

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133271 A1

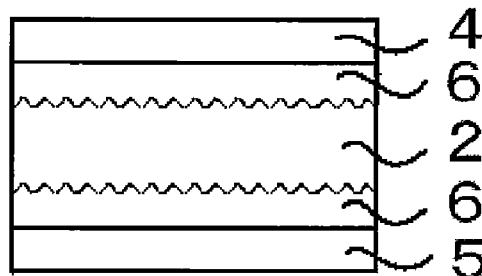
- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057697
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-070755 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 今村 直也(IMAMURA Naoya) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 橋本 斉和(HASHIMOTO Kiyokazu) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 畠山 晶(HATAKEYAMA Akira) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 施 澤 氏(SHI Zemin) [CN/JP]; 〒2588577 神奈
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, 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, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: FILM, SOLAR CELL BACKSHEET, AND MANUFACTURING METHOD FOR FILM

(54) 発明の名称: フィルム、太陽電池用バックシートおよびフィルムの製造方法

【図3】



(57) Abstract: The present invention provides a film having excellent weather resistance and adhesiveness. The film comprises: a polyester film of which the carboxyl end group concentration is 20 eq/ton or less and of which at least one surface is uneven; or a polyester film of which the carboxyl end group concentration is 20 eq/ton or less, and which has at least one surface on which a base layer with an uneven surface is provided.

(57) 要約: カルボキシル末端基濃度が20eq/ton以下、かつ、少なくとも一方の表面が凹凸を有するポリエステルフィルム、または、カルボキシル末端基濃度が20eq/ton以下であるポリエステルフィルムとその少なくとも一方の表面に設けられた下地層を有し、該下地層の表面が凹凸であるフィルムは、耐候性と密着性に優れる。

WO 2012/133271 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

フィルム、太陽電池用バックシートおよびフィルムの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐候性および密着性に優れたフィルム、該フィルムを含む、太陽電池用保護シート、太陽電池用バックシートおよび太陽電池モジュールに関する。さらに、前記フィルムの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、発電時に二酸化炭素の排出がなく環境負荷が小さい発電方式であり、近年急速に普及が進んでいる。

太陽電池モジュールは、通常、太陽光が入射する側のオモテ面ガラスと、太陽光が入射する側とは反対側（裏面側）に配置される、いわゆるバックシートとの間に、太陽電池セルが挟まれた構造を有しており、オモテ面ガラスと太陽電池セルとの間、及び太陽電池セルとバックシートとの間は、それぞれエチレンービニルアセテート（EVA）樹脂などで封止されている。

バックシートは、太陽電池モジュールの裏面からの水分の浸入を長期間にわたり防止する働きを有するもので、高い耐久性が求められるため、従来はガラスやフッ素樹脂単層シート等が用いられていた。近年では、コストの観点から基材シートとして安価なポリエステルフィルムを用い、ポリフッ化ビニル樹脂などの含フッ素樹脂フィルムを貼り合せた積層シート、あるいは基材シートにフッ素樹脂をコートした積層シートが提案されている（特許文献1）。

[0003] また、バックシートと封止材との密着性を改善する目的で、基材シートのフッ素樹脂を積層した面とは反対面に、封止材との密着性が良好な接着層を積層する方法が提案されている。最近になって、より長期にわたる高い耐久性を得るために、基材シートとして固層重合法、延伸時の分子配向制御により、耐加水分解性を改善した高耐候性ポリエステルフィルムを使用すること

が要請されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-212633号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] かかる状況のもと、本願発明者は、ポリエステルフィルムの耐候性を高めるため、ポリエステルのカルボキシ末端基濃度を減らすことを試みた。すなわち、従来の太陽電池バックシートでは、カルボキシル末端基濃度が30 eq / ton程度のポリエステル（表面粗さ2 nm程度）を使用していたが、この値を大幅に減らしたものである。この方法の場合、耐候性は高まるが、該ポリエステルフィルムの他の層との密着性が著しく劣ることが分かった。密着性の低下は、太陽電池の発電効率の低下を引き起こしてしまう。本発明は、問題点を解決することを目的としたものであって、耐候性と密着性を両立できる、ポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上述のとおり、本発明では高い耐候性を有するポリエステルフィルムが、各機能層との密着性に問題があるという新課題を見つけたことに基づくものであるが、この新課題を、表面粗さを高めることによって、達成できることを見出した。具体的には、ポリエステルフィルムの表面の表面粗さを調整することにより、密着性および耐候性の両方に優れたポリエステルフィルムが得られることを見出し、発明を完成するに至った。具体的には、以下の手段により、上記課題は達成された。

（1）カルボキシル末端基濃度が20 eq / ton以下、かつ、少なくとも一方の表面の表面粗さ（Ra）が0.05 μm～7.0 μmであるポリエステルフィルム、または、カルボキシル末端基濃度が20 eq / ton以下であるポリエステルフィルムとその少なくとも一方の表面に設けられた下地層

を有し、該下地層の表面の表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ であるフィルム。

（２）前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ である面の表面に機能性層を有する、（１）に記載のフィルム。

（３）前記カルボキシル末端基濃度が $15eq/ton$ 以下である、（１）または（２）に記載のフィルム。

（４）示差走査熱量測定（ DSC ）により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} （ $^{\circ}C$ ）が $220^{\circ}C$ 以下である、（１）～（３）のいずれか１項に記載のフィルム。

（５）温度 $125^{\circ}C$ 、湿度 100% の条件下、 72 時間放置後の平均伸度保持率が 10% 以上である、（１）～（４）のいずれか１項に記載のフィルム。

（６）前記機能性層が、フッ素含有樹脂層、接着性樹脂層または易接着層である、（２）～（５）のいずれか１項に記載のフィルム。

（７）前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ である面が、ポリエステルフィルムの表面である、（１）～（６）のいずれか１項に記載のフィルム。

（８）前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ である面の表面にフッ素含有樹脂層を有する、（１）～（７）のいずれか１項に記載のフィルム。

（９）前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ である面の表面に接着性樹脂層を有する、（１）～（８）のいずれか１項に記載のフィルム。

（１０）前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ である面の表面に易接着層を有する、（１）～（９）のいずれか１項に記載のフィルム。

（１１）前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m\sim7.0\mu m$ である面の表面に易接着層を有し、該易接着層の表面に、フッ素含有樹脂層または接着性樹脂層を有する、（１）～（１０）のいずれか１項に記載のフィルム。

（１２）易接着層がポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル

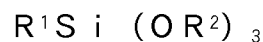
樹脂、ポリビニルアルコール樹脂およびポリアクリル樹脂からなる群より選択される少なくとも１種の樹脂を含む、（６）～（１１）のいずれか１項に記載のフィルム。

（１３）接着性樹脂層が、ポリエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン共重合体樹脂、アクリル樹脂から選択される少なくとも１種の樹脂を含む、（６）～（１２）のいずれか１項に記載のフィルム。

（１４）前記フッ素含有樹脂層が、四フッ化エチレン－エチレン共重合体、ポリフッ化ビニル樹脂またはポリフッ化ビニリデン樹脂を含む、（６）～（１３）のいずれか１項に記載のフィルム。

（１５）易接着層が、下記一般式（１）で表されるシランカップリング剤から選択される少なくとも１種を含む、（６）～（１４）のいずれか１項に記載のフィルム。

一般式（１）



（上記式中、 R^1 は官能基を含む有機基を、 R^2 は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ または $C_2H_4OCH_3$ を表す。）

（１６）（１）～（１５）のいずれか１項に記載のフィルムを含む、太陽電池用保護シート。

（１７）（１）～（１５）のいずれか１項に記載のフィルムを含む、太陽電池用バックシート。

（１８）（１）～（１５）のいずれか１項に記載のフィルムを含む、太陽電池モジュール。

（１９）ポリエステルフィルムの表面をショットブラスト処理することを含む、（１）～（１５）のいずれか１項に記載のフィルムの製造方法。

（２０）ポリエステルフィルムの表面に、無機酸化物微粒子を含む下地層を設けることを特徴とする、（１）～（１５）のいずれか１項に記載のフィルムの製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明により、密着性と耐候性の両方に優れたフィルムが得られた。この結果、ポリエステルフィルムにおいて、他の機能性層を貼り付けても密着性を高く保つことが可能になり、太陽電池に用いる場合にも、好ましく用いることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明のフィルムの好ましい形態の一例を示す。

[図2]本発明のフィルムの好ましい形態の他の一例を示す。

[図3]本発明のフィルムの好ましい形態の他の一例を示す。

[図4]本発明の太陽電池モジュールの形態の一例を示す。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用する。

[0010] 本発明のフィルムは、カルボキシル末端基濃度が 20 eq/t on 以下、かつ、少なくとも一方の表面の表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ であるポリエステルフィルム、または、カルボキシル末端基濃度が 20 eq/t on 以下であるポリエステルフィルムとその少なくとも一方の表面に設けられた下地層を有し、該下地層の表面の表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ であるフィルムであることを特徴とする。すなわち、カルボキシル末端基濃度が低いポリエステルフィルムの表面に凹凸を形成することにより、耐候性および密着性に優れたフィルムの製造に成功したものである。本発明では、ポリエステルフィルムの表面に直接に凹凸を形成する方法のほか、ポリエステルフィルムの表面に下地層を設け、かかる下地層によってフィルムの表面に凹凸を形成してもよい。好ましくは、生産性の観点から、ポリエステルフィルムの表面に凹凸を形成する態様、すなわち、表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ である面（以下、「凹凸面」ということがある）が、ポリエステルフィルムの表面である態様である。さらに、本発

明のフィルムは、フィルムの表面、特に、表面粗さ（ R_a ）が凹凸面の表面上に各種機能層を有していることが好ましい。

[0011] 凹凸面の表面粗さ（ R_a ）は、 $0.1 \sim 5.0 \mu m$ であることがより好ましい。

[0012] 以下、図面に従って、本発明のフィルムの好ましい積層構成を示すが、本発明はこれらに限定されるものではないことは言うまでも無い。

図1は、本発明の好ましい態様の一例を示したものであって、1はポリエステルフィルムを示している。そして、図1（a）の実施形態では、その表面に物理的な表面処理を施すことによって、凹凸面を形成している。このような凹凸面を有するフィルム2は、機能性層との密着性が向上するため、ポリエステルフィルムのカルボキシル末端基濃度が低くても良好な密着性を保つことが可能になる。

