

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-209375

(P2012-209375A)

(43) 公開日 平成24年10月25日(2012.10.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 31/042 (2006.01)	H01L 31/04	4F100
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	5F151

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2011-72850 (P2011-72850)	(71) 出願人	000006172 三菱樹脂株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(22) 出願日	平成23年3月29日 (2011. 3. 29)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	赤池 治 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社筑波工場内
		(72) 発明者	満倉 由美 茨城県牛久市東端穴町1000番地 三菱樹脂株式会社筑波工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用封止材・表面保護材積層体

(57) 【要約】

【課題】封止性に優れ、且つシワが少ない等、良好な外観を有する太陽電池用封止材・表面保護材積層体を実現する。

【解決手段】(1)環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物であって、周波数1Hzで測定した150における溶融粘度が2000Pa・s以上、15000Pa・s未満である樹脂組成物からなる封止材、及び(2)融点180以下のプラスチックフィルムからなる表面保護材、を有する太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物であって、周波数 1 Hz で測定した 150 における溶融粘度が 2000 Pa・s 以上、15000 Pa・s 未満である樹脂組成物からなる封止材、及び (2) 融点 180 以下のプラスチックフィルムからなる表面保護材、を有することを特徴とする太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【請求項 2】

前記表面保護材が、融点 180 以下のプラスチックフィルムのみからなる請求項 1 記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【請求項 3】

前記融点 180 以下のプラスチックフィルムが、少なくとも、融点 180 以下の封止材密着フィルム層及び融点 180 以下の耐候性フィルム層を有する、請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

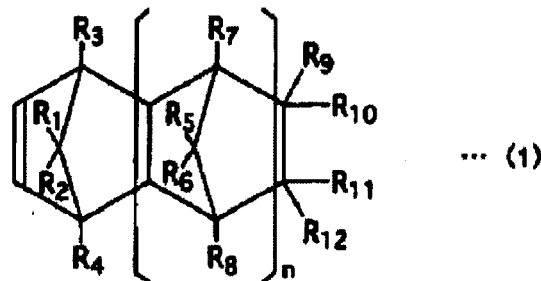
【請求項 4】

前記融点 180 以下のプラスチックフィルムが、少なくとも、融点 180 以下のポリオレフィン系樹脂層及び融点 180 以下のフッ素系樹脂層を有する、請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【請求項 5】

環状オレフィン系重合体が、直鎖状オレフィン成分と下記一般式 (1) で表される環状オレフィン成分とからなる環状オレフィン系ランダム共重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【化 1】



(上記一般式 (1) 中、それぞれ $R_1 \sim R_{12}$ は水素原子又は炭化水素基であって、同一であっても異なっても良い。また、 R_5 と R_{10} 、又は R_{11} と R_{12} とは一体化して 2 価の炭化水素基を形成しても良い。また、 R_3 又は R_{10} と、 R_{11} 又は R_{12} とは互いに環を形成しても良い。 n は 0 又は正の整数であって、 n が 2 以上のとき、 $R_5 \sim R_8$ の各々が複数ある場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

【請求項 6】

前記環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物からなる封止材の 40、90% RH における水蒸気透過率が $1.0 [g/m^2 \cdot 日]$ 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【請求項 7】

前記表面保護材が防湿フィルムを含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体を有する太陽電池用モジュール。

【請求項 8】

前記表面保護材の前記プラスチックフィルム側に、前記 (1) 環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物からなる封止材が積層された構成を有する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【請求項 9】

前記耐候性フィルム、前記防湿フィルム、前記封止材密着フィルム、及び前記 (1) 環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物からなる封止材、をこの順に積層した構成を有す

10

20

30

40

50

る請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の太陽電池用封止材・表面保護材積層体を有する太陽電池用モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池用セルの封止材と表面保護材を一体として組み合わせた太陽電池用封止材・表面保護材積層体に関し、特に、防湿性と外観及び製造プロセスの省工程化に優れ、太陽電池の軽量化、耐久性に有効な太陽電池用封止材・表面保護材積層体及び軽量、高耐久性の太陽電池モジュールに関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。太陽電池は、通常、前面保護材、封止材、発電素子、封止材及び裏面保護材をこの順で積層し、真空ラミネーションによる加熱溶融により接着一体化することで製造される。

封止材としては、太陽電池素子を保護する為の柔軟性や耐衝撃性、太陽電池モジュールが発熱した際の耐熱性、耐久性、寸法安定性、難燃性、水蒸気バリア性等様々な要求がなされるが、封止工程における封止適性、すなわち、封止材の構成樹脂がモジュールの周辺に流れ出ないこと、及び封止が十分に光発電素子の細部にまで当該樹脂が回り込むことが重要である。このことから、従来は、当該樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体（以下、EVAと省略することがある）が広く用いられている。

20

【0003】

太陽電池の前面・裏面保護材である表面保護材としては、紫外線に対する耐久性、防湿性等に優れることが重要な要件となり、代表的な層構成は、暴露側より耐候フィルム、防湿フィルム、中間フィルム、封止材密着フィルムからなるものが知られている。

このように、封止材、表面保護材いずれにもさまざまな機能が要求されているが、封止材と太陽電池の表面保護材を積層一体化するにあたっては、さらにシワや突起発生の防止や密着強度に優れることが要求されている。一体化された太陽電池用封止材・表面保護材積層体としては、例えば、特許文献 1、2 に開示されるように、太陽電池用表面保護材と封止用 EVA フィルムとを積層一体化してなる太陽電池用カバー材兼用封止膜が知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3978911 号公報

【特許文献 2】特許第 3978912 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

本発明者らは、封止材と太陽電池素子との界面、もしくは封止材と表面保護材との界面、でシワが発生するのは、従来封止材として使用される EVA の収縮に起因するところが大きいこと、そして、EVA の収縮は耐熱性を付与する等の目的で使用される有機過酸化物からなる架橋剤がモジュール製造工程の真空ラミネーションプロセスにおいて作用するためであることを見出した。

さらに、太陽電池用表面保護材の構成に使用されるポリエステルフィルムなどの真空ラミネーション温度より融点の高いフィルム（以下、「高融点中間フィルム」といい、具体的には融点 180 超のフィルムを意味する）が、表面保護材の変形や表面でのシワの発生を防止する役割を果たしていることを見出した。これは、シワの発生が、真空ラミネー

50

ションによる封止材や表面保護材自体の収縮及び／又は変形に起因するためであること、そして、表面保護材を構成する高融点中間フィルムが、真空ラミネーション工程において未熔融であることから封止材の収縮に抵抗する作用をもたらすためと考えられる。

すなわち、特許文献 1、2 に開示される太陽電池用カバー材兼用封止膜では、封止用 EVA フィルムの収縮が大きいため、一体化される表面保護材の構成に高融点中間フィルムを使用しなければ、シワ等が発生し、外観不良が生じてしまう。

【0006】

しかしながら、前記高融点中間フィルムの使用は、表面保護材の積層構成フィルム増加につながり、同時に製造プロセスの複雑化や溶剤使用量の増加を引き起こす。したがって、高融点中間フィルムを使用しなくても、表面保護材などのシワが発生しないように、封止性に優れ、且つ収縮が少ない封止材を使用して、太陽電池用封止材・表面保護材積層体を設計する必要がある。

