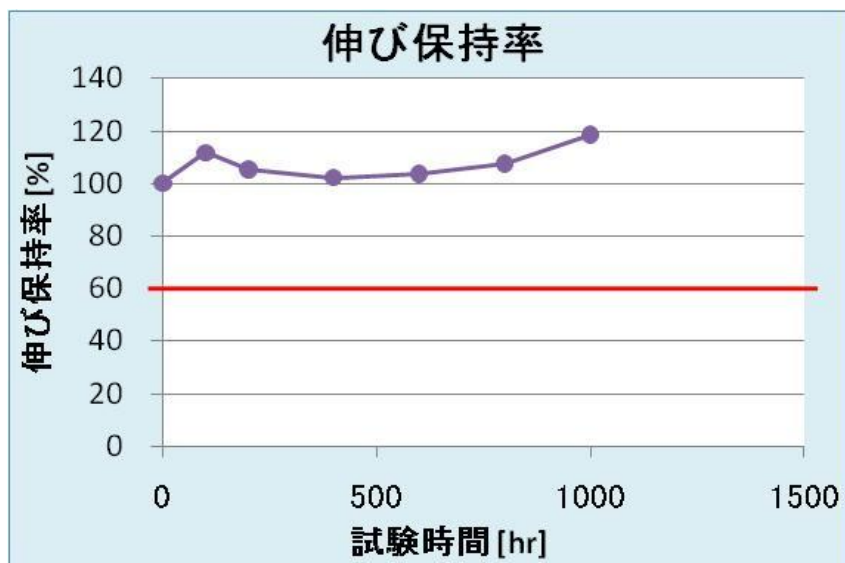
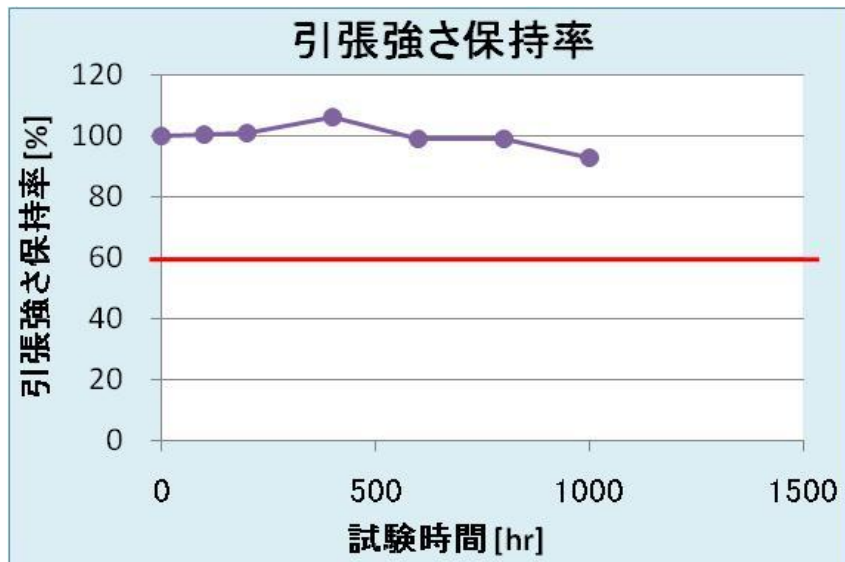
※引張強さ、伸び、絶縁破壊電圧のいずれも目標値60%以上を維持

3-8 【加速劣化試験(PVF/PET)】



※引張強さ、伸び、絶縁破壊電圧のいずれも目標値60%以上を維持

3-9 【加速劣化試験(PVF/EVA)】



※引張強さ、伸び、絶縁破壊電圧のいずれも目標値60%以上を維持
 (絶縁破壊電圧は400hr経過の3試験の内、1回で低下を確認したが以降は低下が見られなかった)

3-10 【目標達成度】

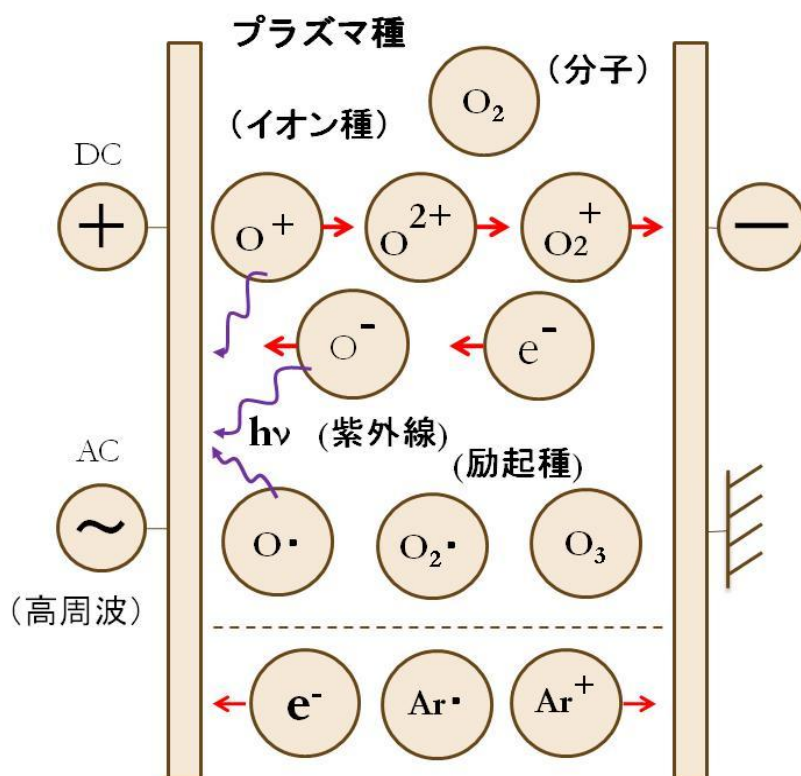
【数値目標】

- | | |
|------------------------|----------------|
| ○ 初期剥離強さ | 10. 0N/15mm以上 |
| ○ 1,000hr経過後の剥離強さ | 6. 0N/15mm以上保持 |
| ○ 1,000hr経過後の引っ張り強さ保持率 | 初期値の60%以上保持 |
| ○ 1,000hr経過後の伸び保持率 | 初期値の60%以上保持 |
| ○ 1,000hr経過後の絶縁破壊電圧保持率 | 初期値の60%以上保持 |

