

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)

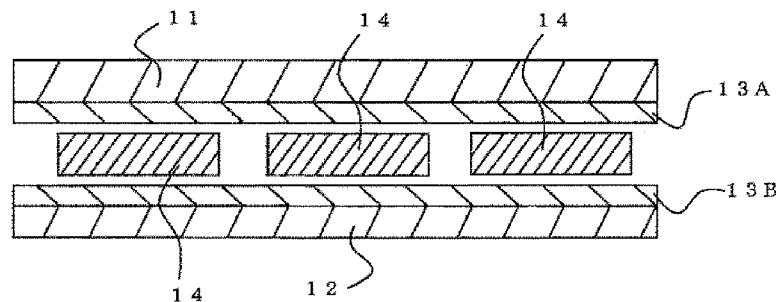


(10) 国際公開番号
WO 2016/140360 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/048 (2014.01) *C08L 23/02* (2006.01)
C08K 5/5397 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08K 9/10 (2006.01) *H01L 31/055* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056883
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-043385 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片岡 央尚(KATAOKA Hisataka); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目 1 番 1 号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 江藤 聡明(ETOH Toshiaki); 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町 4-6-7 日本橋日銀通りビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SOLAR-CELL SEALING FILM AND SOLAR CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 太陽電池用封止膜及びこれを用いた太陽電池



(57) Abstract: Provided are a solar-cell sealing film and a solar cell with which it is possible to improve the power generation efficiency of a solar-cell element by including a wavelength-conversion material, and with which it is possible to maintain the effect of improving the power generation efficiency even when the solar cell is used outdoors and subjected to UV radiation and high temperatures for a long period of time. A solar-cell sealing film and a solar cell obtained by sealing the solar cell elements with the solar-cell sealing film, the solar-cell sealing film including a wavelength conversion material and a resin material containing an olefin (co)polymer, wherein the solar-cell sealing film is characterized in that: the wavelength conversion material is a rare-earth complex polymer that includes a plurality of both tri-valent rare earth ions and a phosphine oxide multidentate ligands, the multidentate ligands being coordinated to the plurality of rare-earth ions to form a crosslinked structure; and the wavelength conversion material is contained in fine particles comprising an acrylic resin.

(57) 要約: 波長変換材料を含むことで太陽電池素子の発電効率を向上させることができ、太陽電池を屋外で使用して紫外線や高温に長期間晒された場合でも、発電効率を向上させる効果を維持することができる太陽電池用封止膜、及び太陽電池を提供する。オレフィン(共)重合体を含む樹脂材料及び波長変換材料を含む太陽電池用封止膜であって、前記波長変換材料が、複数の 3 価の希土類イオンと、それに配位して架橋構造を形成する複数のホスフィンオキシド多座配位子とを含む希土類錯体ポリマーであり、前記波長変換材料が、アクリル系樹脂からなる微粒子中に含有されていることを特徴とする太陽電池用封止膜、及びこれにより太陽電池素子を封止してなる太陽電池。



WO 2016/140360 A1

明 細 書

発明の名称： 太陽電池用封止膜及びこれを用いた太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池において太陽電池素子を封止する太陽電池用封止膜に関し、特に、波長変換材料を含むことにより、太陽電池の発電に寄与する光線を増加させ、発電効率を向上できる太陽電池用封止膜に関する。

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、太陽光を電気エネルギーに直接変換する太陽電池が広く使用され、更に、発電効率や耐候性等の点から開発が進められている。

[0003] 太陽電池は、一般に、図1に示すように、ガラス基板などからなる表面側透明保護部材11、表面側封止膜13A、シリコン結晶系発電素子などの太陽電池素子14、裏面側封止膜13B、及び裏面側保護部材（バックカバー）12をこの順で積層し、減圧下で脱気した後、加熱加圧して表面側封止膜13A及び裏面側封止膜13Bを架橋硬化させて接着一体化することにより製造される。

[0004] 一方、一般にシリコン結晶系発電素子等、何れのタイプの太陽電池素子であっても紫外領域の光線に対しては分光感度が低く、太陽光のエネルギーを有効に活用できていないという問題点が知られている。この問題点を解決するために、紫外領域の光線を可視領域又は近赤外領域の波長の光線に変換する材料（波長変換材料）を用いることにより、太陽電池素子の発電効率を向上させる技術が提案されている。具体的には、蛍光物質（例えば、500～1000nmの蛍光を発する希土類錯体）を太陽電池モジュールの封止材（封止膜）に含有させる手法（例えば、特許文献1）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-303033号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によると、これらの波長変換材料を太陽電池用封止膜に配合した場合、波長変換材料が紫外線や高温に晒されることによって劣化し、特に屋外で長期間にわたって使用される太陽電池に使用する場合には波長変換する効果が低下し、発電効率を向上する効果が低下し易いことが判った。また、外部から太陽電池用封止膜に浸入する水分や太陽電池用封止膜中で発生する酸等の影響により波長変換材料の劣化が生じ易くなるという問題もある。

[0007] したがって、本発明の目的は、波長変換材料を含むことで太陽電池素子の発電効率を向上させることができる太陽電池用封止膜であって、太陽電池を屋外で使用して紫外線や高温に長期間晒された場合でも、発電効率を向上させる効果を維持することができる太陽電池用封止膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的は、オレフィン（共）重合体を含む樹脂材料及び波長変換材料を含む太陽電池用封止膜であって、前記波長変換材料が、複数の3価の希土類イオンと、それに配位して架橋構造を形成する複数のホスフィンオキシド多座配位子とを含む希土類錯体ポリマーであり、前記波長変換材料が、アクリル系樹脂からなる微粒子中に含有されていることを特徴とする太陽電池用封止膜によって達成される。

[0009] 本発明者らの検討の結果、上記希土類錯体ポリマーは、太陽電池用封止膜中において、紫外線による劣化、及び高温処理による劣化が極めて生じ難いことが判った。したがって、上記希土類錯体ポリマーを波長変換材料として用いることで、太陽電池を屋外で長期間使用した場合であっても、太陽電池素子の発電効率を向上させる効果が低下し難い太陽電池用封止膜とすることができる。また、希土類錯体ポリマーがアクリル系樹脂からなる微粒子中に含有されていることにより、外部から太陽電池用封止膜に浸入する水分や太陽電池用封止膜中で生じる酸等の影響による波長変換材料の劣化を防止する

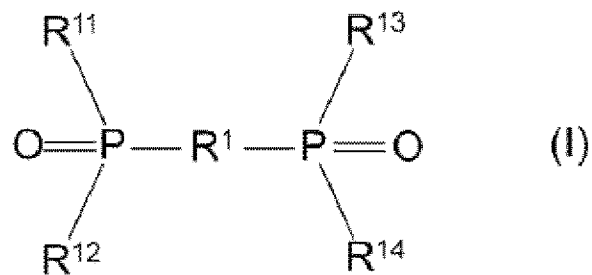
ことができ、発電効率を向上する効果がより低下し難い太陽電池用封止膜とすることができる。

[0010] 本発明に係る太陽電池用封止膜の好ましい態様は以下のとおりである。

[0011] (1) 前記希土類錯体ポリマーにおける3価の希土類イオンが、ユウロピウムイオンである。

[0012] (2) 前記希土類錯体ポリマーにおけるホスフィンオキシド多座配位子が、下記式(1)：

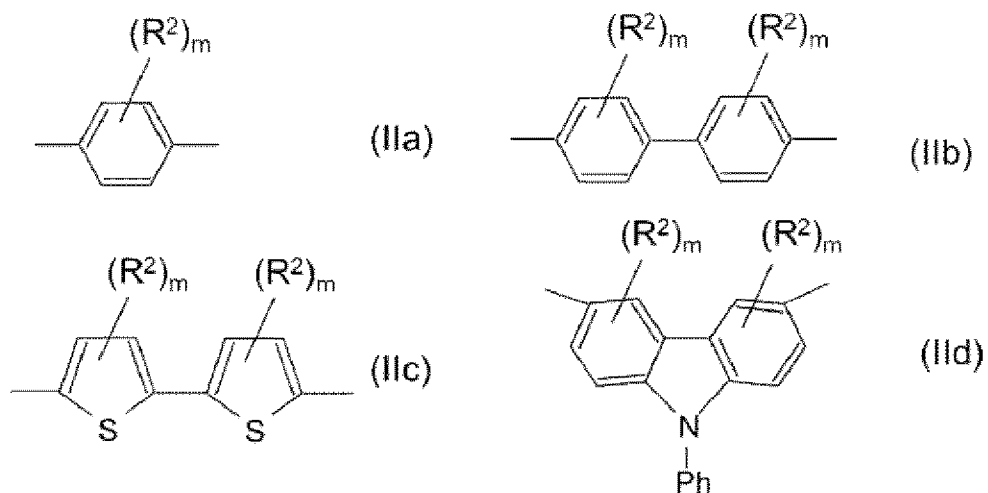
[化1]



[式中、 R^1 は、2価の有機基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、置換基を有していても良い1価の芳香族基を表し、 R^{11} と R^{12} 、及び R^{13} と R^{14} は互いに直接結合していても良く、又は他の基を介して結合していても良い。]で表されるホスフィンオキシド二座配位子である。