10

【0007】

すなわち、本発明の課題は、封止性に優れ、且つシワが少ない等、良好な外観を有する太陽電池用封止材・表面保護材積層体を実現すること、さらには、この太陽電池用封止材・表面保護材積層体により、外観に優れた長期耐久性のある太陽電池モジュール及び太陽電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、(1) 環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物であって、周波数 1 Hz で測定した 150 における溶融粘度が 2000 Pa・s 以上、15000 Pa・s 未満である樹脂組成物からなる封止材、及び(2) 融点 180 以下のプラスチックフィルムからなる表面保護材、を有する太陽電池用封止材・表面保護材積層体、に関する。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、封止性に優れ、高融点中間フィルムを使用しなくても、表面保護材との積層表面に著しいシワや突起、剥離などの外観不良が発生せず、良好な外観を有する太陽電池用封止材・表面保護材積層体を実現することができる。また、本発明によれば、当該積層体を使用することから外観に優れるのみならず、変形が防止されることにより電力の取り出し配線に損傷が受けにくい長期耐久性のある太陽電池モジュール及び太陽電池を提供することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下に本発明を更に詳細に説明する。

< 太陽電池用封止材・表面保護材積層体 >

本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体は、特定の粘度を示す環状オレフィンを含む樹脂組成物である封止材(以下、「環状オレフィン封止材」ということがある)と、融点 180 以下のプラスチックフィルムからなる表面保護材を積層した封止材・表面保護材積層体であって、真空ラミネーション後の積層体において優れた封止性及び外観を有し、省工程化による溶剤使用量削減を可能とするものである。

40

【0011】

すなわち、本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体は、(1) 環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物であって、周波数 1 Hz で測定した 150 における溶融粘度が 2000 Pa・s 以上、15000 Pa・s 未満である樹脂組成物からなる封止材、及び(2) 融点 180 以下の封止材密着フィルムからなる表面保護材、を有するものであり、好ましくは、前記表面保護材が、融点 180 以下の封止材密着フィルム及び融点 180 以下の耐候性フィルムを有するものである。

【0012】

なお、本発明において、「フィルムの融点」とは、示差走査熱量計を用いて、JIS K 7121 に準じて、測定フィルム試料約 10 mg を加熱速度 10 /分で -40 から

50

200 まで昇温し、融解ピークを確認、200 で1分間保持した後、冷却速度10 /分で-40 まで降温し、再度、加熱速度10 /分で200 まで昇温した時に測定されたサーモグラムから結晶融解ピーク温度の中で最大ピークを(T_m) ()を融点とするものとする。なお、ポリエステルなど融点が200 を超え融解ピークが観測されない場合は、昇温上限温度を300 とし、その後同様な測定を行っている。

以下、各構成層について説明する。

【0013】

〔(1)環状オレフィン封止材〕

本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体における環状オレフィン封止材は、環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物であって、周波数1Hzで測定した150 における溶融粘度が2000 Pa・s以上、15000 Pa・s未満である樹脂組成物からなる、防湿性及び透明性を有する封止材である。該環状オレフィン封止材は、環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する封止材である。

この環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物からなる層を用いることにより、湿気、水の透過による太陽電池の内面側を保護することができ、また、高い透明性を確保することにより発電効率の向上が達成できる。

【0014】

(環状オレフィン系重合体)

本発明で用いる環状オレフィン系重合体としては、主として以下の(A)~(C)の3種の構成を挙げることが出来る。

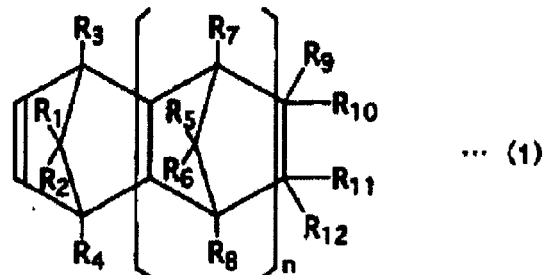
(A)：直鎖状オレフィン成分と下記一般式(1)で表される環状オレフィン成分とからなる環状オレフィン系ランダム共重合体

(B)：下記一般式(1)で表される環状オレフィンから選ばれる1種以上の環状オレフィン成分からなる開環重合体もしくはその水素化物

(C)：上記(A)と(B)との混合物

【0015】

【化1】



【0016】

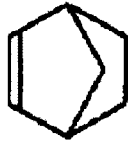
(上記一般式(1)中、それぞれR₁~R₁₂は水素原子又は炭化水素基であって、同一であっても異なっても良い。また、R₅とR₁₀、又はR₁₁とR₁₂とは一体化して2価の炭化水素基を形成しても良い。また、R₃又はR₁₀と、R₁₁又はR₁₂とは互いに環を形成しても良い。nは0又は正の整数であって、nが2以上のとき、R₅~R₈の各々が複数ある場合には、これらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。)

【0017】

ここで、上記一般式(1)で表される環状オレフィンの例としては、下記式(2)のビシクロヘプト-2-エン(2-ノルボルネン)及びその誘導体、例えば、ノルボルネン、6-メチルノルボルネン、6-エチルノルボルネン、6-n-ブチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等を挙げることができる。

【0018】

【化 2】



... (2)

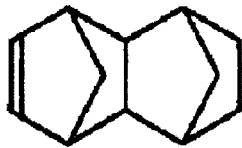
【0019】

また、上記一般式(1)で表される環状オレフィンの例として下記式(3)のテトラシクロ-3-ドデセン及びその誘導体、例えば、8-メチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ-3-ドデセン、10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセン等を挙げることができる。

10

【0020】

【化 3】



... (3)

【0021】

20

前記構成(A)の環状オレフィン系ランダム共重合体は、直鎖状オレフィン成分と上記一般式(1)で表される環状オレフィン成分との共重合体であり、流動性、透明性、及び水蒸気バリア性などの点で、本発明において好適に用いられる。前記環状オレフィン成分に共重合させる直鎖状オレフィン成分としては、炭素数2~20の-オレフィンが好適に用いられ、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-ブテン-1、4-メチル-ペンテン-1などが挙げられる。本発明においては、工業的な入手しやすさや諸特性、経済性の観点から直鎖状オレフィン成分としては、エチレンが好適に用いられ、環状オレフィン成分としては、ノルボルネンあるいは、テトラシクロドデセンが好適に用いられる。共重合する環状オレフィン成分と直鎖状オレフィン成分はそれぞれ1種を単独

30

【0022】

前記環状オレフィン系ランダム共重合体における環状オレフィン成分の含有量(モル%)は特に限定されるものではないが、エチレンノルボルネンランダム共重合体を例に挙げると、ノルボルネン成分は、好ましくは1モル%以上、より好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは15モル%以上であり、かつ、好ましくは60モル%以下、より好ましくは40モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下である。該範囲にあれば、太陽電池封止材として適用する際の溶融粘度や力学特性、経済性などに優れるため好ましい。