一方、図1（b）の実施形態でも、フィルムの表面を凹凸面とする点では同じであるが、下地層3を設けることによって、凹凸面を有するフィルム2を形成している点異なる。

ここで、図1（a）および（b）の実施形態では、それぞれ、フィルムの片面のみを凹凸面としているが、両面を凹凸面としてもよい。特に、フィルムの表面に機能性層を設ける場合には、両面を凹凸面とした方がより密着性が向上し好ましい。

[0013] 図2は、図1で示した凹凸面を有するフィルム2の表面に機能性層を設けた構成であって、4はフッ素樹脂含有層を、5は接着性樹脂層をそれぞれ示している。

ここで、フィルム2は、フィルムの両方の面を凹凸面としている。もちろん、機能性層をフィルム2の一方の面にのみ設ける場合、凹凸面も片面にのみ設けても良い。また、フィルム2は、前述の下地層3を設けたタイプのものであってもよい。

本実施形態では、フッ素樹脂層を塗布により設けることが好ましい。

太陽電池用バックシートとして用いる場合、例えば、接着性樹脂層とエチ

レンビニルアセテートフィルム(EVA)と貼り合わせられる。

[0014] 図3は、図1で示した表面に凹凸面を有するフィルム2の表面に機能性層を設けた構成であって、6は易接着層を示している。易接着層を設けることにより、フッ素樹脂含有層4および接着性樹脂層5とフィルム2の密着性をより向上させることができる。本実施形態では、フィルム2の両面に易接着性樹脂層を設けているが、一方にのみ設けて設けても良い。

[0015] 図2および図3において、フッ素含有樹脂層に代えて他の機能性層を設けても良い。また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、上記の実施形態に加えて、さらなる機能性層を有していても良い。

[0016] <ポリエステルフィルム>

本発明で用いるポリエステルフィルムは、ポリエステルを主成分とし、通常は、その90質量%以上がポリエステルであるフィルムをいう。ポリエステルとしては、PETが好ましい。また、1種類のポリエステルから構成されていてもよいし、2種類以上のポリエステルから構成されていても良い。

本発明で用いるポリエステルフィルムは、カルボキシル末端基濃度が 20 eq/t on 以下であり、 15 eq/t on 以下が好ましく、より好ましくは $2\text{ eq/t on} \sim 13\text{ eq/t on}$ 、さらに好ましくは $3\text{ eq/t on} \sim 9\text{ eq/t on}$ である。末端カルボン酸はEVAの水酸基と水酸基と水素結合を形成し密着力を向上させる働きがある。そのため、範囲末端では密着力が低下し好ましくない。実際、従来は、カルボキシル末端基濃度が 30 eq/t on 程度のものが用いられていた。本発明では、この密着性の低下を、凹凸面を設けることによって回避している。

[0017] 本発明で用いるポリエステルフィルムの示差走査熱量測定(DSC)により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} ($^{\circ}\text{C}$)は 220°C 以下であることが好ましい。 T_{meta} はDSCに於いて T_g と T_m の間に発現する微小吸熱ピークを差す。この温度は、より好ましくは $150^{\circ}\text{C} \sim 218^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $200^{\circ}\text{C} \sim 216^{\circ}\text{C}$ である。この温度はフィルム中の結晶が再編成(部分融解→再結晶化)される温度を示し、これが低いほど融解し易い

不安定な結晶構造が存在していることを示す。即ち結晶になりかけている結晶（半結晶）が多く存在していることを示す。ポリエステルは「非晶」と「半結晶」と「結晶」からなり、「結晶」は分子の運動性が完全に拘束されており反応性が低く加水分解し難い。一方、「非晶」は分子が拘束されておらず運動性（反応性）が高く加水分解し易い。これが、フィルム表面で起ると分子量低下を引起し（上述のように）密着低下を引起す。この非晶部の加水分解を抑制するために、非晶部の運動性を低下させることが有効であり、これが「半結晶」構造を形成することである。これが形成されると、 T_{meta} ピークがDSCで観測される。即ちDSCで測定中に昇温に伴い、「半結晶」が融解し「結晶」に構造変化する温度が観測され、これが T_{meta} である。従って、 T_{meta} は分子が運動し始める T_g 以上に発現し、より強い構造である結晶が融解する温度（ T_m ）より低い温度に現れる。 T_{meta} が本発明の上限を超えると「半結晶」が一部が「結晶」に近づくが、同時に「非晶」部が増えて「半結晶」の量が減少し加水分解し易くなりサーモ後の密着力が低下し易く好ましくない。一方、 T_{meta} が本発明の下限を下回ると「半結晶」が「非晶」に近くつき、「半結晶」の量が減少し加水分解し易くなりサーモ後の密着力が低下し易く好ましくない。

このような T_{meta} すなわち「半結晶」の形成は「配向係数」と延伸後に実施する熱固定の温度を $150^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $160^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $170^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ で実施することにより達成できる。

[0018] 本発明で用いるポリエステルフイルムの固有粘度（ IV ）は、製膜後のポリエステルフイルムの固有粘度が $0.6 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが好ましい。より好ましくは $0.65 \sim 1.0$ で dl/g あり、さらに好ましくは $0.70 \sim 0.95 \text{ dl/g}$ である。この範囲未満では分子の易動性が大きく、上述の熱収縮や面配向の分布が緩和（解消）され易く好ましくない。一方、この範囲を超えると、溶融押出しの際に剪断発熱し易く、これがポリエステル樹脂の熱分解を促し、この結果、ポリエステル中のカルボン酸

量（A V）が増加し易い。これがサーモ中の加水分解を促し密着不良を発現しやすく好ましくない。

このようなI Vは固相重合により達成される。即ちポリエステルペレットを180℃～250℃、より好ましくは190℃～240℃、さらに好ましくは195℃～230℃で、5時間～50時間、より好ましくは10時間～50時間、よりさらに好ましくは14時間～40時間、特に好ましくは18時間～30時間、窒素気流中あるいは真空中で熱処理することで達成できる。これらは一定温度で実施しても良く、変動しながら実施しても良い。

[0019] 本発明におけるポリエステルを重合する際には、カルボキシル基含量を所定の範囲以下に抑える観点から、S b系、G e系、T i系の化合物を触媒として用いることが好ましく、中でも特にT i系化合物が好ましい。T i系化合物を用いる場合、T i系化合物を1 p p m以上30 p p m以下、より好ましくは3 p p m以上15 p p m以下の範囲で触媒として用いることにより重合する態様が好ましい。T i系化合物の割合が前記範囲内であると、末端カルボキシル基を下記範囲に調整することが可能であり、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を低く保つことができる。

[0020] T i系化合物を用いたポリエステルの合成には、例えば、特公平8-301198号公報、特許第2543624号、特許第3335683号、特許第3717380号、特許第3897756号、特許第3962226号、特許第3979866号、特許第3996871号、特許第4000867号、特許第4053837号、特許第4127119号、特許第4134710号、特許第4159154号、特許第4269704号、特許第4313538号各公報等に記載の方法を適用できる。

[0021] 本発明におけるポリエステルは、重合後に固相重合されていてもよい。これにより、好ましいカルボキシル基含量を達成することができる。固相重合は、連続法（タワーの中に樹脂を充填させ、これを加熱しながらゆっくり所定の時間滞流させた後、送り出す方法）でもよいし、バッチ法（容器の中に樹脂を投入し、所定の時間加熱する方法）でもよい。具体的には、固相重合

には、特許第2621563号、特許第3121876号、特許第3136774号、特許第3603585号、特許第3616522号、特許第3617340号、特許第3680523号、特許第3717392号、特許第4167159号各公報等に記載の方法を適用することができる。

[0022] 固相重合の温度は、170℃～240℃が好ましく、より好ましくは180℃～230℃であり、さらに好ましくは190℃～220℃である。また、固相重合時間は、5時間～100時間が好ましく、より好ましくは10時間～75時間であり、さらに好ましくは15時間～50時間である。固相重合は、真空中あるいは窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0023] ポリエステフィルムは、生産性の観点から、ロールトゥロールで生産されることが好ましい。ポリエステルフィルムは、例えば、上記のポリエステルをフィルム状に溶融押出を行なった後、キャストイングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを延伸したものであってもよい。延伸は、通常、縦延伸、横延伸の順に行われる。縦延伸および横延伸の温度は、ポリエステルフィルムのガラス転移温度を T_g ℃としたとき、 $T_g \sim (T_g + 60)$ ℃であることが好ましい。また、延伸倍率は、縦方向に1回もしくは2回以上合計の倍率が3倍～6倍になるよう延伸し、その後横方向に倍率が3～5倍になるように延伸した2軸延伸フィルムであることが好ましい。横延伸を行った後は、通常、ロールに巻き取られる。さらに、必要に応じて熱処理されていてもよい。

[0024] ポリエステルフィルムの厚みは、25～400 μm 度が好ましく、50～300 μm がより好ましく、50～250 μm がさらに好ましい。厚みを25 μm 以上とすることにより力学強度が向上する傾向にあり、300 μm 以下とすることによりコスト的に有利である。

[0025] (表面処理)

本発明で用いるポリエステルフィルムは、表面に凹凸面が設けられる。凹凸面を形成する方法は特に定めるものではないが、一例として、ポリエステルフィルムの表面を物理的方法によって表面処理する方法が挙げられる。こ

の場合の表面処理方法としては、ショットブラストと呼ばれる方法が適しており、例えばサンドブラスト法、ドライアイスブラスト法が例示される。サンドブラスト法は、表面粗さの制御が容易であること、ドライアイスブラスト法は、粉塵が実質的に発生しないことが好ましい。

[0026] サンドブラスト法は、圧縮空気に研磨材を混ぜて吹き付ける方法であり、公知の方法が使用できる。研磨剤としては、アルミナ、ジルコニア、シリカなどからなるセラミックビーズやガラスビーズなどが使用できる。

ドライアイスブラスト（以下、ブラスト材とも言う）は、常温常圧下で気体又は液体となる物質を冷却固体化することにより作製される。例えば、二酸化炭素を冷却固体化することによりドライアイスを作製し、そのドライアイスをクラッシャーにより砕いたり、一旦、ペレタイザーでペレット状にしたものを砕いたりしてドライアイス粒を作製し、そのドライアイス粒をブラスト材とする。そして、そのブラスト材をコンプレッサーエアーにより、ガン又はノズルから樹脂フィルムの表面に吹き付ける。このドライアイスからなるブラスト材は、公知のドライアイスブラスト装置により作製することができる。また、コンプレッサーエアーは、露点 -5°C 程度にしておくが良い。ドライアイスの温度は -78°C 程度であるため、ポリエステルフィルム表面の結露を防止するためである。