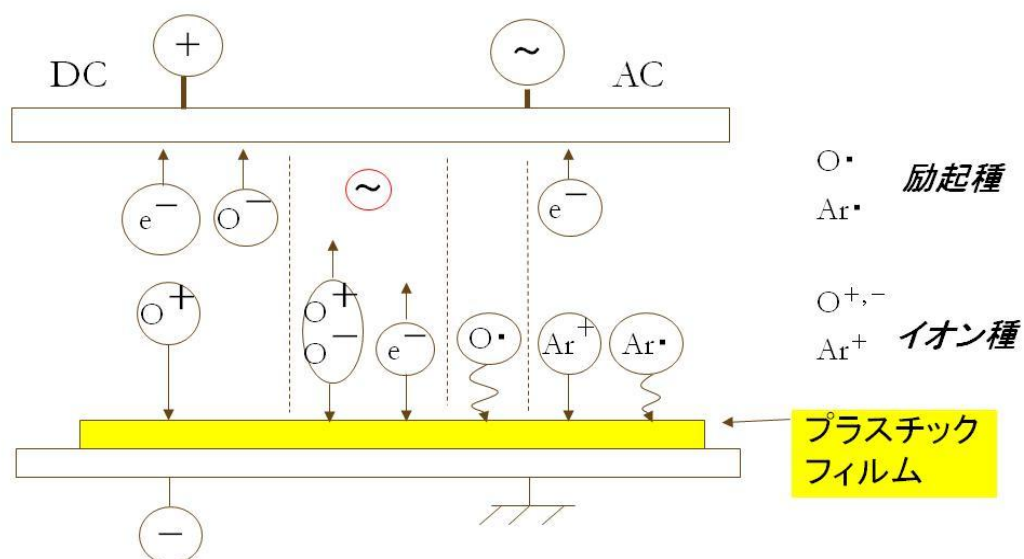
貼り合わせ	状態	剥離強さ	引っ張り強さ 保持率	伸び 保持率	絶縁破壊電圧 保持率
PET/PET	初期	○	—	—	—
	600hr後	○	○	○	○
	800hr後	×	○	×	○
	1,000hr後	×	○	×	○
PET/EVA	初期	○	—	—	—
	600hr後	○	○	○	○
	800hr後	○	○	○	○
	1,000hr後	○	○	○	○
PVF/PET	初期	○	—	—	—
	600hr後	○	○	○	○
	800hr後	○	○	○	○
	1000hr後	○	○	○	○
PVF/EVA	初期	○	—	—	—
	600hr後	○	○	○	○
	800hr後	○	○	○	○
	1,000hr後	○	○	○	○

第4章 無接着剤積層メカニズムの解明(サブテーマ③)

4-1 プラズマの理解 (電離された気体) <高電圧放電気体>



4-2 プラスチックフィルムへのプラズマ照射効果の可能性



- ・ イオン種→衝突(ダメージ、エッチング)
- ・ 励起種→ソフトに励起エネルギーを付与
- ・ 強い表面反応を誘起(通常化学反応ではない)
- ・ 酸素→強い酸化(=O, -OH, -COOHなど、特殊?)
- ・ Ar→酸化反応は無い(チェンバーの外では大気で酸化)

4-3 プラスチックフィルムへのプラズマ照射と接着プロセス **メカニズムの解明** [4つのプロセス]

[1] プラズマ状態 (前述)を明らかにする

[2] プラズマと高分子フィルムとの反応 (チェンバー内)

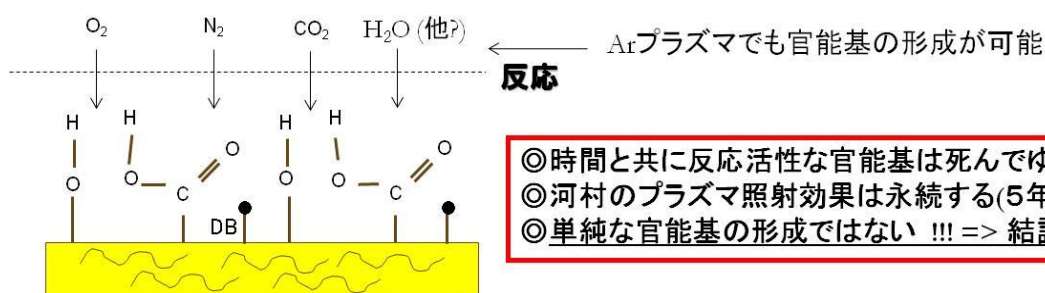
○酸素プラズマなら

- ・ C, H はどこから来るか?
- ・高分子の中から表面に移動
- ・反応活性な官能基を形成

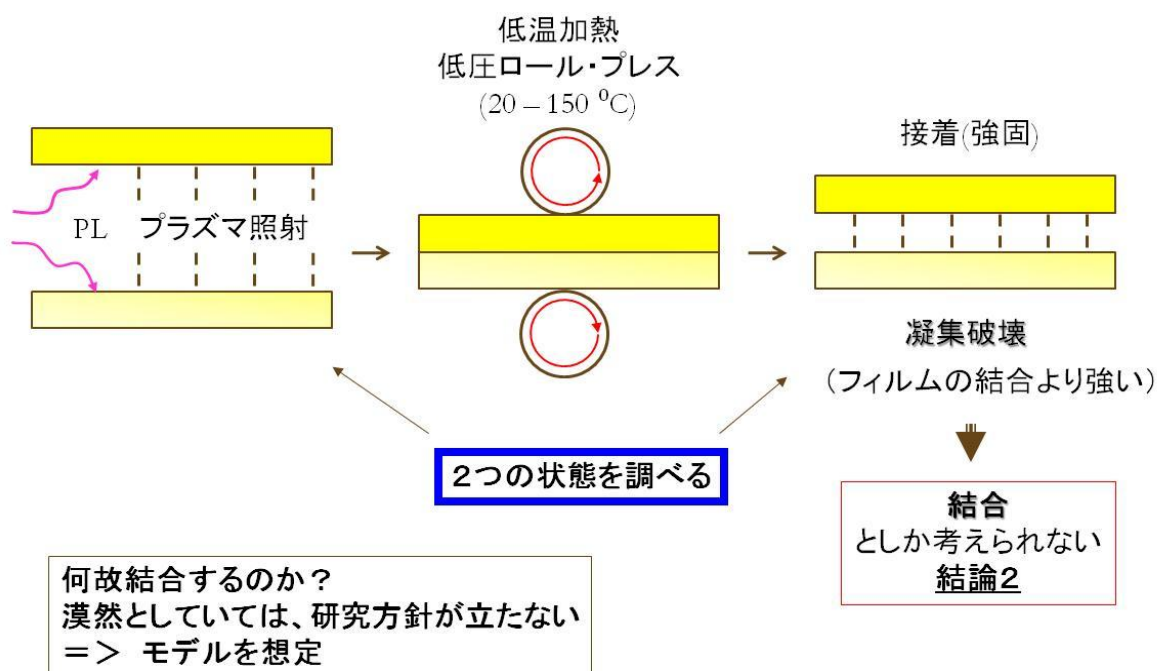
○Arプラズマなら

- ・高分子の結合が切れて、表面にダングリングボンドが発生
- ・高分子に含まれる $C, H, (O)$ が表面で官能基を形成
- ・ O はどこから来るか?

