

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/147102 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01) *C08K 5/3477* (2006.01)
B29C 47/14 (2006.01) *C08L 23/04* (2006.01)
C08K 5/1515 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059414
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013)
- (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 2012-075670 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白髭 靖史(SHIRAHIGE, Yasushi); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 佐伯 康佑(SAEKI, Kosuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 浅井 秀紀(ASAI, Hidenori); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 吉原 俊夫

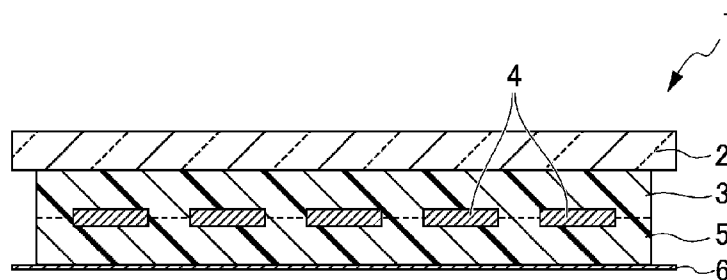
(YOSHIHARA, Toshio); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 12 サビアタワー 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: SEALER SHEET FOR SOLAR-CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池モジュール用の封止材シート



(57) Abstract: The present invention provides a crosslinked polyethylene sealer sheet for a solar-cell module offering exceptional heat resistance, wherein the sealer sheet is provided with high metal-adhesion performance. A sealer sheet for a solar-cell module comprises a sealer sheet composition for a solar-cell module containing a polyethylene resin in a concentration of 0.900 g/cm³ or less, glycidyl methacrylate (GMA), a radical polymerization initiator, and triallyl isocyanurate (TAIC), wherein the GMA content of the sealer composition is 0.15 to 3.0% by mass, the TAIC content of the sealer composition is 0.15 to 3.0% by mass, and the radical polymerization initiator content of the sealer is 0.01 to 2.5% by mass.

(57) 要約: 架橋処理を行った耐熱性に優れたポリエチレン系の封止材シートであって、且つ、高い金属密着性を備える太陽電池モジュール用の封止材シートを提供する。太陽電池モジュール用の封止材シートを、密度 0.900 g/cm³ 以下のポリエチレン系樹脂と、グリシジルメタクリレート (GMA) と、ラジカル重合開始剤と、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) と、を含有する太陽電池モジュール用の封止材組成物であって、前記 GMA の前記封止材組成物中の含有量が、0.15 質量%以上 3.0 質量%以下であり、前記 TAIC の前記封止材組成物中の含有量が、0.15 質量%以上 3.0 質量%以下であり、前記ラジカル重合開始剤の前記封止材組成物中の含有量が、0.01 質量%以上 2.5 質量%以下である太陽電池モジュール用の封止材組成物からなる封止材シートとする。



WO 2013/147102 A1

WO 2013/147102 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：太陽電池モジュール用の封止材シート

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池モジュール用の封止材組成物、太陽電池モジュール用の封止材シート、及びそれらを用いた太陽電池モジュールに関する。更に詳しくは、密着性向上剤として、グリシジルメタクリレート（GMA）を用いた太陽電池モジュール用の封止材組成物、封止材シート及びそれを用いた太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題に対する意識の高まりから、クリーンなエネルギー源としての太陽電池が注目されている。現在、種々の形態からなる太陽電池モジュールが開発され、提案されている。一般に太陽電池モジュールは、透明前面基板と太陽電池素子と裏面保護シートとが、封止材を介して積層された構成である。

[0003] 太陽電池モジュール内に充填され、太陽電池素子を外部衝撃から保護し、又、太陽電池モジュール内への水分の侵出を防止するために使用される封止材として、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）が最も一般的なものとして使用されてきた。しかしながら、EVA樹脂は、長期間の使用に伴って徐々に分解する傾向があり、太陽電池モジュールの内部で劣化して強度が低下したり、太陽電池素子に影響を与える酢酸ガスを発生させたりする可能性がある。この問題を解決するものとして、EVA樹脂の代わりに、ポリエチレン系の樹脂を使用した太陽電池モジュール用封止材が提案されている（特許文献1参照）。

[0004] 又、ポリエチレン系の封止材シートとしては、例えば、アルコキシシランを共重合成分として含有する変性エチレン系樹脂による封止材も知られている。又、このような変性エチレン系樹脂に架橋剤を配合して、モジュール化工程又はその後の加熱工程によって架橋した封止材シートが知られている（

特許文献 2 参照)。このようなポリエチレン系の封止材は、EVA 樹脂の封止材と同等以上の耐候性、耐久性を備えるものとして、太陽電池モジュール用封止材として好ましく用いることができるものである。

- [0005] 一方、太陽電池モジュール用封止材には、太陽電池モジュール内において上下に積層される他の部材との高い密着性も要求される。しかし、前記のポリエチレン系の封止材においては、特に酸化亜鉛等からなる太陽電池素子の電極との密着性という点については更なる改善の余地があった。そのような課題を解決しうるものとして、密着性向上剤として、グリシジルメタクリレート（GMA）を含むエチレン共重合体を添加した樹脂を用いた太陽電池モジュール用の封止材が提案されている（特許文献 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1：特開 2000-91611 号公報
特許文献 2：特開 2009-10277 号公報
特許文献 3：特開 2011-77358 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、GMA は、金属密着性の向上に寄与する一方で、ラジカル重合開始剤とも極めて反応しやすく、封止材の製造過程における必要な架橋の進行を阻害する傾向が強い。そのため、架橋処理を必須とする封止材組成物に、特許文献 3 に開示されているように GMA を添加すると、架橋処理による耐熱性の向上が不十分となるという問題があった。
- [0008] 本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、その目的は、架橋処理を行った耐熱性にも優れたポリエチレン系の封止材シートであって、且つ、高い金属密着性を備える太陽電池モジュール用の封止材シートを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、低密度のポリエチレン系樹脂に、GMAとトリアリルイソシアヌレート（TAIC）を添加してなる組成物を用いることにより、太陽電池モジュール用の封止材シートに求められる耐熱性を備えつつ、十分に高い金属密着性を備える太陽電池モジュール用の封止材シートを製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0010] (1) 密度 0.900 g/cm^3 以下のポリエチレン系樹脂と、グリシジルメタクリレートと、ラジカル重合開始剤と、トリアリルイソシアヌレートと、を含有する太陽電池モジュール用の封止材組成物であって、前記グリシジルメタクリレートの前記封止材組成物中の含有量が、 0.15 質量%以上 3.0 質量%以下であり、前記トリアリルイソシアヌレートの前記封止材組成物中の含有量が、 0.15 質量%以上 3.0 質量%以下であり、前記ラジカル重合開始剤の前記封止材組成物中の含有量が、 0.01 質量%以上 2.5 質量%以下である太陽電池モジュール用の封止材組成物。