[0013] (3) 前記式(1)における、 R^1 が、下記式(IIa)、(IIb)、(IIc)及び(II d)：

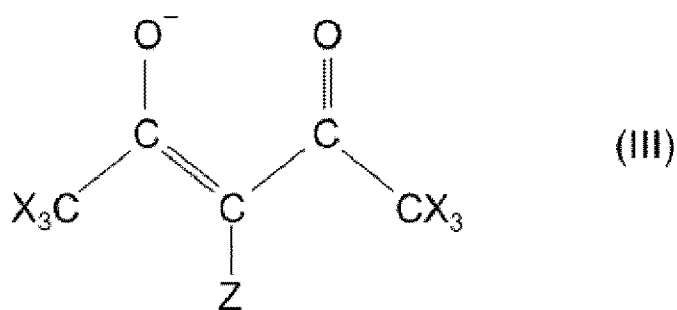
[化2]



[式中、 R^2 は1価の有機基を表し、 m は、0から R^2 が結合している環における置換可能な部位の数までの整数であり、Phはフェニル基を表し、 m が2以上の場合、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。]で表されるいずれか1種の基である。

[0014] (4) 前記希土類錯体ポリマーにおける3価の希土類イオンに、更に下記式(III)：

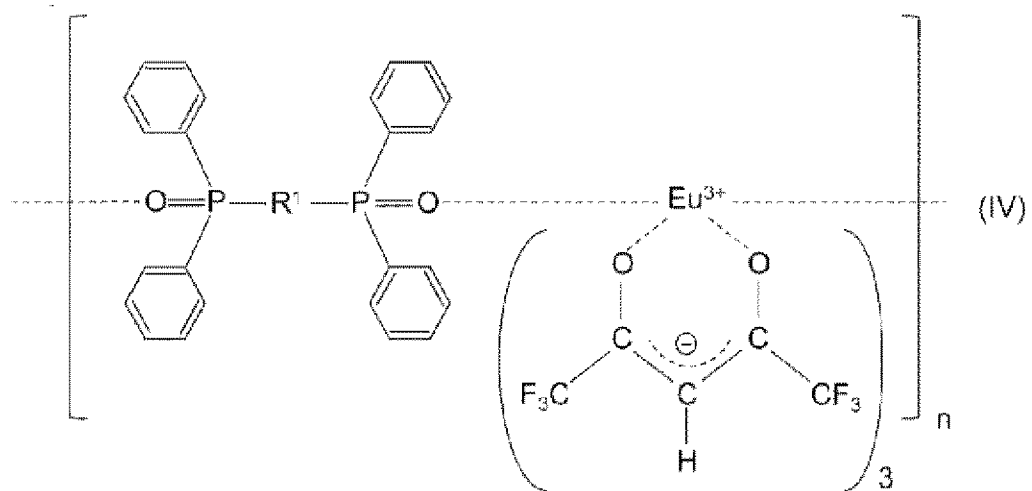
[化3]



[式中、 X はハロゲン原子を表し、 Z は水素原子又は重水素原子を示す。]
]で表される配位子が配位している。

[0015] (5) 前記希土類錯体ポリマーが、下記式(IV)：

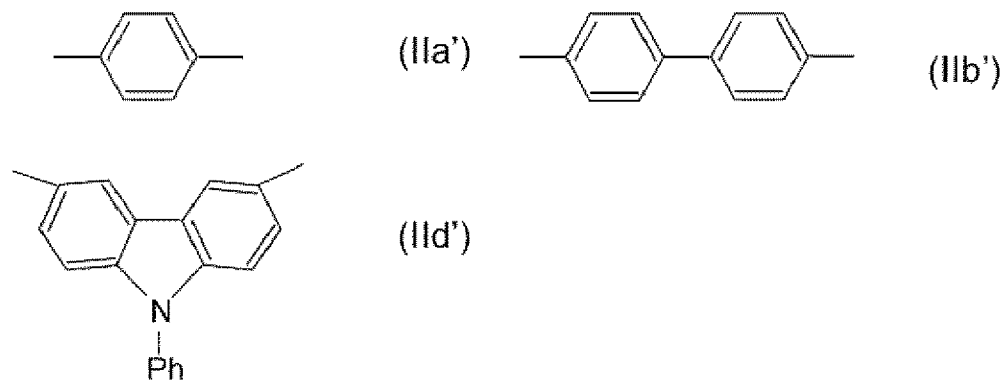
[化4]



[式中、 R^1 は、2価の有機基を表す。]で表される希土類錯体ポリマーである。

[0016] (6) 前記式(IV)において、 R^1 が、下記式(IIa')、(IIb')及び(IId'):

[化5]



[式中、Phは、フェニル基を表す。]で表されるいずれか1種の基である。

[0017] (7) 前記波長変換材料が、前記樹脂材料100質量部に対して、0.00001～1質量部含有する。より十分な発電効率を向上する効果が得られる。

[0018] (8) 前記アクリル系樹脂が、ポリ(メタ)アクリル酸メチルを主成分とす

る樹脂である。

[0019] (9) 前記アクリル系樹脂からなる微粒子が、ベンゾイルパーオキサイド又はその分解物を前記アクリル系樹脂と結合状態又は非結合状態で含まない。

[0020] (10) 前記アクリル系樹脂からなる微粒子が、アゾ系開始剤又はその分解物を前記アクリル系樹脂と結合状態又は非結合状態で含む。

[0021] (11) 前記微粒子における前記波長変換材料の含有量が、前記波長変換材料の質量を基準として0.01～5質量%である。

[0022] (12) 前記オレフィン(共)重合体が、エチレン・ α -オレフィン共重合体、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン、ポリブテン及びエチレン-極性モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも1種以上の重合体である。

[0023] (13) 前記オレフィン(共)重合体が、エチレン・ α -オレフィン共重合体及び／又はエチレン-極性モノマー共重合体である。加工性に優れ、架橋剤による架橋構造を形成することができ、接着性が高い封止膜とすることができる。

[0024] (14) 前記エチレン-極性モノマー共重合体が、エチレン-酢酸ビニル共重合体である。より透明性に優れ、柔軟性に優れた封止膜とすることができる。

[0025] また、上記目的は、本発明の太陽電池用封止膜により太陽電池素子を封止してなることを特徴とする太陽電池によって達成される。本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池用封止膜が用いられているので、波長変換材料により太陽電池素子の発電効率が向上されており、高い発電効率が長期に亘り維持される太陽電池であるといえる。

発明の効果

[0026] 本発明の太陽電池封止膜によれば、発電効率を向上する効果を有する波長変換材料として特定の希土類錯体ポリマーが用いられているので、紫外線や高温及び水分や酸の影響により波長変換材料が劣化され難く、発電効率を向上する効果が長期間維持されている。したがって、本発明の太陽電池は、高

い発電効率が長期に亘り維持される太陽電池であるといえる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は一般的な太陽電池の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の太陽電池用封止膜は、少なくともオレフィン（共）重合体を含む樹脂材料及び波長変換材料として、複数の3価の希土類イオンと、それに配位して架橋構造を形成する複数のホスフィンオキシド多座配位子とを含む希土類錯体ポリマーを含み、この希土類錯体ポリマーはアクリル系樹脂からなる微粒子中に含有されている。後述する実施例で示す通り、上記希土類錯体ポリマーは太陽電池用封止膜中において、紫外線による劣化、及び高温処理による劣化が極めて生じ難い。

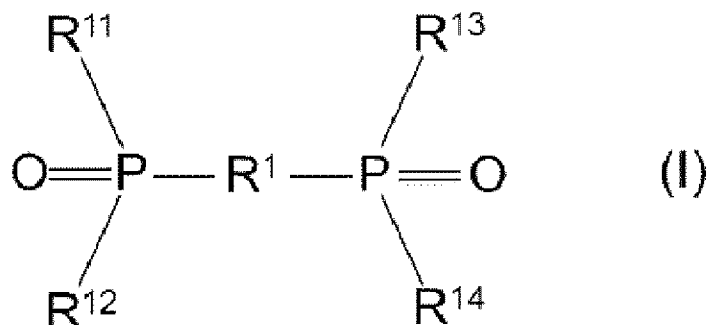
[0029] この効果は、上記希土類ポリマーにおいて、希土類イオンに有機配位子であるホスフィンオキシド多座配位子が配位しているため、樹脂材料への均一に分散され得ること、ホスフィンオキシド多座配位子によって架橋された構造により、安定な分子構造を有するため、高温安定性に優れること、そして、希土類イオンに配位するホスフィンオキシド多座配位子により、光耐久性の低下の原因となる水素原子を少なくすることができるため、紫外線による劣化が抑制されること等によるものと考えられる。