[0027] ドライアイス粒子を用いる場合は、粒子の平均粒径を $\phi 1\mu\text{m}\sim\phi 15\text{mm}$ とすることが好ましい。ペレット状のものを用いる場合は、径を $\phi 3\text{mm}$ 程度のものとし、長さを $1\text{mm}\sim 10\text{mm}$ とする。また、ドライアイスブラストの吹き付ける速度（吐出速度）を、例えば $100\text{m}/\text{秒}$ 程度にしてポリエステルフィルム表面に吹き付けることが好ましい。前記ドライアイスブラストの吐出速度は、 $60\sim 120\text{m}/\text{秒}$ であることが好ましく、 $70\sim 115\text{m}/\text{秒}$ であることがより好ましく、 $80\sim 110\text{m}/\text{秒}$ であることが特に好ましい。

ポリエステルフィルムに吹き付けた後に、ドライアイスブラスト材が昇華するような温度及び圧力下でブラスト材を吹き付けることが好ましい。例え

ば、常温常圧下でブラスト材をポリエステルフィルムに吹き付けることにより、ポリエステルフィルムに吹き付けられた後のブラスト材は昇華して気体となる。なお、この発明において、ポリエステルの膜厚や、ブラスト材の寸法及び形状は上記の値及び形状に限定されるものではない。

[0028] また、ガン又はノズルから噴出させてポリエステルフィルムに吹き付けるまでの間の空気中で、ドライアイスブラスト材の大きさを制御しても良い。常温常圧下ではドライアイスブラスト材は昇華するため、固体化されたブラスト材は小さくなる。従って、ガン又はノズルからポリエステルフィルムまでの距離を長くするほど、ポリエステルフィルムに到達するブラスト材の大きさは小さくなる。

[0029] ポリエステルフィルムを一方の面から支持部材により支持し、支持されている反対側の面に対してブラスト材を吹き付けてもよい。一方、ポリエステルフィルムを何ら支持部材により支持せず、例えば複数のロール間にわたしたポリエステルフィルムに対してブラスト材を吹き付けてもよい。本発明の樹脂フィルムの製造方法では、前記ポリエステルの表面の粗面化を抑制する観点から、ポリエステルフィルムを何ら支持部材により支持せずにドライアイスブラストを吹き付けることが好ましい。

[0030] また、ドライアイスにより冷却されて結露が生じるおそれがあるため、ドライアイスブラスト処理前、ドライアイスブラスト処理中、ドライアイスブラスト処理後などにおいて、雰囲気露点を下げることが好ましい。例えば、10℃以下に露点を下げることが望ましい。具体的には、ドライアイスブラスト処理をチャンバー内などで行い、そのチャンバー内に昇華した二酸化炭素ガスや窒素ガス等を充填させて、露点を下げる。また、例えば露点が-60℃のドライエアーをチャンバー内に充填させても良い。

[0031] 本発明で用いるポリエステルの表面に凹凸面を設ける別の方法として、下地層を設けることが例示される。下地層としては、マット剤を含む層であることが好ましい。

下地層の厚さとしては、0.03～5.0μmが好ましく、0.05～3

、 $0\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0032] マット剤としては、例えば、ポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂、ポリスチレン樹脂、などの高分子からなる微粒子、あるいは TiO_2 、 SiO_2 、 CaCO_3 および MgCO_3 からなる群より挙げられる無機微粒子が好ましく、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、 TiO_2 および SiO_2 がより好ましい。マット剤の粒径は、平均粒径で $10\sim 5000\ \text{nm}$ が好ましく、より好ましくは $20\sim 3000\ \text{nm}$ であり、 $50\sim 2000\ \text{nm}$ がさらに好ましい。粒径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔（株）堀場製作所製〕により測定される値である。

マット剤の形状には、特に制限はなく、球形、不定形、針状形等のいずれのものを用いることができる。

マット剤の含有量は、下地層中に対して、 $0.2\sim 30$ 質量％が好ましく、 $0.5\sim 20$ 質量％がより好ましく、 $1\sim 10$ 質量％がさらに好ましい。

[0033] 下地層を設ける方法としては、マット剤を含有するコーティング液をポリエステルフィルムにコーティングする方法、および、マット剤を練り込んだポリマーとカルボキシル末端基濃度が $20\ \text{eq}/\text{ton}$ 以下のポリエステルの共押し出しにより積層して製膜する方法が例示される。

コーティングする方法としては、マット剤を含有するコーティング液をポリエステルフィルムの製膜時であって、ポリエステルの延伸が完了する前に塗布しオンラインでコーティングすることが好ましい。一方、共押し出しする方法の場合、マット剤を練りこむポリマーは、ポリエステルであることが好ましい。

[0034] 次に、本発明で好ましく用いられる機能性層について説明する。もちろん、これら以外の機能性層を有していても良いことはいうまでもない。

[0035] ＜フッ素含有樹脂層＞

本発明のフィルムは、好ましくは、フッ素含有樹脂層を有する。フッ素含有樹脂層を設けることにより、耐候性がさらに向上する傾向にある。さらに、本発明では、カルボキシル末端基濃度が $20\ \text{eq}/\text{ton}$ 以下のポリエステルフ

ィルムを基材として用い、該ポリエステルフィルムのフッ素含有樹脂と積層される表面に凹凸面を設けることにより、フッ素含有樹脂層との密着力を 10 N/cm 以上とすることができる。

フッ素含有樹脂層は、樹脂成分が実質的にフッ素樹脂によって形成される層であって、フッ素樹脂フィルムであってもよいし、フッ素樹脂を含む塗布液を塗布して硬化したフッ素樹脂コーティング層であってもよい。

本発明におけるフッ素含有樹脂層は、1種または2種以上のフッ素樹脂を主成分として含む層である。

フッ素含有樹脂層の厚さは、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがよりさらに好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。また、フッ素含有樹脂層の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

[0036] 本発明におけるフッ素樹脂は、 $-(\text{CFX}^1-\text{CX}^2\text{X}^3)-$ で表される繰り返し単位を有するポリマーのことを言う（ただし X^1 、 X^2 、 X^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子又は炭素数1から3のパーフルオロアルキル基を示す。）。

[0037] 本発明で用いることができるフッ素樹脂としては、四フッ化エチレンーエチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニル樹脂（PVF）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、ポリ四フッ化エチレン樹脂（TFE）、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体（FEP）、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂（CTFE）、ポリフッ化ビニリデン樹脂が例示され、四フッ化エチレンーエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル樹脂またはポリフッ化ビニリデン樹脂が好ましい。

[0038] フッ素樹脂フィルムを用いる場合、接着性樹脂層を用いて貼り合わせることが好ましい。フッ素樹脂フィルムは、市販のフィルムを広く採用できる。

[0039] フッ素系ポリマーを含む塗布液を用いて、塗布によりフッ素含有樹脂層を

設ける場合、ポリマーを有機溶剤に溶解して用いるものでも、ポリマー微粒子を水に分散して用いるものでもよい。環境負荷が小さい点から後者が好ましい。フッ素樹脂の水分散物については例えば特開 2003-231722 号公報、特開 2002-20409 号公報、特開平 9-194538 号公報等に記載されている。

また、前記フッ素樹脂は商業的に入手してもよく、例えば、オブリガート SW0011F（フッ素系バインダー、AGC コーテック（株）製）の他、ダイキン工業（株）製 ゼッフルなどを本発明では好ましく用いることができる。

[0040] 前記フッ素樹脂を含む塗布層のバインダーとしては上記のフッ素樹脂を単独で用いてもよいし、2種類以上併用してもよい。また、全バインダーの50質量%を超えない範囲でアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、シリコン樹脂などのフッ素樹脂以外の樹脂を併用してもよい。ただし、フッ素樹脂以外の樹脂が50質量%を超えるとバックシートに用いた場合に耐候性が低下する場合がある。フッ素樹脂を含む塗布液には、必要に応じて、架橋剤、界面活性剤等の添加剤を添加してもよい。

フッ素含有樹脂層におけるバインダーであるフッ素樹脂の含有量は、0.05～20 g/m²の範囲とすることが好ましい。中でも、0.1～10 g/m²の範囲がより好ましい。

[0041] <易接着層>

本発明では、易接着層を設けてよい。易接着層は、機能性層と基材であるポリエステルフィルムの密着性を向上させるために設ける。易接着層は、バインダーの少なくとも一種を主成分として含有する。易接着層に好適なバインダーとしては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンブタジエン樹脂、塩化ビニリデン樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、およびポリアクリル樹脂からなる群より選択れる少なくとも1種の樹脂であることが好ましく、ポリエステル樹脂またはポリアクリル樹脂が好ましい。また、ア

クリル樹脂として、アクリルとシリコンとの複合樹脂も好ましい。

[0042] 好ましいバインダーの例としては、ポリエステル樹脂の具体例としてバイロナルMD-1245（東洋紡（株）製）、アクリル樹脂の具体例としてジュリマーET-410、SEK-301（ともに日本純薬（株）製）、アクリルとシリコンとの複合樹脂の具体例としてセラネートWSA1060、WSA1070（ともにDIC（株）製）とH7620、H7630、H7650（ともに旭化成ケミカルズ（株）製）などを挙げることができる。

[0043] 易接着層は、その10質量%以上がバインダーであり、20～99質量%がバインダーであることがより好ましく、30～98質量%がバインダーであることがさらに好ましい。

バインダーの易接着層中における含有量は、0.01～5 g/m²の範囲とすることが好ましい。中でも、0.02～3 g/m²の範囲がより好ましい。バインダーの含有量は、0.03 g/m²以上であると所望とする接着力が得られやすく、5 g/m²以下であるとより良好な面状が得られる。

易接着層の厚みには、特に制限はないが、0.03～7 μmが好ましく、より好ましくは0.05～5 μmの範囲であり、さらに好ましくは、0.08～3 μmの範囲である。易接着層の厚みは、0.05 μm以上であると必要な易密着性を好適に得ることができ、15 μm以下であると面状がより良好になる。