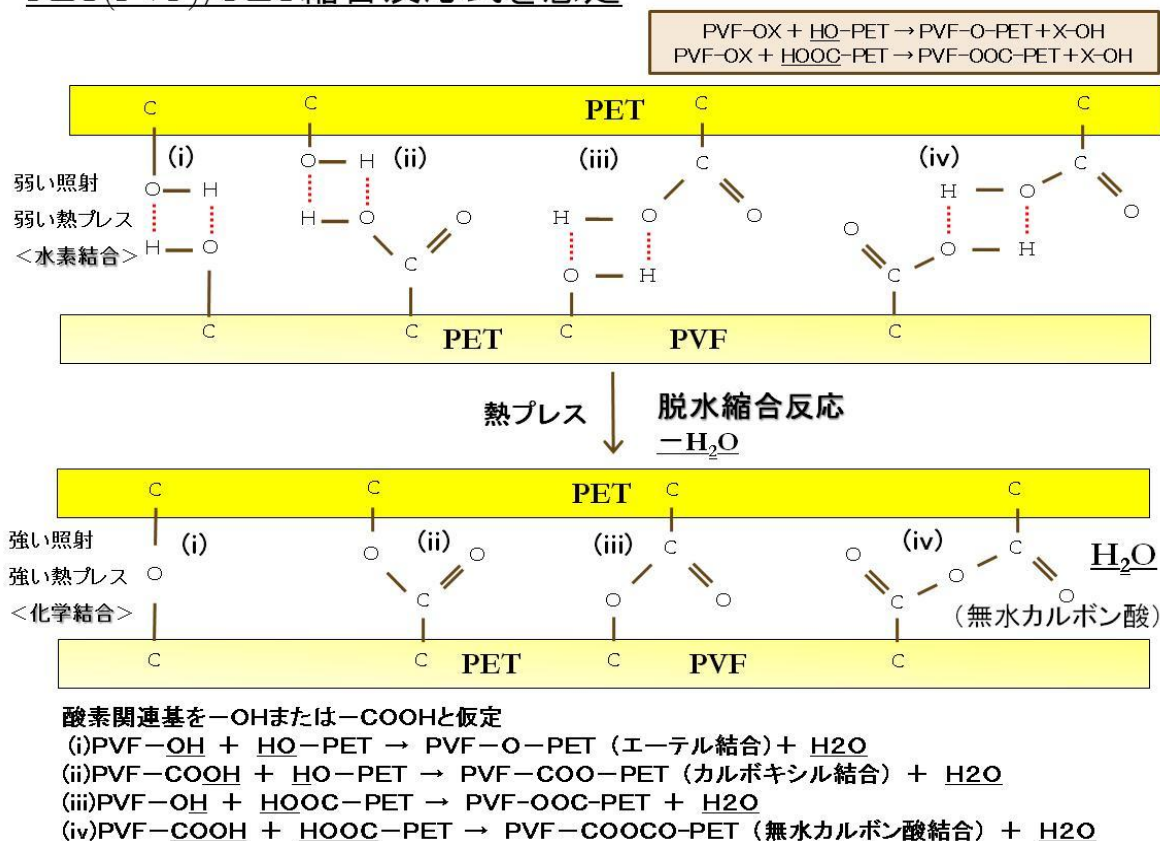
[3] チェンバーから大気中へ (何が起こるか?)



[4] 加熱・プレス (何が起こるか?)



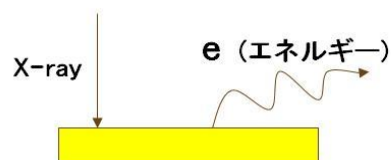
4-4 PET(PVF)/PET縮合反応式を想定



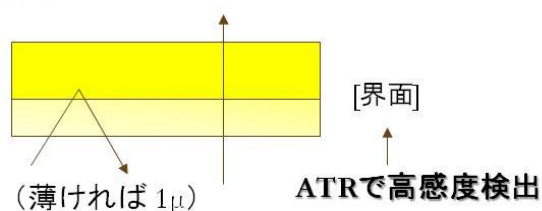
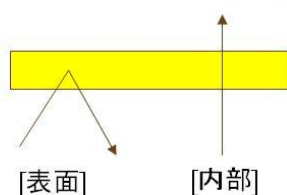
4-5 測定・評価（表面と内部の状態変化）

〈 接着メカニズムの解析 〉

- ① XPS・・・定性・定量（元素種の同定）（東レリサーチ）
結合状態 [表面10nm]



- ② FTIR・・・赤外吸収分光で
結合状態（原子・分子の固有振動）
表面（反射ATR） 内部（透過）

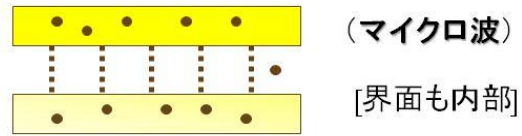


- ③ XRD・・・表面の結晶構造や結晶配向性を調べる。
=> 結晶性劣化 <調査中>

④ ESR・・・不対電子(欠陥) =>照射後信号なし

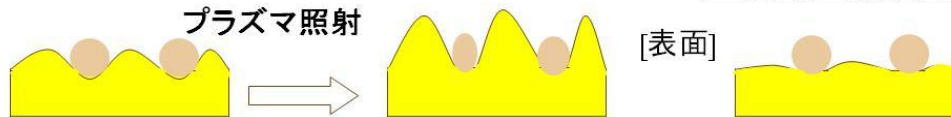
=>ダングリングボンド
はすぐ消える

SL Reddy (インド)
中村(東大) 磁化
<調査中>

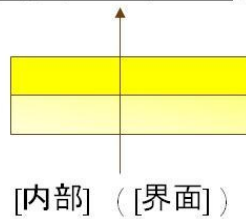


⑤ AFM・・・表面モルフォロジー(1nm) =>ややスムーズになる

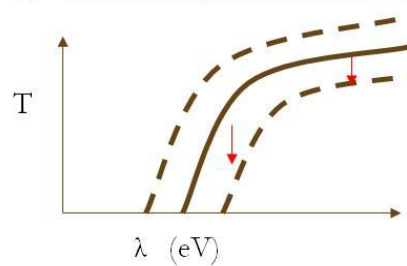
=>アンカー効果ではない



⑥ 光透過スペクトル(可視・紫外) =>照射後は透過落ちる



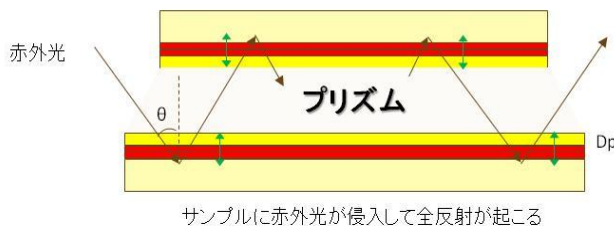
<接合後は調査中>



電子の遷移
電子状態の変化
(バンド構造)

=>結晶性の
劣化

接合後のフィルムのATR測定



400~4000cm⁻¹ではDp=0.7~7 μm程度
→1μmフィルムを通過して界面の測定が可能

100μm - 1μm
接合PETフィルム



測定条件

測定機種名 FT/IR-6100typeA

標準光源(セラミック光源)

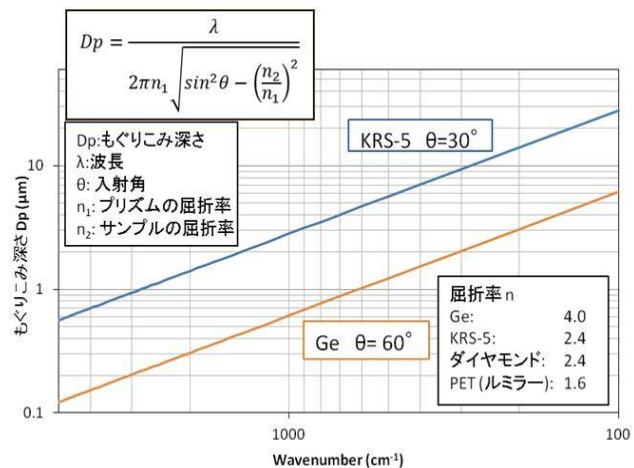
TGS検出器

分解 4cm⁻¹

25回反射ATR測定

(KRS-5プリズム、入射角30°)