[0030] 本発明において、希土類錯体ポリマーにおける3価の希土類イオンは、特に制限はない。例えば、ユウロピウムイオン（ Eu^{3+} ）、テルビウムイオン（ Tb^{3+} ）、サマリウムイオン（ Sm^{3+} ）、イッテルビウムイオン（ Yb^{3+} ）、ネオジウムイオン（ Nd^{3+} ）、エルビウムイオン（ Er^{3+} ）等が挙げられる。特にユウロピウムイオンが好ましい。ユウロピウム錯体は、他の錯体に比較して、より低い波長（波長330nm付近）に吸収ピークを有するため、太陽電池素子による発電への寄与率がより低い波長の紫外線を可視光に変換することができ、発電効率の向上により効果を発揮することができる。

[0031] 本発明において、希土類錯体ポリマーにおけるホスフィンオキシド多座配位子は、一般に、有機ホスフィンオキシド多座配位子であり、例えば、下記

式 (I) :

[化6]

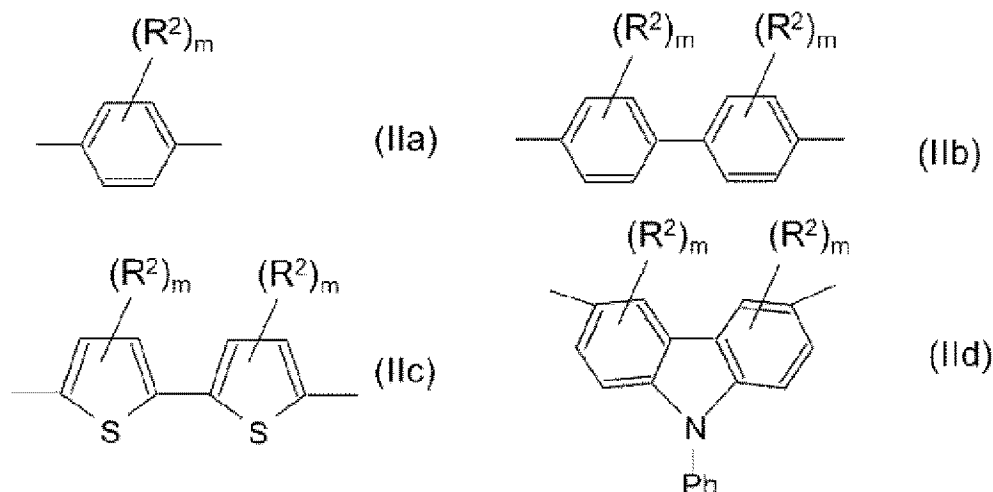


[式中、 R^1 は、2価の有機基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、置換基を有していても良い1価の芳香族基を表し、 R^{11} と R^{12} 、及び R^{13} と R^{14} は互いに直接結合していても良く、又は他の基を介して結合していても良い。]で表されるホスフィンオキシド二座配位子が好ましく挙げられる。

[0032] 式 (I) において、 R^1 は2価の有機基であれば特に制限はなく、複数の基が連結した基であっても良い。例えば、2価の不飽和脂肪族基、2価の芳香族基、オキシアルキレン基等が挙げられ、これらの基は置換されていても良く、ポリマー状の構造を有する基であっても良い。2価の不飽和脂肪族基としては、ビニレン基等のアルケニレン基が挙げられる。また、2価の芳香族基は、2つの結合部位を有する芳香環からなる基であり、芳香環としては、ベンゼン環、チオフェン環、ピリジン環等が挙げられる。オキシアルキレン基としては、オキシメチレン基等が挙げられる。複数の基が連結した基としては、例えば、2個以上の芳香環が結合した基や、両末端でリン原子と結合するポリエチレジオキシチオフェンからなる基等が挙げられる。希土類錯体ポリマーの高温安定性をより高めるためには、 R^1 は、少なくとも1つの芳香環を含む基が好ましく、複数の芳香環を含む基であることがより好ましい。

[0033] 特に、本発明において、式 (I) における、 R^1 は、下記式 (II a)、(II b)、(II c) 及び (II d) :

[化7]



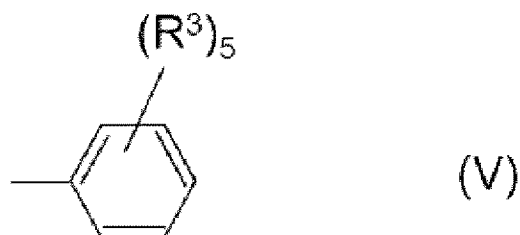
[式中、 R^2 は、1価の有機基を表し、 m は、0から R^2 が結合している環における置換可能な部位の数までの整数であり、Phはフェニル基を表し、 m が2以上の場合、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。]で表されるいずれか1種の基であることが好ましい。 R^2 の置換基は、特に制限はなく、例えば、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン基、ジアゾ基、メルカプト基等が挙げられる。

[0034] また、式(1)において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の1価の芳香族基は、1つの結合部位を有する芳香環からなる基であり、芳香環としては、ベンゼン環、チオフェン環、ピリジン環等が挙げられる。芳香環に置換基を有する場合、置換基は、例えば、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン基、ジアゾ基、メルカプト基等、又はホスフィンオキシド基が挙げられる。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} に置換基としてホスフィンオキシド基を有する場合は、この部分において、希土類イオンに配位しても良い。 R^{11} と R^{12} 、及び R^{13} と R^{14} が、他の基を介して結合する場合は、他の基として、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基等の二価の有機基が挙げられる。

[0035] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} の1価の芳香族基としては、それぞれ独立して

、下記式（V）：

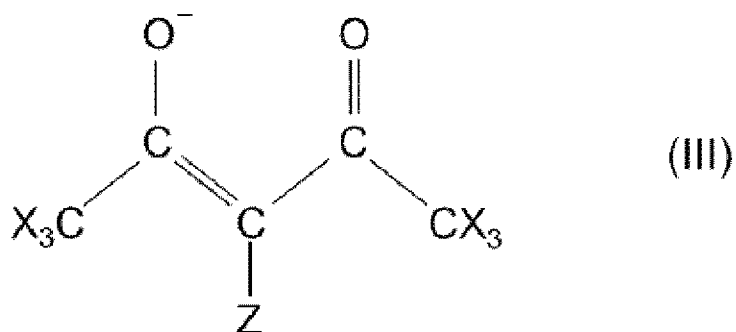
[化8]



[式中、5個の R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン基、ジアゾ基及びメルカプト基からなる群から選択される1個の基を表す。]で表される芳香族基が好ましく挙げられる。

[0036] 本発明において、希土類錯体ポリマーにおける3価の希土類イオンには、より安定な分子構造を有し、より優れた高温安定性及び光耐久性を得るため、更に他の配位子として、下記式（III）：

[化9]



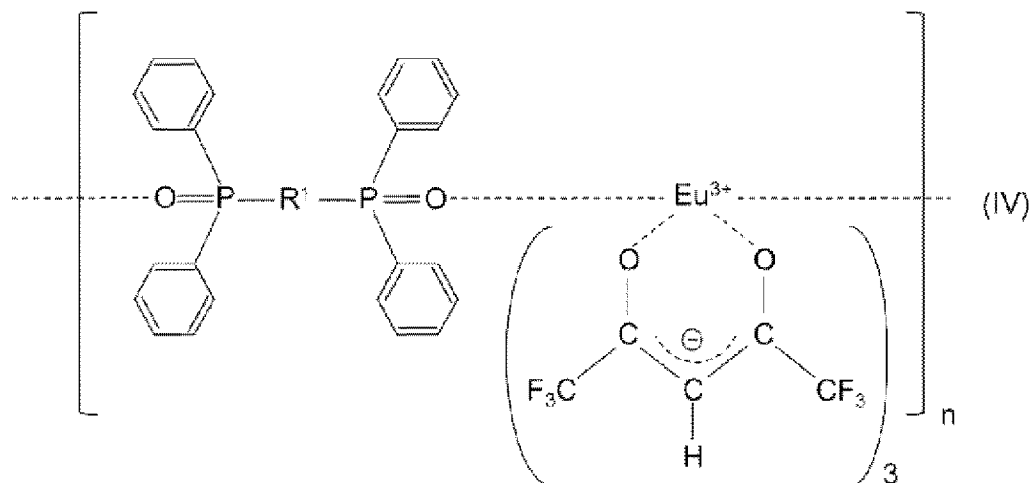
[式中、Xはハロゲン原子を表し、Zは水素原子又は重水素原子を示す。]で表される配位子が配位していることが好ましい。特に、希土類錯体ポリマーが高い高温安定性を得るためには、Xはフッ素原子であることが好ましい。

[0037] 本発明において、希土類錯体ポリマーは、より優れた高温安定性、及び光耐久性を得るため、1個の希土類イオンが、当該希土類イオンにそれぞれ1部位で配位している2個以上のホスフィンオキシド二座配位子と、当該希土

