

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「薄膜系太陽電池モジュールの長寿命化を可能とする高水蒸気バリア性・
高耐久性バックシート用素材及びバックシート多層成形技術の開発」

成果報告書

平成24年 5月

委託者 近畿経済産業局

委託先 恵和株式会社

目次

第1章 研究開発の概要

- 1 - 1 研究開発の背景・研究目的および目標
- 1 - 2 研究体制

第2章 本論

- 2 - 1 高水蒸気バリア性の研究開発
 - 無機薄膜蒸着（単層）
 - 無機薄膜蒸着層の積層
- 2 - 2 高耐久性の研究開発
 - 耐加水分解性 PET の研究開発
 - 耐久接着剤の検討
- 2 - 3 小型有機薄膜太陽電池での耐久性評価
 - 既存封止法による有機薄膜太陽電池の封止と耐久性
 - 新規開発したハイバリアフィルムを用いたバックシートの封止方法

第3章 まとめ

第1章 研究開発の概要

アルミ箔代替の高水蒸気バリア性素材の開発を主目的として、シート成型技術及びコーティング技術・貼合技術の複合化による『高水蒸気バリア・高耐久性素材』の開発を実施した。目標としては、耐久性評価試験（85 × 85% 2000h もしくは PCT：121 50h）にて、水蒸気透過度 $0.3\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下を維持する素材開発と、 $0.1 \sim 0.01\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下の素材開発とした。

また、バックシートとしての製品化に向けて、耐久性保護層、貼合技術（接着層）の開発およびバックシートの評価方法として、充填材層との接着力測定方法、部分放電圧の測定方法、小型モジュールの作成方法および耐久性評価方法の検証を実施した。

1 - 1 研究開発の背景・研究目的および目標

世界のエネルギー消費量が増大していく一方で、化石エネルギーの枯渇、CO₂ 排出による地球温暖化などの問題があり、新たなクリーンエネルギーとして、太陽電池の導入状況は、引続き拡大傾向にあり、市場規模としては、2007年：1兆2008億円から2012年には4兆6751億円（約4倍）に増大するとの予測もある。

太陽電池モジュールメーカーのニーズとして、一般的に、モジュールの長寿命化が求められおり、薄膜系太陽電池については、セルや配線などが特に湿度・水分に弱く、長寿命化する為に水蒸気バリア性の高い、『ガラス』や『金属箔を積層した樹脂シートからなる裏面保護シート（バックシート）』を使用している場合が多い。

しかしながら、今後、薄膜系太陽電池においても、全体構造の軽量・薄型化が重要な課題であり、また軽便性を持つ太陽電池として利用領域を拡大するためにフレキシブル化も求められており、その結果、ガラスレス化が必要となってくる。

ガラスの代替としては、前述した金属箔を積層した樹脂シートからなるバックシートが使われているが、バックシートに金属箔を使用した場合、モジュール加工において、別工程に絶縁テープを貼るなどの絶縁処理が必要となる為、生産性が著しく低下しているおり、金属箔レス化による生産性向上が強く求められている。また、薄膜系太陽電池においては、透過性のあるセルを使用し、壁面・天井・窓などに利用されるシースルー・採光タイプなどの太陽電池も開発されており、この為にも、金属箔を使用しない透明なバックシートも求められている。

金属箔にかわるバリア層としては、PETシートに蒸着により無機物からなる層が積層されたフィルムが検討されているが、水蒸気バリア性の不足、長期使用におけるバリア性の低下（耐久性不足）といった問題があり、実用化に向けたこれら（水蒸気バリア性、耐久性の向上）を解決するニーズがある。

ガラスや金属箔積層シート、無機蒸着PETシートに代わるバックシート材料として、軽量化・薄膜化及びフレキシブル化が可能で、高い水蒸気バリア性を持ち且つ高耐久性を有する薄膜系太陽電池モジュール用バックシート素材を開発する。更に水蒸気バリア性及び耐久性を高めるために、開発した素材シートへの多層積層フィルム化技術を開発し、薄膜系太陽電池モジュール用バックシートを製造する。

第2章 本論

2 - 1 高水蒸気バリア性の研究開発

無機蒸着を使用したフィルム材料については食品パッケージや各種包装材料にて幅広く使用されており、一般的な材料である。太陽電池バックシートについてもこのフィルムが使用されるケースはあるが、無機蒸着層の基材であるPETフィルム等の劣化が発生し、20年程度使用される太陽電池の材料としては耐久性の面で性能を持続的に満たさない。本研究では耐久性のあるバリア材料の設計を目標とし、研究開発を進めた。