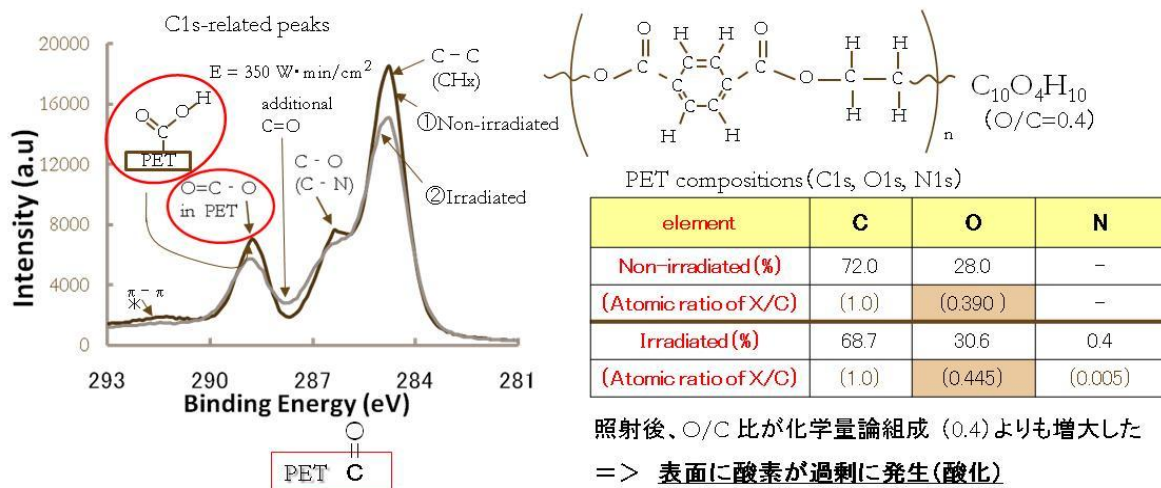
真空排気を30分程度行い測定



プリズムの屈折率n₁の違いによるATR法の光もぐりこみ深さDpの変化(波数依存性)

4-6 実験結果と考察(XPS, FTIR)

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

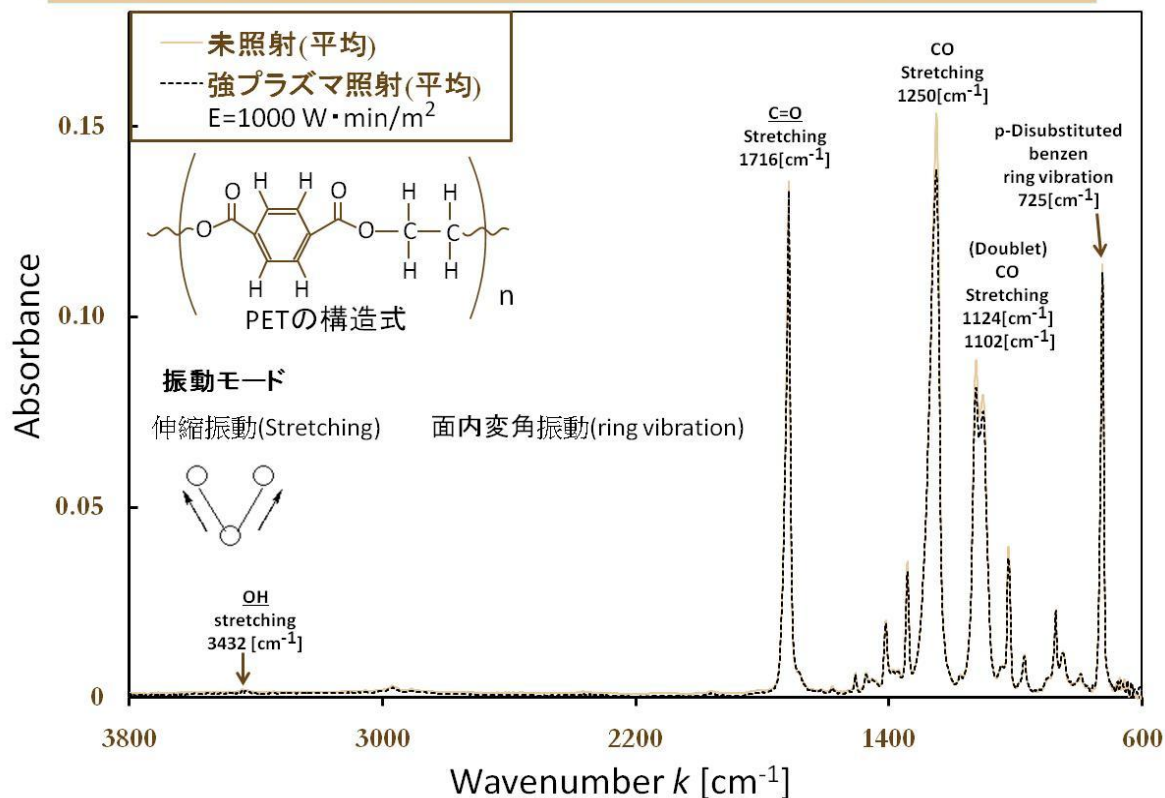


Ratios for Bond components (C1s-related peaks)

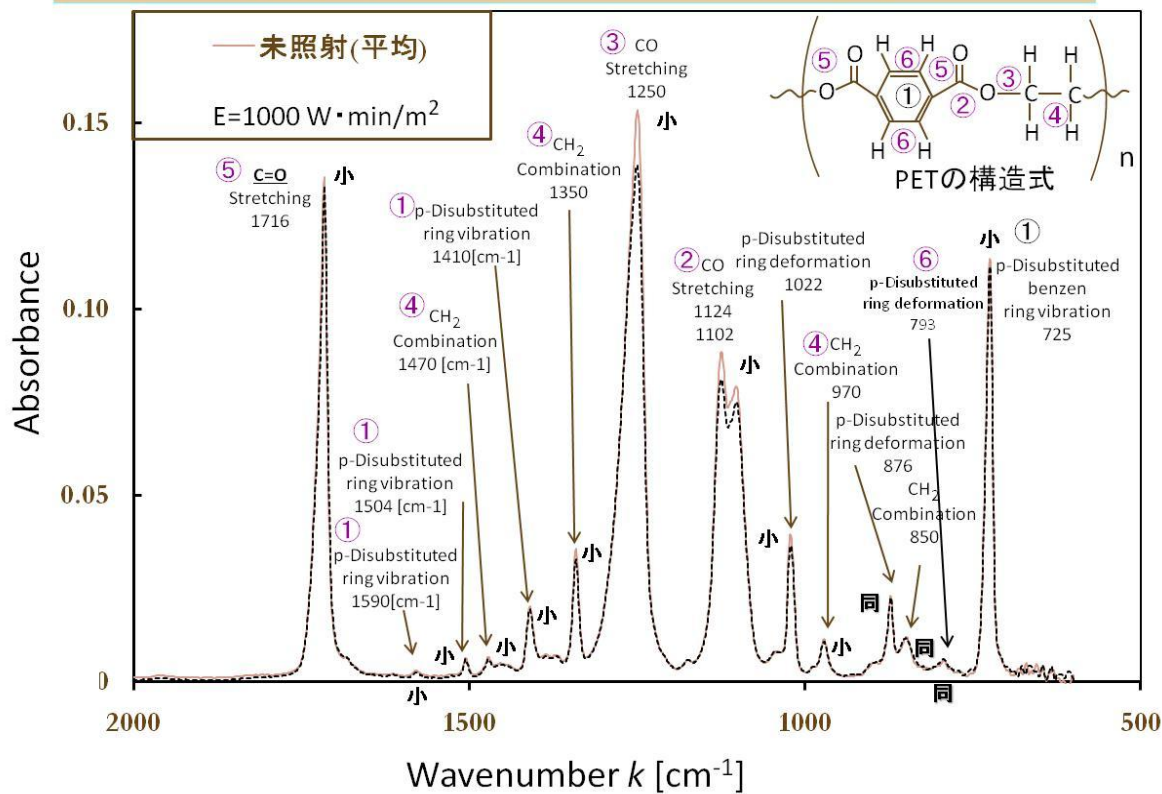
	$\pi - \pi^*$	O=C-O	additional C=O	C-O, (C-N)	CH _x , C-C, C=C
Non-irradiated(%)	5	18 (in PET)	-	22	55
Irradiated(%)	4	17	3	22	54