類イオンにそれぞれ2部位で配位している2個以上の上記式(III)で表される配位子とにより、8配位以上の配位数の配位構造を形成していることが好ましい。

[0038] 本発明において、希土類錯体ポリマーは、下記式(IV)：

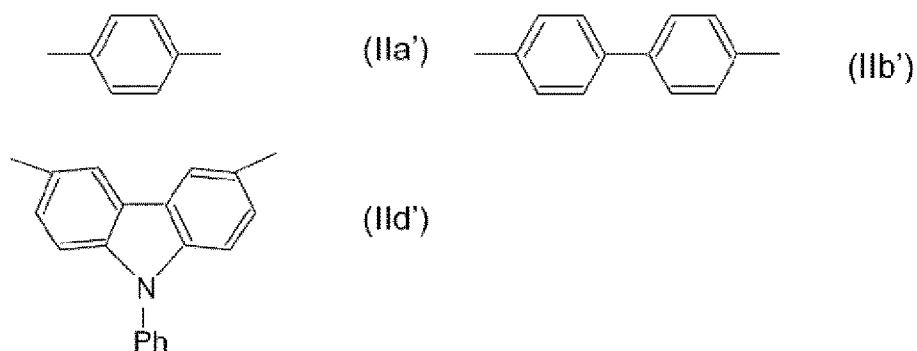
[化10]



[式中、R¹は、2価の有機基を表す。]で表される希土類錯体ポリマーであることが好ましい。R¹については上述の通りである。

[0039] 更に、式(IV)において、R¹が、下記式(IIa')、(IIb')及び(IIc')：

[化11]



[式中、Phは、フェニル基を表す。]で表されるいずれか1種の基であ

ることが好ましい。式 (I I a')、(I I b') 及び (I I d') は、それぞれ、上記式 (I I a)、(I I b) 及び (I I d) において、m が 0 の場合の基である。

[0040] 希土類錯体ポリマーは、例えば、希土類イオンの原料である希土類金属化合物と配位子となるべき化合物とを、必要に応じて触媒の存在下で、これらを溶解又は分散できる溶媒中にて攪拌する方法（液-液拡散法）によって合成することができる。溶媒としては、希土類金属化合物及び配位子となるべき化合物に対してそれぞれ好適なものを混合して用いても良く、例えば、ジクロロメタン／メタノールの混合溶媒を適用することができる。触媒としては、例えば、必要に応じてトリメチルアミンや水酸化リチウム等を添加することができる。

[0041] 本発明において、上述の波長変換材料は、太陽電池用封止膜の樹脂材料 100 質量部に対して 0.000001～1 質量部含有することが好ましく、より好ましくは 0.00001～0.1 質量部、特に 0.0001～0.01 質量部含有することが好ましい。この範囲であれば波長変換効果が十分に得られ、発電効率を向上させる効果を発揮するとともに、太陽光を発電素子に十分に入射させるために必要な透明性を確保することができる。

[0042] [微粒子]

上述したように、本発明において、希土類錯体ポリマーはアクリル系樹脂からなる微粒子に含有されている。微粒子中に含有されていることで、外部から太陽電池用封止膜に浸入する水分や太陽電池用封止膜中で生じる酸等の影響による希土類錯体ポリマーの劣化を防止することができ、発電効率を向上する効果がより低下し難い太陽電池用封止膜とすることができる。本発明において、アクリル系樹脂とは、主成分として（メタ）アクリル系モノマーを用いて重合させたものであり、（メタ）アクリル系モノマーと共重合可能な他のモノマーを含んでいてもよい。（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸 n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブ

チル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等が挙げられる。なお、「(メタ)アクリル」は、「アクリル又はメタクリル」を示す。これらの(メタ)アクリル系モノマーは単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。(メタ)アクリル系モノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン系モノマー、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。

[0043] また、分子間に架橋構造を有する樹脂粒子を得ようとする場合、重合性二重結合を分子中に複数個有する(メタ)アクリル系モノマーを上記(メタ)アクリル系モノマーと共重合させることができる。このような架橋性(メタ)アクリル系モノマーとしては、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸デカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジメタクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレン、メタクリル酸アリル、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、テトラメタクリル酸ペンタエリスリトール、ジメタクリル酸フタル酸ジエチレングリコール等の(メタ)アクリル系モノマーが挙げられ、これらを複数種組合せて用いることもできる。

[0044] 樹脂を形成するモノマーを重合する方法としては、特に制限はなく、懸濁重合や乳化重合等、従来公知の方法で行うことができる。中でも、反応制御が容易等の利点がある点で、懸濁重合が好ましい。懸濁重合は、上記モノマーを、モノマーに可溶な重合開始剤存在下で、水等の溶媒中で重合させる、

重合開始剤としては、例えば、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては特に制限はなく、通常使用される、過酸化物等があげられ、例えば、熱により遊離ラジカルを発生させる有機過酸化物やアゾ系開始剤を用いることができる。

[0045] 有機過酸化物としては例えば、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等が挙げられる。アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（アゾイソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メチキシー-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。

[0046] 本発明において、アクリル系樹脂からなる微粒子はベンゾイルパーオキサイドを用いずに製造されたものであることが好ましい。ベンゾイルパーオキサイドは酸を発生しやすく、波長変換材料の劣化につながる可能性があるからである。「アクリル系樹脂からなる微粒子がベンゾイルパーオキサイドを用いずに製造されたもの」とは、アクリル系樹脂からなる微粒子が、ベンゾイルパーオキサイド又はその分解物をアクリル系樹脂と結合状態又は非結合状態で含まないことを意味する。また、本発明において、アクリル系樹脂からなる微粒子はアゾ系開始剤を用いて製造されたものであることがより好ましい。アゾ系開始剤はこれに起因する酸を発生し難いからである。「アクリル系樹脂からなる微粒子がアゾ系開始剤を用いて製造されたもの」とは、アゾ系開始剤又はその分解物をアクリル系樹脂と結合状態又は非結合状態で含むことを意味する。

[0047] 溶媒は、水の他に有機溶剤を含めることができる。有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のアルコ

ール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；イソオクタン、シクロヘキサン等の（シクロ）パラフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類などを挙げることができる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。重合開始剤の添加量は特に制限はなく、形成される微粒子の屈折率等を考慮して適宜調整することができる。一般にモノマー100質量部に対して0.01～10質量部であり、好ましくは、モノマー100質量部に対して、0.01～2質量部、特に、0.1～1質量部である。

[0048] アクリル系樹脂からなる微粒子の屈折率は、特に制限はないが、封止膜の樹脂材料の屈折率と比較して高過ぎると、反射により白濁し、透明性が低下し、ヘイズ値も大きくなることになる。したがって、太陽電池用封止膜の透明性に影響を与えないように、上記樹脂材料と屈折率が同等またはそれ以下のアクリル系樹脂として、（メタ）アクリル酸メチルを重合したポリ（メタ）アクリル酸メチルを主成分とする樹脂が好ましい。

[0049] 上記希土類錯体ポリマーを微粒子に含有させる方法としては、例えば、上述のアクリル系樹脂からなる微粒子を形成する際に、重合性のモノマーとともに、上記希土類錯体ポリマーを混合して製造する方法等が挙げられる。

[0050] 微粒子に含有させる上記希土類錯体ポリマーの量には特に制限はない。微粒子における希土類錯体ポリマーの含有率が高い方が、発光強度が高くなり、耐光性、耐熱性も高くなる傾向がある。一方、含有率が高過ぎると、透明性に影響を与える場合があり、コスト的にも不利となる。したがって、微粒子における上記希土類錯体ポリマーの含有率は、微粒子の質量を基準として0.01～5質量%が好ましく、0.05～2質量%がより好ましく、特に0.1～1質量%が好ましい。

[0051] 本発明において、微粒子の形状に、特に制限はないが、分散性や光散乱性が低い点で球状が好ましい。また微粒子の平均粒子径は、特に制限はないが、大き過ぎると微粒子の質量あたりの表面積が小さくなるため、発光効率が低下する場合があり、小さ過ぎると飛散し易く、ハンドリング性が悪く、微

粒子同士も結合し易くなり分散性が低下する場合がある。したがって、微粒子の平均粒子径は $5 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $20 \sim 150 \mu\text{m}$ がより好ましく、特に $50 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。なお、ここでの平均粒子径はレーザ回折散乱式粒度分布測定法により求められるメジアン径をいう。

[0052] [樹脂材料]

本発明において、太陽電池用封止膜の樹脂材料は、オレフィン（共）重合体を主成分として含む。ここで、オレフィン（共）重合体とは、エチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリエチレン（例えば、低密度ポリエチレン（LDPE）（一般に密度が 0.910 以上 0.930 g/cm^3 未満）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）（一般に密度が $0.910 \sim 0.940 \text{ g/cm}^3$ ）等）、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィンの重合体又は共重合体、及びエチレン-極性モノマー共重合体等のオレフィンと極性モノマーとの共重合体を意味し、太陽電池用封止膜に要求される接着性、透明性等を有するものとする。オレフィン（共）重合体として、これらの１種を用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。本発明において、オレフィン（共）重合体としては、エチレン・ α -オレフィン共重合体、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、ポリプロピレン、ポリブテン及びエチレン-極性モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも１種以上の重合体であることが好ましい。特に、加工性に優れ、架橋剤による架橋構造を形成することができ、接着性が高い太陽電池用封止膜を形成することができることから、オレフィン（共）重合体が、エチレン・ α -オレフィン共重合体及び／又はエチレン-極性モノマー共重合体であることが好ましい。