[0044] 本発明の易接着層には、必要に応じて、無機微粒子、架橋剤、界面活性剤、シランカップリング剤等を添加してもよい。

[0045] 無機微粒子

さらに、本発明の易接着層は、無機微粒子を含んでも良い。無機微粒子を含むことにより、易接着層の表面に凹凸を形成でき、密着性をさらに向上させることができる。易接着層の表面粗さ（Ra）は、例えば、0.001～0.5 μmであり、好ましくは0.002～0.3 μmである。

[0046] 無機微粒子としては、例えば、TiO₂、SiO₂、CaCO₃、SnO₂、ZrO₂およびMgCO₃からなる群より挙げられるものが好ましく、TiO₂およ

び SiO_2 がより好ましい。

無機微粒子の粒径は、平均粒径で $10 \sim 700 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $20 \sim 300 \text{ nm}$ である。粒径がこの範囲内であると、より良好な易密着性を得ることができる。粒径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔(株)堀場製作所製〕により測定される値である。

無機微粒子の形状には、特に制限はなく、球形、不定形、針状形等のいずれのものを用いることができる。

無機微粒子の含有量は、易接着層中のバインダーに対して、 $1 \sim 800$ 質量%が好ましく、 $2 \sim 600$ 質量%がより好ましく、 $5 \sim 400$ 質量%がさらに好ましい。

[0047] 架橋剤

易接着性層に好適な架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。中でも、湿熱経時後の接着性を確保する観点から、オキサゾリン系、カルボジイミド系架橋剤が特に好ましい。

[0048] 前記オキサゾリン系架橋剤の具体例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2, 2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス-(4, 4'-ジメチル-2-オキサ

ゾリン)、ビスー(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビスー(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等が挙げられる。さらに、これらの化合物の(共)重合体も好ましく用いられる。

また、オキサゾリン基を有する化合物として、エポクロスK2010E、同K2020E、同K2030E、同WS-500、同WS-700(いずれも日本触媒化学工業(株)製)等も利用できる。

[0049] 架橋剤の易接着性層中における含有量としては、易接着性層中のバインダーに対して、5～50質量%が好ましく、中でもより好ましくは20～40質量%である。架橋剤の含有量は、5質量%以上であると、良好な架橋効果が得られ、着色層の強度や接着性を保持することができ、50質量%以下であると、塗布液のポットライフを長く保つことができる。

[0050] 界面活性剤

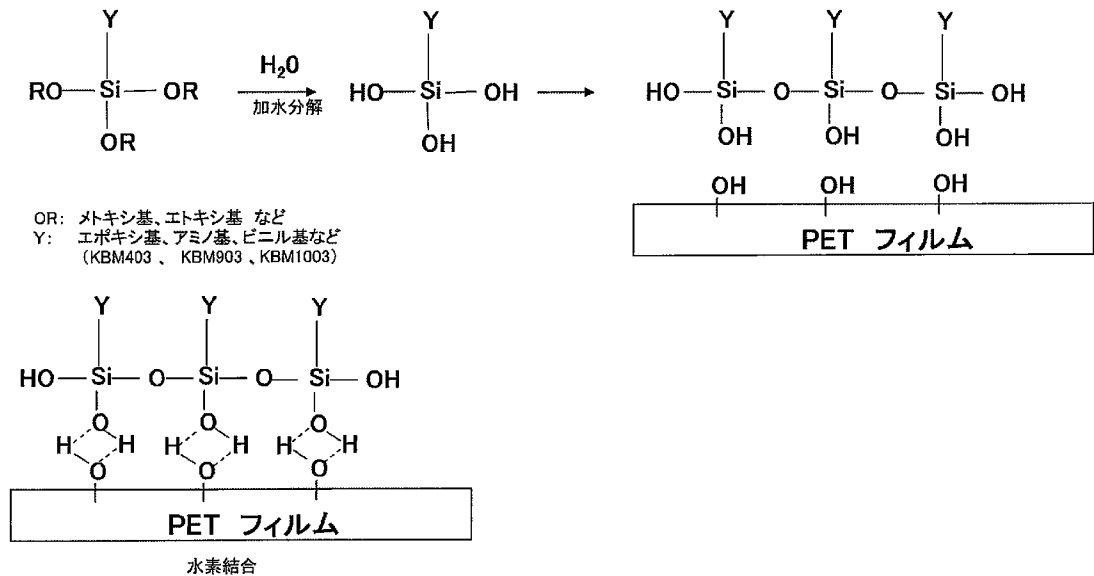
前記界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等の公知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤を添加する場合、その添加量は0.1～10mg/m²が好ましく、より好ましくは0.5～3mg/m²である。界面活性剤の添加量は、0.1mg/m²以上であると、ハジキの発生を抑えて良好な層形成が得られ、10mg/m²以下であると、ポリマー支持体及び含フッ素ポリマー層との接着を良好に行なうことができる。

[0051] シランカップリング剤

本発明における易接着層は、少なくとも一種のシランカップリング剤またはその加水分解物を含有していても良い。シランカップリング剤を含むことにより、隣接する層との密着性が向上する傾向にある。下記に示すとおり、PET等のポリエステルフィルムは、その表面に水酸基を有する。一方、シランカップリング剤は、加水分解することにより、シラノール基を形成する。そして、ポリエステルフィルムの水酸基とシランカップリング剤のシラノール基の水素結合で密着力が向上する。特に、本発明で用いるポリエステルについては、カルボキシル末端基量が少ないため、層間の密着性が低下しやすいが、本発明では、シランカップリング剤を添加することにより、この点を

効果的に回避することができる。

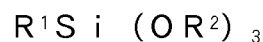
[化1]



[0052] 本発明で用いるシランカップリング剤としては、ビニル系、エポキシ系、(メタ)アクリロキシ系、アミノ系およびイソシアネート系が好ましい。

[0053] 本発明で用いるシランカップリング剤は、より好ましくは、下記一般式(1)で表されるシランカップリング剤である。

一般式(1)



(上記式中、 R^1 は官能基を含む有機基を、 R^2 は、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ または $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ を表す。)

R^1 は、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基およびイソシアネート基のいずれかを含む、官能基を含む有機基が好ましく、ビニル基、エポキシ基、(メタ)アクリロイルオキシ基、アミノ基およびイソシアネート基のいずれかを含む官能基を含む有機基がより好ましい。

シランカップリング剤の分子量としては、100～300が好ましく、150～250がより好ましい。

具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2

ー（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、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシランが例示される。

[0054] シランカップリング剤の配合量は、易接着層中のバインダーに対して、０．１～１０質量％が好ましく、０．２～５．０質量％がより好ましく、０．５～３．０質量％がさらに好ましい。

[0055] 本発明の易接着層には、上記の成分以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の成分が添加されていてもよい。

[0056] （易接着層の形成方法）

易接着層の形成は、易密着性を有するポリマーシートを支持体に貼合する方法や、塗布による方法が挙げられる。中でも、塗布による方法は、簡便であると共に、均一性で薄膜での形成が可能である点で好ましい。塗布方法としては、例えば、グラビアコーターやバーコーターなどの公知の塗布法を利用することができる。塗布液の調製に用いる塗布溶媒は、水でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒でもよい。塗布溶媒は、１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

[0057] 接着性樹脂層

本発明のフィルムは、接着性樹脂層を有していることが好ましい。接着性樹脂層は、太陽電池モジュールを作成する際に、封止材と直接接着して、高い接着性を得るためのものである。本発明では、ポリエステルフィルムの表面に凹凸面を設けることにより、接着性樹脂層との密着力を１０Ｎ／ｃｍ以上とすることができる。

本発明では、ポリエステルフィルムの表面に設けても良いし、易接着層の表面に設けても良い。接着層は、塗布によって設けても良いし、接着性シー

トを貼り合わせても良い。

接着性樹脂層は、封止材との密着性が良好な素材が好ましい。封止材として一般に使用されるエチレン酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂との接着性に優れた樹脂が選ばれる。好ましくはその70質量%以上が熱可塑性樹脂から構成される層である。熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィンアクリル酸エステル共重合樹脂、ポリオレフィンアクリル酸共重合樹脂、ポリエチレン酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ゴム系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂等が使用可能である。これらの熱可塑性樹脂は、単一種類を用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。本発明では屋外に設置されて長期にわたって使用することが想定されるから、ポリオレフィン系樹脂の使用が好ましい。接着剤の長期耐久性を向上させるために、紫外線吸収剤や酸化防止剤等の紫外線による接着剤の劣化を防止する材料の添加も可能である。

接着性樹脂層の厚さとしては、0.1～300 μ mが好ましく、0.5～200 μ mがより好ましく、1～150 μ mがさらに好ましい。

[0058] 接着性樹脂層の設置方法は、ラミネート法、塗布方法、接着剤による接着法など公知の方法が使用可能である。塗布方法のいくつかの例として、グラビアコーター、各種ロールコーター、各種スプレー塗布等による塗布が挙げられる。

[0059] <太陽電池用保護シート>

本発明の太陽電池用保護シートは、本発明のフィルムを含むことを特徴とする。本発明の太陽電池保護シートは、120℃、相対湿度100%の雰囲気下に48時間保存した後、かつ130℃、相対湿度100%の雰囲気下に240時間保存した後の封止材との接着力が、保存前の封止材との接着力に対し、75%以上であることが好ましい。本発明の太陽電池用保護シートを太陽電池用バックシートとして用いる場合は、EVA系封止材に対して10N/cm以上の接着力を持つ易接着層をさらに有することが、保存後にも保

存前の75%以上の接着力が得られる観点から好ましい。これにより、作製された太陽電池モジュールは、バックシートの剥がれやそれに伴う発電性能の低下が抑制され、長期耐久性がより向上する。

[0060] <太陽電池モジュール>

本発明の太陽電池モジュールは、本発明のフィルムを含むことを特徴とする。図4は、本発明の太陽電池モジュールの一例を示したものであって、10は太陽電池モジュールを、11は易接着層を、12はフッ素含有樹脂層を、14は易接着層を、16は接着性樹脂層を、18はポリエステルフィルムを、それぞれ示している。そして、20が太陽電池用バックシートになる。さらに、本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池素子22、封止材24、透明性の基板26を有している。

太陽電池モジュールについては、例えば、「太陽光発電システム構成材料」（杉本栄一監修、（株）工業調査会、2008年発行）に詳細に記載されている。

また、本発明においては、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、特開2010-248492号公報、国際公開WO2010/110119号公報、特開2010-235824号公報および特開2006-100527号公報に記載の技術を採用できる。

