

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5280443号  
(P5280443)

(45) 発行日 平成25年9月4日(2013.9.4)

(24) 登録日 平成25年5月31日(2013.5.31)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 L 31/04 (2006.01) H O 1 L 31/04 R

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518078 (P2010-518078)	(73) 特許権者	000174862
(86) (22) 出願日	平成21年6月26日 (2009.6.26)		三井・デュボンポリケミカル株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/061737		東京都港区東新橋1丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02009/157545	(74) 代理人	100140877
(87) 国際公開日	平成21年12月30日 (2009.12.30)		弁理士 西山 崇
審査請求日	平成24年5月2日 (2012.5.2)	(74) 代理人	100140545
(31) 優先権主張番号	特願2008-166959 (P2008-166959)		弁理士 早瀬 貴介
(32) 優先日	平成20年6月26日 (2008.6.26)	(74) 代理人	100084995
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 加藤 和詳
(31) 優先権主張番号	特願2009-80157 (P2009-80157)	(72) 発明者	西嶋 孝一
(32) 優先日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		千葉県市原市千種海岸6番地 三井・デュ ボンポリケミカル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	芝田 保喜
			千葉県市原市千種海岸6番地 三井・デュ ボンポリケミカル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用積層シート及びこれを用いた太陽電池モジュール

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いたバックシート基材の、接着性改良のための化学的処理又は物理的処理が施された面上に、カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基を有する極性モノマーとエチレンとの共重合体及びアミノ基を有するジアルコキシシランを含有するエチレン共重合体組成物を含む封止材層が溶融押出しラミネーション法により積層された太陽電池用積層シート。

## 【請求項 2】

前記化学的処理が、2液反応型のウレタン樹脂系アンカーコート剤を塗布する処理である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 3】

前記ウレタン樹脂系アンカーコート剤が、ポリエステルウレタンポリオールを含む主剤とイソシアネート化合物を含む硬化剤とを用いた2液反応型接着組成物である請求項 2 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 4】

前記物理的処理が、コロナ処理である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 5】

前記極性モノマーとエチレンとの共重合体が、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーから選ばれる少なくとも1種である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

10

20

## 【請求項 6】

前記ジアルコキシシランが、3 - アミノプロピルアルキルジアルコキシシラン及び N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルアルキルジアルコキシシランから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 7】

前記ジアルコキシシランの含有割合が、前記極性モノマーとエチレンとの共重合体 100 質量部に対して 15 質量部以下である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 8】

前記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体が、エチレン・アクリル酸共重合体又はエチレン・メタクリル酸共重合体である請求項 5 に記載の太陽電池用積層シート。

10

## 【請求項 9】

前記アイオノマーが、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の亜鉛アイオノマーである請求項 5 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 10】

前記アイオノマーは、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の酸基の中和度が 60% 以下である請求項 5 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 11】

前記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、不飽和カルボン酸に由来の構成単位の割合が共重合体全質量に対して 20 質量% 以下である請求項 5 に記載の太陽電池用積層シート。

20

## 【請求項 12】

前記ジアルコキシシランの含有量が、前記エチレン・極性モノマー共重合体 100 質量部に対して、0.03 ~ 12 質量部である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 13】

前記フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

## 【請求項 14】

前記ポリエステル樹脂が、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)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、及びポリシクロヘキサジメタノール - テレフタレート (PCT) から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の太陽電池用積層シート。

30

## 【請求項 15】

太陽光が入射する基板と、太陽電池素子と、請求項 1 に記載の太陽電池用積層シートとを備えた太陽電池モジュール。

## 【請求項 16】

フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いたバックシート基材の、接着性改良のための化学的処理又は物理的処理が施された面上に、カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基を有する極性モノマーとエチレンとの共重合体及びアミノ基を有するジアルコキシシランを含有するエチレン共重合体組成物を含む封止材層を溶融押出しラミネーション法により積層することを有する太陽電池用積層シートの製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、太陽電池モジュールを構成する太陽電池素子を固定するための太陽電池用積層シート及びこれを備えた太陽電池モジュールに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

無尽蔵な自然エネルギーを利用し、二酸化炭素の削減やその他の環境問題の改善が図れる水力発電、風力発電、並びに太陽光発電などが脚光を浴びている。このうち、太陽光発電は、太陽電池モジュールの発電効率等の性能向上が著しい一方、価格の低下が進んだこと、国や自治体が住宅用太陽光発電システム導入促進事業を進めてきたことから、近年ではその普及が著しく進んでいる。

#### 【0003】

太陽光発電は、シリコンセル半導体（太陽電池素子）を用いて太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものである。ここで用いられる太陽電池素子は、直接外気と接触するとその機能が低下するため、一般には、太陽電池素子を封止材及び透明な表面保護材（主にガラス）と、裏面保護材（ポリエステル樹脂系あるいはフッ素樹脂などのバックシート）とで挟み、これにより緩衝と共に、異物の混入や水分等の侵入を防いでいる。このとき、バックシートは、外部環境（雨、湿度、風など）から太陽電池素子を保護するほか、電気絶縁性、難燃性、耐熱性、封止材との接着性、耐候性など様々な性能が求められる。そのため、これらの性能を満たすために種々の材料及び構成が検討されている。

10

#### 【0004】

バックシートとしては、電気絶縁性に優れたポリエステル樹脂やフッ素樹脂などフィルムを用いた太陽電池裏面封止用シートが使用されるようになっている。このポリエステル樹脂やフッ素樹脂のフィルムを用いた場合には、デメリットとして封止材との接着性に劣るという課題がある。この接着性を改善する方法として、プライマーとして機能する易接着コート層をバックシート上に塗工する（例えば、特許文献1参照）、ポリエステルフィルムにコロナ処理を施す（例えば、特許文献2参照）等が提案されている。

20

#### 【0005】

バックシートの性能を改良するために多層構造にすることは、上記以外にも数多く提案されている（例えば、特許文献3～7参照）。これらの積層バックシートと太陽電池素子とを用いて太陽電池モジュールを製造する場合には、更に封止材が必要である。また、積層バックシートにおいて、基材（ベース）となるポリエステル樹脂やフッ素樹脂のフィルムと、他の性能改良層との接着強度は更なる強度向上が要求されている。

#### 【特許文献1】特開2007-48944号公報

#### 【特許文献2】特開2000-243999号公報

#### 【特許文献3】特表2008-546557号公報

#### 【特許文献4】特開2005-322681号公報

#### 【特許文献5】特開2006-179557号公報

#### 【特許文献6】特開2006-210557号公報

#### 【特許文献7】特開2007-150084号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

太陽電池は、約20年もの長期にわたりその性能を維持できる耐久性が必要とされており、封止材とバックシートとの間の接着性が太陽電池の信頼性を左右する。しかしながら、封止剤とバックシートとの間の接着強度が著しく低下し、その影響を受けてデラミネーションを起こすと、水分が剥離した箇所を通過して封止材をも透過し、出力低下などの問題を引き起こす場合がある。