弊社ではSiO_x無機蒸着PETを使用したバックシートの製造販売を展開しており、本案件を進めるにあたり、上記蒸着PETフィルム製造メーカーと技術打合せを行い、耐久性高バリア層の開発を実施した。

開発したプロトタイプについては表：1)のような結果が得られ、一般的なバリアフィルム(食品包装材料等に使用されているもの)と比較して、バリア性が高い事が確認された。

	水蒸気透過度 [g/m ² ・day]	備考
プロトタイプ	0.0926	
一般的なバリアフィルム	0.5000	

表：1)

プロトタイプのバリア性を更に向上させるために、バリア層を積層させたサンプルを3種類準備し、水蒸気透過度の確認を実施した。

積層化によって表：2)のような結果が得られた。

	水蒸気透過度 [g/m ² ・day]	備考
	0.05530	
	0.01800	
	0.00300	- 3 乗レベル

表：2)

試料 : プロトタイプ_バリア層1層
プロトタイプ バリア層2層
プロトタイプ バリア層3層

開発した上記フィルムについて環境促進試験(85 × 85%)を実施した結果を表：3)に示す。この結果より、目標としていた耐久性評価試験(85 × 85% 2000h)にて、水蒸気透過度0.1 ~ 0.01g/m²・dayの素材開発の実現が確認された。

環境促進試験 (85 × 85%) 時間	水蒸気透過度【g/m ² ・day】
ブランク	0.003
500時間	0.008
1000時間	0.005
2000時間	0.02

表：3)
環境促進試験後のバリア特性

2 - 2 高耐久性の研究開発

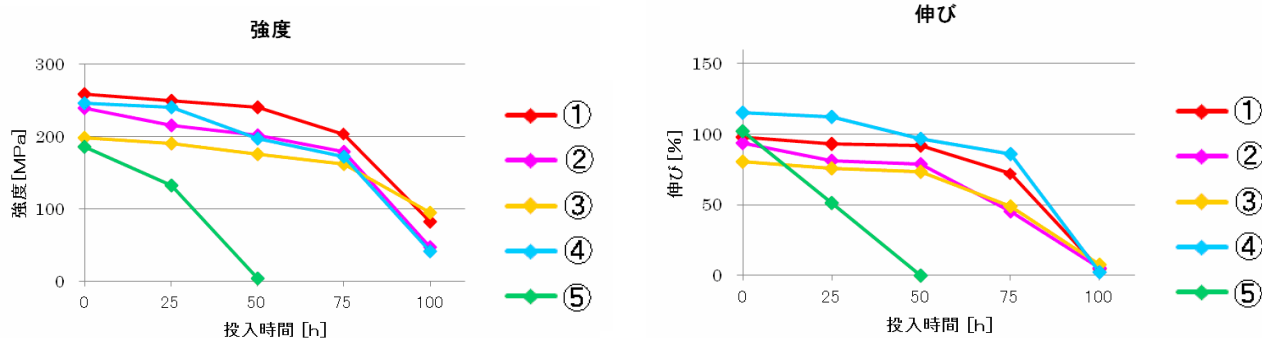
耐加水分解性 PET の研究開発

現在、太陽電池用バックシートの最外層の基材としてはフッ素系フィルムが主流である。フッ素フィルムについては高い耐加水分解性・耐UV性を有しており、古くから建材などの屋外で使用される用途での実績がある。しかしながら、燃焼により温室効果ガスが発生するといった環境面の問題がある。耐加水分解性を持った樹脂についてはフッ素以外にも多々存在するが、太陽電池バックシートに限定した場合、難燃性や温度定格といった物性も必要となるため限定されるのが実情である。そこで、PET特にオリゴマー成分や末端カルボキシル基を低減させた耐加水分解性PETに注目し、開発を進める事とした。

製膜については各メーカーに依頼し試料 ~ を入手した。評価については耐加水分解性・耐UV性を中心に実施した。

耐加水分解性については、PCT評価において、一般PETが50時間にて強度・伸びの低下がみられるのに対して、耐加水分解PETについては、各社とも75時間まで強度・伸びを保持しており、目標値をクリアしている(グラフ1~2を参照)。耐候性に関しては、500hにおいて、透明PETタイプは引張り特性の劣化が大きくなっているが、白PET()に関しては、引張り特性の劣化が低い結果となった(グラフ：3~4を参照) また黄変についても変化が少なくなっており、良好な結果となった。(グラフ：5を参照)