[0011] (2) 前記ラジカル重合開始剤の前記封止材組成物中の含有量が、 0.01 質量%以上 0.5 質量%以下である(1)に記載の太陽電池モジュール用の封止材組成物。

[0012] (3) 前記ポリエチレン系樹脂がメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレンである(1)又は(2)に記載の太陽電池モジュール用の封止材組成物。

[0013] (4) 前記ポリエチレン系樹脂は、少なくとも α -オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含有することを特徴とする請求項(1)から(3)のいずれかに記載の太陽電池モジュール用の封止材組成物。

[0014] (5) 密着強化層を備える、単層又は多層共押し出し層の太陽電池モジュール用の封止材シートであって、前記密着強化層は、(1)から(4)のいずれかに記載の封止材組成物からなり、前記封止材シートが単層である場合には、前記単層の封止材シートは前記密着強化層からなり、前記封止材シートが多層共押し出し層である場合には、前記密着強化層が、少なくともい

いずれか一方の最外層に配置されていることを特徴とする太陽電池モジュール用の封止材シート。

[0015] (6) (1) から (4) のいずれかに記載の封止材組成物を熔融成形する工程を備える封止材シートの製造方法であって、前記グリシジルメタクリレートと、他の成分とは分離されている単体の状態で、前記ポリエチレン系樹脂と混合することによって、前記封止材組成物を調整することを特徴とする太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法。

[0016] (7) (5) に記載の封止材シートに、電離放射線の照射によって更に架橋処理を行い、電離放射線の照射による架橋済みの封止材シートを得る電離放射線架橋工程を備える太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法。

[0017] (8) (5) に記載の封止材シートと、金属製の電極を備える太陽電池素子と、を備え、前記封止材シートと、前記太陽電池素子とが、密着して積層されている太陽電池モジュール。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、太陽電池モジュール用の封止材シートに求められる好ましい耐熱性を備え、且つ、金属に対する密着性をも備える太陽電池モジュール用の封止材シートを提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態である太陽電池モジュールの層構成の一例を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0021] <封止材シート及びそれを用いた太陽電池モジュールの概要>

まず、図1を参照しながら、本発明の一実施形態である太陽電池モジュール1を例として、本発明に係る封止材シートを用いた太陽電池モジュールの

全体構成について簡単に説明する。

[0022] 太陽電池モジュール1は、その採光面側から、ガラス基板2、前面封止材層3、太陽電池素子4と、背面封止材層5、裏面保護シート6が順序積層された構成となっている。前面封止材層3及び背面封止材層5とからなる封止材層（以下、両者を併せて「封止材層」とも言う）は、太陽電池モジュール1において、それぞれ、ガラス基板2、太陽電池素子4、及び裏面保護シート6と接している。よって封止材層を構成する封止材シートには、ガラス密着性に加えて金属等との間における高い密着性が要求される。

[0023] 本発明の封止材シートは、太陽電池モジュール1としての一体化に至るまでのその後のいれかの工程において、加熱による架橋処理を行うことを前提として、低密度ポリエチレンをベース樹脂として用いる。そして、このベース樹脂に、金属密着性の向上を目的とした密着性向上剤として、グリシジルメタクリレート（GMA）を添加し、更に架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート（TAIC）を添加するものである。このような独自の組成により、耐熱性と金属密着性を向上させた本発明の封止材シートは、太陽電池モジュール1の封止材層として極めて好ましく用いることができる。

[0024] 以下、本発明に係る太陽電池モジュール用の封止材組成物（以下、単に「封止材組成物」とも言う）、太陽電池モジュール用の封止材シート（以下、単に「封止材シート」とも言う）及び太陽電池モジュールの順に詳細に説明する。

[0025] <太陽電池モジュール用の封止材組成物>

封止材組成物は、密度が 0.900 g/cm^3 以下のポリエチレン系樹脂と、グリシジルメタクリレート（GMA）と、ラジカル重合開始剤と、トリアリルイソシアヌレート（TAIC）と、を必須成分として含有する。以下、これらの必須成分について説明した後、その他の樹脂、その他の成分について説明する。

[0026] [低密度ポリエチレン]

本発明においては密度が 0.900 g/cm^3 以下の低密度ポリエチレン（

LDPE)、好ましくは直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)を用いる。直鎖低密度ポリエチレンはエチレンと α -オレフィンとの共重合体であり、本発明においては、その密度が 0.900 g/cm^3 以下の範囲内、より好ましくは $0.870\sim 0.890\text{ g/cm}^3$ の範囲である。この範囲であれば、封止材シートと、ガラス、金属との密着性が高まる。

[0027] 本発明においてはメタロセン系直鎖低密度ポリエチレンを用いることが好ましい。メタロセン系直鎖低密度ポリエチレンは、シングルサイト触媒であるメタロセン触媒を用いて合成されるものである。このようなポリエチレンは、側鎖の分岐が少なく、モノマーの分布が均一である。このため、分子量分布が狭く、上記のような超低密度にすることが可能であり、封止材シートに柔軟性を付与することができる。封止材シートに柔軟性が付与される結果、封止材シートと、ガラス及び金属との密着性が高まる。

[0028] 又、直鎖低密度ポリエチレンは、結晶性分布が狭く、結晶サイズが揃っているため、結晶サイズの大きいものが存在しないばかりでなく、低密度であるために結晶性自体が低い。このため、直鎖低密度ポリエチレンはシート状に加工した際の透明性に優れる。したがって、本発明の封止材組成物からなる封止材シートが、透明前面基板と太陽電池素子との間に配置されても発電効率はほとんど低下しない。