プラズマ照射によってC=O が表面に形成された-C(=O)- (カルボニル基)

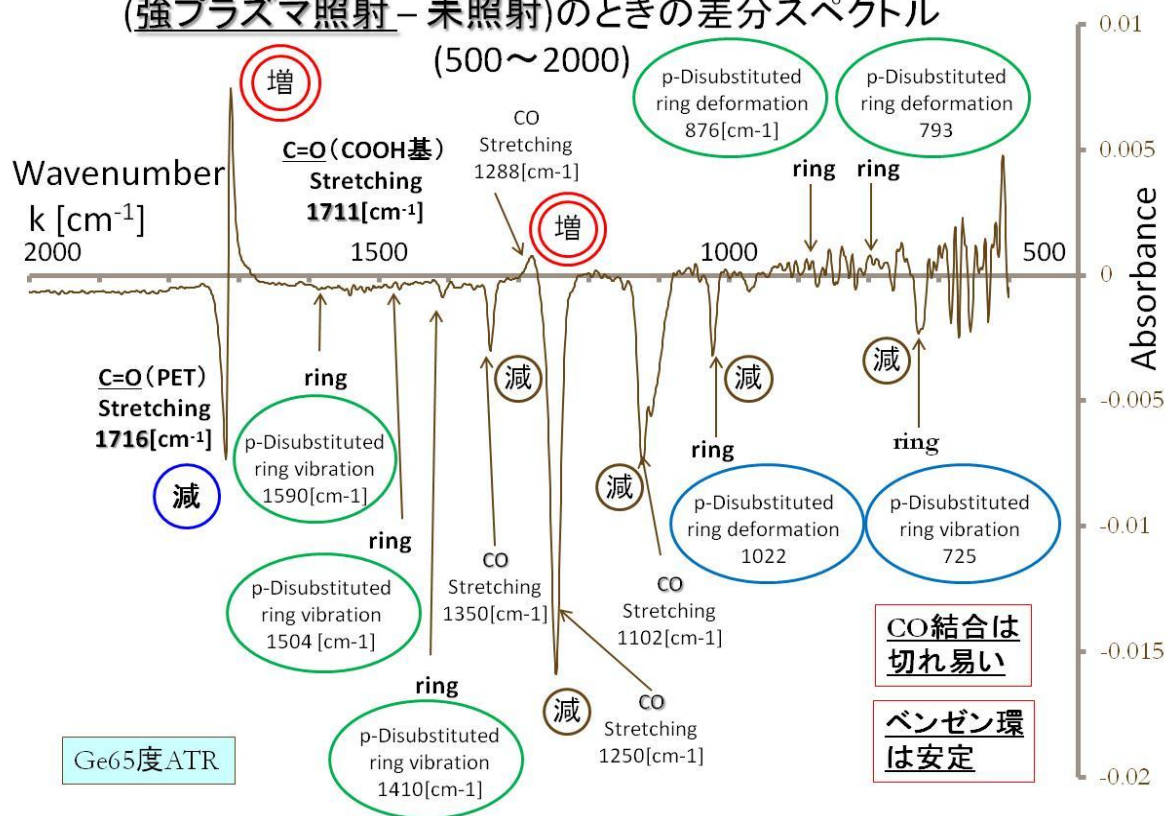
FTIR (Ge65度反射ATR) スペクトル [日本分光FT/IR-6100型]



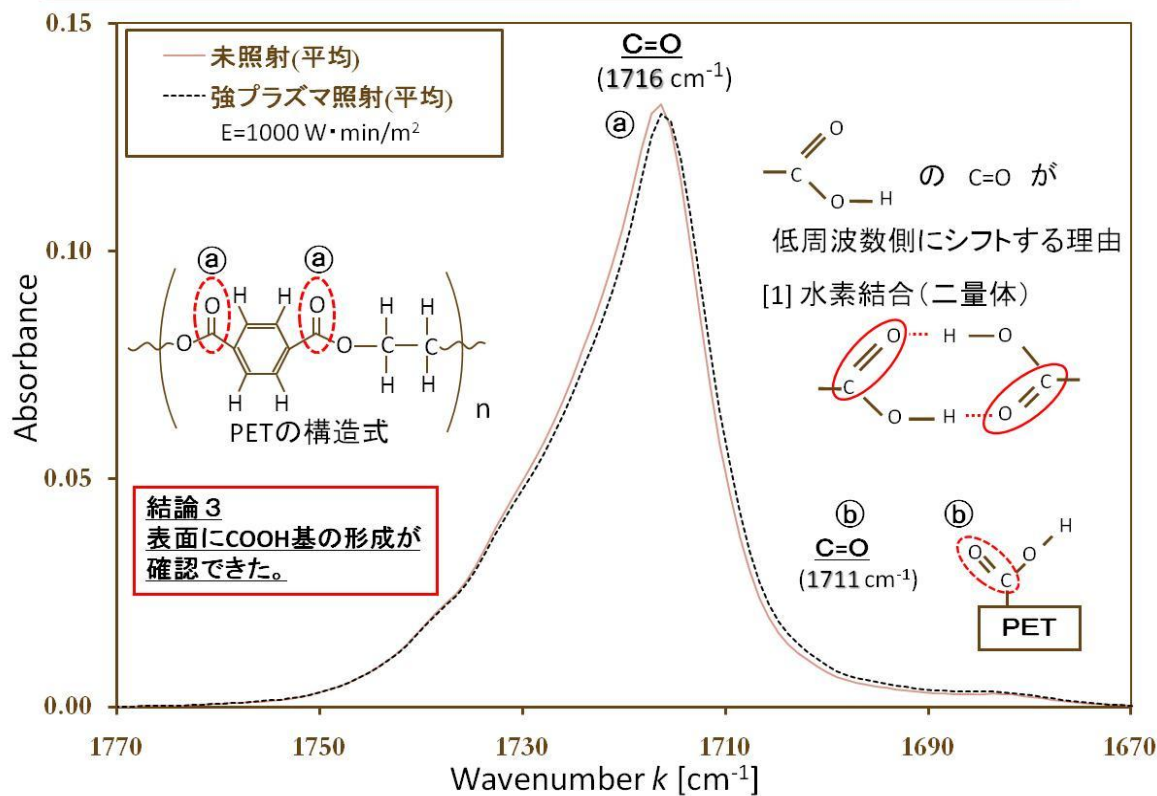
FTIR (Ge65度反射ATR) スペクトル [日本分光FT/IR-6100型]