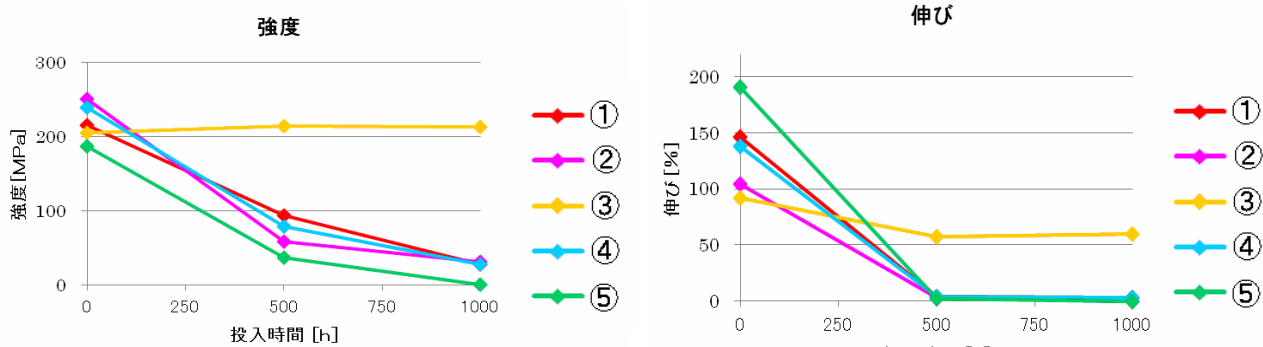
今後バックシート構成を検討するにあたり、耐加水分解PETに関しては、B社の白タイプを中心に、その他フィルムや樹脂との比較、選定を実施を進めた。



グラフ：1)

グラフ：2)

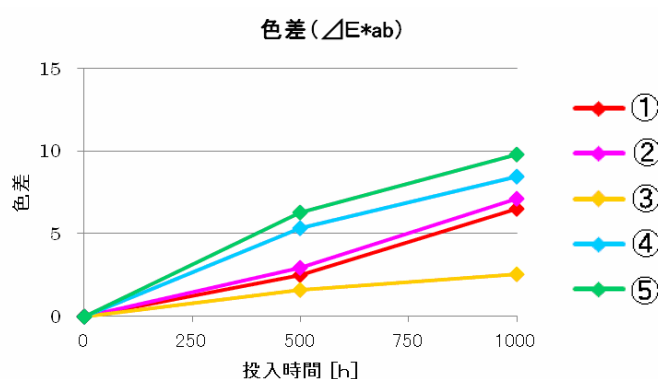
オートクレイブ (121 °C * 100%RH * 2atm) による促進試験後の機械物性特性



グラフ：3)

グラフ：4)

キセノンウェザーメーター (180W/m²) による促進試験後の機械物性特性



グラフ：5)

キセノンウェザーメーター (180W/m²) による促進試験後の色差変化

- 試料 :
- A社 耐加水分解性透明タイプ
 - B社 耐加水分解性透明タイプ
 - B社 耐加水分解性白タイプ
 - C社 耐加水分解性透明タイプ
 - C社 一般透明タイプ

耐久接着剤の検討

太陽電池用バックシートは通常複数のフィルムを接着剤で貼り合わせることで一体化しているケースが一般的である。したがって、フィルムの特性は勿論それを繋ぎ合わせる接着剤も重要となってくる。基材に耐加水分解性や耐UV性があったとしても、接着剤が加水分解しデラミネーションを起す可能性もあり、接着剤についても基材同様の特性が必要とされる。

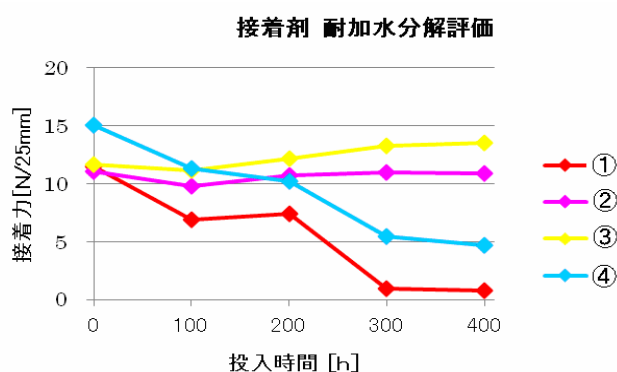
下記に示す4種類の接着剤試料を準備し、耐加水分解性・耐UV性及び耐熱性の確認を実施した。