【0023】

本発明に用いる環状オレフィン系重合体としては、前記構成(B)にかかる一般式(1)で表される環状オレフィンから選ばれる1種以上の環状オレフィン成分からなる開環重合体もしくはその水素化物を用いることも出来る。環状オレフィン開環重合体は、環内の二重結合に水添することで、熱に対してより安定になり、押出機によるシート化などの加熱成形が容易になる。また、側鎖に嵩高い官能基(例えばシクロヘキサン)を付与することで、非晶性となり、透明性などの物性を示すようになる。

40

【0024】

さらに、本発明に用いる環状オレフィン系重合体としては、前記(C)にかかる混合物、すなわち(A)前記環状オレフィン系ランダム共重合体と、前記(B)一般式(1)で表される環状オレフィンから選ばれる1種以上の環状オレフィン成分からなる開環重合体もしくはその水素化物を混合した混合物を用いることが出来る。この場合、前記環状オレ

50

フィン系ランダム共重合体と前記環状オレフィン開環重合体又はその水素化物との混合質量比率は特に限定されるものではない。

【0025】

環状オレフィン系重合体の製造方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、特開昭60-168708号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-271308号公報、特開昭61-272216号公報、特開昭62-252406号公報、特開昭62-252407号公報等に記載されている公知の方法に準じて製造することができる。

【0026】

(環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物)

次に、本発明においては、前記環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物の150における溶融粘度は、2000 Pa・s以上、15000 Pa・s未満であることが重要である。ここで、溶融粘度は次の方法により測定した値である。すなわち、レオメーターを用いて、周波数：1 Hz、歪：0.5%、降温速度：3 /分の条件で、18 mmパラレルプレート上にのせた試料(厚み0.3 mm)の溶融粘度(*)の温度分散を230から120まで測定し、得られたデータから150における溶融粘度を求めることができる。

【0027】

環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物の150における溶融粘度が上記範囲内であれば、通常用いられる封止圧力、すなわち、大気圧(約0.1 MPa)程度の圧力で光発電素子の細部にまで樹脂が回り込み十分封止でき、また、封止工程において、樹脂がモジュールの周辺に流れ出てしまうなどの問題が発生し難く、良好な太陽電池モジュールを得ることができるため好ましい。

【0028】

上記観点から、本発明に用いられる環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物の150における溶融粘度は、好ましくは3000 Pa・s以上、さらに好ましくは4000 Pa・s以上であって、かつ、好ましくは14000 Pa・s未満、さらに好ましくは13000 Pa・s未満である。

【0029】

上記溶融粘度は、用いる樹脂組成物の分子量や分岐構造などに強く影響される。すなわち、分子量を例に挙げると、分子量が高いものほど該溶融粘度が高くなり、逆に、分子量が低いものほど該溶融粘度が低くなる傾向にある。樹脂組成物の樹脂としては前記溶融粘度範囲内の樹脂を使用すればよく、単独でも2種以上組み合わせで使用することもできる。しかしながら、工業的には環状オレフィン系重合体の市販グレード数は限られており、必ずしも所望の分子量、言い換えれば、所望の溶融粘度を有するグレードが入手できるわけではない。そこで、本発明においては、溶融粘度の異なる2種以上の環状オレフィン系重合体を混合して、前記溶融粘度の範囲内として用いることができる。例えば、実施例で示すように、150における溶融粘度が本発明で規定する範囲外の環状オレフィン系重合体を混合することにより、所望の溶融粘度になるように調整したものも使用できる。具体的には、150における溶融粘度が、15000 Pa・s以上の環状オレフィン系重合体に溶融粘度がより低い環状オレフィン系重合体を混合して、本発明で規定する範囲内の樹脂組成物を得ることができる。150における溶融粘度が17000 Pa・sである環状オレフィン系重合体と、150における溶融粘度が100 Pa・s以下である環状オレフィン系重合体を用いる場合であれば、前者の樹脂組成物における質量百分率が99~55質量%であることが好ましく、95~60質量%であることがより好ましい。

【0030】

また、環状オレフィン系重合体を含む樹脂組成物には、必要に応じて、各種の添加剤を添加することができる。該添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、光拡散剤、造核剤、顔料、難燃剤、変色防止剤などが挙げられる。本発明では、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤が

10

20

30

40

50

ら選ばれる少なくとも一種の添加剤が添加されていることが好ましい。また、本発明においては、樹脂組成物に架橋剤や架橋助剤を添加する必要はないが、添加することを排除するものではなく、例えば、高度の耐熱性を要求される場合は、架橋剤及び/又は架橋助剤を配合しても良い。

【0031】

シランカップリング剤は、封止材の保護材（ガラス、樹脂製のフロントシート、バックシートなど）や光発電素子等に対する接着性を向上させるのに有用であり、その例としては、ビニル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基のような不飽和基、アミノ基、エポキシ基など共に、アルコキシ基のような加水分解可能な基を有する化合物をあげることができる。シランカップリング剤の具体例としては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを例示することができる。本発明においては、接着性が良好であり、黄変などの変色が少ないことなどから - グリシドキシプロピルトリメトキシシランや - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく用いられる。該シランカップリング剤の添加量は、樹脂組成物 100 質量% に対し、通常 0.1 質量% 以上、好ましくは 0.2 質量% 以上であり、かつ、通常 5 質量% 以下、好ましくは 3 質量% 以下添加するのが良い。また、シランカップリング剤と同様に、有機チタネート化合物などのカップリング剤も有効に活用できる。

10

【0032】

酸化防止剤としては、種々の市販品が適用でき、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子フェノール系、硫黄系、ホスファイト系など各種タイプのを挙げるができる。モノフェノール系としては、例えば、2, 6 - ジ tert - ブチル - p - クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - エチルフェノールなどを挙げるができる。ビスフェノール系としては、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレン - ビス - (4 - エチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - チオビス - (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4, 4' - ブチリデン - ビス - (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、3, 9 - ビス[{ 1, 1 - ジメチル - 2 - { - (3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ } エチル }] 2, 4, 9, 10 - テトラオキサスピロ] 5, 5 - ウンデカンなどを挙げるができる。

20

30

【0033】

高分子フェノール系としては、1, 1, 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5 - トリメチル 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス - { メチレン - 3 - (3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート } メタン、ビス{ (3, 3' - ビス - 4' - ヒドロキシ - 3' tert - ブチルフェニル) ブチリックアシッド } グルコールエステル、1, 3, 5 - トリス(3', 5' - ジ - tert - ブチル - 4' - ヒドロキシベンジル) - s - トリアジン - 2, 4, 6 - (1H, 3H, 5H) トリオン、トリフェノール(ビタミンE)などを挙げるができる。

40

【0034】

硫黄系としては、ジラウロイルチオジプロピネート、ジリミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネートなどを挙げるができる。

【0035】

ホスファイト系としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4, 4' - ブチリデン - ビス - (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル - ジ - トリデシル) ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシルホスファイト)、トリス(モノ及び/又はジ)フェ