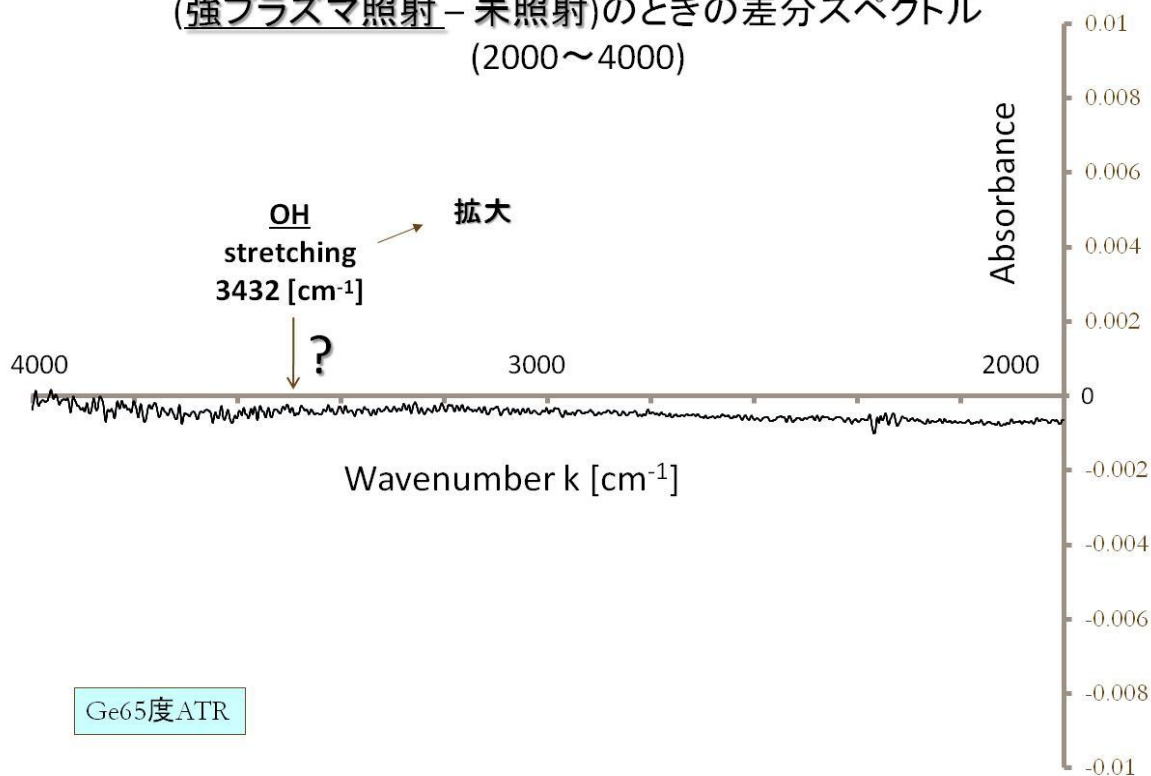
(強プラズマ照射 - 未照射)のときの差分スペクトル
(500~2000)

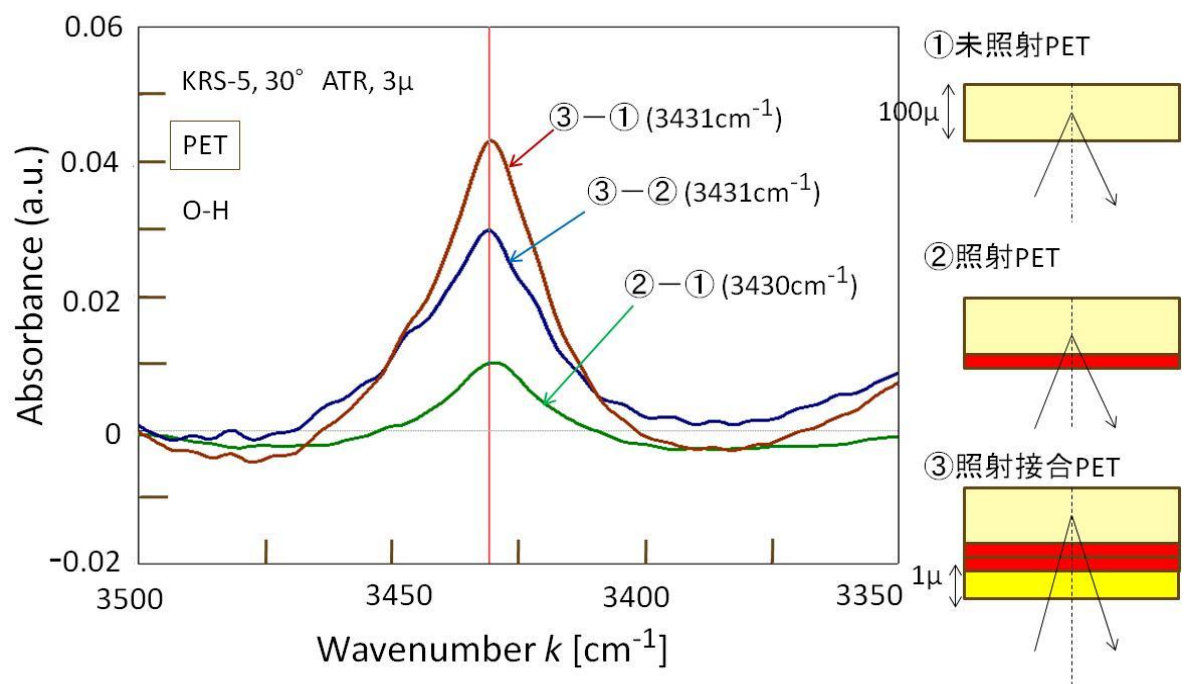
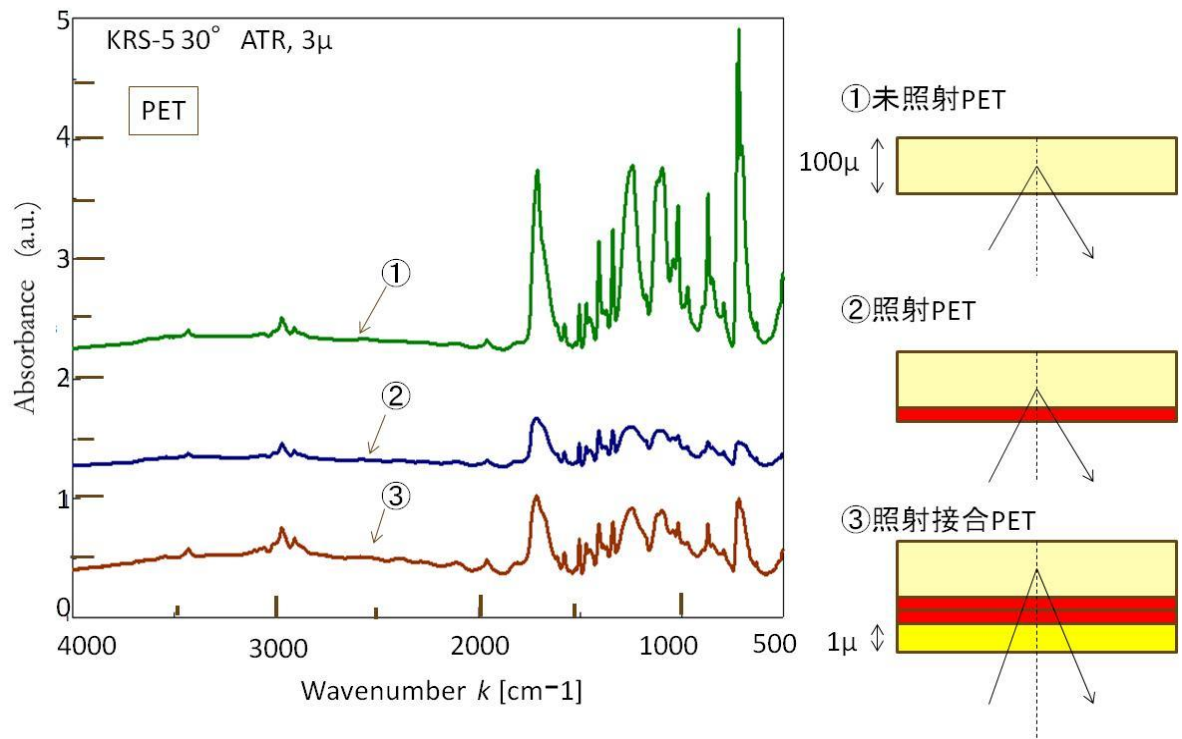