40

#### 【0007】

この耐久性の評価は、高温多湿（温度85℃、相対湿度85%）下での促進試験により行なわれているが、長期信頼性を維持するバックシートと封止材との接着性の低下については、未だ解決されるに至っていないのが現状である。

#### 【0008】

また、太陽電池モジュールを製造する場合、以下の二つの方法で製造されている。  
（1）バックシートと封止材と太陽電池素子と封止材とガラスプレートとをこの順番に積み重ね、加熱して一体化する。

50

(2) ガラスプレート上に直接太陽電池素子が形成された太陽電池素子形成面に対して封止材、バックシートの順番で積み重ね、加熱して一体化する。

これらの方法は、いずれもバックシート、封止材を別々に用意して、太陽電池素子を含む他の部材と同時に慎重なる運搬と慎重なる位置決めを行いながら積み重ね、一体化する必要がある。

また、それぞれの部材を保管(ストック)する場所も必要である。また別には、モジュール製造時には、それぞれの部材を供給する製造設備が必要となるうえ、大きな設置場所が必要である。

#### 【0009】

本発明は、上記状況に鑑みなされたものである。このような状況の下、従来の太陽電池モジュールの製造現場において、部材管理や部材の取扱い性が大幅に改善され、生産性の向上及び製造設備の簡素化に寄与すると共に、バックシートと封止材との層間接着強度に優れた太陽電池用積層シートが必要とされている。また、

耐久性に優れた太陽電池モジュールが必要とされている。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

前記課題を達成するための具体的手段は、以下の通りである。即ち、本発明は、

<1> フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いたバックシート基材の、接着性改良のための化学的処理又は物理的処理が施された面上に、カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基を有する極性モノマーとエチレンとの共重合体及びアミノ基を有するジアルコキシシランを含有するエチレン共重合体組成物を含む封止材層が溶融押出しラミネーション法により積層された太陽電池用積層シートである。

#### 【0011】

<2> 前記化学的処理が、2液反応型のウレタン樹脂系アンカーコート剤を塗布する前記<1>に記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

#### 【0012】

<3> 前記ウレタン樹脂系アンカーコート剤が、ポリエステルウレタンポリオールを含む主剤とイソシアネート化合物を含む硬化剤とを用いた2液反応型接着組成物である前記<2>に記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

#### 【0013】

<4> 前記物理的処理が、コロナ処理である前記<1>～前記<3>のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

#### 【0014】

<5> 前記極性モノマーとエチレンとの共重合体が、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体及びエチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーから選ばれる少なくとも1種である前記<1>～前記<4>のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

#### 【0015】

<6> 前記ジアルコキシシランが、3-アミノプロピルアルキルジアルコキシシラン及びN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルアルキルジアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である<1>～前記<5>のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

#### 【0016】

<7> 前記ジアルコキシシランの含有割合が、前記極性モノマーとエチレンとの共重合体100質量部に対して15質量部以下である<1>～前記<6>のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

#### 【0017】

<8> エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、エチレン・アクリル酸共重合体又はエチレン・メタクリル酸共重合体である前記<5>～前記<7>のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートである。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

< 9 > 前記アイオノマーが、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体の亜鉛アイオノマーである前記< 5 > ~ 前記< 8 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートである。

## 【 0 0 1 9 】

< 1 0 > 前記アイオノマーは、エチレン・不飽和カルボン酸共重合体中の酸基の中和度が60%以下である前記< 5 > ~ 前記< 9 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートである。

## 【 0 0 2 0 】

< 1 1 > 前記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体は、不飽和カルボン酸に由来の構成単位の割合が共重合体全質量に対して20質量%以下である前記< 5 > ~ 前記< 1 0 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートである。

10

## 【 0 0 2 1 】

< 1 2 > 前記ジアルコキシシランの含有量が、前記エチレン・極性モノマー共重合体100質量部に対して、0.03~12質量部である前記< 1 > ~ 前記< 1 1 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートである。

## 【 0 0 2 2 】

< 1 3 > 前記フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル、及びポリフッ化ビニリデンから選ばれる少なくとも1種である< 1 > ~ 前記< 1 2 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

20

## 【 0 0 2 3 】

< 1 4 > 前記ポリエステル樹脂が、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)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、及びポリシクロヘキサジメタノール-テレフタレート(PECT)から選ばれる少なくとも1種である< 1 > ~ 前記< 1 3 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートであることが好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

< 1 5 > 太陽光が入射する基板と、太陽電池素子と、前記< 1 > ~ 前記< 1 4 >のいずれか1つに記載の太陽電池用積層シートとを備えた太陽電池モジュールである。

30

< 1 6 > フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いたバックシート基材の、接着性改良のための化学的処理又は物理的処理が施された面上に、カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基を有する極性モノマーとエチレンとの共重合体及びアミノ基を有するジアルコキシシランを含有するエチレン共重合体組成物を含む封止材層を溶融押しラミネーション法により積層することを有する太陽電池用積層シートの製造方法である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 5 】

本発明によれば、従来の太陽電池モジュールの製造現場において、部材管理や部材の取扱い性が大幅に改善され、生産性の向上及び製造設備の簡素化に寄与すると共に、バックシートと封止材との層間接着強度に優れた太陽電池用積層シートが提供される。さらに、本発明によれば、耐久性に優れた太陽電池モジュールが提供される。

40

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 2 6 】

以下、本発明の太陽電池用積層シート及びこれを用いた太陽電池モジュールについて詳細に説明する。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の太陽電池用積層シートは、フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いたバックシート基材の、接着性改良のための化学的処理又は物理的処理が施された面上に、カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基を有する極性モノマーとエチレンとの

50

共重合体及びアミノ基を有するジアルコキシシランを含有するエチレン共重合体組成物を含んでなる封止材層を、溶融押出しラミネーション法を用いて積層構造に構成したものである。

【0028】

本発明は、バックシートと封止材とを一体化した太陽電池用積層シートを提供することが可能である。これにより、この太陽電池用積層シートは、従来の太陽電池モジュールの製造現場において、部材管理や部材の取扱い性を大幅に改良する。すなわち、バックシートと封止材とを別々に管理する必要はない。モジュール製造時には、柔軟性に富むため自重でたわみ易い封止材の面倒な取扱いが容易になる。特に、上記の太陽電池モジュールを製造する方法(2)では、薄膜型の太陽電池モジュールの製造において革新的な生産性を提供できる。