[0029] 直鎖低密度ポリエチレンの α -オレフィンとしては、好ましくは分枝を有しない α -オレフィンが好ましく使用され、これらの中でも、炭素数が6～8の α -オレフィンである1-ヘキセン、1-ヘプテン又は1-オクテンが特に好ましく使用される。 α -オレフィンの炭素数が6以上8以下であることにより、太陽電池モジュール用封止材に良好な柔軟性を付与できるとともに良好な強度を付与することができる。その結果、太陽電池モジュール用封止材とガラス等の透明前面基板との密着性が更に高まり、水分の浸入を抑えることができる。

[0030] 低密度ポリエチレンのメルトマスフローレート(MFR)は、JIS-K6922-2により測定した 190°C 、荷重 2.16 kg におけるMFR (

本明細書においては、以下、この測定条件による測定値を「MFR」と言う。）は、 $0.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上 $40\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることが好ましく、 $2.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上 $40\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることがより好ましい。低密度ポリエチレンのMFRが $0.5\text{ g}/10\text{ 分}$ 以上 $40\text{ g}/10\text{ 分}$ 以下であることにより、ガラス、金属等からなる太陽電池モジュールの他の部材との密着性に優れた封止材シートとすることができる。

[0031] 封止材組成物に含まれる上記の密度が $0.900\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度ポリエチレンの含有量は、封止材組成物中の全樹脂成分の好ましくは10質量%以上99質量%以下、より好ましくは50質量%以上99質量%以下であり、更に好ましくは90質量%以上99質量%以下である。封止材組成物の融点が 80°C 未満となる範囲内であれば他の樹脂を含んでいてもよい。これらは、例えば添加用樹脂として用いてもよく、後述のその他の成分をマスターバッチ化するために使用してもよい。

[0032] [密着性向上剤：グリシジルメタクリレート（GMA）]

本発明の封止材組成物には、金属密着性を向上させるための密着性向上剤としてグリシジルメタクリレート（GMA）を用いる。ここで、金属密着性を向上させるための密着性向上剤としては、グリシジル基を持つシランカップリング剤を用いることもできるが、グリシジル基を持つシランカップリング剤は、ベース樹脂主鎖と結合することが難しく耐久性が出にくいという問題がある。その点、GMAは、グリシジル基を持つシランカップリング剤と異なり、メタクリル基を持つのでベース樹脂主鎖に直接結合することができ、より好ましい密着性、とりわけ、より好ましい耐久密着性を封止材に付与することができる。

[0033] GMAを含む重合体を密着成分として、EVA等に添加した封止材組成物は、従来公知であるが、GMAのグリシジル基は金属表面との反応性が高いため、他の成分と重合等をさせることなく、分離された単体の状態で封止材組成物に添加して混合することによっても、封止材シートの金属密着性の向上に大きく寄与する。本発明の封止材組成物は、GMAを単体で添加するこ

とによって封止材シートの金属密着性を向上させることができるものである。よって、本発明の封止材組成物によれば、GMAを樹脂成分と予め重合させるためのプロセスを省略することが可能であり、工程の簡略化によって封止材シートの製造効率を向上させることができる。

[0034] 一方で、GMAはラジカルに対する反応性も高いことから、架橋剤（ラジカル重合開始剤）とも反応して、架橋の進行を阻害する傾向が強い。本発明の封止材組成物は、この問題を解決するために、ベース樹脂としての低密度ポリエチレンを採用し、これに適量のラジカル重合開始剤を添加し、更に、密着性向上剤としてのGMAと、架橋助剤としてのトリアリルイソシアヌレート（TAIC）を所定の配合比率で併用した。この独自の組成により、封止材シートは押し出し成形時に架橋が適切に進行して耐熱性が高まり、且つ、金属密着性も十分に高めることができる。

[0035] 封止材組成物中のGMAの含有量は、0.15質量%以上3.0質量%以下であればよく、0.2質量%以上0.5質量%以下であることが好ましい。封止材組成物中のGMAの含有量が、0.15質量%より少ない場合には、金属密着性向上の効果は十分に発現しない。又、GMAの含有量が3.0質量%を超えると、GMAのブリードアウト、架橋阻害過多のため耐熱性不足になるため好ましくない。GMAの含有量が上記範囲にある封止材組成物を用いることによって、極めて好ましい金属密着性を備える封止材シートとすることができる。

[0036] [架橋助剤：トリアリルイソシアヌレート（TAIC）]

本発明においては、GMAの架橋進行の阻害を防ぐために架橋助剤としてTAICを添加する。TAICを十分に添加することによって、架橋を適度に進行させて封止材シートの耐熱性を高めることができる。又、TAICの添加量の調整により、架橋の程度を弱めで分子量を増加した状態（以後、いわゆる「弱架橋」とも言う）を新規に形成でき、更に、成形中の加熱によって、製膜性を維持しながらこの弱架橋反応を進行させることもできる。そのような弱架橋処理を行うことにより、太陽電池モジュール用の封止材シート

の透明性と耐久性を十分に向上させることができる。

[0037] 3官能モノマーであるT A I Cにより、封止材組成物を成形後、架橋を促進させることによって、封止材シートの耐熱性を十分に向上することができる。これらの官能基は、光、熱等のエネルギー照射により、ラジカル活性種を発生することができるものである。上記官能基より発生したラジカル活性種は、ベース樹脂である上記ポリエチレン系樹脂とグラフト反応し、ポリエチレン系樹脂を架橋することができる。上記官能モノマーは、モノマー中にアクリレート基、メタクリレート基、アリール基等の官能基を少なくとも2又は3つ有するので、ラジカル活性種が複数発生し、このラジカル活性種は、複数のポリエチレン系樹脂を架橋することができる。その結果、ベース樹脂である上記ポリエチレン系樹脂の分子量を増加させることができる。

[0038] T A I Cの含有量は、太陽電池モジュール用の封止材組成物中に0.15質量%以上3.0質量%以下であり、好ましくは0.2質量%以上1.5質量%以下である。0.15質量%以上であると、ポリエチレン系樹脂との架橋反応が必要十分となり高い温度での耐熱性を付与することができるため好ましく、3.0質量%以下であると、弱架橋反応が適度に進行し、低温域においても封止材シートに良好な製膜性を付与することができる。

[0039] [ラジカル重合開始剤（架橋剤）]