50

ニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナスレン - 10 - オキサイド、10 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナスレン - 10 - オキサイド、10 - デシロキシ - 9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナスレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6 - ジ - tert - メチルフェニル)ホスファイト、2, 2 - メチレンビス(4, 6 - tert - ブチルフェニル)オクチルホスファイトなどを挙げることができる。本発明においては、酸化防止剤の効果、熱安定性、経済性等からフェノール系及びホスファイト系の酸化防止剤が好ましく用いられ、両者を組み合わせて、用いることができる。該酸化防止剤の添加量は、樹脂組成物100質量%に対し、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上であり、かつ、通常1質量%以下、好ましくは0.5質量%以下添加することが良い。

10

20

30

40

50

【0036】

紫外線吸収剤としては、種々の市販品が適用でき、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、サリチル酸エステル系など各種タイプのものを挙げることができる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2' - カルボキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - ドデシルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクタデシルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - ベンジルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 5 - スルホベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 5 - クロロベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンなどを挙げることができる。

【0037】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニル置換ベンゾトリアゾール化合物であって、例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 5 - t - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどを挙げることができる。またトリアジン系紫外線吸収剤としては、2 - [4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル] - 5 - (オクチルオキシ)フェノール、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - (ヘキシルオキシ)フェノールなどを挙げることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリチレート、p - オクチルフェニルサリチレートなどを挙げることができる。該紫外線吸収剤の添加量は、樹脂組成物の100質量%に対し、通常0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上であり、かつ通常2.0質量%以下、好ましくは0.5質量%以下添加することが良い。

【0038】

上記の紫外線吸収剤以外に耐候性を付与する耐候安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定化剤が好適に用いられる。ヒンダードアミン系光安定化剤は、紫外線吸収剤のように紫外線を吸収しないが、紫外線吸収剤と併用することによって、著しい相乗効果を示す。ヒンダードアミン系以外にも光安定化剤として機能するものはあるが、着色している場合が多く太陽電池用封止材・表面保護材積層体には好ましくない。

【0039】

ヒンダードアミン系光安定化剤としては、コハク酸ジメチル - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{

6 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル } { (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { { 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル } イミノ }]、N , N' - ビス (3 - アミノプロピル) エチレンジアミン - 2 , 4 - ビス [N - ブチル - N - (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ] - 6 - クロロ - 1 , 3 , 5 - トリアジン縮合物、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セパレート、2 - (3 , 5 - ジ - tert - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - n - ブチルマロン酸ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) などを挙げることができる。該ヒンダードアミン系光安定化剤の添加量は、樹脂組成物 100 質量% に対し、通常 0 . 01 質量% 以上、好ましくは 0 . 05 質量% 以上であり、かつ、通常 0 . 5 質量% 以下、好ましくは 0 . 3 質量% 以下添加するのが良い。

10

【0040】

(環状オレフィン封止材)

本発明の環状オレフィン封止材の水蒸気透過率は、例えば結晶シリコンを用いた光発電素子を用いた太陽電池モジュールの場合のように、光発電素子が水分によって劣化しない発電素子を用いたものにおいては、あまり重視されないこともあるが、たとえば C I G S 系光発電素子や有機系発電素子のように、発電効率や耐久性などが水分に影響されやすい光発電素子を用いた太陽電池モジュールの場合は、例えば 40 、湿度 90 % における水蒸気透過率が、 $1 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下であることが好ましく、 $0 . 6 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 以下であることがさらに好ましい。ここで、現在最もよく用いられている EVA (エチレン・酢酸ビニル共重合体) では $25 \sim 35 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 程度、エチレン - オレフィン共重合体では、 $3 \sim 5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{日})$ 程度である。

20

なお、前記環状オレフィン封止材の水蒸気透過率の調整は、その環状オレフィン含有量と封止材厚さ等により行うことができる。

【0041】

環状オレフィン封止材の厚みとしては、高い防湿性を得る観点から、好ましくは $12 \sim 700 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $25 \sim 500 \mu\text{m}$ である。また、本発明において、環状オレフィン封止材としては、可視光透過率が、85 % 以上、好ましくは 90 % 以上、特に好ましくは 92 % 以上であって、入射する太陽光を透過する性質を有することが望ましいものである。

30

【0042】

[(2) 表面保護材]

(融点 180 以下のプラスチックフィルム)

本発明における表面保護材は、融点 180 以下のプラスチックフィルムからなるものとすることができる。

融点 180 以下のプラスチックフィルムは、180 以下のプラスチックフィルムからなる単層から構成されていてもよいが、2層以上のプラスチックフィルムから構成されていてもよい。2層以上のプラスチックフィルムは、その少なくとも一層が 180 以下のプラスチックフィルムであるが、すべての層が 180 以下のプラスチックフィルムとすることができる。これは、従来は、真空ラミネーションにおいて収縮が大きい表面保護材や架橋タイプの封止材を使用していたため、表面保護材に高融点中間フィルムがない場合、封止材・表面保護材積層体は変形し易く外観にシワや突起などの不良を生じやすいものであったが、本発明の表面保護材は、架橋を伴わない低収縮率の封止適性に優れた上記環状オレフィン封止材との積層を行うため、外観にシワや突起などの不良を生じづらいことによる。したがって、本発明においては、封止材の収縮に抵抗する高融点中間フィルムが必ずしも必要とされない。

40

【0043】

本発明における表面保護材は、耐候性フィルム、防湿フィルム、封止材密着フィルム等、必要に応じ中間フィルムを有することができる。特に、高い防湿性を得る観点から、基材フィルムに無機薄膜層を有する防湿フィルムを含むことが好ましい。防湿フィルムを有

50

する場合、耐候性フィルム、封止材密着フィルム等を前記融点180 以下のプラスチックフィルムとして有することがより好ましい。これは、上述のとおり、本発明においては、高融点中間フィルムが必ずしも必要とされないことに加え、前記融点180 以下のプラスチックフィルムとして有することによれば真空ラミネーション時の無機薄膜層への応力伝播が緩和され防湿性能の劣下が生じづらいためである。

本発明における表面保護材は、その他の中間層を有することもでき、融点180 超の高融点中間フィルムなどの融点180 超のプラスチックフィルムを含むことも任意であるが、本発明においては、融点180 超の高融点中間フィルムなどの融点180 超のプラスチックフィルムを含まなくても前記本発明の効果、すなわち、表面保護材などにシワを発生させないものとすることができる。

【0044】

以上より、本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体は、該表面保護材の前記融点180 以下のプラスチックフィルム側に、前記環状オレフィン封止材が積層された構成を有することが好ましく、具值的には、暴露側から、耐候性フィルム、防湿フィルム、封止材密着フィルム、前記環状オレフィン封止材をこの順に積層した構成を有することが好ましい。

【0045】

防湿フィルムを有する場合、表面保護材は、耐加水分解性や耐候性に優れた融点が180 以下の耐候性フィルムと防湿フィルムの無機蒸着層側とを接着剤を用いて積層したものであり、接着剤を用いて防湿フィルムに上記封止材密着フィルムを積層したものが好ましい。各層間の密着性を高める為に、耐候性フィルムや防湿フィルム基材側にコロナ処理、アンカーコート層を設けても良い。

使用できる接着剤としては、ポリウレタン系接着剤が好ましく用いられ、接着剤の主剤として具体的には、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、アクリルポリオール、ポリウレタンポリオールあるいはポリエステルポリオールを含む組成物などが挙げられるが、熱安定性、湿度安定性などの観点から、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、及びポリウレタンポリオールのうち少なくとも1つを含むものがより好ましい。