[0053] （エチレン・ α -オレフィン共重合体）

エチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレン由来の構成単位を主成分とし、更に炭素数 $3 \sim 12$ の α -オレフィン、例えば、プロピレン、１-ブテン、１-ヘキセン、１-オクテン、４-メチルペンテン-１、４-メチルーヘキセン-１、４、４-ジメチルーペンテン-１等由来の１種又は複数種の

構成単位を有する（ターポリマー等も含む）。エチレン・ α -オレフィン共重合体の具体例としては、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン・ブテン・ヘキセンターポリマー、エチレン・プロピレン・オクテンターポリマー、エチレン・ブテン・オクテンターポリマー等が挙げられる。エチレン・ α -オレフィン共重合体における α -オレフィンの含有量は、5～40質量%が好ましく、10～35質量%がより好ましく、15～30質量%が更に好ましい。 α -オレフィンの含有量が少ないと太陽電池用封止膜の柔軟性や耐衝撃性が十分でない場合があり、多過ぎると耐熱性が低い場合がある。

[0054] エチレン・ α -オレフィン共重合体は、チーグラナッタ触媒やメタロセン触媒を用いて重合されたものを使用することができ、特に直鎖状のエチレン・ α -オレフィン共重合体を好ましく使用することができる。この中でも、メタロセン触媒により重合されたエチレン・ α -オレフィン共重合体（以下、m-LLPDEとも称する。）を使用することが好ましい。メタロセン触媒は、活性点が均一であるという特徴があり（シングルサイト触媒）、通常、分子量分布が狭い重合体を得られる点で優れている。分子量分布 M_w/M_n （ポリスチレンを換算基準としたゲル浸透クロマトグラフ法による測定）は2.0～4.0であることが好ましい。メタロセン触媒としては、公知のメタロセン触媒を用いれば良く、特に制限はない。メタロセン触媒は、一般に、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の遷移金属を π 電子系のシクロペンタジエニル基又は置換シクロペンタジエニル基等を含有する不飽和環状化合物で挟んだ構造の化合物であるメタロセン化合物と、アルキルアルミノキサン、アルキルアルミニウム、アルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハライド等のアルミニウム化合物等の助触媒とを組合せたものである。

[0055] 本発明において、m-LLDPEは市販のものを使用することもできる。例えば、日本ポリエチレン社製のハーモレックスシリーズ、カーネルシリー

ズ、プライムポリマー社製のエボリュースシリーズ、住友化学社製のエクセレンGMHシリーズ、エクセレンFXシリーズ等が挙げられる。

[0056] また、エチレン・ α -オレフィン共重合体のメルトフローレート（MFR）（JIS-K7210に準ずる）は、特に制限はないが、 $1.0\text{ g}/10$ 分以上が好ましく、 $1.0\sim 50.0\text{ g}/10$ 分がより好ましく、 $3.0\sim 30.0\text{ g}/10$ 分が更に好ましい。なお、MFRは、 190°C 、荷重 21.18 N の条件で測定されたものである。

[0057] （エチレン-極性モノマー共重合体）

エチレン-極性モノマー共重合体の極性モノマーは、ビニルエステル、不飽和カルボン酸、その塩、そのエステル、そのアミド、一酸化炭素等を例示することができる。より具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸、これら不飽和カルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウムなどの1価金属の塩やマグネシウム、カルシウム、亜鉛などの多価金属の塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸エステル、一酸化炭素、二酸化硫黄などの一種又は二種以上などを例示することができる。

[0058] エチレン-極性モノマー共重合体として、より具体的には、エチレン-酢酸ビニル共重合体のようなエチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体のようなエチレン-不飽和カルボン酸共重合体、前記エチレン-不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の一部又は全部が上記金属で中和されたアイオノマー、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体のようなエチレン-不飽

和カルボン酸エステル共重合体、エチレンーアクリル酸イソブチルメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸 n -ブチルメタクリル酸共重合体のようなエチレンー不飽和カルボン酸エステルー不飽和カルボン酸共重合体及びそのカルボキシル基の一部又は全部が上記金属で中和されたアイオノマー等を代表例として例示することができる。

[0059] エチレンー極性モノマー共重合体としては、JIS K 7210で規定されるメルトフローレートが、 $35\text{ g}/10\text{分}$ 以下、特に $3\sim6\text{ g}/10\text{分}$ のものを使用するのが好ましい。このようなメルトフローレート有するエチレンー極性モノマー共重合体を用いることで、加工性に優れた太陽電池用封止膜とすることができる。なお、本発明において、メルトフローレート（MFR）の値は、JIS K 7210に従い、 190°C 、荷重 21.18 N の条件に基づいて測定されたものである。

[0060] エチレンー極性モノマー共重合体としては、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）が特に好ましい。これにより、安価であり、透明性、柔軟性に優れた太陽電池用封止膜とすることができる。このような太陽電池用封止膜を用いることで、より耐久性に優れ、発電効率が高い太陽電池を製造することができる。エチレンー酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニルの含有量は、EVAに対して $20\sim35\text{ 質量}\%$ 、さらに $22\sim30\text{ 質量}\%$ 、特に $24\sim28\text{ 質量}\%$ とするのが好ましい。EVAの酢酸ビニル単位の含有量が低い程、得られるシートが硬くなる傾向がある。酢酸ビニルの含有量が低過ぎると、高温で架橋硬化させる場合に、得られるシートの透明性が充分でない恐れがある。また、酢酸ビニル含有量が高過ぎるとシートの硬さが不十分となる場合がある。

[0061] なお、本発明において、樹脂材料には、上述のオレフィン（共）重合体に加えて副次的にポリビニルアセタール系樹脂（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール（PVB樹脂）、変性PVB）等の樹脂を配合しても良い。樹脂材料の密度は、通常、 $0.8\sim1\text{ g}/\text{cm}^3$ 、好ましくは $0.85\sim0.95\text{ g}/\text{cm}^3$ である。

[0062] 本発明の太陽電池用封止膜には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、架橋剤、架橋助剤、接着向上剤等を添加することができる。

[0063] [架橋剤]

架橋剤は、樹脂材料の架橋構造を形成することができるもので、これにより太陽電池用封止膜の強度、接着性及び耐久性を向上することができる。架橋剤は、有機過酸化物又は光重合開始剤を用いることが好ましい。なかでも、接着力、透明性、耐湿性、耐貫通性の温度依存性が改善された封止膜が得られることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

[0064] 前記有機過酸化物としては、100℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであれば、どのようなものでも使用することができる。有機過酸化物は、一般に、成膜温度、組成物の調整条件、硬化温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して選択される。特に、半減期10時間の分解温度が70℃以上のものが好ましい。

[0065] 前記有機過酸化物としては、樹脂の加工温度・貯蔵安定性の観点から例えば、ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジ-n-オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、スクシニックアシドパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、m-トルオイル+ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1

ービス (tert-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2-ビス (4, 4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、1, 1-ビス (tert-ブチルパーオキシ) シクロドデカン、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレックアシド、tert-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサン、tert-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (メチルベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン等が挙げられる。

[0066] ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤としては、70℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであればいずれも使用可能であるが、半減期10時間の分解温度が50℃以上のものが好ましく、調製条件、成膜温度、硬化 (貼り合わせ) 温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して適宜選択できる。使用可能なベンゾイルパーオキサイド系硬化剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキシル-2, 5-ビスパーオキシベンゾエート、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤は1種でも2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0067] 有機過酸化物として、特に、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 1-ビス (tert-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートが好ましい。これにより優れた絶縁性を有する積層体形成用シートが得られる。このようなシートは太陽電池用

封止膜として用いた場合に有効である。

[0068] 有機過酸化物の含有量は特に制限はないが、樹脂材料 100 質量部に対して、好ましくは 0.1～5 質量部、より好ましくは 0.2～3 質量部であることが好ましい。

[0069] また、光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のような安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種単独または2種以上の混合で使用する事ができる。前記光重合開始剤の含有量は、EVA及びPEの混合物100質量部に対して0.5～5.0質量部であることが好ましい。

[0070] [架橋助剤]

架橋助剤は、樹脂材料のゲル分率を向上させ、太陽電池用封止膜の接着性及び耐久性を向上させることができる。

[0071] 前記架橋助剤（官能基としてラジカル重合性基を有する化合物）としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の3官能の架橋

助剤の他、（メタ）アクリルエステル（例、NKエステル等）の単官能又は2官能の架橋助剤等を挙げることができる。なかでも、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが好ましく、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

[0072] 前記架橋助剤の含有量は、樹脂材料100質量部に対して、一般に10質量部以下、好ましくは0.1～5質量部、更に好ましくは0.1～2.5質量部で使用される。これにより、更に接着性に優れる太陽電池用封止膜が得られる。

[0073] [接着向上剤]

接着向上剤としては、シランカップリング剤を用いることができる。これにより、得られる太陽電池用封止膜の接着力を、更に向上させることができる。前記シランカップリング剤としては、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。これらシランカップリング剤は、単独で使用しても、又は2種以上組み合わせて使用しても良い。なかでも、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましく挙げられる。前記シランカップリング剤の含有量は樹脂材料100質量部に対して0.1～0.7質量部、特に0.3～0.65質量部であることが好ましい。