本発明の封止材組成物は、公知のラジカル重合開始剤を架橋剤として含有する。ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ヒドロパーオキシ）ヘキサン等のヒドロパーオキシド類；ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-パーオキシ）ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類；ビス-3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオ

キサイド類；t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシピバレート、t - ブチルパーオキシオクトエート、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t - ブチルパーオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルパーオキシフタレート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキシン - 3、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート等のパーオキシエステル類；メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類等の有機過酸化物、又は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（2, 4 - ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジクミルパーオキサイド、といったシラノール縮合触媒等を挙げることができる。

[0040] ラジカル重合開始剤の含有量は、太陽電池モジュール用の封止材組成物中に0.01質量%以上2.5質量%以下であり、好ましくは、0.015質量%以上1.0質量%以下、より好ましくは0.02質量%以上0.5質量%以下の範囲である。0.01%未満であると、T A I Cを添加したとしても、ラジカルがGMAにクエンチされてしまい、上記ポリエチレン系樹脂の架橋が必要な程度まで進まず封止材シートとしての耐熱性が不足する。又、2.5%を超えると、成形中にゲルが発生する等して製膜性が低下し、透明性も低下する。

[0041] ここで、低密度のポリエチレン系樹脂の製造方法の好ましい一態様として、従来の一般的な架橋処理の場合よりも少ない量の重合開始剤を添加することにより、程度の弱い架橋（弱架橋）を進行させて分子量を増加した状態とし、更に、成形中の加熱によって、製膜性を維持しながらこの弱架橋反応を進行させることにより、柔軟性、耐熱性、透明性、密着性のバランスのとれたポリエチレン系の封止材シートを得る製造方法がある。この場合、封止材組成物中のラジカル重合開始剤の含有量は0.02質量%以上0.5質量%

以下であるが、このような架橋進行の微妙な調整が必要なプロセスにおいても、本発明の封止材組成物は極めて好ましく用いることができるものである。

[0042] 尚、上記のような弱架橋処理を行う場合には、特に、上記重合開始剤のうち、 t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルカーボネート、2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ (t -ブチルパーオキシ) ヘキサン等が好ましく使用できる。これらは、活性酸素量が 5%以上と高く、又、重合開始剤の 1 分間半減期温度が 160 から 190℃であり成形時点で消費され成形後に残留して余分な後架橋の進行を抑制できるので好ましい。この場合は、1 分間半減期温度が 160℃未満であると成形中に重合開始剤を十分に分散させてから架橋反応を進行させることが困難である点から好ましくない。

[0043] 以上のように、本発明の封止材組成物は、低密度ポリエチレンをベース樹脂とし、GMA、TAC、ラジカル重合開始剤の 3 つの成分の含有量を全て最適範囲に調整することによって、従来、ポリエチレン系の封止材においては達成困難であった耐熱性と金属密着性の十分な向上を両立させたものである。

[0044] [その他の密着性向上剤：シランカップリング剤]

その他の密着性向上剤として、他に更に、公知のシランカップリング剤を併用してもよい。シランカップリング剤は特に限定されないが、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル系シランカップリング剤、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシ系シランカップリング剤等を好ましく用いることができる。尚、これらは単独で又は 2 種以上を混合して使用することもできる。これらのうちでも、メタクリロキシ系シランカップリング剤を特に好ましく用いることができる。

[0045] 密着性向上剤として、シランカップリング剤を添加する場合、その含有量は、封止材組成物の全成分に対して 0.1 質量%以上 10.0 質量%以下で

あり、上限は好ましくは5.0質量%以下である。シランカップリング剤の含有量が上記範囲にあり、且つ、封止材組成物を構成するポリエチレン系の樹脂に上記所定量のラジカル重合開始剤とT A I Cが含量されているときには、密着性がより好ましい範囲へと向上する。尚、この範囲を超えると、製膜性が低下したり、又、シランカップリング剤が経時により凝集固化し封止材シート表面で粉化する、いわゆるブリードアウトが発生する場合があります好ましくない。

[0046] [ラジカル吸収剤]

本発明の封止材組成物においては、ラジカル重合開始剤となる上記の架橋剤と、それをクエンチするラジカル吸収剤とを併用することにより、架橋の程度を調整することができる。このようなラジカル吸収剤としては、ヒンダードフェノール系等の酸化防止剤や、ヒンダードアミン系の耐候安定化等が例示できる。架橋温度付近でのラジカル吸収能力が高い、ヒンダードフェノール系のラジカル吸収剤が好ましい。ラジカル吸収剤の使用量は、組成物中に0.01質量%～3質量%含まれることが好ましく、より好ましくは0.05質量%～2.0質量%の範囲である。0.01質量%～3質量%の範囲内であれば適度に架橋反応を抑制し、透明基板と封止材の密着性を向上させることができる。

[0047] [その他の成分]

太陽電池モジュール用封止材には、更にその他の成分を含有させることができる。例えば、本発明の封止材組成物から作製された封止材に耐候性を付与するための耐候性マスターバッチ、各種フィラー、光安定化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の成分が例示される。これらの含有量は、その粒子形状、密度等により異なるものではあるが、それぞれ封止材組成物中に0.001質量%～5質量%の範囲内であることが好ましい。これらの添加剤を含むことにより、封止材組成物に対して、長期に亘って安定した機械強度や、黄変やひび割れ等の防止効果等を付与することができる。

[0048] 耐候性マスターバッチとは、光安定化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤及び上

記の酸化防止剤等をポリエチレン等の樹脂に分散させたものであり、これを封止材組成物に添加することにより、封止材に良好な耐候性を付与することができる。耐候性マスターバッチは、適宜作製して使用してもよいし、市販品を使用してもよい。耐候性マスターバッチに使用される樹脂としては、本発明に用いる直鎖低密度ポリエチレンでもよく、上記のその他の樹脂であってもよい。

[0049] 尚、これらの光安定化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤及び酸化防止剤は、それぞれ1種単独でも2種以上を組み合わせることもできる。

[0050] 更に、本発明の封止材組成物に用いられる他の成分としては上記以外に接着性向上剤、核剤、分散剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤、難燃剤等を挙げることができる。