表面保護材の厚さは、部分放電確保の観点から、170 ~ 400 μm であることが好ましく、230 ~ 300 μm であることがより好ましい。

以下、各構成層について説明する。

【0046】

(耐候性フィルム)

耐候性フィルムは、耐加水分解性や耐候性に優れたものが、特に制限なく使用でき、好ましくはフッ素樹脂フィルムが使用され、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、4-フッ化エチレン-パークロロアルコキシ共重合体(PFA)、4-フッ化エチレン-6-フッ化プロピレン共重合体(FEP)、2-エチレン-4-フッ化エチレン共重合体(ETFE)、ポリ3-フッ化塩化エチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)及びポリフッ化ビニル(PVF)等である。真空ラミネーション工程において、表面保護材を製造する積層工程で生じた耐候性フィルム内の残留歪を軽減し、高温高湿時における表面保護材層内の残留応力を低減する効果を得る為には、真空ラミネーション時の温度付近に融点をもつフィルム、すなわち、180 以下のフィルムを用いることが望ましい。また、前記融点が上記の温度範囲内の耐候性フィルムを用いることで、真空ラミネーション時の温度で、それまでの工程で加えられた力の履歴や熱履歴によって生じたフィルム内の分子、結晶配向を緩和させ残留歪を低減させることができる。

上記観点から、耐候性フィルムとしては、フッ素樹脂のなかでポリフッ化ビニリデン(PVDF)及びポリフッ化ビニル(PVF)が好ましいが、高融点中間フィルムを有しなくてもよい本発明の表面保護材においては前記した真空ラミネーション工程での変形、外観低下が発生するが、本発明では架橋を伴わず収縮率の低い封止適性に優れた上記環状オレフィン封止材との積層により上記課題を解決することができる。

【0047】

また、耐候性フィルムとして、真空ラミネーション時や高温高湿時の温度・湿度変化においてもその特性変化が小さいことが好ましいことから、事前の熱処理等による低収縮率化等が行われたフィルムが好ましく使用される。

前記耐候性フィルムの厚さは、一般に20～200 μm 程度であり、フィルムの取り扱いやすさとコストの点から20～100 μm が好ましく、20～50 μm がより好ましい。

【0048】

(防湿フィルム)

本発明における表面保護材における防湿フィルムとは、防湿性及び透明性を有するフィルムであって、基材フィルムの少なくとも一方の面に無機酸化物からなる無機薄膜層を少なくとも1層有するフィルムである。

この無機薄膜層により、湿気、水の透過による太陽電池の内面側を保護することができ、また、高い透明性を確保することにより発電効率の向上を達成できる。

【0049】

上記無機薄膜層を有する基材としては、透明熱可塑性高分子フィルムが好ましく、その材料としては、通常の包装材料に使用しうる樹脂であれば特に制限なく用いることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、共重合ナイロン等のポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体部分加水分解物(EVOH)、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、フッ素樹脂、アクリレート樹脂、生分解性樹脂などが挙げられる。これらの中では、フィルム物性、コストなどの点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィンが好ましい。中でも、フィルム物性の点から、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)が特に好ましい。

【0050】

また、上記基材は、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、フィラー、着色剤、安定剤、潤滑剤、架橋剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を含有することができる。

上記基材としての熱可塑性高分子フィルムは、上記の原料を用いて成形してなるものであるが、基材として用いる際は、未延伸であってもよいし延伸したものであってもよい。また、他のプラスチック基材と積層されていてもよい。

【0051】

かかる基材は、従来公知の方法により製造することができ、例えば、原料樹脂を押出機により溶融し、環状ダイやTダイにより押出して、急冷することにより実質的に無定型で配向していない未延伸フィルムを製造することができる。また、多層ダイを用いることにより、1種の樹脂からなる単層フィルム、1種の樹脂からなる多層フィルム、多種の樹脂からなる多層フィルム等を製造することができる。

【0052】

この未延伸フィルムを一軸延伸、テンター式逐次二軸延伸、テンター式同時二軸延伸、チューブラー式同時二軸延伸などの公知の方法により、フィルムの流れ(縦軸)方向又はフィルムの流れ方向とそれに直角な(横軸)方向に延伸することにより、少なくとも一軸方向に延伸したフィルムを製造することができる。延伸倍率は任意に設定できるが、150熱収縮率が、0.01～5%、更には0.01～2%であることが好ましい。中でもフィルム物性の点から、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムや、ポリエチレンテレフタレート及び/又はポリエチレンナフタレートと他のプラスチックの共押出二軸延伸フィルムが好ましい。

【0053】

10

20

30

40

50

なお、上記基材には、無機薄膜との密着性向上のため、アンカーコート剤を塗布することとし、アンカーコート層を設けることが好ましい。アンカーコート剤としては、溶剤性又は水性のポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ビニル変性樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルブチラル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ニトロセルロース樹脂、オキサゾリン基含有樹脂、カルボジイミド基含有樹脂、メチレン基含有樹脂、エポキシ基含有樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂及びアルキルチタネート等を単独、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。また、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、光線遮断剤、紫外線吸収剤、安定剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、酸化防止剤等を含有したり、それらを上記樹脂と共重合させたものを使用することができる。

10

【0054】

アンカーコート層の形成方法としては、公知のコーティング方法が適宜採択される。例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーター、スプレイあるいは刷毛を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。また、基材を樹脂液に浸漬して行ってもよい。塗布後は、80～200程度の温度での熱風乾燥、熱ロール乾燥などの加熱乾燥や、赤外線乾燥などの公知の乾燥方法を用いて溶媒を蒸発させることができる。また、耐水性、耐久性を高めるために、電子線照射による架橋処理を行う事もできる。また、アンカーコート層の形成は、基材フィルムの製造ラインの途中で行う方法（インライン）でも、基材フィルム製造後に行う（オフライン）方法でも良い。

20

【0055】

防湿フィルムとしては、該透明基材フィルムにアルミニウム等の金属のコーティング膜を形成したものも使用できるが、太陽電池に適用した場合、電流がリークする等の恐れがない点から、シリカ、アルミナ等の無機酸化物のコーティング膜が好ましく用いられる。

上記無機薄膜層の形成方法としては、蒸着法、コーティング法などの方法がいずれも使用できるが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。この蒸着法には、物理気相蒸着（PVD）、あるいは化学気相蒸着（CVD）などの方法が含まれる。物理気相蒸着法としては、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどが挙げられ、化学気相蒸着法としては、プラズマを利用したプラズマCVD、加熱触媒を用いて材料ガスを接触熱分解する触媒化学気相成長法（Cat-CVD）等が挙げられる。

30

【0056】

無機酸化物コーティング膜を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、水素化炭素等、あるいはこれらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられるが、好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、水素化炭素を主体としたダイヤモンドライクカーボンである。特に、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウムは、高いガスバリア性が安定に維持できる点で好ましい。