10

また、本発明は、バックシートと封止材とを溶融ラミネーション法で高速一体成形できるうえ、強い層間接着強度を示すので長期耐久性に優れる。

さらに、本発明は、ガラスなどの無機物に対しても強固に接着するので、耐久性に優れた太陽電池モジュールを提供できる。

【0029】

本発明においては、バックシート基材の後述する化学的処理又は物理的処理が施された面上に、特定の極性モノマーとエチレンとの共重合体(以下、エチレン・極性モノマー共重合体と表記することがある。)と特定のアルコキシシラン化合物とを含むエチレン共重合体組成物からなる封止材用組成物を用いることで、高速で溶融ラミネーション法により積層一体化できる。

20

その結果、得られる積層シートは、耐湿・耐水性、柔軟性、及びモジュール製造時の成形性を有する。また、太陽光が入射する基板/太陽電池素子/バックシートを含む積層構造でのバックシートの接着性、具体的には、特に太陽電池素子とバックシートとの間に封止材を配設して基板/太陽電池素子/封止材/バックシートを含む構造としたときの積層シートの封止材面と接触する部材との接着性が高められ、さらに耐熱性の向上効果も相俟ってより良好な接着性が得られる。これにより、バックシートと封止材との層間、封止材と他の部材例えばガラスや太陽電池素子との層間の剥離に伴う外気や異物・水分等の侵入を回避することができ、電池機能の低下が抑えられ、太陽電池の長期での耐久性能が向上する。

30

【0030】

本発明におけるエチレン・極性モノマー共重合体は、エチレンと極性モノマーとを少なくとも共重合成分として共重合させた重合体であり、必要に応じて、他のモノマーが共重合されてもよい。

【0031】

前記極性モノマーは、不飽和基と、カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基の少なくとも1つとを有する不飽和モノマーであり、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。不飽和基は、付加重合性の基が好ましく、エチレン性不飽和結合を含む基がより好ましい。カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基は、これら以外の他の極性基に比べ、接着性の点で好ましい。

40

【0032】

カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基を有する極性モノマー(以下、総じて「不飽和カルボン酸」ということがある。)としては、例えば、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、マレイン酸モノエステル(マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル等)等、及びこれらの1価金属の塩(例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム等)又は多価金属の塩(例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等)などが挙げられる。

これらのうち、カルボン酸基の反応性の点で、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0033】

エチレン・極性モノマー共重合体としては、接着性の点で、エチレン・アクリル酸共重

50

合体、エチレン・メタクリル酸共重合体が特に好ましい例である。

【0034】

極性モノマーが不飽和カルボン酸の金属塩の場合、このエチレン・極性モノマー共重合体はアイオノマーとして知られている。

エチレン・不飽和カルボン酸共重合体のアイオノマーのベースとなるエチレン・不飽和カルボン酸共重合体は前述と同様の共重合体が使用できる。その金属種としては、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの多価金属などを例示することができる。このようなアイオノマーを使用する利点は、透明性、高温における貯蔵弾性率が高いことである。その中和度としては、例えば80%以下のものが望ましいが、接着性等を考慮するとあまり中和度の高いものは望ましくない。アイオノマーは、例えば中和度が60%以下、特に30%以下のものが好ましい。中和度の下限値は5%が望ましい。

10

【0035】

アイオノマーのベースとなるエチレン・極性モノマー共重合体としては、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が好ましい。金属種は、特に亜鉛が好ましく使用される。亜鉛アイオノマーは、金属イオンとして亜鉛イオンを含むので、Na等の他の金属イオンを含むアイオノマーに比べ、特に耐候性に優れると共に、シート作製過程でのゲル状物、発泡等の発生もより大きく抑制され、シート生産時の安定性が向上する。

【0036】

エチレン・極性モノマー共重合体中の「極性モノマーに由来する構成単位」の割合は、共重合体全質量に対して1質量%以上である。割合が1質量%以上とは積極的に含有することを示し、この割合が1質量%未満であると、得られる共重合体の接着性が低下し、ひいては太陽電池の耐久性が低下する。これは、特にエチレン・不飽和カルボン酸共重合体又はそのアイオノマーの場合に好適であり、不飽和カルボン酸に由来の構成単位の割合が、共重合体全質量に対して1質量%以上であることが好ましい。

20

また、不飽和カルボン酸に由来の構成単位の共重合体中における割合が大きくなると、透明性に関してはより優れたものが得られるが、融点が低くなったり、吸湿性が増すなどの問題を生じやすくなるため、不飽和カルボン酸に由来の構成単位の割合は、共重合体全質量に対して、20質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以下が望ましい。

30

【0037】

エチレン・極性モノマー共重合体の融点としては、55以上が好ましく、より好ましくは60以上であり、特に好ましくは70以上である。エチレン・極性モノマー共重合体又はそのアイオノマーの融点が55以上であると、耐熱性が良好であり、太陽電池素子封止用の封止材に用いたときには、太陽電池使用時における温度上昇による変形を防止し、太陽電池モジュールを加熱圧着法で製造する際に封止材が必要以上に流れ出してバリを生じる等の問題を回避することができる。また、耐熱性を向上させるために架橋剤を積極的に使用する必要もない。

【0038】

本発明におけるエチレン・極性モノマー共重合体としては、成形加工性、機械的強度などを考慮すると、JIS K7210-1999(190、2160g荷重)におけるメルトフローレート(MFR; 以下同様)が1~100g/10分のものが好ましく、特に5~50g/10分のものが好ましい。

40

【0039】

エチレン・極性モノマー共重合体は、エチレン及び「カルボン酸基及びカルボン酸塩由来の基から選ばれる極性基を有する極性モノマー」以外の他のモノマーに由来する構成単位を有していてもよい。他のモノマーとして例えばビニルエステルや(メタ)アクリル酸のアルキルエステルなどが共重合された共重合体であってもよく、柔軟性付与の効果が得られる。この場合の他のモノマーの共重合体中における割合は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択すればよい。

50

## 【0040】

エチレン・極性モノマー共重合体は、高温、高圧下のラジカル共重合により得ることができる。また、エチレン・極性モノマー共重合体のアイオノマーは、エチレン・極性モノマー共重合体と金属化合物とを反応させることによって得ることができる。

## 【0041】

本発明におけるエチレン共重合体組成物に配合される「アミノ基を有するジアルコキシシラン」としては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルアルキルジアルコキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等の3-アミノプロピルアルキルジアルコキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルメチルジエトキシシランなどを挙げることができる。

これらの中でも、ジアルコキシシランとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルアルキルジアルコキシシラン(より好ましくはアルキル部位の炭素数が1~3)又は3-アミノプロピルアルキルジアルコキシシラン(より好ましくはアルキル部位の炭素数が1~3)が好ましい。中でも特に、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシランが好ましい。特に、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランは、工業的に入手しやすいので好ましく使用される。

## 【0042】

エチレン共重合体組成物にシランカップリング剤としてトリアルコキシシランを用いた場合には、増粘が大きくゲル状物を生じ易く、保存中に接着性が比較的早く低下し始めるのに対し、本発明のようにシランカップリング剤としてジアルコキシシランを用いることにより、ラミネーション過程での増粘やゲル状化が抑えられて安定的になり、接着性を維持してバックシートとの接着加工を安定して行なえる。