[0051] <封止材シート>

上記封止材組成物のシート化は、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、即ち、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、回転成形等の各種成形法により行われる。成形温度は上述のポリエチレン系樹脂の融点+50℃以上が好ましい。具体的には150℃から250℃の高温とすることが好ましく、より好ましくは190℃から230℃の範囲である。

[0052] 本発明の封止材シートは、上記の本発明の封止材組成物を、上記製造方法によって単層のシート状としたものであってもよい。そのような単層の封止材シートは、その両面がガラス、金属、及びPETに対して高い密着性を有するため、様々な層構成に柔軟に対応可能である点において好ましい。

[0053] 又、本発明の封止材シートは、上記の本発明の封止材組成物を密着強化層を形成するための組成物として用いて、多層共押し出し層のシート状としたものであってもよい。この多層共押し出し層の封止材シートは、封止材シート（フィルム）を2層構成として一方をコア層とし、他の一方の層を密着強化層としたものであってもよく、コア層を挟んで3層以上の構成とし、少なくとも一方の最外層に密着強化層を配置したものであってもよい。又、3層以上の構成であり、両最外層に密着強化層をそれぞれ配置したものであって

もよい。

[0054] この多層共押し出し層の封止材シートは、上記のコア層に含まれる成分については特に限定されない。例えば、多層共押し出し層の封止材シート全体におけるGMAの含有量（質量％）が上記において規定した本発明の所定範囲外であっても、密着強化層を構成するフィルムの、GMAの含有量（質量％）が、上記所定範囲内にあれば、そのような多層共押し出し層の封止材シートは、当然に本発明の範囲である。多層共押し出し層構成とすることにより、封止材シート全体における各成分の含有量を柔軟に調整することが可能であり、それにより原材料成分比の最適化によるコストの低減を図ることも可能である。

[0055] 尚、GMAの濃度を何らかの別途の手段で積層面付近に偏在させて、実質的に上述の多層共押し出し層の封止材シートと同様の組成とすることによって金属等に対する密着性を向上させた封止材シートについても、単層、多層にかかわらず本発明の範囲内である。

[0056] 封止材シートの厚さは、単層、多層の層構成にかかわらず、総厚さが100 μ m以上800 μ m以下であることが好ましい。100 μ m未満であると、十分に衝撃を緩和することができず、800 μ mを超えてもそれ以上の効果が得られず、又、光線透過率が低下して発電効率が低下するため好ましくない。

[0057] 封止材シートのMFRは、0.1g/10min以上1.0g/10min未満であることが好ましい。MFRをこの範囲とすることによって、封止材シートに好ましい耐熱性を備えさせることができる。封止材組成物のベース樹脂として用いる低密度ポリエチレンのMFRは、好ましくは、0.5g/10分以上40g/10分以下であることは上述した通りであるが、本発明の封止材シートは、上記の封止材組成物を用いることにより、成形可能なMFRの範囲内でありながら、適切な架橋進行によって耐熱性を十分に向上させたものである。尚、多層共押し出し層の封止材シートについては、全ての層が一体積層された多層状態のまま、MFRの測定を行い、得た測定値を

当該多層共押し出しの封止材シートのMFR値とする。

[0058] 但し、多層共押し出し層の封止材シートにおいては、各層ごとのMFRが異なる封止材シートとすることがより好ましい。封止材シートは、太陽電池モジュール内において、一方の面が太陽電池素子の電極面と密着して使用されることが一般的である。その場合、封止材シートには、該電極面の凹凸にかかわらず高い密着性を有するものであることが求められる。本発明の封止材シートは、単層の封止材シートである場合においても、好ましい透明性、柔軟性及び耐熱性を備えるものではあるが、太陽電池素子の電極面と密着する面については、更にこのようなモルディング特性に優れるものであることがより好ましい。各層のMFRが異なる多層共押し出し層である本発明の封止材シートは、MFRの高い層を太陽電池素子の電極面と密着させて使用する側の最外層に配置することにより、封止材シートとして上記の好ましい透明性及び耐熱性を保持しつつ、更に太陽電池素子との密着面におけるモルディング特性を高めることができる。

[0059] 例えば、3層以上の層からなる多層共押し出し層の封止材シートにおいては、最外層の厚さは、 $30\mu\text{m}$ 以上 $120\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、最外層以外の全ての層からなる中間層と最外層の厚さの比は、最外層：中間層：最外層＝ $1:3:1\sim 1:8:1$ の範囲であることが好ましい。各層の厚さの比をこの範囲とすることにより、封止材としての好ましい耐熱性を保持しつつ、最外層における好ましいモルディング特性を備えることができ、更に製造コストも低く抑えることができる。

[0060] [封止材シートの製造方法]

上記封止材組成物のシート化は、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、即ち、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、回転成形等の各種成形法により行われる。但し、成形中に弱架橋反応を適切に促進させるためには、成形温度は前記ポリエチレン系樹脂の融点 $+50^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましい。具体的には 150°C から 250°C の高温とすることが好ましく、より好ましくは 190°C から 230°C の範囲である。

[0061] 適切な範囲のごく弱い架橋処理をされた本発明の封止材シートは、その物性面からは、低密度を維持しつつ、耐熱性が向上しているが十分な製膜性を有する、という特徴がある。本発明の封止材シートの密度は、原料ポリエチレン系樹脂の密度とほぼ同等の 0.900 g/cm^3 以下で増加せず、熔融成形前後の前記樹脂組成物の密度差が 0.05 g/cm^3 以内である。このため、適切な範囲のごく弱い架橋処理をされた本発明の封止材シートは、透明性は維持したままである。本発明の封止材シートのMFRについては上述した通りであり、耐熱性は好ましい範囲にまで向上されている。

[0062] (電離放射線架橋処理工程)

上記方法でシート化した後の封止材シートに対して、電離放射線による架橋処理を施す電離放射線架橋処理工程を、シート化の工程後、且つ、太陽電池モジュールとしての一体化の工程前に行うことによって、本発明の封止材シートを更に好ましいものとすることができる。電離放射線架橋処理工程はシート化の工程に続いて連続的にインラインで行われてもよく、オフラインで行われてもよい。