[0074] [その他]

本発明の太陽電池用封止膜を形成する組成物は、膜の種々の物性（機械的強度、接着性、透明性等の光学的特性、耐熱性、架橋速度等）の改良あるいは調整、特に機械的強度の改良のため、必要に応じて、可塑剤、アクリロキ

シ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物、エポキシ基含有化合物及び／又は老化防止剤などの各種添加剤をさらに含んでもよい。

[0075] [太陽電池用封止膜]

上述した太陽電池用封止膜を形成するには、公知の方法に準じて行えばよい。例えば、上記の各材料をスーパーミキサー（高速流動混合機）、ロールミル等を用いて公知の方法で混合した組成物を、通常押出成形又はカレンダー成形（カレンダーリング）等により成形してシート状物を得る方法により製造することができる。また、前記組成物を溶剤に溶解させ、この溶液を適当な塗布機（コーター）で適当な支持体上に塗布、乾燥して塗膜を形成することによりシート状物を得ることもできる。尚、製膜時の加熱温度は、架橋剤を用いる場合、架橋剤が反応しない或いはほとんど反応しない温度とすることが好ましい。例えば、50～90℃、特に50～80℃とするのが好ましい。表面側封止膜の厚さは、特に制限されないが、50 μm～2 mmの範囲であればよい。

[0076] 本発明の太陽電池用封止膜は、上述のように、波長変換材料を含むことで、発電効率を向上し、その発電効率を向上する効果が、太陽電池を長期にわたって使用した場合でも維持することができるものである。その評価として、例えば、波長変換材料の励起波長に相当する光線（ユウロピウム錯体ポリマーの場合は325 nm）を、太陽電池用封止膜に照射したときに得られる蛍光発光スペクトルにおける発光ピーク面積（ユウロピウム錯体ポリマーの場合は波長580～640 nmの発光ピーク面積）を蛍光強度とし、環境試験において、この蛍光強度の変化を経時的に測定することで評価することができる。なお、蛍光強度は、例えば、以下のように測定する。まず、0.46 mmに調製した上記の太陽電池用封止膜を、厚さ3.2 mmの白板ガラスで挟持し、90℃の真空ラミネータにて、脱気時間2分、プレス時間8分で圧着し、155℃のオープン中で30分架橋することにより架橋サンプルを作製する。得られたサンプルを、蛍光分光光度計（例えば、F-7000（日立ハイテクノロジーズ社製））を用いて、励起波長（ユウロピウム錯体ポ

リマーについては325nm)の光線を照射し、各波長における発光量をプロットして蛍光発光スペクトルを得る。この蛍光発光スペクトルにおける発光ピーク面積(ユウロピウム錯体ポリマーについては580~640nmの発光ピーク面積)を蛍光強度として算出する。蛍光発光量が分析装置によって異なる任意単位であるので、本発明において蛍光強度は相対的な比較に用いる数値である。

[0077] [太陽電池]

本発明の太陽電池の構造は、本発明の太陽電池用封止膜により太陽電池素子が封止されてなる構造を含んでいれば特に制限されない。例えば、表面側透明保護部材と裏面側保護部材との間に、本発明の太陽電池用封止膜を介在させて架橋一体化させることにより太陽電池素子を封止させた構造などが挙げられる。

[0078] 本発明の太陽電池は、本発明の太陽電池用封止膜が用いられているので、波長変換材料により太陽電池素子の発電効率が向上されており、高い発電効率が長期に亘り維持されている太陽電池である。

[0079] なお、本発明において、太陽電池素子の光が照射される側(受光面側)を「表面側」と称し、太陽電池素子の受光面とは反対面側を「裏面側」と称する。

[0080] 前記太陽電池において、太陽電池素子を十分に封止するには、例えば、図1に示すように表面側透明保護部材11、表面側封止膜13A、太陽電池素子14、裏面側封止膜13B及び裏面側保護部材12を積層し、加熱加圧など常法に従って、封止膜を架橋硬化させればよい。

[0081] 加熱加圧するには、例えば、各部材を積層した積層体を、真空ラミネータで温度135~180℃、さらに140~180℃、特に155~180℃、脱気時間0.1~5分、プレス圧力0.1~1.5kg/cm²、プレス時間5~15分で加熱圧着すればよい。

[0082] この加熱加圧時に、表面側封止膜13Aおよび裏面側封止膜13Bに含まれるエチレン-極性モノマー共重合体を架橋させることにより、表面側封止

膜 1 3 A および裏面側封止膜 1 3 B を介して、表面側透明保護部材 1 1、裏面側透明部材 1 2、および太陽電池用セル 1 4 を一体化させて、太陽電池素子 1 4 を封止することができる。

[0083] 本発明の太陽電池用封止膜は、上述のように、波長変換材料を含むことで太陽電池素子の発電効率を向上させることができるので、太陽電池における太陽電池素子の受光面側に配置される封止膜、すなわち、図 1 における表面側透明保護部材 1 2 と太陽電池素子 1 4 との間に配置される封止膜 1 3 A として利用することが好ましい。

[0084] なお、本発明の太陽電池用封止膜は、図 1 に示したような単結晶又は多結晶のシリコン結晶系セル等の太陽電池素子を用いた太陽電池だけでなく、薄膜シリコン系、薄膜アモルファスシリコン系太陽電池、セレン化銅インジウム（C I S）系太陽電池等の薄膜太陽電池の封止膜にも使用することもできる。この場合は、例えば、ガラス基板、ポリイミド基板、フッ素樹脂系透明基板等の表面側透明保護部材の表面上に化学気相蒸着法等により形成された薄膜太陽電池素子層上に、本発明の太陽電池用封止膜、裏面側保護部材を積層し、接着一体化させた構造、裏面側保護部材の表面上に形成された太陽電池素子上に、本発明の太陽電池用封止膜、表面側透明保護部材を積層し、接着一体化させた構造、又は表面側透明保護部材、表面側封止膜、薄膜太陽電池素子、裏面側封止膜、及び裏面側保護部材をこの順で積層し、接着一体化させた構造等が挙げられる。なお、本発明において、太陽電池用セルや薄膜太陽電池素子を総称して太陽電池素子という。

[0085] 表面側透明保護部材 1 1 は、通常珪酸塩ガラスなどのガラス基板であるのがよい。ガラス基板の厚さは、0.1～10mm が一般的であり、0.3～5mm が好ましい。ガラス基板は、一般に、化学的に、或いは熱的に強化されたものであってもよい。

[0086] 裏面側保護部材 1 2 は、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリアミドなどのプラスチックフィルムが好ましく用いられる。また、耐熱性、耐湿熱性を考慮してフッ化ポリエチレンフィルム、特にフッ化ポリエチレンフ

ィルム／A I／フッ化ポリエチレンフィルムをこの順で積層させたフィルムでも良い。

- [0087] なお、本発明の太陽電池用封止膜は、太陽電池（薄膜太陽電池を含む）の表面側及び／又は裏面側に用いられる封止膜に特徴を有する。したがって、表面側透明保護部材、裏面側保護部材、および太陽電池素子などの封止膜以外の部材については、従来公知の太陽電池と同様の構成を有していればよく、特に制限されない。

実施例

- [0088] 以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

- [0089] （波長変換材料含有微粒子の調製）

メタクリル酸メチル 95 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 5 質量部、波長変換材料 0.33 質量部及び開始剤を用い、常法により懸濁重合を行い、平均粒子径が $100\ \mu\text{m}$ の球状の波長変換材料含有微粒子 1～5 を得た。開始剤としては、波長変換材料 1～4 はアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を、波長変換材料含有微粒子 5 はベンゾイルパーオキシド（BPO）を使用した。

- [0090] （太陽電池用封止膜の調製）

下記表に示す配合で各材料をロールミルに供給し、 70°C において混練して太陽電池用封止膜組成物を調製した。この太陽電池用封止膜組成物を、 70°C においてカレンダー成形し、放冷後、太陽電池用封止膜（厚さ $0.46\ \text{mm}$ ）を作製した。

- [0091] （架橋サンプルの作製）

上記太陽電池用封止膜を 2 枚の白板ガラス（厚さ $3.2\ \text{mm}$ ）で挟み、得られた積層体を真空ラミネータを用いて 90°C において真空時間 2 分、プレス時間 8 分で圧着した後、 155°C のオーブン中で 30 分間加熱して架橋硬化させることにより、サンプルを作製した。

- [0092] （評価方法）

（1）光線透過率（％）

上記サンプルについて、分光光度計（日立製作所社製、U-4100）を用いて400～1000nmのスペクトル測定を実施し、その平均値を光線透過率（％）とした。

[0093] (2) UV劣化時間

上記サンプルについて、紫外線ランプ（スーパーUV、岩崎電気社製）を用い、ブラックパネル温度63℃の条件下において、180W/cm²の紫外線を照射する光源から290mmの位置に対向させて配置し、紫外線を照射したとき、紫外線照射前の試料の蛍光強度に対して30％まで低下するのに要する時間を測定した。