結果として耐加水分解性についてはポリカーボネート系とゴム系が良好な結果となった。ただし耐候性、耐熱性試験においてはゴム系は最も変化が大きく、総合的に接着剤が良好な結果となっている。(グラフ：6及び表：4を参照)最終のバックシート構成の開発においては、のポリカーボネート系接着剤および、前述のフィルム基材を使用しバックシート化を進めた。

試料 :

サンプル番号	ベース樹脂
	ポリエステル系
	ポリカーボネート系
	ポリエステル系
	ゴム系

接着剤 耐久試験結果



グラフ：6)

	耐候性	耐湿熱性
D社		
E社		
F社		
G社	×	×

表：4)

2 - 3 小型有機薄膜太陽電池での耐久性評価

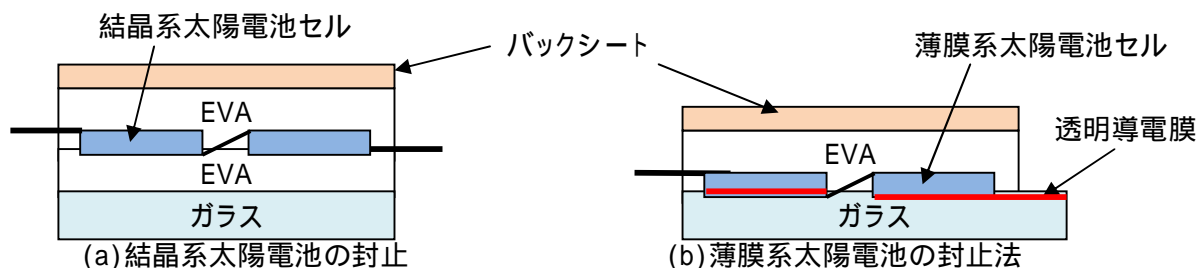
有機薄膜太陽電池は低コスト、フレキシブル、軽量化が可能な第3世代の太陽電池として注目され、現在変換効率が7%まで向上している。しかしながら、有機薄膜太陽電池は大気中の水分、酸素により急速に変換効率が劣化する問題があり、この劣化を防止するためにガスバリア性が高く安価なバックシートの開発とバックシートによる封止技術の開発が必要とされている。

前述の材料を使用し作製したバックシートを用いた有機薄膜太陽電池の封止手法を検討することで有機薄膜太陽電池の耐久性改善を試みた。また、ガスバリア性の異なるバックシートで封止した場合の有機薄膜太陽電池の耐久性を評価することで有機薄膜太陽電池に必要とされるガスバリア性のレベルを検証した。

既存封止法による有機薄膜太陽電池の封止と耐久性

- 1) 薄膜系太陽電池の封止法

はじめに、バックシートを用いた太陽電池の封止法は図：1) に示すように、結晶系太陽電池と薄膜系太陽電池の2種類がある。結晶系太陽電池はセルをEVA(酢酸ビニル共重合体)で挟み込みながらバックシートとガラスをラミネートする。一方、薄膜系太陽電池は、透明導電膜上に形成されたセルをEVAとバックシートで封止する。両手法とも、EVAとバックシートのラミネートには真空ラミネート法を用いている。本研究では、素子構造が有機薄膜と同じである、薄膜系太陽電池の封止法を用いた。



図：1) 薄膜系太陽電池の封止

薄膜系太陽電池の封止法を以下に示す。

真空ラミネータのホットプレートにEVAの架橋温度(140 ~ 150)にセットする。

ホットプレート上に、耐熱シート、薄膜系太陽電池、EVA、バックシート、耐熱シートの順に置く

真空ラミネータ本体をホットプレート上に載せ、チャンバ上下を真空排気する(~ 10⁰Pa、3分)

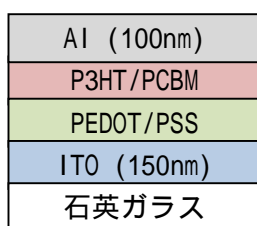
上部チャンバを大気解放し、ダイヤフラムシートの上下に1気圧の差圧を発生させダイヤフラムシートでサンプルをラミネートする(EVAがファーストキュアなら20分程度)