【0057】

無機薄膜層の厚さは、高い防湿性の発現と透明性の点から、40～1000nmであることが好ましく、40～800nmがより好ましく、40～600nmが更に好ましい。また、上記基材フィルムの厚さは、一般に5～100 μ m程度であり、生産性や取り扱いやすさの点から8～50 μ mが好ましく、12～25 μ mが更に好ましい。従って、上記防湿フィルムの厚さは、一般に6～100 μ m程度であり、生産性や取り扱いやすさの点から9～50 μ mが好ましく、12～25 μ mが更に好ましい。

40

【0058】

(封止材密着フィルム)

本発明における封止材密着フィルムは、前記防湿フィルムの背面側に好ましくは接着剤を介して貼合されるのフィルムである。すなわち、封止材密着フィルムは、ポリオレフィン系樹脂及びフッ素系樹脂から選ばれる少なくとも一種を含有する融点180以下のも

50

のであり、好ましくは、融点180 以下のポリオレフィン系樹脂層及び融点180 以下のフッ素系樹脂層から選ばれる少なくとも一層からなるものである。

本発明においては、封止材密着フィルムの融点が180 以下であれば、真空ラミネーション工程において、表面保護材を製造する積層工程で生じた耐候性フィルム内の残留歪を軽減し、高温高湿時における表面保護材層内の残留応力を低減する効果を得ることができ好ましいが、この観点から、封止材密着フィルムの融点は、180 以下であり、175 以下であることが好ましく、170 以下であることがより好ましい。一方、上記融点は、耐熱性を確保する観点から、100 以上であることが好ましい。

封止材密着フィルムとしては、耐候性フィルムと同じ理由からその融点が上記のように真空ラミネーション温度付近にあることが望ましく、たとえば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ乳酸(PLA)、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、酪酢酸セルロース(CAB)などの樹脂に紫外線吸収剤や着色剤を練り込んだ樹脂組成物を成膜したものが好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】

真空ラミネーションにおける上記環状オレフィン封止材への密着性を高める観点からは、封止材密着フィルムとしては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)が好ましく、表面保護材は耐部分放電特性を有することが好ましく、封止材密着フィルムが肉厚となることからポリプロピレン(PP)が特に好ましい。

【0060】

なお、上記紫外線吸収剤としては、前述の環状オレフィン封止材に使用される紫外線吸収剤と同様のものが使用できる。また、着色剤としては、酸化チタン、炭酸カルシウムなどが使用できる。

封止材密着フィルムの厚さは、一般に25~300 μ m程度であり、フィルムの取り扱いやすさとコストの点から好ましくは50~300 μ m、より好ましくは50~250 μ m、保護材の部分放電確保の観点から更に好ましくは120~200 μ mである。

また、本発明における表面保護材は、真空ラミネーションなど加熱工程でのシワなどの外観不良の発生を防止しかつ高い防湿性を得ることができる点から前面保護材より裏面保護材として使用されることがより好ましい。

【0061】

(封止材・表面保護材積層体)

本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体は、前記環状オレフィン封止材及び前記表面保護材からなる。

本発明においては、表面保護材は表面保護材を製造するドライラミネーション工程において高融点中間フィルム層を含まなくてもよいことから溶剤の使用量を低減可能である。すなわち、本発明においては、溶剤使用量低減の観点から、表面保護材に高融点中間フィルムは含まないことが好ましいが、これを含むことは任意である。一方、前記表面保護材と封止適性に優れた非架橋・低収縮の環状オレフィン封止材との積層により真空ラミネーション中の封止材・表面保護材積層体の変形、シワ、突起などの外観不良の発生を防止することができ、また、防湿性のある環状オレフィン封止材との積層により積層体として高い防湿性を獲得した、環境負荷、外観、防湿性に優れた封止材・表面保護材積層体が得られる。

本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体は、太陽電池素子を固定・保護する観点から、通常、0.40~2.3mm程度であり、好ましくは0.5~1.6mm程度あり、より好ましくは0.60~1.0mm程度のシート状で用いられる。

【0062】

<太陽電池モジュール、太陽電池>

このような太陽電池用封止材・表面保護材積層体を用いて本発明の太陽電池モジュール及び/又は太陽電池を製造するには、従来封止材、表面保護材の代りに本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体を用いて公知の方法により作製すれば良い。

10

20

30

40

50

【0063】

このような太陽電池モジュールとしては、種々のタイプのものを例示することができ、例えば、前面保護材、前面封止材、太陽電池素子と、本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体とを用いて作製された太陽電池モジュールが挙げられ、具体的には、太陽電池用前面保護材/封止材/太陽電池素子/本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体の構成のものなどを挙げることができる。

【0064】

太陽電池素子としては、例えば、単結晶シリコン型、多結晶シリコン型、アモルファスシリコン型、ガリウム - 砒素、銅 - インジウム - セレン、カドミウム - テルルなどのⅡⅠ - V族やⅡⅠ - VI族化合物半導体型、色素増感型、有機薄膜型等が挙げられる。

10

【0065】

本発明の太陽電池用封止材・表面保護材積層体を用いて作製された太陽電池モジュールを構成する各部材については、特に限定されるものではないが、前面保護材としては、金属や各種熱可塑性樹脂フィルムなどの単層もしくは多層のシートであり、例えば、錫、アルミ、ステンレスなどの金属、ガラス等の無機材料、ポリエステル、無機物蒸着ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリオレフィンなどの単層もしくは多層の保護材を挙げることができる。前面保護材の表面には、封止材や他の部材との接着性を向上させるためにプライマー処理やコロナ処理など公知の表面処理を施すことができる。

【0066】

本発明の太陽電池モジュール及び/又は太陽電池は、前面保護材、封止材、発電素子、本発明の封止材・表面保護材積層体を、常法に従って、真空ラミネーターで温度120～150、脱気時間2～15分、プレス圧力0.5～1atm、プレス時間8～45分で加熱加圧圧着することにより容易に製造することができる。

20

【0067】

太陽電池モジュールの製造方法としては、公知の製造方法が適用でき、特に限定されるものではないが、一般的には、前面保護シート、封止樹脂層、太陽電池素子、本発明の封止材・表面保護材積層体の順に積層する工程と、それらを真空吸引し加熱圧着する工程を有する。また、パッチ式の製造設備やロール・ツー・ロール式の製造設備なども適用することができる。

【0068】

本発明の封止材・表面保護材積層体を用いて作製された太陽電池モジュールを既述した前面保護シート/太陽電池素子/本発明の封止材・表面保護材積層体のような構成のものを例として説明する。太陽光受光側から順に、前面保護シート、封止材、太陽電池素子、本発明の封止材・表面保護材積層体が積層されてなり、さらに、バックシートの下面にジャンクションボックス(太陽電池素子から発電した電気を外部へ取り出すための配線を接続する端子ボックス)が接着されてなる。太陽電池素子は、発電電流を外部へ電導するために配線により連結されている。配線は、バックシートに設けられた貫通孔を通じて外部へ取り出され、ジャンクションボックスに接続されている。

30

【実施例】

【0069】

以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例及び比較例により本発明は制限を受けるものではない。なお、種々の物性の測定および評価は次のようにして行った。

40

【0070】

(物性測定)