実施例

[0061] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

体積平均粒子径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔（株）堀場製作所製〕を用いて測定した。

[0062] （実施例1）

<ポリエステルフィルムの作製>

PET-1の作製

[工程1]

テレフタル酸ジメチル100質量部、トリメリット酸トリメチル（テレフタル酸ジメチル／トリメリット酸トリメチル＝99.7／0.3のモル比となるように添加）、エチレングリコール57.5質量部、酢酸マグネシウム0.06質量部および三酸化アンチモン0.03質量部を配合し、150℃、窒素雰囲気下で熔融後、攪拌しながら230℃まで3時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。

[工程2]

エステル交換反応終了後、リン酸0.019質量部（1.9モル／t相当）とリン酸二水素ナトリウム2水和物0.027質量部（1.5モル／t相当）をエチレングリコール0.5質量部に溶解したエチレングリコール溶液（PH5.0）を添加した。

[工程3]

重合反応を最終到達温度285℃、真空度0.1Torrで行い、固有粘度0.54、カルボキシル基末端基数13等量／tonのポリエステル（PET-0）を得た。

[工程4]

得られたポリエチレンテレフタレートに160℃で6時間乾燥、結晶化させたのち、220℃、真空度0.3Torr、9時間の固相重合を行い、構成成分（p）が0.15モル%、固有粘度0.90、カルボキシル基末端基数12等量／ton、融点255℃、ガラス転移温度Tg83℃のポリエステルを得た。

[工程5]

工程4にて得られたポリエステル99重量部に対して、ラインケミー社製スタバクゾールP100（ポリカルボジイミド）を1重量部加えてコンパウンドした。

[工程6]

上記で得られたコンパウンド品を温度 180℃、真空度 0.5 mmHg の条件下、2 時間の減圧乾燥を行い、297℃に加熱した押出機に供給し、50 μm カットフィルターにより異物濾過を行ったのちに T ダイ口金に導入した。次いで、T ダイ口金内より、シート状に押出して熔融単層シートとし、該熔融単層シートを、表面温度 20℃に保たれたドラム上に静電印加法で密着冷却固化させて未延伸単層フィルムを得た。

[工程 7]

続いて、得られた未延伸単層フィルムを加熱したロール群で予熱した後、80℃の温度で 1.8 倍 MD 延伸 1 を行い、さらに 95℃の温度で 2.3 倍 MD 延伸 2 を行った。トータルで長手方向 (MD 方向) に 4.1 倍延伸を行った後、25℃の温度のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンター内の 95℃の温度の予熱ゾーンに導き、引き続き連続的に 100℃の温度の加熱ゾーンで長手方向に直角な幅方向 (TD 方向) に 4.0 倍延伸した。

[工程 8]

さらに引き続いて、テンター内の熱処理ゾーンで 205℃の温度 (第 1 熱処理温度) で 20 秒間の熱処理を施した。引き続き、180℃の温度下において、フィルムを幅方向 (TD) に 3% の弛緩率にて弛緩させ、また、テンターのクリップ間隔を縮めることによって、長手方向 (MD) に 1.5% の弛緩率にて弛緩させた。次いで、25℃まで均一に冷却後巻取り、厚さ 250 μm の二軸延伸ポリエステルフィルム (P-0) を得た。

[0063] PET-1 の特性を評価した結果を以下に示す。

- ・カルボキシル末端基含有量 : 5 eq / ton
- ・ T m e t a : 190℃
- ・平均伸度保持率 : 49%
- ・面配向係数 : 0.170
- ・固有粘度 : 0.75 dl / g
- ・熱収縮率 (MD/TD) : 0.4% / 0.2%

- ・構成成分（p）含有量 : 0.15モル%
- ・緩衝剤：リン酸二水素ナトリウム 1.5モル/ton
- ・末端封止剤：ポリカルボジイミド 1重量%
- ・リン原子の含有量 : 230ppm

評価は以下の方法に従って行った。

[0064] <カルボキシル末端基濃度>

フィルム0.5gをオークレゾールに溶解し、水酸化カリウムを用いて電位差滴定して測定し、カルボキシル末端基濃度を求めた。

[0065] <示差走査熱量測定（DSC）により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} （℃）>

微少吸熱ピーク温度 T_{meta} （℃）は、JIS K7122-1987（JISハンドブック1999年版を参照した）に準じて、セイコー電子工業（株）製示差走査熱量測定装置”ロボットDSC-RDC220”を、データ解析にはディスクセッション”SSC/5200”を用いて測定した。サンプルパンにフィルムを5mg秤量し、25℃から300℃まで20℃/分の昇温速度で昇温を行って測定を行った。得られた示差走査熱量測定チャートにおける結晶融解ピーク前の微少吸熱ピーク温度でもって T_{meta} （℃）とした。微小な吸熱のピークが観測しにくい場合は、データ解析部にてピーク付近を拡大して、ピークを読みとった。

微小吸熱ピークのグラフ読み取り方法は、JISに記載されていないが、以下の方法に基づいて実施した。まず135℃の値と155℃の値で直線を引き、グラフの曲線との吸熱側の面積を求めた。同様に140℃と160℃、145℃と165℃、150℃と170℃、155℃と175℃、160℃と180℃、165℃と185℃、170℃と190℃、175℃と195℃、180℃と200℃、185℃と205℃、190℃と210℃、195℃と215℃、200℃と220℃、205℃と225℃、210℃と230℃、215℃と235℃、220℃と240℃の17点についても面積を求めた。微小ピークの吸熱量は、通常、0.2～5.0J/gであるこ

とから、面積が 0.2 J/g 以上 5.0 J/g 以下であるデータのみを有効データとして取り扱うものとした。合計 18 個の面積データの中から、有効データでありかつ最も大きい面積を示すデータの温度領域における吸熱ピークのピーク温度をもって $T_{\text{meta}} (^{\circ}\text{C})$ とした。有効データがない場合、 $T_{\text{meta}} (^{\circ}\text{C})$ はなしとした。

[0066] < 125°C 、湿度 100% の条件下 72 時間放置後の平均伸度保持率 >

破断伸度の測定は ASTM-D882-97 (1999 年版 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS を参照した) に準じて、サンプルを $1 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、チャック間 5 cm 、引っ張り速度 300 mm/min にて引っ張ったときの破断伸度 (初期) を測定した。なお、測定は 5 サンプルについて測定を実施し、その平均値でもって破断伸度 (初期) A_2 とした。

次いで、サンプルを $1 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$ の大きさに切り出し、(株) 平山製作所 高加速寿命試験装置 (HAST 装置) PC-304R8D を用いて、 125°C 、湿度 100% の条件下 72 時間処理を行った後、処理後のサンプルの破断伸度を ASTM-D882 (1999) -97 (1999 年版 ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS を参照した) に準じて、チャック間 5 cm 、引っ張り速度 300 mm/min にて引っ張ったときの破断伸度 (処理後) を測定した。なお、測定は 5 サンプルについて測定を実施しその平均値でもって破断伸度 (処理後) A_3 とした。

得られた破断伸度 A_2 、 A_3 を用いて、下記式により伸度保持率を算出した。

$$\text{伸度保持率 (\%)} = A_3 / A_2 \times 100$$

また、下記により平均伸度保持率を算出した。

$$\text{平均伸度保持率 (\%)} = (\text{MD 方向の伸度保持率} + \text{TD 方向の伸度保持率}) / 2$$

[0067] < 面配向係数 >

アタゴ社 (株) 製 アッベ屈折率計 Type 4T を用い、光源をナトリウ

ムランプとして、フィルム屈折率の測定を行った。

$$\text{面配向係数} = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

上記式における n_{MD} はフィルムの長手方向 (MD) の屈折率を表し、 n_{TD} はフィルムの直行方向 (TD) の屈折率を表し、 n_{ZD} はフィルム厚み方向の屈折率を表している。

[0068] <固有粘度>

フィルムをオルトクロロフェノールに溶解し、25℃で測定した溶液粘度から、下式より固有粘度を得た。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ であり、 C は、溶媒 100 ml あたりの溶解ポリマー重量であり (本測定では 1 g / 100 ml とする)、 K はハギンス定数 (0.343 とする) であり。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

[0069] <熱収縮率>

JIS-C2318 (2007) に準じて、幅 10 mm、標線間隙約 100 mm のサンプルを、温度 150℃、荷重 0.5 g で 30 分間熱処理した。その熱処理前後の標線間隙を (株) テクノニーズ製熱収縮率測定器 (AMM-1 号機) を用いて測定し、次式より熱収縮率を算出した。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = \{ (L_0 - L) / L_0 \} \times 100$$

L_0 : 加熱処理前の標線間隙

L : 加熱処理後の標線間隙

[0070] <蛍光X線測定でのリン原子の含有量>

蛍光X線法 (リガク製 ZSX100e) により、リン原子の含有量を測定した。

[0071] <ポリエステルフィルムの表面処理>

PET-1 に対して、サンドブラスト法により両側の表面を粗面化した後、水洗して表面粗面化ポリエステルフィルム P-1 を得た。得られたフィルムの表面粗さ R_a は、0.06 μm であった。

[0072] <易接着層の形成>

易接着層 A-1 形成用塗布液の調製

下記組成中の各成分を混合し、易接着層 A-1 形成用塗布液を調製した。

(塗布液の組成)

- ・ バインダー、(P-1) 362.3 質量部
(セラネート WSA-1070、DIC (株) 製、固形分：40 質量%)
- ・ カルボジイミド化合物 (架橋剤) 36.2 質量部
(カルボジライト V-02-L2、日清紡績 (株) 製、固形分：40 質量%)
- ・ 界面活性剤 9.7 質量部
(ナロアクティー CL95、三洋化成工業 (株) 製、固形分：1 質量%)
- ・ 顔料分散物 157.0 質量部
- ・ 蒸留水 434.8 質量部

[0073] 顔料分散物の調製

下記組成中の各成分を混合し、その混合物をダイノミル型分散機により 1 時間、分散処理を施した。

(顔料分散物の組成)

- ・ 二酸化チタン (体積平均粒子径 = 0.42 μm) 40 質量部
(タイペーク R-780-2、石原産業 (株) 製、固形分 100 質量%)
- ・ ポリビニルアルコール水溶液 (10 質量%) 20.0 質量部
(PVA-105、(株) クラレ製)
- ・ 界面活性剤 (デモール EP、花王 (株) 製、固形分：25 質量%) 0.5 質量部
- ・ 蒸留水 39.5 質量部