[0063] 電離放射線の照射による架橋処理については、個別の架橋条件は特に限定されず、トータルな処理結果として、ゲル分率が20%以下の範囲となるように適宜設定すればよい。電子線照射における加速電圧は、被照射体であるシート厚みによって決まり、厚いシートほど大きな加速電圧を必要とする。例えば、 0.5 mm 厚みのシートでは 100 kV 以上、好ましくは 200 kV 以上で照射する。加速電圧がこれより低いと架橋が充分に行われない。照射線量は $5\text{ kGy} \sim 1000\text{ kGy}$ 、好ましくは $5\text{ kGy} \sim 300\text{ kGy}$ の範囲である。照射線量が 5 kGy より小さいと充分な架橋が行われず、又 1000 kGy を超えると発生する熱によるシートの変形や着色等が懸念されるようになる。尚、両面側から照射してもよい。又、照射は大気雰囲気下でもよく窒素雰囲気下であってもよい。

[0064] 上記の電離放射線架橋処理工程を経ることによって、封止材シートは、電離放射線の照射による架橋済の封止材シートとなる。このような架橋済の封

止材シートとすることによって、本発明の封止材シートを、十分な金属密着性を保持したままで、更に耐熱性に優れたものとすることができる。

[0065] 尚、電離放射線の照射による架橋済の封止材シートのゲル分率は20%以下であることが好ましく、5%以下であることが更に好ましい。ゲル分率が20%以上ではモジュール化工程において凹凸にうまく埋まらず使用が困難になる。即ち、ゲル分率が上記範囲であれば、過度の流動を抑制しつつ、凹凸への封止性を良好に維持できる。

[0066] ここで、本明細書におけるゲル分率(%)とは、封止材シート0.1gを樹脂メッシュに入れ、60℃トルエンにて4時間抽出したのち、樹脂メッシュごと取出し乾燥処理後秤量し、抽出前後の質量比較を行い残留不溶分の質量%を測定しこれをゲル分率としたものである。

[0067] <太陽電池モジュール>

本発明の太陽電池モジュール1は、封止材層である前面封止材層3及び背面封止材層5の少なくとも一方に本発明の単層の封止材シート又は本発明の多層共押し出しの層の封止材シート（以下、両者を併せて「本発明の封止材シート」とも言う。）を使用するものである。

[0068] 封止材層のいずれかに本発明の封止材シートを用いた太陽電池モジュールであれば、本発明の範囲であるが、前面封止材層3と背面封止材層5のいずれについても本発明の封止材シートを用いた太陽電池モジュールを、ガラス、金属等からなる全部材間の密着性を高めたものとして、特に好ましく用いることができる。

[0069] 尚、本発明の太陽電池モジュール1において、透明前面基板2、太陽電池素子4及び裏面保護シート6は、従来公知の材料を制限なく使用することができる。又、本発明の太陽電池モジュール1は、上記部材以外の部材を含んでもよい。尚、本発明の封止材シートは単結晶型に限らず、薄膜型その他の全ての太陽電池モジュールに好ましく用いることができる。

[0070] 又、本発明の太陽電池モジュールの層構成は、上記実施形態によるものに限られない。本発明の封止材シートは、ガラスと金属の両方に対して密着性

を有するため、その特性を生かして、ガラス基材と金属性の太陽電池モジュールを含む様々な構成の太陽電池モジュールに汎用的に使用することができる。例えば、太陽電池モジュールにおいて、封止材シート的一方の面が、ガラス、金属の両方に対向する構成であっても、本発明の封止材シートを好適に用いることができる。

[0071] [太陽電池モジュールの製造方法]

太陽電池モジュール 1 は、例えば、上記の透明前面基板 2、前面封止材層 3、太陽電池素子 4、背面封止材層 5、及び裏面保護シート 6 からなる部材を順次積層してから真空吸引等により一体化し、その後、ラミネーション法等の成形法により、上記の部材を一体成形体として加熱圧着成形して製造することができる。この加熱圧着成形時に封止材シート中の GMA のグリシジル基が開環し、被密着基材と結合することにより、封止材シートと他の構成部材との密着性が高まるものと考えられる。

実施例

[0072] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0073] <封止材シートの製造>

(単層のシート)

下記表 1 の組成の封止材組成物を混合し単層用のブレンドとした。上記ブレンドを $\phi 30\text{ mm}$ 押出し機、 200 mm 幅の T ダイスを有するフィルム成形機を用いて、押出し温度 210°C 、引き取り速度 1.1 m/min で総厚 $400\text{ }\mu\text{m}$ の単層の太陽電池モジュール用封止材を作製した（実施例 1～3、比較例 1～3）。

[0074] (多層共押し出し層のシート)

又、下記表 2 の組成の封止材組成物を混合し 3 層の多層共押し出し層のシートを成型するための内層用及び外層用のブレンドとした。上記ブレンドを、それぞれ、 $\phi 30\text{ mm}$ 押出し機、 200 mm 幅の T ダイスを有するフィルム成形機を用いて、押出し温度 210°C 、引き取り速度 1.1 m/min で

フィルム成型し、それらを積層して、3層の多層共押し出し層のシートの封止材シートを作製した。この封止材シートの層厚は、総厚を $400\mu\text{m}$ とし、外層：内層：外層の厚さの比を1：5：1とした。（実施例4、比較例4）。

[0075] 封止材組成物原料としては、以下の原料を使用した。

シラン変性透明樹脂（表1及び2において「Si」と表記）：密度 $0.881\text{g}/\text{cm}^3$ であり、 190°C でのMFRが $2\text{g}/10\text{分}$ であるメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（M-LLDPE）98質量部に対して、ビニルトリメトキシシラン2質量部と、ラジカル発生剤（反応触媒）としてのジクミルパーオキサイド0.1質量部とを混合し、 200°C で溶融、混練し、密度 $0.884\text{g}/\text{cm}^3$ 、 190°C でのMFRが $1.8\text{g}/10\text{分}$ であるシラン変性透明樹脂を得た。

耐候性マスターバッチ（表1及び2において「耐候」と表記）：密度 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ のチーグラ直鎖状低密度ポリエチレンを粉砕したパウダー100質量部に対して、ベンゾフェノール系紫外線吸収剤3.8質量部とヒンダードアミン系光安定化剤5質量部と、リン系熱安定化剤0.5質量部とを混合して溶融、加工し、ペレット化したマスターバッチを得た。