## 【0043】

アミノ基を有するジアルコキシシランは、太陽電池素子を挟む基材(バックシートだけでなく、太陽光が入射する側のガラス等の基板)との接着性の向上効果、及びシート成形時の例えばゲル状物等の発生抑制などの安定性の観点から、前記本発明におけるエチレン・極性モノマー共重合体100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、より好ましくは0.03~1.2質量部、特に好ましくは0.05~1.2質量部の割合で配合される。

アミノ基を有するジアルコキシシランの量が15質量部以下であると、良好な接着性が得られ、ゲル状物等の発生を抑えてシート成形を安定に行なえる。

## 【0044】

また、本発明のエチレン共重合体組成物には、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの耐候安定剤の少なくとも一種を配合することが、太陽光線中の紫外線に基づく封止材の劣化を防ぐ点で効果的である。

## 【0045】

前記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、2,2'-ジヒドロキシ-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-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ第3ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、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-第3オクチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、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のサリチル酸エステル系のものなどを好適に使用することができる。

## 【0046】

前記酸化防止剤としては、例えば、各種ヒンダードフェノール系やホスファイト系のも

10

20

30

40

50

のを好適に使用することができる。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、2 - t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、3 - t - ブチル - 4 - メトキシフェノール、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - エチルフェノール、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - エチル - 6 - t - ブチルフェノール)、4, 4' - メチレンビス(2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス[6 - (1 - メチルシクロヘキシル) - p - クレゾール]、ビス[3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - t - ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4, 4' - ブチリデンビス(6 - t - ブチル - m - クレゾール)、2, 2' - エチリデンビス(4 - sec - ブチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ - t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、2, 6 - ジフェニル - 4 - オクタデシロキシフェノール、テトラキス[メチレン - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、n - オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4' - チオビス(6 - t - ブチル - m - クレゾール)、トコフェロール、3, 9 - ビス[1, 1 - ジメチル - 2 - [(3 - t - 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, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジンなどを挙げるこ  
10  
20

## 【0047】

ホスファイト系酸化防止剤の具体例としては、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォスファネートジメチルエステル、ビス(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、トリス(2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル)ホスファネートなどを挙げるこ  
30

## 【0048】

また、前記光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系のものを好適に使用することができる。具体例としては、ヒンダードアミン系光安定剤として、例えば、4 - アセトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ステアロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - アクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - シクロヘキサノイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (o - クロロベンゾイルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、4 - (フェノキシアセトキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン、1, 3, 8 - トリアザ - 7, 7, 9, 9 - テトラメチル - 2, 4 - ジオキソ - 3 - n オクチル - スピロ[4, 5]デカン、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)テレフタレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ベンゼン - 1, 3, 5 - トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - アセトキシプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - ヒドロキシプロパン - 1, 2, 3 - トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)トリアジン - 2, 4, 6 - トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジン)ホスファイト、トリス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ブタン - 1, 2, 3 - トリカルボキシレート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)プロパン - 1, 1, 2, 3 - テトラカルボキシレート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボキシレートなどを挙げるこ  
40

## 【0049】

上記の耐候安定剤は、エチレン・極性モノマー共重合体100質量部に対し、5質量部以下の範囲が好ましく、特に0.1～3質量部の範囲で配合するのが効果的である。

【0050】

上記以外に、本発明の目的を損なわない範囲において、任意の他の添加剤を配合することができる。他の添加剤としては、公知の各種添加剤を使用することができ、例えば、顔料、染料、滑剤、変色防止剤、ブロッキング防止剤、発泡剤、発泡助剤、架橋剤、架橋助剤、無機充填剤、難燃剤などを挙げることができる。

【0051】

前記変色防止剤としては、カドミウム、バリウム等の金属の脂肪酸塩を用いることができる。

また、本発明の太陽電池用積層シートにおいて、透明性は要求されない場合に、着色、発電効率向上などの目的で、顔料、染料、無機充填剤などを配合することができる。例えば、酸化チタン、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ウルトラマリンなどの青色顔料、カーボンブラックのような黒色顔料などのほか、ガラスビーズや光拡散剤などを例示することができる。本発明においては、エチレン・極性モノマー共重合体と共に、特に酸化チタンのような無機顔料を配合すると、絶縁抵抗低下の防止効果に優れる点で好ましい。顔料、染料、無機充填剤などを配合する場合、これら（特に無機顔料）の好適な配合量としては、エチレン・極性モノマー共重合体100質量部に対して、100質量部以下が好ましく、より好ましくは0.5～50質量部であり、特に好ましくは4～50質量部である。

【0052】

本発明においては、フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いたバックシート基材のうち、少なくとも封止材層が積層される側の面は、接着性改良のため、化学的処理又は物理的処理が施される。

バックシートを構成するポリエステル樹脂やフッ素樹脂の基材面に施す物理的処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、火炎処理、オゾン処理が例示できる。

また、化学的処理としては、アンカーコート処理が例示できる。アンカーコート処理に用いるアンカーコート剤の量は、良好な接着性を得る観点から、1～300g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、3～200g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。

【0053】

アンカーコート剤は、基材の接着性を高めるための接着剤もしくは接着助剤であり、公知の材料の中から適宜選択すればよく、溶剤型、水性型のいずれを選ぶこともできる。本発明においては、基材や前記エチレン・極性モノマー共重合体との間で良好な接着力を得る観点から、2液反応型のウレタン樹脂系接着剤が好ましい。

【0054】

2液反応型のウレタン樹脂系接着剤は、耐加水分解性に優れていることが望ましい。該ウレタン樹脂系接着剤の望ましい形態としては、ポリエステルポリオールあるいは2官能以上のイソシアネート化合物により鎖伸長を施したポリエステルウレタンポリオールのいずれかの単体又はその混合物に硬化剤を配合して得られる接着組成物が望ましく、あるいはこの接着剤組成物100質量部に更に、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、及びエポキシ化合物から選択される少なくとも1種の化合物1～50質量部を配合して得られる接着剤組成物が望ましい。カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、又はエポキシ化合物を含有することにより、高温多湿下などの反応促進環境下で加水分解が起きた際に生成するカルボキシル基を封鎖し、水分による接着性の低下を抑制することができる。

【0055】

前記ポリエステルポリオールは、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プラシル酸などの脂肪族系、及びイソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族系の二塩基酸の1種以上と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘブタンジオール、オクタンジオール、ノナン

10

20

30

40

50

ジオール、デカンジオール、ドデカンジオールなど脂肪族系、シクロヘキサジオール、水添キシリレングリコールなどの脂環式系、及びキシリレングリコールなどの芳香族系のジオールの1種以上と、を用いて得ることが可能である。また更に、このポリエステルポリオールの両末端の水酸基を、例えば、2, 4 - もしくは 2, 6 - トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 2, 4 - もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジオールイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、及びイソプロピリデンジシクロヘキシル - 4, 4' - ジイソシアネートなどから選ばれるイソシアネート化合物の単体、あるいはこれらイソシアネート化合物から選択される少なくとも1種からなるアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体を用いて鎖伸長したポリエステルウレタンポリオールなどが挙げられる。