[0074] 易接着層 A-1 の塗布

得られた易接着層 A-1 形成用塗布液を、表面粗面化ポリエステルフィルム P-1 のコロナ処理を施した面に、バインダー量が塗布量で 3.0 g/m² になるように塗布し、180℃で1分間乾燥させて、乾燥厚みが約 3 μm の

易接着層 A-1 を形成した。

[0075] <フッ素含有樹脂層の形成>

フッ素含有樹脂層 F-1 塗布液の調製

下記組成中の成分を混合し、ポリマー層用塗布液を調製した。

(塗布液の組成)

・フッ素系バインダー 247.8 質量部

(オブリガート SSW0011F、AGC コーテック (株) 製、固形分：39 質量%)

・カルボジイミド化合物 (架橋剤、A-1) 24.2 質量部

(カルボジライト V-02-L2、日清紡績 (株) 製、固形分：40 質量%)

・界面活性剤 24.2 質量部

(ナロアクティー CL95、三洋化成工業 (株) 製、固形分：1 質量%)

・蒸留水 703.8 質量部

[0076] フッ素含有樹脂層の塗布

得られたフッ素含有樹脂層 F-1 塗布液を表面粗面化ポリエステルフィルム P-1 の易接着層 A-1 を設けた表面に、バインダー量が塗布量で 3.0 g/m^2 になるように塗布し、 180°C で 1 分間乾燥させて、乾燥厚み約 $3 \mu\text{m}$ のフッ素含有樹脂層を形成した。

[0077] <易接着層 A-2 および接着性樹脂層 S-1 の形成>

上記のフッ素含有樹脂層が塗布された面とは反対面に、易接着層 A-2 と接着性樹脂層 S-1 を該順に形成した。

[0078] 易接着層 A-2 用塗布液の調製

下記組成中の成分を混合し、易接着層 A-2 用塗布液を調製した。

(塗布液の組成)

・ポリエステル樹脂水分散物 48 重量部

[バイロナール 1245、東洋紡 (株) 製、固形分：30 質量%；バインダー]

- ・ PMMA樹脂微粒子 0.5重量部

[MP-1000、綜研化学(株)製、固形分：100質量%；マツ材]

- ・ オキサゾリン化合物 3質量部

[エポクロスWS-700、日本触媒(株)製、固形分：25質量%；架橋剤]

- ・ カルボジイミド化合物 1.7質量部

[カルボジライトV-02-L2、日清紡(株)製、固形分：40質量%；架橋剤]

- ・ ポリオキシアルキレンアルキルエーテル 0.15質量部

[ナロアクティーCL-95、三洋化成工業(株)製、固形分：100質量%]

- ・ 蒸留水 432重量部

[0079] 接着性樹脂層用塗布液の調製

下記組成中の成分を混合し、接着性樹脂層用塗布液を調製した。

(塗布液の組成)

- ・ 下記白色無機微粒子分散物 635質量部

- ・ ポリオレフィン樹脂水分散液 127質量部

[ケミパールS120、三井化学(株)製、固形分：27質量%；高分子樹脂]

- ・ ロジンエステル 10.2質量部

[ハリエスターSK-385N、ハリマ化成(株)製、固形分：50.6質量%；タッキファイヤー]

- ・ ポリオキシアルキレンアルキルエーテル 0.22質量部

[ナロアクティーCL95、三洋化成工業(株)製、固形分：100質量%；塗布助剤]

- ・ オキサゾリン化合物 30質量部

[エポクロスWS-700、日本触媒(株)製、固形分：25質量%；架

橋剤]

- ・シリカ微粒子 1.8 質量部
 [アエロジルOX-50、日本アエロジル（株）製、固形分：100質量
 %；添加剤]
- ・蒸留水 163.4 質量部

[0080] 白色無機微粒子分散物の調製

下記組成中の成分を混合し、その混合物をダイノミル型分散機により1時間、分散処理を施した。

（白色無機微粒子分散物の組成）

- ・二酸化チタン（体積平均粒子径＝0.42 μm ） 36.3 質量部
 [タイペークR-780-2、石原産業（株）製、固形分：100質量%
 ；白色顔料]
- ・ポリビニルアルコール 1.81 質量部
 [PVA-105、（株）クラレ製、固形分：100質量%；分散樹脂]
- ・界面活性剤 0.114 質量部
 [デモールEP、花王（株）製、固形分：100質量%；分散剤]
- ・蒸留水 46.8 質量部

[0081] 易接着層及び接着性樹脂層の形成

表面粗面化ポリエステルフィルムの片面を、搬送速度80m/分で搬送し、730J/m²の条件でコロナ放電処理を行った後、上記易接着層塗布液をバーコート法により乾燥重量が124mg/m²となるように塗布した。そして、これを180℃で1分乾燥して易接着層を形成した。続けて易接着層の上に乾燥重量が10.5g/m²となるように上記接着性樹脂層塗布液をバーコート法により塗布した後、170℃で1分乾燥することにより、支持体の片面に易接着層と接着性樹脂層とが積層されたフィルムを得た。

[0082] 得られた試料について破断伸び保持率、密着性、湿熱経時後の密着性の評価を実施した。この結果を表に示す。

[0083] <破断伸び保持率>

上記のようにして作製した太陽電池用バックシートについて、以下の測定方法により得られた破断伸びの測定値 L_0 及び L_1 に基づいて、下記式にて示される破断伸び保持率 (%) を算出した。実用上許容できるものは、破断伸び保持率が 50 % 以上のものである。

$$\text{破断伸び保持率 (\%)} = L_1 / L_0 \times 100$$

[0084] 破断伸びの測定方法

ポリマーシートを、幅 10 mm × 長さ 200 mm に裁断して、測定用の試料 A 及び B を用意する。

試料 A に対して、25℃、60%RH の雰囲気中で 24 時間調湿した後、テンシロン (ORIENTEC 製 RTC-1210A) で引っ張り試験を行う。なお、延伸される試料の長さは 10 cm、引っ張り速度は 20 mm/分である。この評価で得られた試料 A の破断伸びを L_0 とする。

別途、試料 B に対して、120℃、100%RH の雰囲気中で 50 時間湿熱処理した後、試料 A と同様にして引っ張り試験を行う。この時の試料 B の破断伸びを L_1 とする。

[0085] <密着性評価>

[A] 湿熱経時前の密着性

上記のようにして作製した太陽電池用バックシートを 20 mm 巾 × 150 mm にカットして、試料片を 2 枚準備した。この 2 枚の試料片を、特定ポリマー層同士が対面するように配置し、この間に 20 mm 巾 × 100 mm 長にカットした EVA シート (三井化学ファブロ (株) 製の EVA シート : SC50B) を挟み、真空ラミネータ (日清紡 (株) 製の真空ラミネート機) を用いてホットプレスすることにより、EVA と接着させた。このときの接着条件は、以下の通りとした。

真空ラミネータを用いて、128℃で3分間の真空引き後、2分間加圧して仮接着した。その後、ドライオーブンで、150℃、30分間、本接着処理を施した。このようにして、互いに接着した2枚のサンプル片の一端から20mmの部分はEVAと未接着で、残りの100mmの部分にEVAシー

トが接着された接着評価用試料を得た。

[0086] 得られた接着評価用試料のEVA未接着部分（試料片の一端から20mmの部分）を、テンシロン（ORIENTEC製 RTC-1210A）にて上下クリップに挟み、剥離角度180°、引っ張り速度300mm/分で引っ張り試験を行ない、接着力を測定した。

測定された接着力をもとに以下の評価基準にしたがってランク付けした。
このうち、ランク4、5が実用上許容可能な範囲である。

[0087] （評価基準）

5：密着が非常に良好であった（60N/20mm以上）

4：密着は良好であった（30N/20mm以上60N/20mm未満）

3：密着がやや不良であった（20N/20mm以上30N/20mm未満）

2：密着不良が生じた（10N/20mm以上20N/20mm未満）

1：密着不良が顕著であった（10N/20mm未満）

[0088] [B] 湿熱経時後の密着性

太陽電池用バックシートを、120℃、100%RHの環境条件下で48時間保持（湿熱経時）した後、前記[A]と同様の方法にて接着力を測定し、前記[A]と同じ評価基準にしたがってランク付けした。なお、湿熱経時後の密着性については、ランク3以上が実用上許容可能な範囲であり、ランク4、5が実用上より好ましい範囲である。

[0089] <表面粗さRaの測定>

表面粗さの測定は、小坂研究所（株）製万能表面形状測定器 SE-3Cを用い、25℃60%RH下において、JIS B060:2001に基づき算術平均高さであるRaを測定した。

[0090] （実施例2～6）

実施例1において、ポリエステルフィルムのサンドブラストの処理時間を

変えることにより、 R_a が $0.21\mu\text{m}$ 、 $0.51\mu\text{m}$ 、 $0.88\mu\text{m}$ 、 $1.56\mu\text{m}$ 、 $3.09\mu\text{m}$ の表面粗面化ポリエステルフィルムP-2～P-6を得た。これらの表面粗面化ポリエステルフィルムP-2～P-6を用いた以外は、実施例1と全く同様にして、実施例2～6のバックシートを作製した。

[0091] (実施例7)

実施例2において、フッ素含有樹脂層F-1塗布液を下記フッ素含有樹脂層F-2塗布液に変更し、塗布量を変更した以外は、全く同様の方法で、バックシートを作製した。

[0092] フッ素含有樹脂層F-2塗布液の調製

下記組成中の成分を混合し、ポリマー層用塗布液を調製した。

(塗布液の組成)

- ・フッ素系バインダー 188.0質量部
(ルミフロンFE4500、旭硝子(株)製、固形分：51質量%)
- ・カルボジイミド化合物(架橋剤、A-1) 24.2質量部
(カルボジライトV-02-L2、日清紡績(株)製、固形分：40質量%)
- ・界面活性剤 24.2質量部
(ナロアクティーCL95、三洋化成工業(株)製、固形分：1質量%)
- ・蒸留水 163.6質量部

[0093] フッ素含有樹脂層の塗布

得られたフッ素含有樹脂層F-2塗布液を表面粗面化ポリエステルフィルムP-2の易接着層A-1を設けた表面に、バインダー量が塗布量で $5.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 180°C で1分間乾燥させて、乾燥厚み約 $5\mu\text{m}$ のフッ素含有樹脂層を形成した。

