(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3937278号

(P3937278)

(45)発行日　平成19年6月27日(2007.6.27)　(24)登録日　平成19年4月6日(2007.4.6)

(51)Int.Cl.		F I		
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	
B29C 55/12	(2006.01)	B29C	55/12	
C08G 73/10	(2006.01)	C08G	73/10	
H01M 14/00	(2006.01)	H01M	14/00	P
H01L 31/04	(2006.01)	H01L	31/04	M

請求項の数 6　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平11-262902
(22)出願日　平成11年9月17日(1999.9.17)
(65)公開番号　特開2001-81213(P2001-81213A)
(43)公開日　平成13年3月27日(2001.3.27)
審査請求日　平成14年3月28日(2002.3.28)
審判番号　不服2004-12846(P2004-12846/J1)
審判請求日　平成16年6月23日(2004.6.23)

(73)特許権者　000219266
東レ・デュポン株式会社
東京都中央区日本橋本町一丁目１番１号
(74)代理人　100104950
弁理士　岩見　知典
(72)発明者　森山　英樹
愛知県東海市新宝町３１番地の６　東レ・デュポン株式会社東海事業場内
(72)発明者　鵜原　賢治
愛知県東海市新宝町３１番地の６　東レ・デュポン株式会社東海事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】太陽電池基板用ポリイミドフィルムおよびそれを用いた太陽電池基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとのモル比が７５／２５～８２／１８であるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物とビフェニルテトラカルボン酸二無水物とのモル比が７５/２５～６５/３５である酸二無水物成分を用い、ジアミン成分と酸二無水物成分とのモル比が１００/９５～９５/１００になるように両者を非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、ポリアミック酸を形成し、得られたポリアミック酸を均一に延ばすことにより得られた自己支持性のゲルフィルムを固定した状態で化学的に脱水閉環させ、さらに前記ゲルフィルムをフィルム搬送方向および、これと直交する方向にそれぞれ１．０５～２．０倍に延伸することにより形成されたものであることを特徴とする太陽電池基板用ポリイミドフィルム。

【請求項２】

酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物である請求項1記載の太陽電池基板用ポリイミドフィルム。

【請求項３】

ポリイミドフィルムの熱膨張係数が１２～１６ｐｐｍ/℃、ヤング率が４２０kg/mm^2 以上である請求項１または２記載の太陽電池基板用ポリイミドフィルム。

【請求項４】

４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとのモル比が７５／２５～８２／１８であるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物とビフェニルテトラカル

ボン酸二無水物とのモル比が７５/２５～６５/３５である酸二無水物成分を用い、ジアミン成分と酸二無水物成分とのモル比が１００/９５～９５/１００になるように両者を非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、ポリアミック酸を形成し、得られたポリアミック酸を均一に延ばすことにより得られた自己支持性のゲルフィルムを固定した状態で化学的に脱水閉環させ、さらに前記ゲルフィルムをフィルム搬送方向および、これと直交する方向にそれぞれ１．０５～２．０倍に延伸することにより形成されたポリイミドフィルムの表面に、金属電極を形成した後、この金属電極上にアモルファスシリコン層を形成し、このアモルファスシリコン上に透明電極を形成したことを特徴とする太陽電池基板。

【請求項５】

前記透明電極上に、さらに保護層を形成したことを特徴とする請求項４項記載の太陽電池基板。

【請求項６】

４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとのモル比が７５／２５～８２／１８であるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物とビフェニルテトラカルボン酸二無水物とのモル比が７５/２５～６５/３５である酸二無水物成分を用い、ジアミン成分と酸二無水物成分とのモル比が１００/９５～９５/１００になるように両者を非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、ポリアミック酸を形成し、得られたポリアミック酸を均一に延ばすことにより得られた自己支持性のゲルフィルムを固定した状態で化学的に脱水閉環させ、さらに前記ゲルフィルムをフィルム搬送方向および、これと直交する方向にそれぞれ１．０５～２．０倍に延伸することによりポリイミドフィルムを形成し、そのフィルムの表面に、金属電極を形成した後、この金属電極上にアモルファスシリコン層を形成し、このアモルファスシリコン上に透明電極を形成し、さらに必要に応じて、透明電極上に保護層を形成することを特徴とする太陽電池基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱膨張係数の著しく小さい太陽電池基板用ポリイミドフィルム、そのフィルムをベースに用いたフレキシブルでハンドリング性がすぐれ、しかもカールを生じにくい太陽電池基板およびその製造方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