10

## 【0056】

ポリウレタン系材料として考えられるポリオール成分は、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオールなどが挙げられ、これらの成分を主剤としたものを用いることが可能である。中でも、耐熱性を考慮すると、ポリカーボネートポリオールやアクリルポリオールなどが好ましい。

## 【0057】

これらを架橋させる前記硬化剤としては、イソシアネート化合物を用いることが可能である。但し、これに限られるものではなく、活性水素基と反応性を有する硬化剤であれば種類は問わない。

20

## 【0058】

カルボキシル基を封鎖する作用が期待される前記カルボジイミド化合物としては、例えば、N, N' - ジ - o - トルイルカルボジイミド、N, N' - ジフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 6 - ジメチルフェニルカルボジイミド、N, N' - ビス(2, 6 - ジイソプロピルフェニル)カルボジイミド、N, N' - ジオクチルデシルカルボジイミド、N - トリイル - N' - シクロヘキシルカルボジイミド、N, N' - ジ - 2, 2 - ジ - t e r t - ブチルフェニルカルボジイミド、N - トリイル - N' - フェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - ニトロフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - アミノフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - p - ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N, N' - ジ - シクロヘキシルカルボジイミド、及びN, N' - ジ - p - トルイルカルボジイミドなどが挙げられる。

30

## 【0059】

前記同様の作用が期待される前記オキサゾリン化合物としては、例えば、2 - オキサゾリン、2 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - フェニル - 2 - オキサゾリン、2, 5 - ジメチル - 2 - オキサゾリン、2, 4 - ジフェニル - 2 - オキサゾリンなどのモノオキサゾリン化合物、2, 2' - (1, 3 - フェニレン) - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 2 - エチレン) - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - ブチレン) - ビス(2 - オキサゾリン)、2, 2' - (1, 4 - フェニレン) - ビス(2 - オキサゾリン)などのジオキサゾリン化合物が挙げられる。

40

## 【0060】

また、前記同様の作用が期待される前記エポキシ化合物としては、例えば、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコール等の脂肪族ジオールのジグリシジルエーテル、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセロール、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、グリセロール、トリメチロールプロパンなどの脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールなどの脂環式ポリオールのポリグリシジルエーテル、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族、芳香族の多価カルボン酸のジグリシジルエステル又はポリグリシジルエステル、レゾルシノール、ビス - (p - ヒドロキシ

50

フェニル)メタン、2,2-ビス-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、トリス-(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタンなどの多価フェノールのジグリシジルエーテルもしくはポリグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトルイジン、アミノフェールのトリグリシジル誘導体、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、オルソクレゾール型エポキシ、フェノールノボラック型エポキシが挙げられる。

【0061】

上記のうち、2液反応型のウレタン樹脂系アンカーコート剤は、ポリエステルウレタンポリオールを含む主剤とイソシアネート化合物を含む硬化剤とを用いた接着組成物が好ましい。

10

【0062】

また、バックシート基材に樹脂層である封止材層を形成する際は、バックシート基材の封止材層の溶着面に予め、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、火炎処理等を実施してもよい。これらの中では、製造設備上の利便性と、接着性の向上効果と持続効果の観点から、コロナ放電処理が好ましく利用される。

【0063】

本発明におけるエチレン共重合体組成物を含む封止材層をバックシート基材上に積層する方法としては、該エチレン共重合体組成物を押出ラミネーターあるいは横向きのT-ダイ押出機などの押出機で加熱溶融して押し出し、バックシート基材上の物理的処理又は化学的処理が行なわれた面に積層する方法によって行なうことができる。好ましい態様では、バックシートに予めコロナ処理を施してからラミネートする方法である。

20

【0064】

加熱溶融は、本発明のエチレン共重合体組成物の流動性、成膜性、膜厚調整、膜厚均一性などの諸性能を考慮し、所望の温度、粘度などを満足できるように行なうことができる。加熱溶融する加熱温度は、エチレン共重合体組成物が溶融状態となる温度を選択することができ、具体的には100~300の範囲が好ましく、120~200の範囲がより好ましい。

【0065】

本発明における「溶融状態」は、樹脂が軟化し、延展性を呈する状態をいい、この状態で供給されるとバックシート基材に溶着される。「溶着」とは、バックシート基材との間で接着性が生じることをいう。

30

【0066】

加熱溶融は、溶融時のエチレン共重合体組成物の粘度が、160で50~500Pa・sの範囲となるように行なうのが好ましい。粘度が前記範囲内であると、所望の厚みを選択できるほか、保護基材との間にある程度の接着性が得られる。特に、加熱溶融は、160で100~450Pa・sの範囲の粘度になるように行なうのがより好ましい。

なお、粘度は、キャピラリー式レオメーターを用いて160で測定される値である。具体的には、一定温度のシリンダー内の溶融試料をピストンによりキャピラリーダイから押し出したときの剪断速度と剪断応力を検出し、溶融粘度を測定したものである。

40

【0067】

加熱溶融した非架橋系樹脂組成物をバックシート上に溶融状態で供給するには、例えば、単軸押出、二軸押出、共押出などの押出成形(例:Tダイ押出法)や、カレンダー法等により行なうことができる。具体的には、押出ラミネーターあるいは横向きのT-ダイ押出機などの押出機を用いて供給することができる。

【0068】

バックシート上に設けられるエチレン共重合体組成物を含む封止材層の厚みは、特に制限されるものではないが、通常は0.01~1.0mm程度である。

【0069】

本発明のバックシートは、フッ素樹脂又はポリエステル樹脂を用いた基材を用いて構成

50

される。フッ素樹脂又はポリエステル樹脂は、耐候性、耐熱性、絶縁性の点で好適である。基材としては、フッ素樹脂を主体とするフッ素樹脂基板、ポリエステル樹脂を主体とするポリエステル樹脂基板が好ましい。ここで、「主体とする」とは、樹脂基板中のフッ素樹脂又はポリエステル樹脂の含有割合が80質量%以上であることをいう。

**【0070】**

フッ素樹脂としては、上記同様の理由から、例えば、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(PTFE)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体(CTFEE)、ポリフッ化ビニル(PVF)及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)から選ばれるフッ素系基材を挙げることができる。

10

**【0071】**

ポリエステル樹脂としては、上記同様の理由から、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)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリシクロヘキサジメタノール-テレフタレート(PCT)から選ばれるポリエステル系基材を好適に挙げることができる。