重合開始剤コンパウンド樹脂1（表1及び2において「重合1」と表記）：密度 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 、 190°C でのMFRが $3.1\text{g}/10\text{分}$ のM-LLDPEペレット100質量部に対して、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（重合開始剤A）0.033質量部を含浸させコンパウンドペレットを得た。尚、封止材組成物中の重合開始剤（架橋剤）の含有量（質量%）を表1及び表2中にそれぞれ示した。

重合開始剤コンパウンド樹脂2（表1及び2において「重合2」と表記）：密度 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 、 190°C でのMFRが $3.1\text{g}/10\text{分}$ のM-LLDPEペレット100質量部に対して、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン（重合開始剤A）0.066質量部を含浸させコンパウンドペレットを得た。尚、封止材組成物中の架橋剤の含有量

(質量%)を表1及び表2中にそれぞれ示した。

重合開始剤コンパウンド樹脂3(表1及び2において「重合3」と表記)
:密度 0.880 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 3.1 g/10分 のM-LLDPEペレット100質量部に対して、*t*-アミルーパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート(重合開始剤B)0.33質量部を含浸させコンパウンドペレットを得た。尚、封止材組成物中の架橋剤の含有量(質量%)を表1及び表2中にそれぞれ示した。

重合開始剤コンパウンド樹脂4(表1及び2において「重合4」と表記)
:密度 0.880 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 3.1 g/10分 のM-LLDPEペレット100質量部に対して、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン(重合開始剤A)0.66質量部を含浸させコンパウンドペレットを得た。尚、封止材組成物中の架橋剤の含有量(質量%)を表1及び表2中にそれぞれ示した。

重合開始剤コンパウンド樹脂5(表1及び2において「重合5」と表記)
:密度 0.880 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 3.5 g/10分 のM-LLDPEペレット100質量部に対して、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン(重合開始剤A)0.041質量部を含浸させコンパウンドペレットを得た。

M-LLDPE(表1及び2において「ML」と表記):密度 0.901 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 2.0 g/10分 のメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン

GMA(表1及び2において「GMA」と表記):グリシジルメタクリレート(GMA)(三菱ガス化学株式会社製、商品名メタクリル酸グリシジル)を、封止材組成物中の含有量(質量%)が表1及び2に記載の含有量となるように添加量を調整した。

TAIC(表1及び2において「TAIC」と表記):トリアリルイソシアヌレート(TAIC)(Statomer社製、商品名SR533)を、封止材組成物中の含有量(質量%)が表1及び2に記載の含有量となるよう

に添加量を調整した。

[0076] 更に、上記の通り作成した実施例 1 及び実施例 3 の封止材シートに、下記架橋条件で、E B 架橋処理を行って施して E B 架橋済の封止材シート得た。そして、この E B 架橋済の封止材シートを実施例 2 及び実施例 4 の封止材シートとした。

(電離放射線の照射による架橋処理)

電離放射線の照射強度は 1 5 k G y、加速電圧 2 0 0 k V で実施例 1 及び実施例 3 の封止材シートの両面に行った。

[0077] [表1]

(質量部)	Si	耐候	重合1	重合2	重合3	重合4	GMA 含有量 (質量%)	TAIC 含有量 (質量%)	架橋剤 含有量 (質量%)	EB架橋
実施例 1	20	5	80				0.45	0.3	0.025	無
実施例 2	20	5	80				0.45	0.3	0.025	有
比較例 1	20	5		80			0	0	0.05	無
比較例 2	20	5		80			0	0.3	0.05	無
比較例 3	20	5			80		0.45	0	0.25	無
比較例 4	20	5				80	0.45	0	0.5	無

[0078] [表2]

(質量部)		Si	耐候	重合1	重合5	GMA 含有量 (質量%)	TAIC 含有量 (質量%)	架橋剤 含有量 (質量%)	EB 架橋
実施例 3	内層	3	5		97	0	0	0.038	無
	外層	20	5	80		0.45	0.3	0.025	
実施例 4	内層	3	5		97	0	0	0.038	有
	外層	20	5	80		0.45	0.3	0.025	

[0079] <密着性評価>

1 5 m m幅にカットした実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 4 の封止材シートを、それぞれ酸化亜鉛板 (7 5 m m × 5 0 m m × 0. 1 m m) 上に密着させて、下記の熱ラミネート条件 (a) ～ (d) により、真空加熱ラミネータ処理を

行い、それぞれの実施例、比較例について太陽電池モジュール密着性評価用サンプルを得た。これらの太陽電池モジュール密着性評価用サンプルについて、下記の試験条件における密着強度を測定して金属密着性を評価した。結果は表3に示す通りとなった。

[熱ラミネート条件]

- (a) 真空引き：5.0分
- (b) 加圧（0 kPa～100 kPa）：1.5分
- (c) 圧力保持（100 kPa）：8.0分
- (d) 温度150℃

[金属密着強度（N／15 mm）の試験方法]

上記の太陽電池モジュール密着性評価用サンプルにおいて、酸化亜鉛板上に密着している封止材シートを、剥離試験機（テンシロン万能試験機 RTF-1150-H）にて垂直剥離（50 mm／min）試験を行い金属密着強度を測定した。本試験においては、密着強度が10 N／15 mm以上であるものを好ましい金属密着性を備える封止材シートとして評価した。

[0080] <耐熱性評価>

250 mm角の半強化ガラス上に上記実施例及び比較例の封止材シートを75 mm×50 mmの大きさにカットしたものを2枚、75 mm×50 mmの半強化ガラス1枚を順に積層した上で、上記熱ラミネート条件（a）～（d）と同条件により、真空加熱ラミネータ処理を行い、それぞれの実施例、比較例について太陽電池モジュール耐熱性評価用サンプルを得た。これらの太陽電池モジュール耐熱性評価用サンプルについて、下記の試験条件における耐熱強度を測定して耐熱性を評価した。結果は表3に示す通りとなった。

[耐熱強度の試験方法]

上記の太陽電池モジュール耐熱性評価用サンプルを45度に傾けた状態で120℃のオーブン中で12時間静置し、半強化ガラスのズレた距離を以って耐熱性の評価を実施した。本試験においては、ガラスのズレた距離密着強度が10 mm以下であるものを好ましい耐熱性を備える封止材シートとして