太陽光あるいはその他の光エネルギーにより電力を得る光起電力装置としての太陽電池は、一般にフィルム状のベースに金属電極、シリコン層、透明電極および必要に応じてさらに保護層を順次積層した基板を使用することにより構成されている。

【０００３】

そして、太陽電池の基板ベースとしては、従来では主としてステンレスやガラス板が用いられてきた。

【０００４】

しかしながらステンレスやガラス板を基板ベースとする太陽電池は折り曲げができないばかりか、製造時あるいは取り扱い時に割れやすいため、ハンドリング性に劣るという大きな欠点があった。

【０００５】

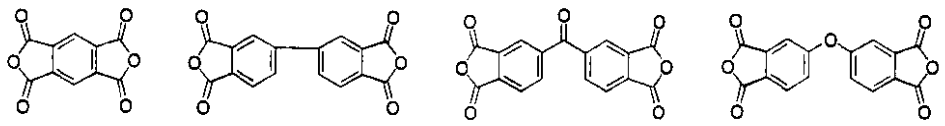
そこで近年では、太陽電池のベースとしてポリイミドフィルムが検討されているが、ポリイミドフィルムは比重が１．４ｇ/ｃｍ^{3}と軽く、割れにくく折り曲げが容易であることから、ハンドリング性にすぐれるという利点を有する反面、熱膨張係数が２０～３０ｐｐｍ/℃と大きいため、熱膨張係数４ｐｐｍ/℃のシリコンとの間に大きな歪みが生じ、カールしやすいという問題があった。

【０００６】

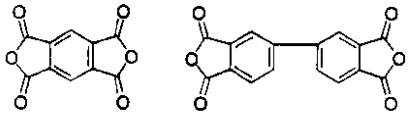
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成された

ものである。
【０００７】
したがって、本発明の目的は熱膨張係数の小さい太陽電池基板用ポリイミドフィルム、フレキシブルでハンドリング性がすぐれ、しかもカールを生じにくい太陽電池基板およびその製造方法を提供することにある。
【０００８】
上記の目的を達成するために、本発明の太陽電池基板用ポリイミドフィルムは、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとのモル比が７５／２５～８２／１８であるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物とビフェニルテトラカルボン酸二無水物とのモル比が７５/２５～６５/３５である酸二無水物成分を用い、ジアミン成分と酸二無水物成分とのモル比が１００/９５～９５/１００になるように両者を非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、ポリアミック酸を形成し、得られたポリアミック酸を均一に延ばすことにより得られた自己支持性のゲルフィルムを固定した状態で化学的に脱水閉環させ、さらに前記ゲルフィルムをフィルム搬送方向および、これと直交する方向にそれぞれ１．０５～２．０倍に延伸することにより形成されたものである。
【０００９】
また、本発明の太陽電池基板は、上記太陽電池基板用フィルムの表面に金属電極を形成し、この金属電極上にアモルファスシリコン層を形成し、さらにアモルファスシリコン層上に透明電極を形成し、さらに必要に応じて、透明電極上に保護層を設けたものである。
【００１０】
【発明の実施の形態】
以下に本発明について詳述する。
【００１１】
本発明の太陽電池基板の基板ベースを構成するポリイミドフィルムとは、４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとパラフェニレンジアミンとのモル比が７５／２５～８２／１８であるジアミン成分と、ピロメリット酸二無水物とビフェニルテトラカルボン酸二無水物とのモル比が７５/２５～６５/３５である酸二無水物成分を用い、ジアミン成分と酸二無水物成分とのモル比が１００/９５～９５/１００になるように両者を非プロトン性極性溶媒中で反応させることにより、ポリアミック酸を形成し、得られたポリアミック酸を均一に延ばすことにより得られた自己支持性のゲルフィルムを固定した状態で化学的に脱水閉環させ、さらに前記ゲルフィルムをフィルム搬送方向および、これと直交する方向にそれぞれ１．０５～２．０倍に延伸することにより形成されたものである。
【００１２】
上記において使用する酸二無水物の具体例としては
【００１３】
【化１】