**【0072】**

ポリエステル系基材としては、多塩基酸又はそのエステル形成誘導体とポリオール又はそのエステル形成誘導体とを用いて得られた基材を用いることができる。多塩基酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ダイマー酸、マレイン酸、イタコン酸などの酸成分と、ポリオール成分として、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリストール、キシレングリコール、ジメチロールプロパン、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、更にはカルボン酸基やスルホン酸基やアミノ基あるいはこれらの塩に由来の基を有するポリオール成分と、で得られたポリエステルが挙げられる。中でも、前記多塩基酸成分の2種以上と、前記ポリオール成分の1種又は2種以上とで得られたポリエステルが好適に挙げられ、特に、耐候性、耐熱性の点で、既述の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)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリシクロヘキサジメタノール-テレフタレート(PCT)が好ましい。

20

30

**【0073】**

しかしながら、ポリエステル樹脂基材、特にポリエチレンテレフタレートなどは、加水分解が懸念される材料である。そこで、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系基材を用いる場合には、数平均分子量が18000~40000の範囲で、環状オリゴマーコンテンツが1.5質量%以下、固有粘度が0.5dl/g以上の耐加水分解性を有するポリエステル系基材であることが好ましい。

このようなポリエステル樹脂基材は、上述のポリオールと同様に、分子末端がカルボン酸基の場合、熱、水、更には酸触媒としての作用が働き、加水分解に最も影響を受ける。そのため、この末端カルボン酸量を上昇させることなく数平均分子量を増加させることが可能な固相重合法を用いたり、あるいは末端カルボン酸基をカルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、エポキシ系化合物により封止することもできる。また、太陽電池モジュールを製造する際の熱で収縮の影響が懸念される場合には、アニール処理を施すことによって熱収縮率を1%以下、好ましくは0.5%以下にしたポリエステル基材を用いることが可能である。また、耐候性が要求される場合には、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、トリアジンなどの紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系、トコフェロール系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系の光安定剤も適宜配合することが可能である。

40

**【0074】**

50

本発明において使用されるバックシートは、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂のみならず、さらにポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂などを積層して用いることにより、耐熱性、強度物性、電気絶縁性等を調整してもよい。

#### 【0075】

本発明のバックシートを構成する基材としてポリエステル樹脂基材を用いる場合、ポリエステル樹脂基材は透明性のものでも構わないが、耐候性、外観を向上させる観点からは、白色系あるいは黒色系のポリエステルフィルムが好ましい。このとき、白色系のポリエステルフィルムは、酸化チタン、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の白色添加物を添加した「顔料分散タイプ」、あるいはポリエステルに非相溶なポリマーや微粒子を添加し、二軸延伸時にブレンド界面で空隙を形成して白色化させた「微発泡タイプ」などを用いることが可能である。前記「微発泡タイプ」において、前記「ポリエステルに非相溶なポリマー」としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂が好ましい。必要に応じて、ポリアルキレングリコール又はその共重合体などを相溶化剤として使用することが可能である。また、前記微粒子の具体例としては、有機粒子や無機粒子が挙げられ、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋スチレン-ジビニルベンゼン共重合体粒子、架橋ポリエステル粒子、フッ素系粒子などが挙げられる。また、無機粒子としては、炭酸カルシウム、二酸化珪素、硫酸バリウムなどが挙げられる。

10

黒色系のポリエステルフィルムは、カーボンブラック等の黒色添加物を添加した「顔料分散タイプ」を用いる。

20

#### 【0076】

バックシートが多層構造の場合、フッ素樹脂やポリエステル樹脂などがどのような形で積層されていてもよく、本発明のエチレン系共重合体組成物と接する側にフッ素樹脂あるいはポリエステル樹脂が存在する態様であればよい。一般には、下記の構成とすることができるが、本発明はこれらの例示に限定されるものではない。

基材の構成としては、フッ素樹脂/ポリエステル樹脂/フッ素樹脂、フッ素樹脂/アルミ箔/フッ素樹脂、ポリエステル樹脂/アルミ箔/ポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂/白色ポリエステル樹脂/ポリエステル樹脂、シリカ蒸着ポリエステル樹脂/白色ポリエステル樹脂、シリカ蒸着ポリエステル樹脂/ポリエステル樹脂/白色ポリエステル樹脂などが挙げられる。

30

#### 【0077】

上記した本発明の太陽電池用積層シートと、太陽電池素子と、ガラス等の透明保護材とを、太陽電池素子を挟むようにして配置し、加熱及び/又は圧着により固定する。これにより、太陽電池モジュールを作製することができる。このような太陽電池モジュールとしては、種々のタイプを例示することができる。その一例として、太陽光が入射する側の上部透明保護基材/封止材/太陽電池素子/既述の本発明の太陽電池用積層シートのように、太陽電池素子をその両側から封止材で挟んだ積層構造の太陽電池モジュールを挙げることができる。

また、別タイプの太陽電池モジュールとして、ガラス基板上にアモルファス太陽電池素子をスパッタリング等で形成した上に、封止材層が太陽電池素子と向き合うように既述の本発明の太陽電池用積層シートを重ねた構成のもの等を挙げることができる。

40

#### 【0078】

本発明の太陽電池用積層シートは、エチレン共重合体組成物の層(封止材層)が封止材としての性能を発現するのに十分な厚みを持っていれば、前述のように太陽電池モジュールを製造する際に封止材を必要としない。しかし、エチレン共重合体組成物の層が薄ければ、別途封止材を用意し、通常の方法で太陽電池モジュールを製造することも可能である。その場合、別途用意する封止材は、本発明のエチレン共重合体組成物と同じ種類であることが耐久接着性の面から好ましい。

#### 【0079】

50

太陽電池素子としては、例えば、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、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ⅢⅢ - Ⅴ族やⅡⅡ - ⅤⅠ族化合物半導体系など、各種太陽電池素子を用いることができる。既述の本発明の太陽電池用積層シートは、封止材との耐久接着性の点で、特にアモルファス太陽電池素子、例えばアモルファスシリコンの封止の観点から有用である。

#### 【0080】

太陽電池モジュールを構成する上部保護基材は、太陽光が入射する入射面である観点から、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂などを例示することができる。

また、上部保護基材がアクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂などの場合には、本発明の太陽電池用積層シートをそのまま利用することが可能である。

10

#### 【実施例】

#### 【0081】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0082】

##### - 1. 原料 -

以下に示す実施例及び比較例の実施にあたり、下記の材料を準備した。なお、「メタクリル酸含量」はメタクリル酸由来の繰返し構成単位の共重合比率を示し、MFRは、JIS K7210 - 1999に準拠し、190、荷重2160gにて測定したメルフローレート値である。

20

#### 【0083】

##### (1) 樹脂：

・樹脂(a)：エチレン・メタクリル酸共重合体のZnアイオノマー

(メタクリル酸含量：15質量%、MFR：5g/10分、中和度：23%、融点：91)