下部チャンバを大気解放し、サンプルを取り出す。

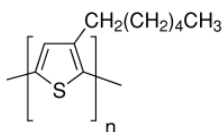
- 2) 有機薄膜太陽電池の作製

一般的に有機薄膜デバイスは熱に対して性能が低下する問題がある。そこで、本研究では熱に比較的強く、140 の熱アニールで効率が改善するP3HT(ポリチエフェン系有機デバイス材料)/PCBM(フルーレン誘導体)を用いた。図：2)の(a)に研究に用いた有機薄膜太陽電池の構造図、(b)~(d)に使用した有機材料、(e)に成膜条件を示す。ここで、有機層はスピンコート法、Al電極は真空蒸着法を用いた。

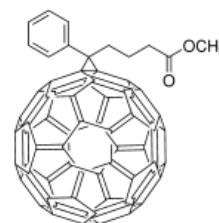
次に研究に用いた有機薄膜太陽電池の構造を図：3)(a)に示す。陽極はITO、正孔注入層にはPEDOT/PSS、光電変換層には研究が最も進んでいるP3HT/[60]PCBMポリマーブレンド、電子注入層にはCa(カルシウム)、陰極にはAl(アルミニウム)を用いた。ここで、薄膜形成にはPEDOT/PSSおよびP3HT/PCBMはスピンコート法、CaおよびAlは真空蒸着法を用いた。図：3)(b)に有機薄膜太陽電池の外形を示す。素子サイズは24×22.5mmで受光面積は1cm²である。



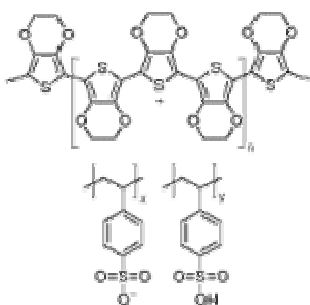
(a) 構造図



(b) P3HT の分子構造



(c) PCBM の分子構造



(d) PEDOT/PSS の分子構造

PEDOT/PSS 成膜 :

3000rpm(180sec), 135 (10min) in Air

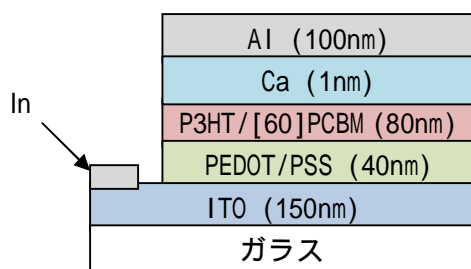
ポリマー成膜 :

P3HT : PCBM = 1:0.7 (wt%) in クロロベンゼン

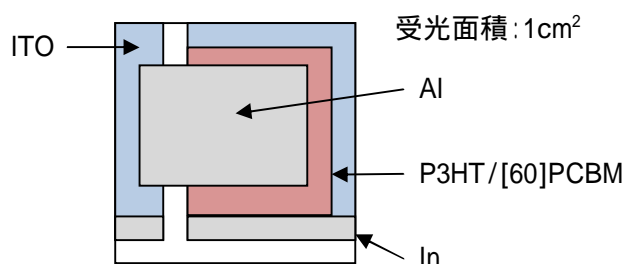
2000rpm(120sec), in N₂

(e) 成膜条件

図： 2) 有機薄膜太陽電池の構造図



(a) 有機薄膜太陽電池の構造



(b) 有機薄膜太陽電池の外形図

図： 3) 有機薄膜太陽電池の構造

以下に有機薄膜太陽電池の詳細な作製法を示す。

ITO ガラスの洗浄

- ・有機溶媒(アセトンおよびエタノール)で 10 分間超音波洗浄
- ・窒素ガスおよび 130 のホットプレートで乾燥
- ・UV 洗浄機で 60 分間 UV 洗浄

PEDOT/PSS(膜厚 40nm)の形成

- ・3mL プラスチックシリンジおよびシリンジフィルタ(0.45um)を用いて PEDOT/PSS(H.C.Starck 製 Clevios P Al 4083)を ITO ガラス全面に塗布
- ・スピンドクターで 500rpm/5 秒、3000rpm/180 秒間スピンドクター
- ・ホットプレートで 130 /10 分間アニール