などが挙げられ、なかでも
【００１４】
【化２】



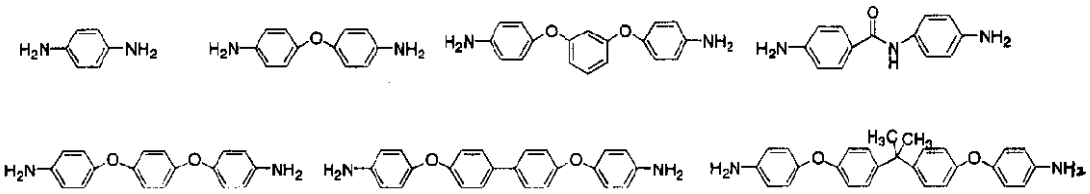
が好ましく使用される。

【００１５】

上記において使用するジアミンの具体例としては

【００１６】

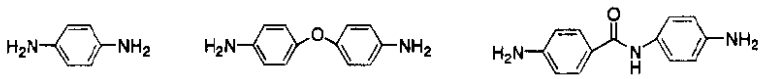
【化３】



などが挙げられ、なかでも

【００１７】

【化４】



が好ましく使用される。

【００１８】

本発明のポリアミド酸の重合反応はすべてのジアミン成分を最初に反応系中に投入し、酸二無水物成分を添加する方法、または一方のジアミン成分と酸二無水物成分との反応を行った後に残りのジアミン成分、酸二無水物成分を添加する方法のいずれを用いても良い。

【００１９】

また、上記において使用する非プロトン性極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N－ジメチルホルムアミド、N,N－ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N－ジメチルアセトアミド、N,N－ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、ｏ－,m－, 又はｐ－クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ－ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらを単独又は混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の使用も可能である。

【００２０】

上記ポリアミック酸を化学的に脱水閉環（イミド化）する際に使用される脱水剤としては、例えば無水酢酸などの脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物などがあげられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第３級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第３級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第３級アミン類などがあげられる。

【００２１】

なお、ポリイミドフィルムを形成する上記のポリアミド酸には３重量％以下の無機フィラーあるいは他のポリイミドなどを添加することができる。

【００２２】

本発明のポリイミドフィルムを得るに際しては、酸二無水物の添加量、およびゲルフィルムの延伸倍率などを上記のように制限することが重要である。このような条件を選ぶことにより、本発明の太陽電池基板用ポリイミドフィルムとして好ましい、熱膨張係数が１２～１６ｐｐｍ/℃、ヤング率４２０kg/mm^{2}以上のポリイミドフィルムを得ることができる。

【００２３】

ゲルフィルムのフィルム搬送方向およびこれに直交する方向いずれかの延伸倍率が1.05倍未満では、ヤング率が４２０kg/mm２に達しない傾向にある。またいずれかの延伸倍率が２．０倍を越えるとゲルフィルムが破れやすく、生産性が著しく低下するために好ましくない。

【００２４】

かくして得られ、本発明の太陽電池用基板において基板ベースとして使用されるポリイミドフィルムは、その熱膨張係数が１２～１６ｐｐｍ/℃で、かつヤング率が４２０kg/mm２以上であることが好ましい。

【００２５】

ポリイミドフィルムの熱膨張係数が１６ｐｐｍ/℃を越える場合は、シリコン層との間に熱膨張係数の差が大きくなり、カールの発生を防止することが困難となるために好ましくない。また、本発明の原料を用いて得た熱膨張係数が１２ｐｐｍ/℃よりも小さいフィルムも、伸度が低いために割れやすく、太陽電池用基板用として好ましいものとは言えない。

【００２６】

さらに、ポリイミドフィルムの熱膨張係数が１２～１６ｐｐｍ/℃であっても、そのヤング率が４２０kg/mm２未満の場合には、シリコン層とのわずかな熱膨張係数の違いのために生じる応力に起因してカールを生じる傾向となるため好ましくない。