・樹脂(b)：エチレン・メタクリル酸共重合体のZnアイオノマー

(メタクリル酸含量：8.7質量%、MFR：5.5g/10分、中和度：17%、融点：98)

30

・樹脂(c)：エチレン・メタクリル酸共重合体

(メタクリル酸含量：15質量%、MFR：2.5g/10分、融点：93)

・樹脂(d)：エチレン・メタクリル酸共重合体

(メタクリル酸含量：20質量%、MFR：60g/10分、融点：87)

・樹脂(e)：エチレン・メタクリル酸共重合体のNaアイオノマー

(メタクリル酸含量：15質量%、MFR：2.8g/10分、中和度：30%、融点：92)

#### 【0084】

##### (2) シランカップリング剤：

・シランカップリング剤(a)：N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン

40

・シランカップリング剤(b)：N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

・シランカップリング剤(c)：3-アミノプロピルトリエトキシシラン

・シランカップリング剤(d)：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

・シランカップリング剤(e)：3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

#### 【0085】

(3) 酸化防止剤：ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](Irganox 1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

50

(4) 紫外線吸収剤：2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン (Chimassorb 81、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

(5) 光安定剤：ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート (Tinuvin 770DF、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

【0086】

(6) アンカーコート剤：大日精化工業(株)製の2液反応型ウレタン樹脂系接着剤  
〔セイカダイン2810C(主剤)/セイカダイン2710A(硬化剤)/酢酸エチル = 5/5/50(質量比)〕

【0087】

- 2. 基材 -

基材には、下記の4種を用意した。

・青板ガラス：厚み3.2mm、サイズ7.5cm×12cm(旭硝子社製、青板強化フロートガラス)

・白板ガラス：厚み3.2mm、サイズ7.5cm×12cm(旭ガラス社製、白板強化ガラス)

・バックシート(1)：PVF(38μm厚ポリフッ化ビニル)/PET(75μm厚ポリエチレンテレフタレート)/PVF(38μm厚ポリフッ化ビニル)の積層基材

〔エムエーパッケージング(株)製のPTD75(フッ素樹脂基材)；PVF：デュボン社製のテドラー(登録商標)〕

バックシート(1)は、PVF面にコロナ処理を施して表面の濡れ張力を50mN/m以上として用いた。

・バックシート(2)：PET(12μmのポリエチレンテレフタレート)/白PET(50μmの白色ポリエチレンテレフタレート)の積層基材〔ポリエステル樹脂基材；東洋アルミニウム(株)製のトータルソーラー〕

バックシート(2)は、両側表面にコロナ処理を施し表面の濡れ張力を50mN/m以上として用いた。

【0088】

- 3. 太陽電池素子 -

・PHOTOWATT社製の多結晶シリコンタイプPWP1CP3

【0089】

- 4. 封止用シートの作製 -

上記の樹脂(a)5000g、シランカップリング剤(a)25g、酸化防止剤1g、紫外線吸収剤10g、及び光安定剤3.5gをそれぞれ秤量して混合し、含浸ペレットとした。得られた含浸ペレットを、押出機(L/D=26、フルフライトスクリュウ、圧縮比2.6)を用いて加工温度180にて混練し、シート状に熔融押出しすることにより、シート厚が0.4mmの封止用シートを作製した。

【0090】

(予備実験1~10)

下記表1に示す樹脂70gと同じく下記表1に示すシランカップリング剤0.7gとをそれぞれ秤量し、ラボプラストミル混練機(東洋精機社製、ツインスクリュウ)にて150、回転数30rpmで15分間混合した。このとき、トルク[N・m]の変化を観察し、熔融押出しラミネーション法により成形可能かどうかを評価した。このとき、シランカップリング剤は、樹脂投入後の樹脂トルクが安定してから添加した。

【0091】

トルク変化N(%)は、トルクの最大値(N<sub>max</sub>)及び最小値(N<sub>min</sub>)から下記式により求めた。その結果を下記表1に示す。

$$N[\%] = (N_{max} / N_{min}) \times 100 \quad \dots \text{式}$$

【0092】

10

20

30

40

【表 1】

	樹脂	シランカップリング剤		トルク変化 $\Delta N$ 及び観察	ラミネーション 成形適正
		種	添加量 (*1)		
予備実験1	樹脂(a)	シランカップリング剤(a)	1部	100%	ラミネーション可能
予備実験2	樹脂(b)	シランカップリング剤(a)	1部	103%	ラミネーション可能
予備実験3	樹脂(a)	シランカップリング剤(b)	1部	168%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験4	樹脂(a)	シランカップリング剤(c)	1部	192%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験5	樹脂(a)	シランカップリング剤(d)	1部	186%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験6	樹脂(a)	シランカップリング剤(e)	1部	236%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験7	樹脂(b)	シランカップリング剤(c)	1部	255%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験8	樹脂(c)	シランカップリング剤(c)	1部	239%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験9	樹脂(d)	シランカップリング剤(c)	1部	232%, ゲル化	ラミネーション不可
予備実験10	樹脂(e)	シランカップリング剤(c)	1部	220%, ゲル化	ラミネーション不可

\*1: 樹脂100部に対する添加量

## 【 0 0 9 3 】

前記表 1 の結果から分かるように、アミノ基を有するジアルコキシシラン以外のカップリング剤では、熔融混練によりゲル化が発生するうえ、トルク変化も大きくなり、押し出しラミネーション成形ができないことがわかる。

以上の結果から、樹脂 ( a ) ~ ( b ) とシランカップリング剤 ( a ) とを用いた例を実施例として示す。なお、予備実験 3 ~ 1 0 の組成では、積層シートの形成は困難である。

## 【 0 0 9 4 】

( 実施例 1 )

- アンカーコート剤の塗布 -

前記バックシート ( 2 ) を用い、その白 P E T の表面にバーコーター N o 8 を選択して前記アンカーコート剤を塗布後、100 で5分間乾燥した。このとき、乾燥後の塗布厚は1  $\mu$  m以下であった。この基材を用いて、以下のようにして太陽電池用積層シートを作製した。

## 【 0 0 9 5 】

- 太陽電池用積層シートの作製 -

上記の樹脂 ( a ) 5 0 0 0 g、シランカップリング剤 ( a ) 2 5 g、酸化防止剤 1 g、紫外線吸収剤 1 0 g、光安定剤 3 . 5 g、白色顔料 (酸化チタン、デュボン社製の R 1 0 3 ) 1 0 0 g (濃度 6 0 質量%) を秤量し、混合して含浸ペレットとした。得られた含浸ペレットを、押し出機 ( L / D = 2 6、フルフライトスクリー、圧縮比 2 . 6 ) を用いて加工温度 1 8 0 にて混練し、熔融押し出された樹脂の厚みが 0 . 1 m m になるようにして熔融樹脂を、アンカーコート面が熔融樹脂と対向するように配置されたバックシート ( 2 ) のアンカーコート面にラミネートし、樹脂層 ( 封止材層 ) を形成した。その後、4 0 で 4 8 時間エージングした。このようにして太陽電池用積層シート A を作製し、太陽電池モジュールを作製した。