(1)防湿性能

防湿フィルム、環状オレフィン封止材については、防湿フィルム、環状オレフィン封止材作製後、一週間40 保管後の時点で、また、封止材・表面保護材積層体については、ドライラミネートによる貼合と養生により得られた積層体の防湿性能をJIS Z 0222「防湿包装容器の透湿度試験方法」、JIS Z 0208「防湿包装材料の透湿度試験

50

方法（カップ法）」の諸条件に順じ、次の手法で評価した。

透湿面積 10.0 cm × 10.0 cm 角の各試料フィルムをそれぞれ 2 枚用い（防湿フィルム及び防湿フィルムを含む封止材・表面保護材積層体の場合、無機蒸着面が外側になるよう）、吸湿剤として無水塩化カルシウム約 20 g を入れ四辺を封じた袋を作製し、その袋を温度 40 °C 相対湿度 90 % の恒温恒湿装置に入れ、72 時間以上の間隔でおよそ 200 日目まで質量測定し、4 日目以降の経過時間と袋重量との回帰直線の傾きから水蒸気透過率 (g / m² · 日) を算出した。

【0071】

(2) 封止時の流動性（溶融粘度）

レオメーター（Rheology 社製、型式：レオメーター MR - 300 T）を用いて、周波数：1 Hz、歪：0.5 %、降温速度：3 °C / 分の条件で、18 mm パラレルプレート上にのせた環状オレフィン封止材（厚み 0.3 mm）、EVA（厚み 0.3 mm）、EVA 封止材（厚み 0.5 mm）の溶融粘度（*）の温度分散を 230 °C から 120 °C まで測定し、得られたデータから 150 °C における溶融粘度を求めた。

10

【0072】

(3) 融点

示差走査熱量計を用いて、JIS K7121 に準じて、フィルム試料約 10 mg を加熱速度 10 °C / 分で -40 °C から 200 °C まで昇温し、融解ピークを確認、200 °C で 1 分間保持した後、冷却速度 10 °C / 分で -40 °C まで降温し、再度、加熱速度 10 °C / 分で 200 °C まで昇温した時に測定されたサーモグラムから結晶融解ピーク温度の中で最大ピークを (T_m) () を融点とするものとする。なお、ポリエステルなど融点が 200 °C を超え融解ピークが観測されない場合は、昇温上限温度を 300 °C とし、その後同様な測定を行った。

20

【0073】

(4) 封止適性

厚み 3 mm の白板ガラス（サイズ：150 mm × 150 mm）2 枚の間に厚みが 0.5 mm のシート状の封止材・表面保護材積層体 2 枚にはさまれた太陽電池セル（フランスフオートワット社製、商品名：101 × 101 MM）を配置し、これを真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー社製、商品名：LM30 × 30）を用いて、150 °C、30 分、圧力 0.1 MPa の条件で積層プレスした試料を作製し、その外観を観察し、以下の評価基準に従って評価した。

30

() 封止樹脂が太陽電池セルの周辺に十分回り込み、樹脂抜け等がなく、良好な太陽電池モジュールが得られた場合

(×) 封止樹脂が太陽電池セルの周辺に回り込みきらず、封止が不十分である、あるいは、封止樹脂がガラスの周囲から流れ出し、ガラス板と太陽電池セルの間の封止樹脂の厚みが非常に薄い（0.05 mm 以下）状態の場合

【0074】

(5) 真空ラミネーション後の外観判定

厚み 3 mm の白板ガラス（サイズ：150 mm × 150 mm）、封止材・表面保護材積層体を順次積層し、これを真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 × 30）を用いて、150 °C、15 分、圧力 0.1 MPa の条件で積層プレスした試料を作製し、その外観を観察し、以下の評価基準に従って評価した。

40

() 表面保護材表面にシワがなく良好な太陽電池モジュールが得られた場合

(×) 表面保護材表面にシワが見られる場合

【0075】

(構成フィルム)

<耐候性フィルム>

アルケマ（株）製ポリフッ化ビニリデン（PVDF）系フィルム、商品名：Kynar 302 - PGM - TR（厚み：30 μm）を使用した。

【0076】

50

< 接着剤塗液 >

三井化学ポリウレタン(株)製、商品名：A 1 1 0 2、脂肪族系のヘキサメチレンジイソシアナート成分を含む硬化剤として三井化学ポリウレタン株式会社製 A 3 0 7 0 を使用し、質量比で 1 6 : 1 となるように混合し、固形分濃度が 3 0 質量%となるように酢酸エチルで希釈して接着剤塗液を調製した。

【 0 0 7 7 】

< 封止材密着フィルム >

アイソタクチックポリプロピレン樹脂に、白色化剤としての酸化チタン(8質量%)と紫外線吸収剤としての超微粒子酸化チタン(粒子径、0.01~0.06 μm 、3質量%)とを添加し、その他、所要の添加剤を添加し、十分に混練してポリプロピレン樹脂組成物を調製し、次いで、該ポリプロピレン樹脂組成物を押出機で押し出して、厚さ90 μm と190 μm の無延伸ポリプロピレン樹脂フィルムを製造し、更に、該無延伸ポリプロピレン樹脂フィルムの片面に、常法に従って、コロナ放電処理を施してコロナ処理面を形成した。作製した両無延伸ポリプロピレン樹脂フィルムの融点はともに163であった。

10

【 0 0 7 8 】

< 高融点中間フィルム >

高融点中間フィルムとして融点253の三菱樹脂(株)製、商品名：ダイヤホイル T 1 0 0 (厚み：100 μm)を使用した。

< 防湿フィルム >

防湿フィルムとして12 μm ポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムにシリカを蒸着した三菱樹脂(株)製、商品名：テックバリア L X を使用した。また上述の方法で測定した防湿性能は0.20 [g / (m² · 日)] であった。

20

【 0 0 7 9 】

< 環状オレフィン封止材 >

環状オレフィン封止材 C - 1

環状オレフィン系重合体として、エチレン - ノルボルネンランダム共重合体(ポリプラスチックス(株)社製、商品名：TOPAS 9506X1、150における溶融粘度：16600 Pa · s、ノルボルネン含有量：22モル%、以下P - 1と略す)を80質量%と、P - 1とは溶融粘度が異なるエチレン - ノルボルネンランダム共重合体(ポリプラスチックス(株)社製、商品名：TOPAS TM、150における溶融粘度：100 Pa · s以下、ノルボルネン含有量：28モル%、以下P - 2と略す)を20質量%からなる樹脂組成物をあらかじめ二軸押出機で混合し、次いで、Tダイを備えた32mm単軸押出機を用いて設定温度260で溶融混練し、20のキャストロールで急冷製膜することにより厚みが0.3mm、0.5mmのシート状の柔軟シートD-1を得た。また上述の方法で測定した防湿性能は0.50 [g / (m² · 日)] であった。

30

【 0 0 8 0 】

環状オレフィン封止材 C - 2

環状オレフィン封止材C-1において、エチレン - ノルボルネンランダム共重合体(P - 1)を100質量%の樹脂組成物に変更した以外は、環状オレフィン封止材C-1と同様にして、厚みが0.3mm、0.5mmのシート状の環状オレフィン封止材C-2を得た。また上述の方法で測定した防湿性能は0.50 [g / (m² · 日)] であった。