【００２７】

ここで、本発明で言う熱膨張係数とは５０℃～２００℃の平均熱膨張係数を意味し、島津製作所製”サーモメカニカルアナライザーTMA－50”を用いて測定した値である。

【００２８】

本発明の太陽電池基板において上記ポリイミドフィルム上に形成される金属電極の金属の種類には特に制約はなく、例えば、アルミニウム、金、銀、銅、鉄、スズ等あるいはこれら金属の２種以上からなる合金等を例示することができる。

【００２９】

本発明の太陽電池基板において上記アモルファスシリコン層上に形成される透明電極としては、酸化インジウム－スズ合金、酸化スズおよび酸化インジウムなどの導電性金属が例示できる。

【００３０】

なお、本発明の太陽電池基板においては、上記透明電極上にさらに必要に応じて保護層を形成することができ、この保護層の具体例としてはフッ素樹脂、透明ポリイミドなどの光線透過率が高く、かつ耐候性にすぐれた高分子材料が挙げられる。

【００３１】

かくして得られる本発明の太陽電池基板はフレキシブルで折り曲げ可能であり、しかも製造時あるいは取り扱い時に割れることがないため、ハンドリング性がすぐれるばかりか、基板ベースの歪みを招くことがなく、カールを生じないというすぐれた性能を発揮する。

【００３２】

そして、本発明の太陽電池基板の製造方法によれば、上記のすぐれた性能を有する太陽電池基板を効率的に製造することができる。

【００３３】

【実施例】
以下に実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明する。本実施例に記載する、４，４'－オキシジアニリンは４，４'－ジアミノジフェニルエーテルと同一の化合物である（ケミカルアブストラクツ番号：１０１－８０－４）。
【００３４】
なお、実施例中の各特性は、次の方法により測定した。
[熱膨張係数] 島津製作所製”サーモメカニカルアナライザーTMA－50”を用いて５０℃～２００℃の平均熱膨張係数測定した。
[ヤング率] オリエンテック社製”テンシロンRTM-250”を用いて測定した。
[ハンドリング性] 得られた太陽電池基板を35mm×120mmの大きさに切断し、これを手で折り曲げた場合の感触を評価し、下記の基準で評価した。
○……折り曲げ自在でハンドリング性良好。
×……折り曲げ不可能で無理に折り曲げると割れる。
【００３５】
[カール] ２４時間調湿した35mm×120mmの試料を水平な台に置いて、４角の台からの浮きを測定し、これを平均した値をカールの値とした。カールの方向はポリイミドフィルムを上にしたとき凹になるカールをプラス、逆にポリイミドフィルムを上にしたとき凸になるカールをマイナスと表記した。
【００３７】
実施例２
DCスターラーを備えた５００ｍｌセパラブルフラスコ中に４，４’－オキシジアニリン２２．０７ｇ(１１０mmol)、N,N－ジメチルアセトアミド２０７．６３ｇを入れ窒素雰囲気下、室温で攪拌した。３０分後から１時間後にかけてピロメリット酸二無水物２３．０８ｇ(１０６mmol)を数回に分けて投入する。N,N－ジメチルアセトアミド１０ｍｌを用いて粉体ロートに付着したピロメリット酸二無水物を反応系中に洗い入れる。１時間攪拌した後ｐ－フェニレンジアミン３．９７ｇ(３７ｍｍｏｌ)を加え、３,３',４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１０．８１ｇ(３７ｍｍｏｌ)を１０分かけて投入する。N,N－ジメチルアセトアミド１０ｍｌを用いて粉体ロートに付着した３,３',４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を反応系中に洗い入れる。１２時間攪拌した後ピロメリット酸二無水物 N,N－ジメチルアセトアミド溶液(６wt%)１６．０２ｇを３０分かけて滴下し、さらに１時間攪拌する。ここで得られたポリアミック酸は３５００ポアズであった。
【００３８】
得られたポリアミック酸の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成する。これをβ－ピコリン/無水酢酸混合溶液(５０:５０)に５分間浸しイミド化させた。得られたポリイミドゲルフィルムを１２０℃２０分、３００℃２０分、４００℃５分で熱処理を行いポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドは厚み：５０μｍ、ヤング率:６７０kg/mm^2、線膨張係数:１２ｐｐｍ/℃であった。得られたフィルムにアルミニウムおよびシリコンをそれぞれ０．５μｍづつイオン蒸着し、カールを測定した。測定結果を表２にまとめた。
実施例３
DCスターラーを備えた５００ｍｌセパラブルフラスコ中に４，４’－オキシジアニリン２３．３４ｇ(１１６mmol)、N,N－ジメチルアセトアミド１９８．１３ｇを入れ窒素雰囲気下、室温で攪拌した。３０分後から１時間後にかけてピロメリット酸二無水物１９．２３ｇ(８８mmol)を数回に分けて投入する。N,N－ジメチルアセトアミド１０ｍｌを用いて粉体ロートに付着したピロメリット酸二無水物を反応系中に洗い入れる。１時間攪拌した後ｐー フェニレンジアミン２．７７ｇ(２５ｍｍｏｌ)、N,N－ジメチルアセトアミド１０ｍｌを加え、３,３',４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物１４．６４ｇ(４９ｍｍｏｌ)を１０分かけて投入する。N,N－ジメチルアセトアミド１０ｍｌを用いて粉体ロートに付着した３,３',４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を反応系中に洗