[0094] (実施例8)

実施例2において、易接着層A-1とフッ素含有樹脂層F-1を塗布する代わりに、フッ素含有樹脂層F-3塗布液のみを表面粗面化ポリエステルフ

ィルム P-2 の上に、 30 g/m^2 塗布し、 125°C で 2 分間乾燥させて、乾燥厚み約 $15 \mu\text{m}$ のフッ素含有樹脂層を形成し、フッ素含有樹脂層が塗布された面とは反対面に、易接着層 A-2 と接着性樹脂層 S-1 に代えて、易接着層 A-3 と接着性樹脂層 S-2 を該順に形成した。

[0095] フッ素含有樹脂層 F-3 塗布液の調製

(塗布液の組成)

- ・ 下記二酸化チタン分散液 104.4 質量部
- ・ フッ素系バインダー 120.0 質量部
(ルミフロン LF200、旭硝子(株)製、固形分：60 質量%)
- ・ 架橋剤 12.8 質量部
(スミジュール N3300、住友バイエルウレタン(株)製、固形分：
- ・ ジオクチルラウリン酸スズ 0.005 質量部
(BXX3778-10、東洋インキ(株)製)
- ・ メチルエチルケトン 120 質量部

[0096] 二酸化チタン分散液の作製

下記組成中の成分を混合し、その混合物をダイノミル型分散機により、分散処理を施し、二酸化チタン分散液を作製した。

- ・ ヒュームドシリカ 14.56 重量部
(CAB-O-SIL TS720、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製、固形分：100 質量%)
- ・ 二酸化チタン (体積平均粒子径 = $0.42 \mu\text{m}$) 80 質量部
(Ti-Pure R105、石原産業(株)製、固形分：100 質量%
; 白色顔料)
- ・ メチルエチルケトン 100 質量部

[0097] 易接着層 A-3 及び接着性樹脂層 S-2 の形成

上記フッ素含有樹脂層を形成した表面粗面化ポリエステルフィルムのフッ素含有樹脂層が塗布された面とは反対面に、下記易接着層と接着性樹脂層を形成した。

[0098] 易接着層 A-3 用塗布液の調製

下記組成中の成分を混合し、易接着層 A-3 用塗布液を調製した。

(塗布液の組成)

- ・ポリオール 100 重量部
(タケラック A-515、三井化学ポリウレタン(株)製、固形分：60 質量%)
- ・キシレンジイソシアネート 11.1 重量部
(タケネート A-50、三井化学ポリウレタン(株)製、固形分：70 質量%)
- ・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2.2 質量部
(KBM-403、信越化学(株)製、固形分：100 質量%)
- ・酢酸エチル 278.3 質量部

[0099] 易接着層の形成

表面粗面化ポリエステルフィルムのフッ素含有樹脂層が塗布された面とは反対面に、易接着層 A-3 用塗布液をバーコート法により乾燥膜厚が 4.8 μm となるように塗布した。そして、これを 80℃で1分乾燥して易接着層 A-3 を形成した。

[0100] 接着性樹脂層 S-2 用シートの作製

下記組成の樹脂を T ダイ製膜機を用いて製膜し、膜厚 100 μm の接着性樹脂層 S-2 用シートを作製した。

[0101] 接着性樹脂層 S-2 用シートの樹脂組成

- エバフレックス V5961 100 質量部
(エチレン酢酸ビニル樹脂、三井デュポンポリケミカル(株)製)
- GTR-300 6 質量部
(二酸化チタン、堺化学工業(株)製)

[0102] 上記樹脂組成物を T ダイスから、200℃で押出し、エアナイフで温度 20℃の鏡面の冷却ロール 53 に密着させ得られたフィルムを冷却・固化し、膜厚が 100 μm の接着性樹脂層 S-2 用シートを作製した。

[0103] 接着性樹脂層 S-2 の貼りあわせ

易接着層 A-3 を設けた表面粗面化ポリエステルフィルムの易接着層面に、接着性樹脂層 S-2 用シートをラミネートし、接着性樹脂層 S-2 を形成することにより、実施例 8 のバックシートを作製した。

[0104] (実施例 9)

実施例 8 において、表面粗面化ポリエステルフィルム P-2 を以下の方法で作製した表面粗面化ポリエステルフィルム P-7 に変更した以外は、全く同様の方法で、バックシートを作製した。

[0105] 表面粗面化ポリエステルフィルム P-7 の作製

実施例 1 において、作製した長手方向 (MD 方向) に 4.1 倍延伸を行った一軸延伸フィルムの上に、以下の表面粗面化層 M-1 塗布液を塗布した。塗布した後の工程は、実施例 1 と同様の条件で長手方向に直角な幅方向 (TD 方向) に 4.0 倍延伸し、熱処理、緩和処理を実施し、表面粗面化ポリエステルフィルム P-7 を得た。得られたフィルムの表面粗度 R_a は、 $0.19 \mu m$ であった。

[0106] 表面粗面化層 M-1 塗布液の作製

・ ポリエステル樹脂水分散物 50 重量部

[ファインテックス ES650、DIC (株) 製、固形分：30 質量%；バインダー]

・ PMMA 樹脂微粒子 0.5 重量部

[MP-1000、綜研化学 (株) 製、固形分：100 質量%；マット材]

・ オキサゾリン化合物 3 質量部

[エポクロス WS-700、日本触媒 (株) 製、固形分：25 質量%；架橋剤]

・ カルボジイミド化合物 1.7 質量部

[カルボジライト V-02-L2、日清紡 (株) 製、固形分：40 質量%；架橋剤]

・ポリオキシアルキレンアルキルエーテル 0.15 質量部

[ナロアクティーCL-95、三洋化成工業（株）製、固形分：100 質量%]

・蒸留水 100 質量部

[0107]（実施例10）

実施例8において、表面粗面化ポリエステルフィルムP-2を以下の方法で作製した表面粗面化ポリエステルフィルムP-8に変更した以外は、全く同様の方法で、バックシートを作製した。

[0108] 表面粗面化ポリエステルフィルムP-8の作製

実施例1で作製した原料PET-Oを温度180℃、真空度0.5 mmHgの条件下、2時間の減圧乾燥を行い、芯層B用の押出機（単軸押出機）に供給した。

また、下記の表面粗面化外層A用及び表面粗面化外層C用の押出機に供給した。

各層の構成を以下に示す。

[0109] 表面粗面化外層A用及び表面粗面化外層C用の組成

原料PET-O 97 質量部

シリカ粒子（平均粒子径4.3 μm） 3 質量部

（Sylysia 430、Fujitsu社製）

[0110] 芯層B用の組成

原料PET-O 100 質量部

[0111] 実施例1で芯層Bに対し表面粗面化外層AおよびCを共押出した以外は、全く同様の製膜条件でフィルムを作製し、A層、B層、C層が積層された厚さ125 μmの表面粗面化ポリエステルフィルムP-8を得た。外層A及び外層Cの厚さはそれぞれ1.2 μmであった。得られたフィルムの表面粗度Raは、両面とも0.28 μmであった。

[0112]（比較例1）

実施例1において、表面粗面化ポリエステルフィルムP-1の代わりに、

表面粗面化処理を全くしないポリエステルフィルムP-0 ($R_a = 0.0009$)を用いた以外は、全く同様にして比較例1のバックシートを作製した。

[0113] (比較例2)

ポリエステルフィルムP-0のドライアイスブラストの処理時間を変えることにより、 R_a が $0.03\mu\text{m}$ の表面粗面化ポリエステルフィルムP-9を得た。実施例1において、この表面粗面化ポリエステルフィルムP-1の代わりに表面粗面化ポリエステルフィルムP-9を用いた以外は、全く同様にして、比較例2のバックシートを作製した。

[0114] (比較例3)

支持体の作製

ポリエステルの合成

高純度テレフタル酸(三井化学(株)製)100kgとエチレングリコール(日本触媒(株)製)45kgのスラリーを、予めビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート約123kgが仕込まれ、温度 250°C 、圧力 $1.2 \times 10^5\text{Pa}$ に保持されたエステル化反応槽に、4時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに1時間かけてエステル化反応を行なった。その後、得られたエステル化反応生成物123kgを重縮合反応槽に移送した。

[0115] 引き続いて、エステル化反応生成物が移送された重縮合反応槽に、エチレングリコールを、得られるポリマーに対して0.3質量%添加した。5分間攪拌した後、酢酸コバルト及び酢酸マンガンのエチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対してそれぞれ30ppm、15ppmとなるように加えた。更に5分間攪拌した後、チタンアルコキシド化合物の2質量%エチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対して5ppmとなるように添加した。その5分後、ジエチルホスホ酢酸エチルの10質量%エチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対して5ppmとなるように添加した。その後、低重合体を30rpmで攪拌しながら、反応系を 250°C から 285°C まで徐々に昇温するとともに、圧力を40Paまで下げた。最終温度、

最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし、常圧に戻し、重縮合反応を停止した。そして、冷水にストランド状に吐出し、直ちにカッティングしてポリマーのペレット（直径約3mm、長さ約7mm）を作製した。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は3時間であった。

[0116] 但し、前記チタンアルコキシド化合物には、特開2005-340616号公報の段落番号0083の実施例1で合成しているチタンアルコキシド化合物（Ti含有量=4.44質量%）を用いた。

[0117] ーベース形成ー

上記ペレットを、温度180℃、真空度0.5mmHgの条件下、2時間の減圧乾燥を行い、297℃に加熱した押出機に供給し、50μmカットフィルターにより異物濾過を行ったのちにTダイ口金に導入した。次いで、Tダイ口金内より、シート状に押出して溶融単層シートとし、該溶融単層シートを、表面温度20℃に保たれたドラム上に静電印加法で密着冷却固化させて未延伸単層フィルムを得た。

続いて、得られた未延伸単層フィルムを加熱したロール群で予熱した後、80℃の温度で1.8倍MD延伸1を行い、さらに95℃の温度で2.3倍MD延伸2を行った。トータルで長手方向（MD方向）に4.1倍延伸を行った後、25℃の温度のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンター内の95℃の温度の予熱ゾーンに導き、引き続き連続的に100℃の温度の加熱ゾーンで長手方向に直角な幅方向（TD方向）に4.0倍延伸した。