40

【 0 0 8 1 】

< EVAフィルム >

エチレン 酢酸ビニル共重合体(三井・デュポンポリケミカル(株)社製、商品名：EVA FLEX EV150、酢酸ビニル含有量：33質量%、以下EVAと略する)を100質量部と、過酸化物架橋剤1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン(アルケマ吉富(株)社製、商品名ルペロックス331)を1.25質量部からなる樹脂組成物とし、Tダイを備えた32mm単軸押出機を用いて設定温度95で溶融混練し、20のキャストロールで急冷製膜することにより厚みが0.3mm(溶融粘度測定用)、0.5mmのシートを得た。

50

< EVA封止材 >

EVA封止材としてブリヂストン(株)製、商品名：EVASKY S11(厚み：500 μ m)を使用した。

【0082】

【表1】

表 1

封止材	粘度 [Pa·s]	防湿性 [g/m ² ·日]
C-1	10100	0.50
C-2	16600	0.50
EVA	1000	20
EVA封止材	測定不可	20

10

【0083】

実施例 1

耐候性フィルムに接着剤塗液を固形分6g/m²となるよう塗布乾燥し、ドライラミネートによって190 μ m封止材密着フィルムのコロナ処理面に貼合した。その後40 \times 5日間養生し、厚み226 μ mの表面保護材B-1を作製した。本表面保護材使用に要した溶剂量は20g/m²であった。

20

前記調製した環状オレフィン封止材C-1と表面保護材B-1の封止材密着フィルム側を株式会社エヌ・ピー・シー社製真空ラミネート装置LM-30 \times 30を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-1を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-1を使用して防湿性を測定した。結果を表2に示す。

【0084】

実施例 2

耐候性フィルムに本接着剤塗液を固形分6g/m²となるよう塗布乾燥し、ドライラミネートによって防湿フィルムの無機薄膜面と貼合した。

30

更に190 μ m封止材密着フィルムのコロナ処理面に本接着剤塗液を固形分6g/m²となるよう塗布乾燥し、先の貼合フィルムの防湿フィルムとドライラミネートによって貼合した。その後40 \times 5日間養生し、厚み244 μ mの表面保護材B-2を作製した。本表面保護材使用に要した溶剂量は40g/m²であった。

前記調製した環状オレフィン封止材-C1と表面保護材B-2の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター((株)エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 \times 30)を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-2を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-2を使用して防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

40

【0085】

実施例 3

耐候性フィルムに本接着剤塗液を固形分6g/m²となるよう塗布乾燥し、ドライラミネートによって高融点中間フィルムを貼合した。更に90 μ m封止材密着フィルムのコロナ処理面に本接着剤塗液を固形分6g/m²となるよう塗布乾燥し、先の貼合フィルムの高融点中間フィルム面とドライラミネートによって貼合した。その後40 \times 5日間養生し、厚み232 μ mの表面保護層B-3を作製した。本表面保護材使用に要した溶剂量は40g/m²であった。

前記調製した環状オレフィン封止材C-1と表面保護材B-3の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター((株)エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 \times 30)を用い150

50

、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-3を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-3を使用して防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

【0086】

実施例4

耐候性フィルムに本接着剤塗液を固形分 6 g/m^2 となるよう塗布乾燥し、ドライラミネートによって防湿フィルムの無機蒸着面と貼合した。

更に高融点中間フィルムのコロナ処理面に本接着剤塗液を固形分 6 g/m^2 となるよう塗布乾燥し、先の貼合フィルムの防湿フィルムとドライラミネートによって貼合し、その後、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 封止材密着フィルムのコロナ処理面に本接着剤塗液を固形分 6 g/m^2 となるよう塗布乾燥し、先の貼合フィルムの高融点中間フィルム面とドライラミネートによって貼合した。その後40 x 5日間養生し、厚み $250\text{ }\mu\text{m}$ の表面保護層B-4を作製した。本表面保護材使用に要した溶剂量は 60 g/m^2 であった。

前記調製した環状オレフィン封止材C-1と表面保護材B-4の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 x 30）を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-4を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-4を使用して防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

【0087】

比較例1

環状オレフィン封止材C-2と表面保護材B-1の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 x 30）を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-5を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-5を使用して防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

【0088】

比較例2

環状オレフィン封止材C-2と表面保護材B-2の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 x 30）を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-6を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-6を使用して防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

【0089】

比較例3

前記調製したEVAフィルムと表面保護材B-2の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 x 30）を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-7を作製した。その後、作製した封止材・表面保護材積層体D-7を使用して防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

【0090】

比較例4

EVA封止材と表面保護層B-2の封止材密着フィルム側を真空ラミネーター（（株）エヌ・ピー・シー製、商品名：LM30 x 30）を用い150、15分の条件で定法によりこの順に積層し封止材表面保護層積層品D-8を作製した。その後、作製した封止材表面保護層積層品D-8を使用して、前述の方法で防湿性能を測定した。結果を表2に示す。

【0091】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	封止材・表面保護材	封止材	表面保護材	封止材・表面保護材防湿性 [g/m ² ・日]	溶剤使用量 [g/m ²]	封止適性	外観
実施例1	D-1	C-1	B-1	0.50	20	○	○
実施例2	D-2	C-1	B-2	0.15	40	○	○
実施例3	D-3	C-1	B-3	0.50	40	○	○
実施例4	D-4	C-1	B-4	0.15	60	○	○
比較例1	D-5	C-2	B-1	0.50	20	×	○
比較例2	D-6	C-2	B-2	0.15	40	×	○
比較例3	D-7	EVA	B-2	0.20	40	×	×
比較例4	D-8	EVA封止材	B-2	0.20	40	○	×

10

20

30

【0092】

このように、本発明の構成を有する実施例1～4の封止材・表面保護材積層体においては、その封止材が架橋を伴わない低収縮率の封止適性に優れた環状オレフィンからなる封止材であることから、高融点中間フィルムを使用しなくても変形しづらくシワや突起などの著しい外観不良が見られなかった。

一方、封止材が本発明で規定する溶融粘度値を外れた環状オレフィンからなる封止材を使用した比較例1, 2では、外観不良は見られないものの、封止樹脂が太陽電池セルの周辺に回り込みきらず、封止が不十分であった。また、従来、封止材として使用されているEVA封止材を使用した比較例4は封止適性には優れるものの、表面保護材にシワが発生し外観上好ましくないものとなり、EVAフィルムを使用した比較例3は封止適性・外観共に不十分であった。

以上より、実施例1～4の表面保護材は、裏面保護材として使用されることが好ましい。

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 山本 亮太
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
- (72)発明者 谷口 浩一郎
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
- (72)発明者 西岡 潤
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
- (72)発明者 大塚 道子
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内
- (72)発明者 宮下 陽
滋賀県長浜市三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK01D AK01E AK02A AK02J AK02K AK07 AK17C AK42 AK68
AL03A AL05A BA02 BA03 BA04 BA05 BA07 JA04B JA04C JA06A
JD01A JD04A JD04E JK14 JL09D YY00A YY00B YY00C
5F151 BA18 JA03 JA04 JA05 JA06