FTIR (Ge 65度反射ATR) スペクトル [日本分光FT/IR-6100型]

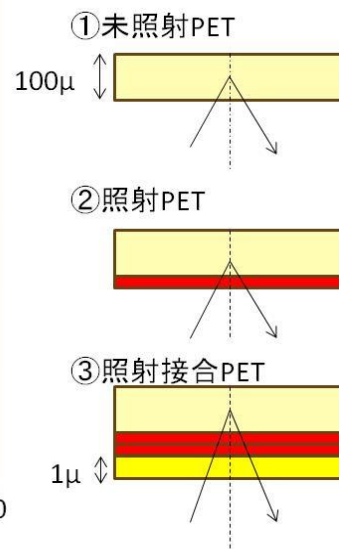
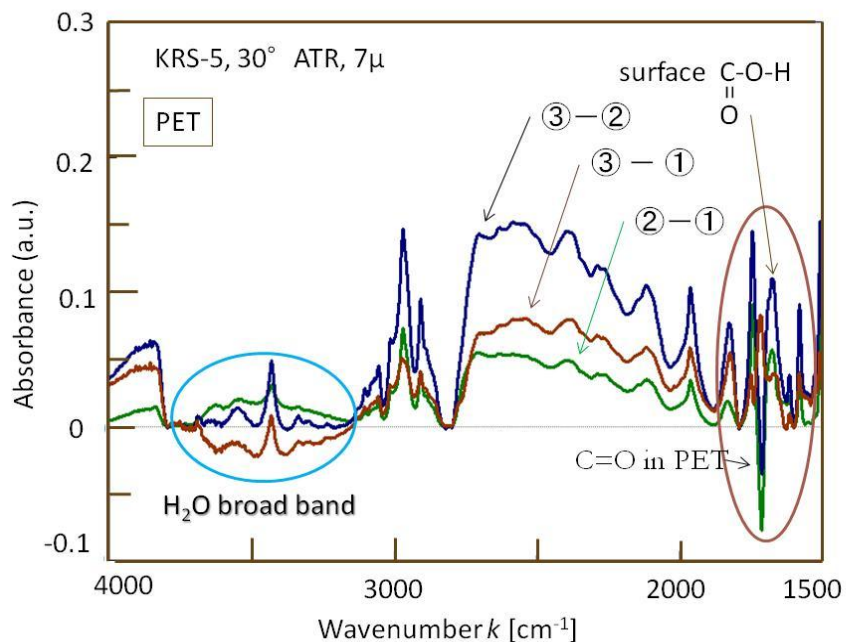


(強プラズマ照射 - 未照射)のときの差分スペクトル (2000 ~ 4000)



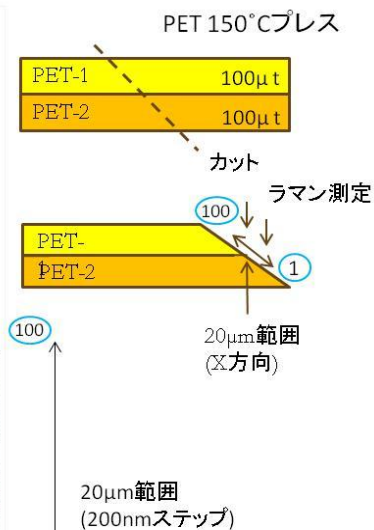
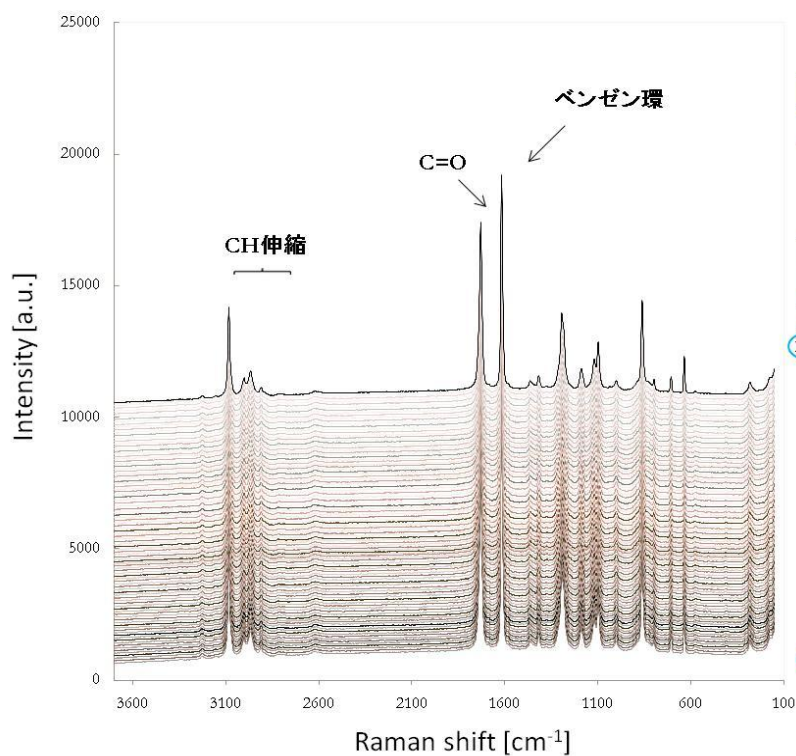