## 【 0 0 9 6 】

- 評価 -

上記より得られた太陽電池用積層シート A に対し、下記評価を行なった。評価結果は、下記表 2 に示す。

## 【 0 0 9 7 】

( 1 ) 耐久性

下記の条件で貼合サンプルを作成し、カラーコンピューター S M - T ( スガ試験機 ( 株 ) 製 ) を用いて初期の黄色度 Y I を測定した。

&lt;条件&gt;

・ 貼り合わせ装置 : N P C 製の L M - 5 0 x 5 0 S

10

20

30

40

50

- ・サンプル構成 : 青色ガラス / 上記の封止用シート / 太陽電池用積層シート A
- ・貼り合わせ条件 : 150 × 10 分間にて貼り合わせ

次に、Ci-4000 (アトラス社製) により、評価項目に合わせて下記の環境条件下でそれぞれエージングを行なった後、再び上記同様に YI を測定し、初期の YI と対比して黄変度を評価した。エージングの前後で YI の変化が小さい方が耐久性に優れることを示す。

- ・耐熱性 : 85 × 1000 時間
- ・耐湿性 : 85 × 90% RH × 1000 時間
- ・耐候性 : 83 × 180 W/m<sup>2</sup> × 50% RH × 1000 時間

#### 【0098】

(2) バックシートのアンカーコート処理面と樹脂層との間の接着性

前記(1) 耐久性の評価中の各評価項目を終了した各々の貼合サンプルを 10 mm 幅に切り出し、得られた各サンプル片に対してバックシートと樹脂層との間を剥離することによって、引張速度 50 mm/min でバックシートのアンカーコート面と、樹脂層との間の接着強度 [N] を測定した。接着強度は、2 N 以上が許容範囲である。

#### 【0099】

(3) 封止材用シートとガラスと間の接着性

前記(1) 耐久性と同様にして貼合サンプルを作成し、この貼合サンプルを 10 mm 幅に切り出し、得られたサンプル片に対して封止用シート及びガラス間を剥離することによって、引張速度 50 mm/min でサンプルの青板ガラスと封止用シートとの間の接着強度 [N] を測定した。接着強度は、10 N 以上が許容範囲である。

#### 【0100】

- 太陽電池モジュールの作製 -

得られた太陽電池用積層シート A を用い、これをその樹脂層が溶融するように加熱し、青板ガラス / 封止用シート / 太陽電池素子 / 太陽電池用積層シート A (= 封止材層 / バックシート(2)) の積層順に重ねて圧着することにより、太陽電池モジュールを作製した。

#### 【0101】

(実施例 2)

上記樹脂 (b) 5000 g、シランカップリング剤 (a) 25 g、酸化防止剤 1 g、紫外線吸収剤 10 g、光安定剤 3.5 g を配合し、含浸ペレットとした。得られた含浸ペレットを、押出機 (L/D = 26、フルフライトスクリュウ、圧縮比 2.6) を用いて加工温度 180 にて混練し、溶融押し出された樹脂の厚みが 0.2 mm になるようにして、予めコロナ処理されたバックシート(2) に対して、溶融樹脂をバックシート(2) コロナ処理面にラミネートし、樹脂層(封止材層)を形成した。このようにして太陽電池用積層シート B を作製し、白板ガラス / 太陽電池素子 / 太陽電池用積層シート B (= 封止材層 / バックシート(2)) のように重ねて太陽電池モジュールを作製した。評価結果は、下記表 2 に示す。

#### 【0102】

(実施例 3)

実施例 2 において、含浸ペレットを下記のような 2 種の混合物に代え、バックシート(2) のコロナ処理面に 3 層重ねて押出コーティングし、3 層構造の樹脂層(封止材層)を形成して積層シートとしたこと以外は、実施例 2 と同様にして、太陽電池用積層シート C を作製し、評価を行なった。このとき、外層 1、中間層、外層 2 の厚みをそれぞれ 50 μm、100 μm、50 μm とした。また、実施例 2 と同様にして、白板ガラス / 太陽電池素子 / 太陽電池用積層シート C (= 封止材層 / バックシート(2)) のように重ねて太陽電池モジュールを作製した。評価結果は、下記表 2 に示す。

<外層 1>

実施例 2 と同様に調製した含浸ペレット

<中間層>

10

20

30

40

50

実施例2の含浸ペレットからシランカップリング剤を除いた以外、同様にして調製した含浸ペレット

<外層2>

実施例1と同様に調製した含浸ペレット

【0103】

(実施例4)

上記樹脂(b)5000g、シランカップリング剤(a)25g、酸化防止剤1g、紫外線吸収剤10g、光安定剤3.5gを配合し、含浸ペレットとした。得られた含浸ペレットを、押出機(L/D=26、フルフライトスクリー、圧縮比2.6)を用いて加工温度180にて混練し、熔融押し出された樹脂の厚みが0.2mmになるようにして、予めコロナ処理されたバックシート(1)に対して、熔融樹脂をバックシート(1)のコロナ処理面にラミネートし、樹脂層(封止材層)を形成した。このようにして太陽電池用積層シートDを作製し、白板ガラス/太陽電池素子/太陽電池用積層シートD(=封止材層/バックシート(1))のように重ねて太陽電池モジュールを作製した。評価結果は、下記表2に示す。

【0104】

【表2】

	封止用シート /ガラス間 の接着性 [N/10mm]	耐久性評価						
		耐熱性			耐湿性			耐侯性
		初期値 (YI)	1000h 経過後 (YI)	接着 <sup>(*)</sup> 強度 [N/10mm]	初期値 (YI)	1000h 経過後 (YI)	接着 <sup>(*)</sup> 強度 [N/10mm]	接着 <sup>(*)</sup> 強度 [N/10mm]
実施例1	>40 (シート切れ)	-2.9	-2.4	>3 (材破)	-2.5	-1.3	>3 (材破)	>3 (材破)
実施例2	25	-6.2	-10	>3 (材破)	-6.2	-8	>3 (材破)	>3 (材破)
実施例3	25	-6	-9.6	>3 (材破)	-6.4	-7.7	>3 (材破)	>3 (材破)
実施例4	25	2.8	-1	>10 (材破)	2.8	1	>10 (材破)	>10 (材破)

\*1:アンカーコート面と樹脂層(封止材層)との間の接着強度

【0105】

日本出願2008-166959及び2009-080157の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 正史

東京都港区東新橋1丁目5番2号 三井・デュボンポリケミカル株式会社内

審査官 岡田 吉美

(56)参考文献 特開2001-094135(JP,A)

特開平04-239634(JP,A)

特開2000-164907(JP,A)

特開2004-031445(JP,A)

特開昭60-253253(JP,A)

特開平10-025357(JP,A)

特開2001-144313(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078