評価した。

[0081] [表3]

	密着性 (N/15mm)	耐熱性 (mm)
実施例1	22.8	5.5
実施例2	20.4	3.1
実施例3	23.5	4.5
実施例4	21.7	3.2
比較例1	2.5	4.5
比較例2	7.2	2.5
比較例3	23.6	15.7
比較例4	17.0	10.3

[0082] 尚、製膜性において、実施例及び比較例は通常通り成形できた。一方、封止材組成物中の重合開始剤の含有量を0.5質量%となるようにした以外は実施例1と同様にした例を比較例5としたが、MFRが増大してゲルが発生し製膜不可能であった。

[0083] 表1～3より、実施例1～4の封止材シートは、耐熱性に優れ、且つ、金属（酸化亜鉛）に対して、十分に好ましい密着性を備えているものであり、太陽電池モジュールを構成する封止材シートとして好ましいものであることが分かる。又、比較例4の試験結果より、GMAを添加すると、架橋処理による耐熱性の向上が不十分となる問題は、単に架橋剤の量を増やしても解決することはできず、GMA、TAIC、架橋剤の添加量を全て最適化した本願発明の組成によってのみ解決可能であることが分かる。

符号の説明

- [0084]
- 1 太陽電池モジュール
 - 2 透明前面基板
 - 3 前面封止材層
 - 4 太陽電池素子
 - 5 背面封止材層
 - 6 裏面保護シート

請求の範囲

- [請求項1] 密度 0.900 g/cm^3 以下のポリエチレン系樹脂と、
グリシジルメタクリレートと、
ラジカル重合開始剤と、
トリアリルイソシアヌレートと、を含有する太陽電池モジュール用の封止材組成物であって、
前記グリシジルメタクリレートの前記封止材組成物中の含有量が、
 0.15 質量%以上 3.0 質量%以下であり、
前記トリアリルイソシアヌレートの前記封止材組成物中の含有量が、
 0.15 質量%以上 3.0 質量%以下であり、
前記ラジカル重合開始剤の前記封止材組成物中の含有量が、 0.01 質量%以上 2.5 質量%以下である太陽電池モジュール用の封止材組成物。
- [請求項2] 前記ラジカル重合開始剤の前記封止材組成物中の含有量が、 0.01 質量%以上 0.5 質量%以下である請求項1に記載の太陽電池モジュール用の封止材組成物。
- [請求項3] 前記ポリエチレン系樹脂がメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレンである請求項1又は2に記載の太陽電池モジュール用の封止材組成物。
- [請求項4] 前記ポリエチレン系樹脂は、少なくとも α -オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含有することを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の太陽電池モジュール用の封止材組成物。
- [請求項5] 密着強化層を備える、単層又は多層共押し出し層の太陽電池モジュール用の封止材シートであって、
前記密着強化層は、請求項1から4のいずれかに記載の封止材組成物からなり、
前記封止材シートが単層である場合には、前記単層の封止材シート

は前記密着強化層からなり、

前記封止材シートが多層共押し出し層である場合には、前記密着強化層が、少なくともいずれか一方の最外層に配置されていることを特徴とする太陽電池モジュール用の封止材シート。

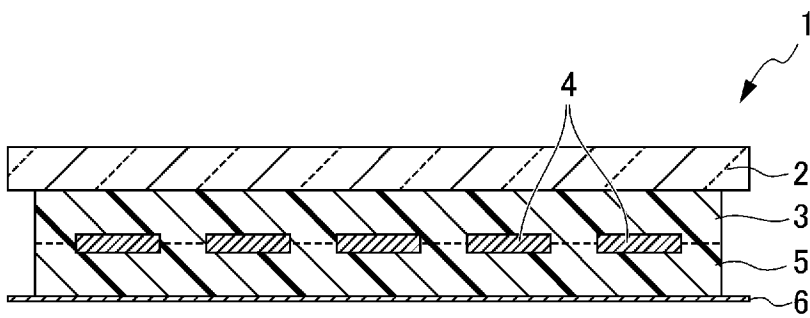
[請求項6] 請求項 1 から 4 のいずれかに記載の封止材組成物を熔融成形する工程を備える封止材シートの製造方法であって、

前記グリシジルメタクリレートと、他の成分とは分離されている単体の状態で、前記ポリエチレン系樹脂と混合することによって、前記封止材組成物を調整することを特徴とする太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法。

[請求項7] 請求項 5 に記載の封止材シートに、電離放射線の照射によって更に架橋処理を行い、電離放射線に照射による架橋済みの封止材シートを得る電離放射線架橋処理工程を備える太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法。

[請求項8] 請求項 5 に記載の封止材シートと、
金属製の電極を備える太陽電池素子と、を備え、
前記封止材シートと、前記太陽電池素子とが、密着して積層されている太陽電池モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059414

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i,
C08K5/3477(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)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)

H01L31/042, B29C47/14, C08K5/1515, C08K5/3477, C08L23/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2012-54521 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0026] to [0046], [0059] to [0062] (Family: none)	1-8
Y	JP 2011-171338 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), paragraph [0016] (Family: none)	1-8
Y	WO 2010/131716 A1 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 18 November 2010 (18.11.2010), paragraphs [0042] to [0043] & US 2012/0048354 A1 & DE 112010001988 T & CN 102422437 A & KR 10-2012-0023077 A	1-8

☒ 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
07 May, 2013 (07.05.13)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059414

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-77358 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraph [0021] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-210798 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/042(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, C08K5/1515(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)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. H01L31/042, B29C47/14, C08K5/1515, C08K5/3477, C08L23/04

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2012-54521 A (大日本印刷株式会社) 2012.03.15, 【0026】 - 【0046】, 【0059】 - 【0062】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2011-171338 A (凸版印刷株式会社) 2011.09.01, 【0016】 (フ ァミリーなし)	1-8
Y	WO 2010/131716 A1 (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2010.11.18, [0042]-[0043] & US 2012/0048354 A1 & DE 112010001988 T & CN 102422437 A & KR 10-2012-0023077 A	1-8

☒ 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

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

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)

堀部 修平

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

2 K

9 2 1 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
Y	JP 2011-77358 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011. 04. 14, 【0021】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-210798 A (大日本印刷株式会社) 2011. 10. 20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-8