[0094] (3) 耐湿熱性

上記サンプルを85℃85％RH環境下のオープン中に1000時間静置し、試験開始前の試料の蛍光強度に対して30％まで低下するのに要する時間を測定した。

[0095] なお、上記(2)及び(3)における蛍光強度は、上記サンプルについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、F-7000）を用いて測定した。測定条件：ホトマル電圧400V、励起側スリット20nm、蛍光側スリット10nm、スキャンスピード240nm/min。照射波長は325nmとした。波長をX軸、発光量をY軸に表した関数f(x)の、発光ピークの開始波長から終了波長における曲線と関数f(x)上のX=X₀とX₁の2点を結ぶ直線により囲まれる領域の面積を算出し、蛍光強度とした。

[0096] (評価結果)

各評価結果を表に示す。なお、材料の詳細は以下のとおりである。

[0097] 波長変換材料含有微粒子1：[Eu(hfa)₃(dpbp)]_n（上記式(IV)において、R¹が式(IIb′)である希土類錯体ポリマー）を含む微粒子（開始剤がAIBN）

波長変換材料含有微粒子2：[Eu(hfa)₃(dpb)]_n（上記式(IV)において、R¹が式(IIa′)である希土類錯体ポリマー）を含む微粒子（開始剤がAIBN）

波長変換材料含有微粒子3 : $[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$ (上記式(IV)において、 R^1 が式(II d')である希土類錯体ポリマー)を含む微粒子(開始剤がAIBN)

波長変換材料含有微粒子4 : $C_{60}H_{42}EuF_9O_8P_2S_3$ (トリス[4, 4, 4, -トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオン]ビス(トリフェニルホスフィンオキシド)ユウロピウム(III)錯体)、ルミスE-400 (セントラルテクノ社製)を含む微粒子(開始剤がAIBN)

波長変換材料含有微粒子5 : $[Eu(hfa)_3(dppb)]_n$ (上記式(IV)において、 R^1 が式(II b')である希土類錯体ポリマー)を含む微粒子(開始剤がBPO)

波長変換材料A : $[Eu(hfa)_3(dppb)]_n$ (上記式(IV)において、 R^1 が式(II b')である希土類錯体ポリマー)

波長変換材料B : $[Eu(hfa)_3(dpb)]_n$ (上記式(IV)において、 R^1 が式(II a')である希土類錯体ポリマー)

波長変換材料C : $[Eu(hfa)_3(dppcz)]_n$ (上記式(IV)において、 R^1 が式(II d')である希土類錯体ポリマー)

波長変換材料A、B及びCは微粒子に含有させていない波長変換材料そのものである。

樹脂材料1 : エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有率 : 26質量%、MFR : 4.3 g/10分)

樹脂材料2 : m-LLDPE (MFR : 3.5 g/10分、密度 : 0.880 g/cm³、分子量分布Mw/Mn : 2.7、日本ポリエチレン製KS340T)

架橋剤 : t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート

架橋助剤 : トリアリルイソシアヌレート

シランカップリング剤 : γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 4
樹脂材料1	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂材料2	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋助剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シランカップリング剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
波長変換材料含有微粒子1	0.3	—	—	—	—	—	—	—
波長変換材料含有微粒子2	—	0.3	—	—	—	—	—	—
波長変換材料含有微粒子3	—	—	0.3	—	—	—	—	—
波長変換材料含有微粒子4	—	—	—	0.3	—	—	—	—
波長変換材料A	—	—	—	—	0.001	—	—	—
波長変換材料B	—	—	—	—	—	0.001	—	—
波長変換材料C	—	—	—	—	—	—	0.001	—
波長変換材料含有微粒子5	—	—	—	—	—	—	—	0.3
樹脂材料に対する波長変換材料の量(質量部)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
光線透過率(%)	91.1	91.1	91.1	91	91	91	91	91
UV劣化(h)	3000	1200	900	500	450	500	350	850
耐湿熱性(%)	89	36.1	62.3	0.9	1.5	0.3	0	34.8

[0099]

[表2]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	実施例 8
樹脂材料1	—	—	—	—	—	—	—	—
樹脂材料2	100	100	100	100	100	100	100	100
架橋剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋助剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シランカップリング剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
波長変換材料含有微粒子1	0.3	—	—	—	—	—	—	—
波長変換材料含有微粒子2	—	0.3	—	—	—	—	—	—
波長変換材料含有微粒子3	—	—	0.3	—	—	—	—	—
波長変換材料含有微粒子4	—	—	—	0.3	—	—	—	—
波長変換材料A	—	—	—	—	0.001	—	—	—
波長変換材料B	—	—	—	—	—	0.001	—	—
波長変換材料C	—	—	—	—	—	—	0.001	—
波長変換材料含有微粒子5	—	—	—	—	—	—	—	0.3
樹脂材料に対する波長変換材料の量(質量部)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
光線透過率(%)	90.9	90.9	90.8	90.9	90.7	90.8	90.9	90.9
UV劣化(h)	3500	1300	1000	450	500	450	400	850
耐湿熱性(%)	86.8	40.5	70.3	1.5	29.2	14.8	10.3	50.8

[0100] 実施例1～8ではUV劣化及び耐湿熱性の評価が何れも良好であった。中

でも、開始剤としてベンゾイルパーオキサイドではなくアゾビスイソブチロニトリルを使用して製造した波長変換材料含有微粒子を用いた実施例 1～3 及び 5～7 では UV 劣化及び耐湿熱性の評価が極めて優れていた。そして、波長変換材料含有微粒子の中でも波長変換材料含有微粒子 1 及び 2 を用いたものが特に好ましいことが分かった。一方、希土類錯体ポリマーではない別の波長変換材料を使用した比較例 1 及び 5 並びに微粒子に含有させずにそのまま直接波長変換材料を添加した比較例 2～4 及び 6～8 では UV 劣化及び耐湿熱性が共に十分ではなかった。

[0101] 本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

符号の説明

[0102]	1 1	表面側透明保護部材
	1 2	裏面側保護部材
	1 3 A	表面側封止膜
	1 3 B	裏面側封止膜
	1 4	太陽電池素子

請求の範囲

[請求項1] オレフィン（共）重合体を含む樹脂材料及び波長変換材料を含む太陽電池用封止膜であって、

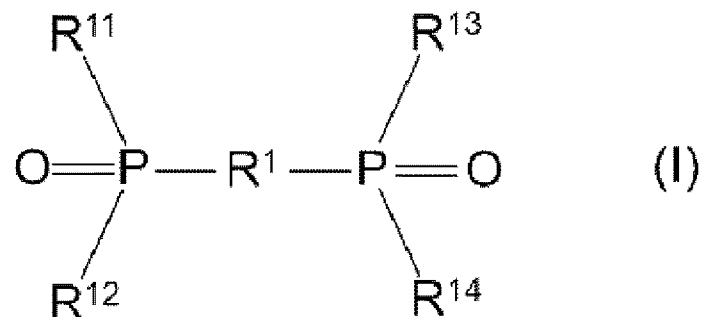
前記波長変換材料が、複数の3価の希土類イオンと、それに配位して架橋構造を形成する複数のホスフィンオキシド多座配位子とを含む希土類錯体ポリマーであり、

前記波長変換材料が、アクリル系樹脂からなる微粒子中に含有されていることを特徴とする太陽電池用封止膜。

[請求項2] 前記希土類錯体ポリマーにおける3価の希土類イオンが、ユウロピウムイオンである請求項1に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項3] 前記希土類錯体ポリマーにおけるホスフィンオキシド多座配位子が、下記式（I）：

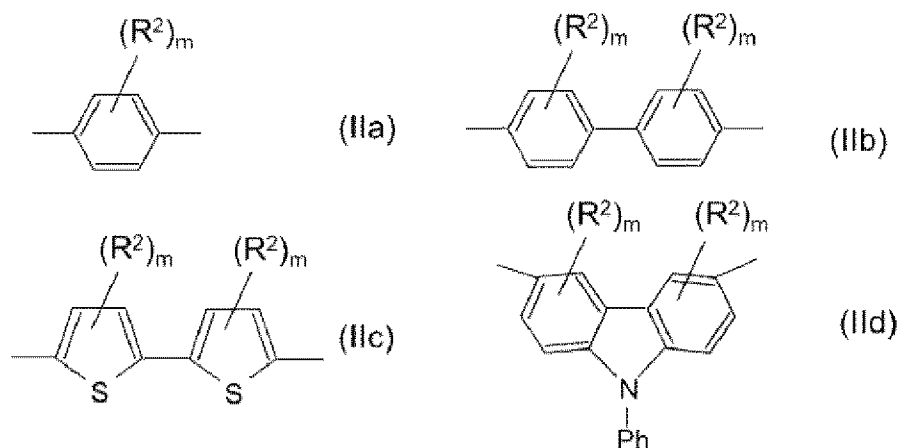
[化1]



〔式中、 R^1 は、2価の有機基を表し、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、置換基を有していても良い1価の芳香族基を表し、 R^{11} と R^{12} 、及び R^{13} と R^{14} は互いに直接結合していても良く、又は他の基を介して結合していても良い。〕で表されるホスフィンオキシド二座配位子である請求項1又は2に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項4] 前記式（I）における、 R^1 が、下記式（II a）、（II b）、（II c）及び（II d）：