P3HT/[60]PCBM(膜厚 80nm)の形成

- ・P3HT=40mg、[60]PCBM=28mg およびクロロベンゼン 2mL をスクリー管に入れ、P3HT、[60]PCBM が完全に溶けるまで攪拌する。
- ・1mL のプラスチックシリンジおよびシリンジフィルタ(0.45um)を用いて P3HT/[60]PCBM 溶液を PEDOT/PSS 上に塗布する。
- ・スピンコータで 2000rpm/120 秒間スピンコート
- ・不要な塗布面を綿棒とエタノールで除去する。

電極形成

- ・P3HT/[60]PCBM を塗布した ITO 基板を基板ホルダにセット
- ・ホルダを蒸着装置に入れ $\sim 10^{-5}$ Pa まで真空排気
- ・電極マスク上にホルダをセット
- ・十分に脱ガスした Ca を蒸着レート 0.01nm/sec で 1nm 蒸着
- ・十分に脱ガスした Al を蒸着レート 0.3nm/sec で 100nm 蒸着

- 3) 有機薄膜太陽電池の封止

有機薄膜太陽電池の封止には恵和株式会社が製造する最もバリア性の高い WPAF375P0(水蒸気透過度 10^{-3} g/m²day 以下)を用いた。WPAF375P0 の構造を図：4) に示す。本バックシートの特徴はアルミ箔で水分透過をほぼゼロとし、また、ポリオレフィンフィルムにより EVA との接着性能の向上させている。また、白フッ素フィルムで耐候性を向上している。

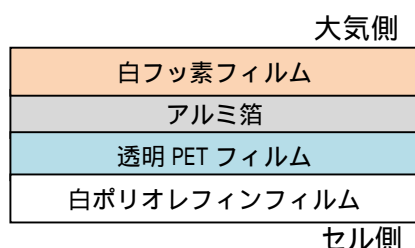
バックシートとガラスの接着には厚さ 565 μ m のファーストキュアタイプの EVA を用いた。本 EVA の架橋条件は 140 で 17~22 分である。

封止は薄膜系太陽電池と全く同じ工程で行った。ラミネート条件を以下に示す。

ラミネート条件

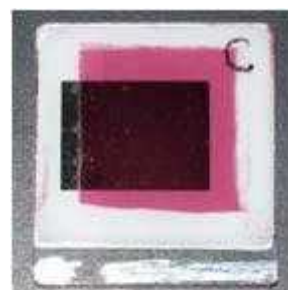
真空排気	3分
ラミネート温度	140
ラミネート時間	15分
ラミネート圧力	1気圧
ラミネート解放温度	140

なお、ラミネート後に測定プローブとの接触抵抗を下げるためにインジウム半田を薄く塗った。完成した有機薄膜太陽電池を図：5) に示す。



水蒸気透過度 10^{-3} g/m²day 以下

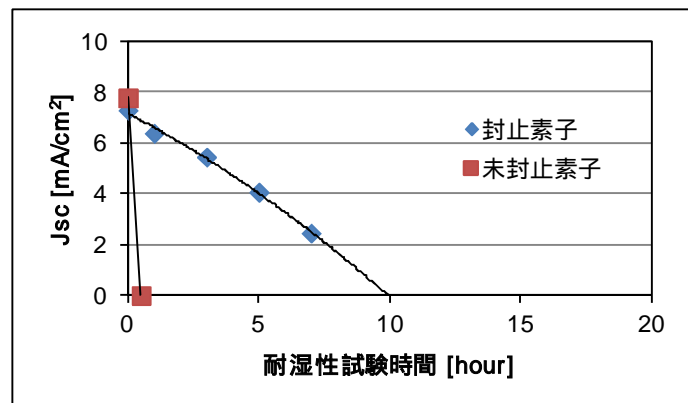
図：4) バックシート WPAF375P0 の構造



図：5) 封止した有機薄膜太陽電池

- 4) 有機薄膜太陽電池の耐久試験(耐湿性試験)

耐久性試験には JIS C8938 の「アモルファス太陽電池モジュールの環境試験方法及び耐久性試験方法」B-2「耐湿性試験」に従い、85-85%RH の環境下での耐湿性試験を実施した。素子の劣化は、定期的に環境試験機から素子を取り出し、短絡光電流を測定した。グラフ：7) に耐湿性試験時間に対する短絡光電流の推移を示す。また、未封止の有機薄膜太陽電池の結果も合わせて示す。ここで、耐久性は耐湿性試験時間に対する短絡光電流のプロットを2次曲線で近似し、短絡光電流が $0\text{mA}/\text{cm}^2$ となる点と定義した。