い入れる。１２時間攪拌した後ピロメリット酸二無水物 Ｎ,Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液(６wt%)１５．５０ｇを３０分かけて滴下し、さらに１時間攪拌する。ここで得られたポリアミック酸は３５００ポアズであった。

【００３９】

得られたポリアミック酸の一部をポリエステルフィルム上に取り、スピンコーターを用いて均一な膜を形成する。これをβ－ピコリン/無水酢酸混合溶液(５０:５０)に５分間浸しイミド化させた。得られたポリイミドゲルフィルムを１２０℃２０分、３００℃２０分、４００℃５分で熱処理を行いポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドは厚み：５０μm、ヤング率:５４０kg/mm^2、線膨張係数:１６ｐｐｍ/℃であった。得られたフィルムにアルミニウムおよびシリコンをそれぞれ０．５μmづつイオン蒸着し、カールを測定した。測定結果を表２にまとめた。

【００４１】

比較例３

厚さ５mmのガラスにアルミニウムからなる金属電極、アモルファスシリコンをイオン蒸着法によりそれぞれ０．５μmづつ形成することにより、疑似太陽電池基板を作成し、そのハンドリング性およびカールを評価した。評価結果を表１および表２に併記した。

【００４２】

【表１】

表　1

No.	ヤング率 (kg/mm^2)	熱膨張係数 (ppm/℃)	ハンドリング性	カール(mm) 件① / ②
比較例3	6400	3.3	×	0/ 0

条件①：20 ℃,20%Rh 24 時間調湿後、　条件②：25 ℃,95%Rh 24 時間調湿後
フィルム 25 μ m, Al 0.5 μ m, Si 0.5 μ m

【００４３】

【表２】

表　2

No.	ヤング率 (kg/mm^2)	熱膨張係数 (ppm/℃)	ハンドリング性	カール(mm) 条件① / ②
実施例2	797	6.8	○	2.3 / 1.3
実施例3	540	16	○	1.8 / 1.5
比較例3	6400	3.3	×	0/ 0

条件①：20 ℃,20%Rh 24 時間調湿後、　条件②：25 ℃,95%Rh 24 時間調湿後
フィルム 50 μ m, Al 0.5 μ m, Si 0.5 μ m

【００４４】

【発明の効果】

本発明の太陽電池基板用フィルムは熱膨張係数が小さく、ヤング率が大きい。また、太陽電池基板は、フレキシブルで折り曲げ可能であり、しかも製造時あるいは取り扱い時に割れることがないため、ハンドリング性がすぐれるばかりか、基板ベースの歪みを招くことが無く、カールを生じないというすぐれた性能を発揮する。

【００４５】

そして、本発明の太陽電池基板の製造方法によれば、上記のすぐれた性能を有する太陽電

池基板を効率的に製造することができる。

フロントページの続き

合議体
審判長　一色　由美子
審判官　船岡　嘉彦
審判官　渡辺　陽子

(56)参考文献　特開平１１－０２９６４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－００８３３８（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０４９８５７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０１９７８９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２０５３２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08J5/19 B29C55/12 C08G73/10 H01M14/00 H01L31/04