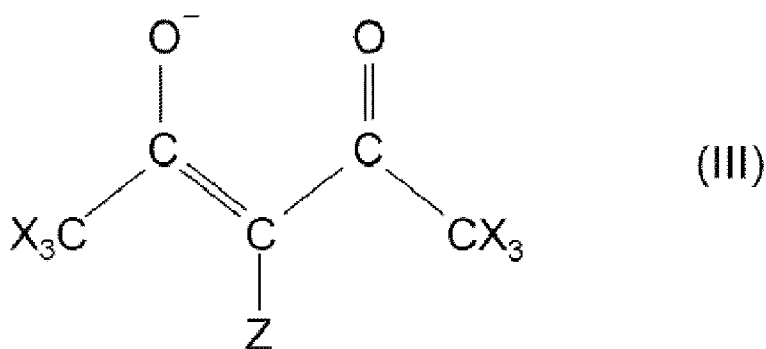
[化2]



[式中、 R^2 は、1価の有機基を表し、 m は、0から R^2 が結合している環における置換可能な部位の数までの整数であり、Phはフェニル基を表し、 m が2以上の場合、複数の R^2 は同一でも異なっても良い。]で表されるいずれか1種の基である請求項3に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項5] 前記希土類錯体ポリマーにおける3価の希土類イオンに、更に下記式(III)：

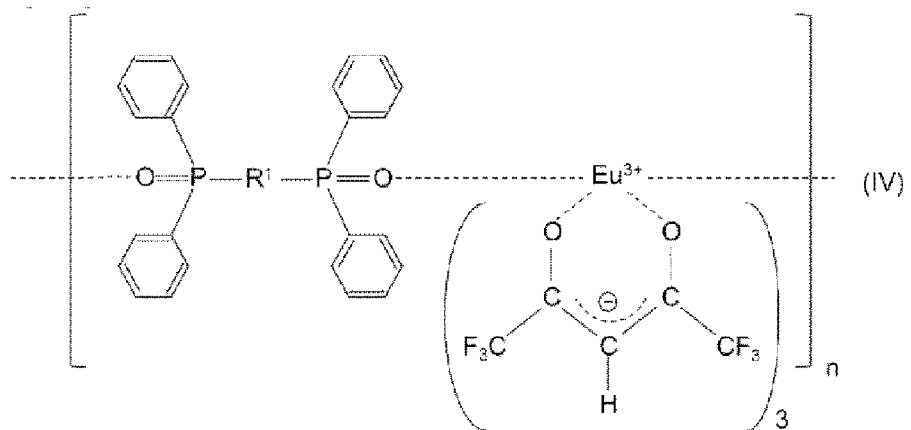
[化3]



[式中、Xはハロゲン原子を表し、Zは水素原子又は重水素原子を示す。]で表される配位子が配位している請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項6] 前記希土類錯体ポリマーが、下記式(IV)：

[化4]

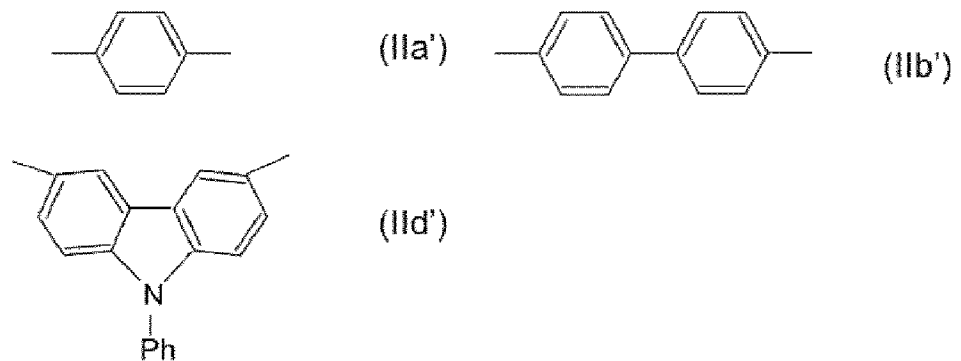


〔式中、 R^1 は、2価の有機基を表す。〕で表される希土類錯体ポリマーである請求項1に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項7]

前記式(IV)において、 R^1 が、下記式(IIa')、(IIb')及び(IIc'):

[化5]



〔式中、Phは、フェニル基を表す。〕で表されるいずれか1種の基である請求項6に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項8]

前記波長変換材料が、前記樹脂材料100質量部に対して、0.00001～1質量部含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜。

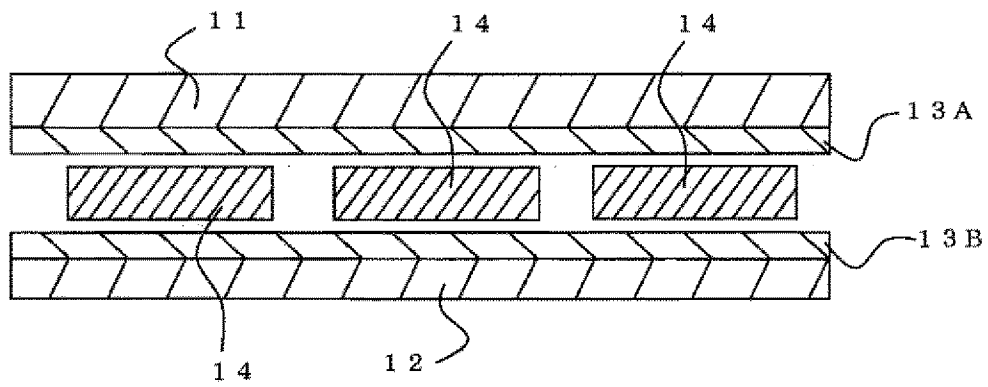
[請求項9]

前記アクリル系樹脂が、ポリ(メタ)アクリル酸メチルを主成分とする樹脂である請求項1～8の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜。

。

- [請求項10] 前記アクリル系樹脂からなる微粒子が、ベンゾイルパーオキサイド又はその分解物を前記アクリル系樹脂と結合状態又は非結合状態で含まない請求項1～9の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜。
- [請求項11] 前記アクリル系樹脂からなる微粒子が、アゾ系開始剤又はその分解物を前記アクリル系樹脂と結合状態又は非結合状態で含む請求項1～10の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜。
- [請求項12] 前記微粒子における前記波長変換材料の含有量が、前記微粒子の質量を基準として0.01～5質量%である請求項1～11の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜。
- [請求項13] 前記オレフィン（共）重合体が、エチレン・ α -オレフィン共重合体、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、ポリプロピレン、ポリブテン及びエチレン-極性モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも1種以上の重合体である請求項1～12のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜。
- [請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜により太陽電池素子を封止してなることを特徴とする太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/048(2014.01)i, C08K5/5397(2006.01)i, C08K9/10(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01L31/055(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L31/048, C08K5/5397, C08K9/10, C08L23/02, C09K3/10, H01L31/055

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-34588 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 February 2014 (24.02.2014), paragraphs [0010], [0042] to [0052] (Family: none)	1-14
Y	WO 2012/150712 A1 (National University Corporation Hokkaido University), 08 November 2012 (08.11.2012), paragraphs [0008], [0037] to [0044] & US 2014/0171600 A1 paragraphs [0011], [0045] to [0058] & WO 2012/150712 A1 & EP 2706081 A1	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April 2016 (22.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/141048 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 September 2013 (26.09.2013), entire text; all drawings & US 2015/0047703 A1 & WO 2013/141048 A1 & EP 2826794 A1 & CN 104284907 A & KR 10-2014-0136454 A & TW 201410839 A	1-14
A	JP 2014-94983 A (Laser Systems Inc.), 22 May 2014 (22.05.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2006-303033 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 November 2006 (02.11.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2001-308365 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 02 November 2001 (02.11.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/048(2014.01)i, C08K5/5397(2006.01)i, C08K9/10(2006.01)i, C08L23/02(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, H01L31/055(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/048, C08K5/5397, C08K9/10, C08L23/02, C09K3/10, H01L31/055

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-34588 A (日立化成株式会社) 2014.02.24, [0010]、[0042] - [0052] (ファミリーなし)	1 - 14
Y	WO 2012/150712 A1 (国立大学法人北海道大学) 2012.11.08, [0008]、[0037] - [0044] & US 2014/0171600 A1; [0011], [0045]-[0058] & WO 2012/150712 A1 & EP 2706081 A1	1 - 14

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森江 健蔵

2 K

4 4 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/141048 A1 (日立化成株式会社) 2013. 09. 26, 全文、全図 & US 2015/0047703 A1 & WO 2013/141048 A1 & EP 2826794 A1 & CN 104284907 A & KR 10-2014-0136454 A & TW 201410839 A	1 - 1 4
A	JP 2014-94983 A (株式会社レーザーシステム) 2014. 05. 22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2006-303033 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006. 11. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2001-308365 A (住友大阪セメント株式会社) 2001. 11. 02, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 1 4