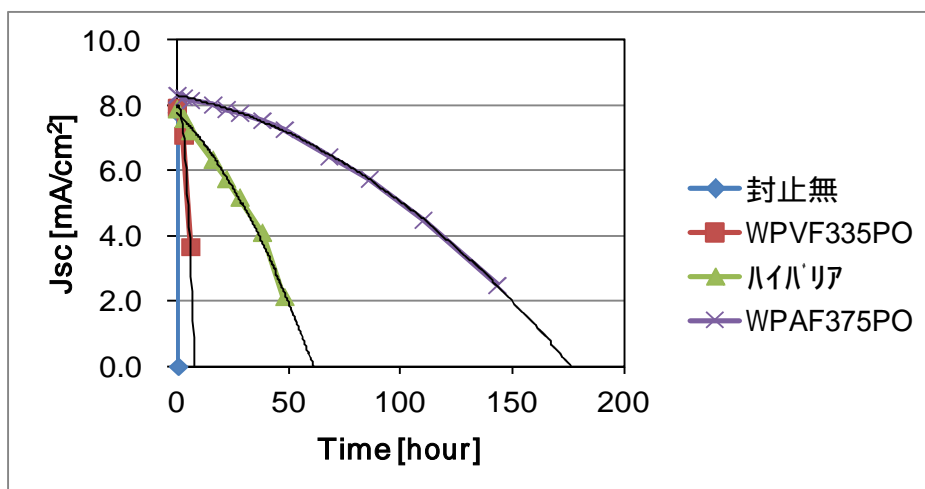


グラフ：7)

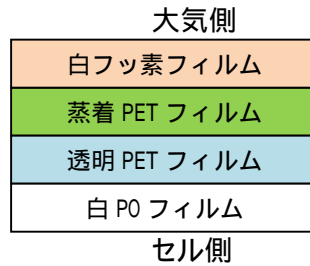
未封止の素子は 0.5 時間以内に短絡光電流が $0\text{mA}/\text{cm}^2$ となった。一方、EVA および高ガスバリアバックシートで封止した素子でも 10 時間程度の耐久性に止まった。この結果より、既存の封止方法では高ガスバリアのバックシートを用いても有機薄膜太陽電池の耐久性はほとんど改善できないことがわかった。

新規開発したハイバリアフィルムを用いたバックシートの封止方法

経緯：上記で得られた最適条件を用い、新規開発したバックシート(水蒸気透過度 $10^{-3}\text{g}/\text{m}^2\text{day}$) および既存の水蒸気透過度の異なるバックシートで封止した有機薄膜太陽電池の耐湿性試験結果をグラフ：8) に、水蒸気透過度を表：5) に示す。また WPVF335PO バックシートの構造を図：6) に示す。



グラフ：8) 新規開発したバックシートを用いて封止した有機薄膜太陽電池の耐湿性試験結果



図：6) WPVF335P0

表：5) 各種シートの水蒸気透過度、有機薄膜太陽電池の耐久性

	水蒸気透過度 [g/m ² day]	耐久性 [H]
封止無	-	< 0.5
WPVF335P0	0.3	8.0
ハイバリア	3 × 10 ⁻³	61.0
WPVF375P0	< 10 ⁻³	176.1

新規開発したハイガスバリアバックシートは、既存の WPAF375P0 には及ばないものの、同じアルミレスの WPVF335P0 に比べ約 8 倍の耐久性がえられた。

第3章 まとめ

本テーマにつきましては「薄膜系太陽電池モジュールの長寿命化技術」としてスタートしましたが、市場変化により結晶系モジュールの価格は急下落し、現在では薄膜系太陽電池については需要が激減している状況です。

今回の開発品については透明化が可能であるため、今後展開が望まれるフレキシブル太陽電池の材料として検討を進めていきます。

また、22年度開発した高耐久フィルム及び高耐久接着材については結晶系モジュール用バックシートとして下記の製品を販促するまでに至った。

Appli - Sola 『WPVH280P0』

Appli - Sola 『TPF325P0』

この報告書には、委託事業の成果として、産業財産権等の対象となる技術情報（未出願又は未公開の産業財産権等又は未公開論文）、ノウハウ等の秘匿情報が含まれているので、通例の取扱いにおいて非公開とする。ただし行政機関の保有する情報の公開に関する法律（平成11年法律42号）に基づく情報開示請求の対象文書となります。