3431 cm⁻¹付近のOH基による吸収。照射後は未照射に比べて、OH基が増大し、接合後はその約2倍に増大。



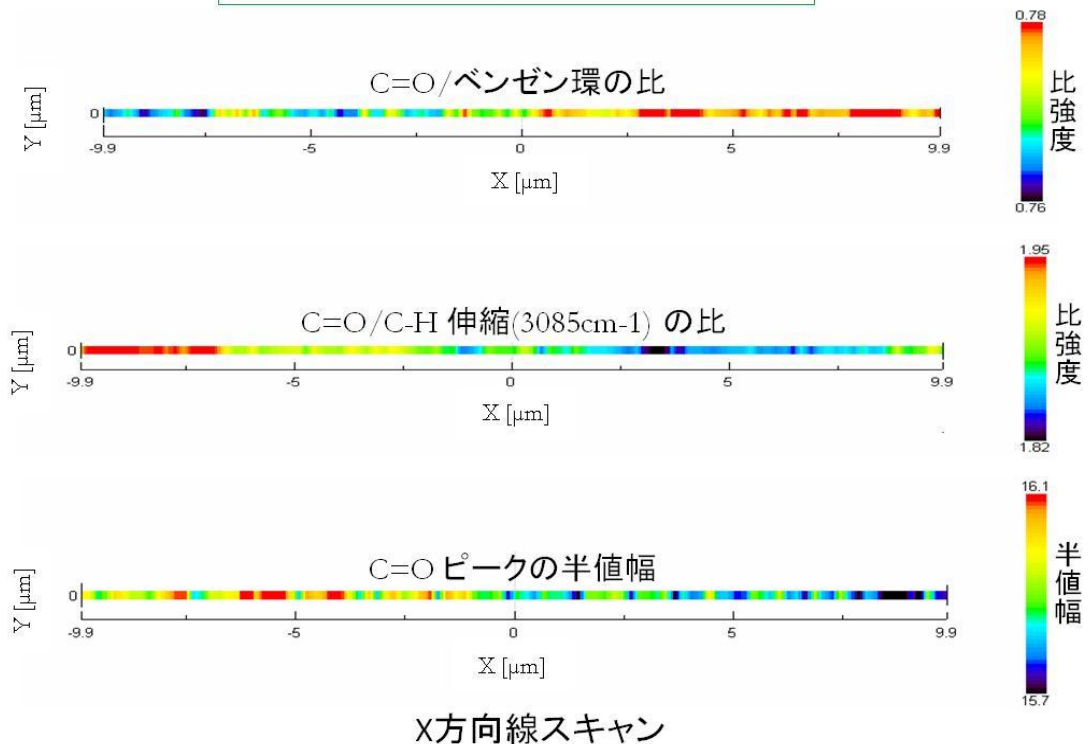
- (1) 2800—3800cm⁻¹の水分子は照射後増大する→照射表面の吸着による。
- (2) 接合すると減少する→吸着水の脱離。
- (3) 脱水縮合反応によって発生したH₂Oを検出するのは困難。
- (4) 照射によって表面COOH (1713cm⁻¹)は大きく増大する。
- (5) 接合後、COOHは2倍にはならない→縮合反応によって減少しているため。

ラマンスペクトル (線スキャン測定)



ラマン測定結果の解析 (PET150°C)

Xのどの位置が界面かを特定する。
その位置の結合状態を明らかにしたい。



4-7 まとめ

1. プラズマ照射プラスチック表面は、
単純な官能基の形成ではなく、かなり複雑。
2. 接合界面は接着というより、結合している。
3. XPSの結果から、照射表面は酸素過剰で、C=O基の形成が確認できた。
4. FTIRにより、照射表面でCOOH基の形成が確認できた。
<KRS-5, 30度ATR, 3μ深度>
5. FTIRにより、照射表面でOH基の形成が確認できた。
6. 接合後、COOH基は(2倍よりは)減少するので、脱水縮合反応の可能性が示唆できた。
7. 接合後、OH基は(2倍)増大するので、脱水縮合反応には寄与していないと示唆できた。
8. 照射表面には多量の水分子が吸着している。そのため、
脱水縮合反応に基づくH₂O発生の検出は困難である。
9. 今後の課題として、照射表面の吸着水を真空乾燥除去してからFTIR測定を行い、界面に発生したH₂Oを確認する予定である。

第5章 プロジェクトの管理・運営

- 5-1 目的
研究・開発目標を達成するため、プロジェクトの計画を遂行する上で必要な管理運営を行う。
- 5-2 実施内容及び結果
平成23年度は3回の研究開発委員会を開催し、アドバイザーとしてBS用PETフィルム分野においてトップシェアの企業の出席のもと活発な議論を行った。なお、アドバイザーには川上企業であるが、川下企業をグループに持つ下記の方に委嘱した。

稲垣 昭次	東レ株式会社 フィルム事業本部工業材料事業第1部長
-------	---------------------------

- 5-3 結果概要
研究・開発目標を達成するため、プロジェクトの計画を遂行する上で必要な管理・運営を行った。

第6章 全体総括

- 6-1 成果の総括
本サポイン事業では、太陽電池のバックシート(BS)の、複合化に用いられている各種接着剤を用いない、新たな複合化生産技術を開発することを目標に研究開発をしてきた。
- 1) サブテーマ①【BS構成各種フィルムの接着剤を用いない直接接合技術の開発】において、PET/PET、PET/EVA、PVF/PET、PVF/EVAの4種類全てにおいて、世界で始めてBSの接着剤を用いない直接接合に成功した。
 - 2) サブテーマ②【接着剤を用いない直接接合の組み合わせ材料の寿命試験(耐用年数20年以上)】において、85℃×85%RH×1,000hrの加速劣化試験を実施した。
(A) PET/PETにおいては、剥離強さと伸び保持率の値が目標値未達(600hr迄は達成)。
引張り強さ保持率と絶縁破壊電圧保持率は、目標値を達成(1,000hr)。
(B) PET/EVA、PVF/PET、PVF/EVAにおいては、剥離強さ・伸び保持率・引張り強さ保持率・絶縁破壊電圧保持率、全ての値が目標値を達成した(1,000hr)。

今回の成果は、太陽電池のバックシート(BS)の、接着剤を用いない複合化の実現に、大きな一歩を踏み出したと言える。今後は、未達項目について、目標値を達成するプラズマ処理条件や積層加工条件の研究を進める計画である。
 - 3) サブテーマ③【無接着剤積層メカニズムの解明】において、プラズマ処理の前後においての変化についての分析を行い、無接着剤積層メカニズムの解明に取り組んだ。
 - ①プラズマ処理による無接着剤積層のメカニズムはアンカー効果や熱融着ではないことが判明した。
 - ②プラズマ処理前後のPVFおよびPETフィルム表面を分析した結果、PVFフィルムの表面には、カルボニル基(含酸素官能基)が増加する変化が生じていることが推測された。またPETフィルムの表面には、カルボン酸(含酸素官能基)存在が示唆された。
 - ③積層前後の官能基の調査において、接合後、COOH基は(2倍よりは)減少するので、脱水縮合反応の可能性が示唆された。
 - ④縮合反応の確認(H₂Oの発生)においては、確認までには至っていない。理由は、プラズマ照射表面にはかなりの吸着水が発生するために、接合界面に水(H₂O)が発生したかどうかは検出できなかった。今後、照射表面の吸着水を真空乾燥除去してから、FTIR測定を行い、界面に発生したH₂Oを確認したい。

6-2 研究開発後の課題

6-2-1 技術課題(1)

BS構成フィルムの各種組み合わせにおいて、接着剤を用いないBSの直接接合に成功したが、一部長期加速劣化試験で、電気絶縁材料としての性能の低下が認められたので、さらなる改良が求められる。

6-2-2 技術課題(2)

太陽電池システムの低コスト化は、個々の部品・部材のコストダウンと合わせ、システムの長寿命化も大きな要素となっている。この点でBSの長寿命化は大きな意義を持っている。85℃×85%RH×1,000hrの長期加速劣化試験に対して、85℃×85%RH×2,000hrのデータを提示するメーカーも出てきており、追随する必要性がでてきている。

6-3 今後の事業化に向けた取り組み

6-3-1

①技術課題として、抽出された項目について、さらに研究開発を継続してゆく。

②社内の開発体制は、当研究開発に参加した委員が、それぞれの役割を持って継続して取り組むことにしている。

③今回、アドバイザーとしてお願いした川下ユーザーである東レ株式会社殿とは、日常的に連絡をとりあっているため、市場の要求についての的確に情報を得ることが出来、素早い対応が可能な状況となっている。

④現在の手川下ユーザーである東レ株式会社殿にサンプル出荷をし、評価をしていただき、事業化につなげる計画である。