さらに引き続いて、テンター内の熱処理ゾーンで230℃の温度（第1熱処理温度）で20秒間の熱処理を施した。引き続き、180℃の温度下において、フィルムを幅方向（TD）に3%の弛緩率にて弛緩させ、また、テンターのクリップ間隔を縮めることによって、長手方向（MD）に1.5%の弛緩率にて弛緩させた。次いで、25℃まで均一に冷却後巻取り、厚さ250μmの二軸延伸ポリエステルフィルム（P-10）を得た。

得られたフィルムは、カルボキシル末端基含有量：30 eq / ton、Tm e t aが225℃、平均伸度保持率が7%であった。

[0118] バックシートの作製

実施例1において、表面粗面化ポリエステルフィルムP-1の代わりに、上記ポリエステルフィルムP-10 (Ra=0.002)を用いた以外は、全く同様にして比較例3のバックシートを作製した。

[0119] (比較例4)

ポリエステルフィルムP-10に対してドライアイスブラスト処理時間を行なうことにより、Raが0.48 μmの表面粗面化ポリエステルフィルムP-11を得た。実施例1において、表面粗面化ポリエステルフィルムP-1の代わりに表面粗面化ポリエステルフィルムP-11を用いた以外は、全く同様にして、比較例4のバックシートを作製した。

得られた太陽電池用バックシートについて、以下の評価を行った。

[0120] この太陽電池用バックシートについて、破断伸び保持率、密着性、湿熱経時後の密着性（接着耐久性）の評価を以下に示す方法により行なった。結果は、下記表に示す。

[0121]

[表1]

	ポリエス テルムの酸 価 eq/ton	ポリエス テルムの表 面粗さRa μm	表面粗面化 法	易接着 層	フッ素含 有樹脂 層	易接着 層	接着性 樹脂層	湿熱経時 前後の伸 び保持率 %	湿熱経時 前の接着 性	湿熱経時 後の接着 性
実施例1	5	0.06	P-1	A-1	F-1	A-2	S-1	45	3	3
実施例2	5	0.21	P-2	A-1	F-1	A-2	S-1	45	5	4
実施例3	5	0.51	P-3	A-1	F-1	A-2	S-1	45	5	4
実施例4	5	0.88	P-4	A-1	F-1	A-2	S-1	45	5	5
実施例5	5	1.56	P-5	A-1	F-1	A-2	S-1	45	5	5
実施例6	5	3.09	P-6	A-1	F-1	A-2	S-1	45	5	5
実施例7	5	0.21	P-2	A-1	F-2	A-2	S-1	45	5	4
実施例8	5	0.21	P-2	—	F-3	A-3	S-2	45	5	5
実施例9	5	0.19	P-7	—	F-3	A-3	S-2	45	4	3
実施例10	5	0.28	P-8	—	F-3	A-3	S-2	45	5	5
比較例1	5	0.0009	P-0	A-1	F-1	A-2	S-1	45	1	1
比較例2	5	0.03	P-9	A-1	F-1	A-2	S-1	45	2	1
比較例3	30	0.002	P-10	A-1	F-1	A-2	S-1	7	4	3
比較例4	30	0.48	P-11	A-1	F-1	A-2	S-1	7	5	4

[0122] <太陽電池用モジュールの作製>

厚さ3mmの強化ガラスと、EVAシート（三井化学ファブロ（株）製のSC50B）と、結晶系太陽電池セルと、EVAシート（三井化学ファブロ

(株)製のSC50B)と、各実施例および各比較例で得られた太陽電池用バックシートのいずれかとを、この順に重ね合わせ、真空ラミネータ(日清紡(株)製、真空ラミネート機)を用いてホットプレスすることにより、バックシートとEVAシートとを接着させた。

このとき、バックシートは、接着性樹脂層を設けた面(フッ素含有樹脂層が設けられていない面)が、EVAシートと接触するように配置した。また、EVAの接着条件は、以下の通りである。

真空ラミネータを用いて、128℃で3分間の真空引き後、2分間加圧して仮接着した。その後、ドライオーブンにて150℃で30分間、本接着処理を施した。このようにして、太陽電池用バックシートを備えた結晶系の太陽電池モジュールを作製した。

作製した実施例の太陽電池モジュールを用いて発電運転をしたところ、いずれの太陽電池モジュールについても、太陽電池として良好な発電性能を示した。

また、実施例の太陽電池モジュールを、120℃、100%RHの雰囲気下に48時間保持した後も、バックシートの剥離は見られず、良好な外観を保っていた。

一方、比較例の太陽電池モジュールを120℃、100%RHの雰囲気下に48時間保持した後の形態を観察すると、バックシートの剥離が発生し、信頼性に問題が発生した。

符号の説明

- [0123] 1 ポリエステルフィルム
2 凹凸面を有するポリエステルフィルム
3 下地層
4 フッ素含有樹脂層
5 接着性樹脂層
6 易接着層
10 太陽電池モジュール

- 1 1 易接着層
- 1 2 フッ素含有樹脂層
- 1 4 易接着層
- 1 6 接着性樹脂層
- 1 8 凹凸面を有するポリエステルフィルム
- 2 0 太陽電池用バックシート
- 2 2 太陽電池素子
- 2 4 封止材
- 2 6 透明性の基板

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシル末端基濃度が 20 eq/t on 以下、かつ、少なくとも一方の表面の表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ であるポリエステルフィルム、または、カルボキシル末端基濃度が 20 eq/t on 以下であるポリエステルフィルムとその少なくとも一方の表面に設けられた下地層を有し、該下地層の表面の表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ であるフィルム。
- [請求項2] 前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ である面の表面に機能性層を有する、請求項1に記載のフィルム。
- [請求項3] 前記カルボキシル末端基濃度が 15 eq/t on 以下である、請求項1または2に記載のフィルム。
- [請求項4] 示差走査熱量測定（DSC）により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} （ $^{\circ}\text{C}$ ）が 220°C 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項5] 温度 125°C 、湿度 100% の条件下、72時間放置後の平均伸度保持率が 10% 以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項6] 前記機能性層が、フッ素含有樹脂層、接着性樹脂層または易接着層である、請求項2～5のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項7] 前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ である面が、ポリエステルフィルムの表面である、請求項1～6のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項8] 前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ である面の表面にフッ素含有樹脂層を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項9] 前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 7.0\text{ }\mu\text{m}$ である面の表面に接着性樹脂層を有する、請求項1～8のいずれか1項に記載のフィルム。

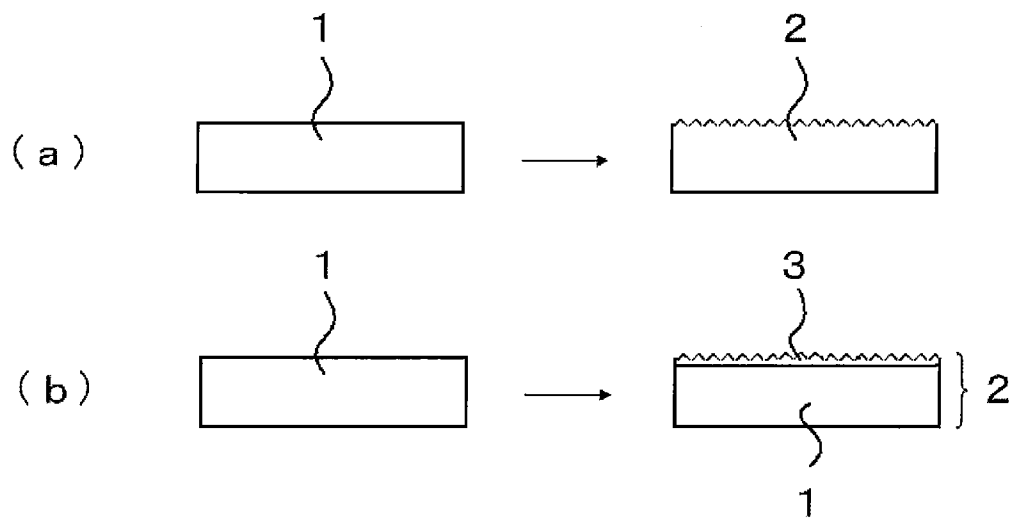
- [請求項10] 前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m \sim 7.0\mu m$ である面の表面に易接着層を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項11] 前記表面粗さ（ R_a ）が $0.05\mu m \sim 7.0\mu m$ である面の表面に易接着層を有し、該易接着層の表面に、フッ素含有樹脂層または接着性樹脂層を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項12] 易接着層がポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂およびポリアクリル樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂を含む、請求項6～11のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項13] 接着性樹脂層が、ポリエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン共重合体樹脂、アクリル樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂を含む、請求項6～12のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項14] 前記フッ素含有樹脂層が、四フッ化エチレンーエチレン共重合体、ポリフッ化ビニル樹脂またはポリフッ化ビニリデン樹脂を含む、請求項6～13のいずれか1項に記載のフィルム。
- [請求項15] 易接着層が、下記一般式（1）で表されるシランカップリング剤から選択される少なくとも1種を含む、請求項6～14のいずれか1項に記載のフィルム。
- 一般式（1）
- $R^1Si(OR^2)_3$
- （上記式中、 R^1 は官能基を含む有機基を、 R^2 は、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ または $C_2H_4OCH_3$ を表す。）
- [請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載のフィルムを含む、太陽電池用保護シート。
- [請求項17] 請求項1～15のいずれか1項に記載のフィルムを含む、太陽電池用バックシート。
- [請求項18] 請求項1～15のいずれか1項に記載のフィルムを含む、太陽電池モ

ジュール。

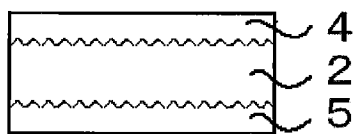
[請求項19] ポリエステルフィルムの表面をショットブラスト処理することを含む、請求項1～15のいずれか1項に記載のフィルムの製造方法。

[請求項20] ポリエステルフィルムの表面に、無機酸化物微粒子を含む下地層を設けることを特徴とする、請求項1～15のいずれか1項に記載のフィルムの製造方法。

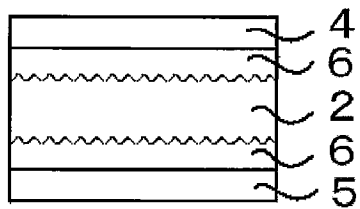
[図1]



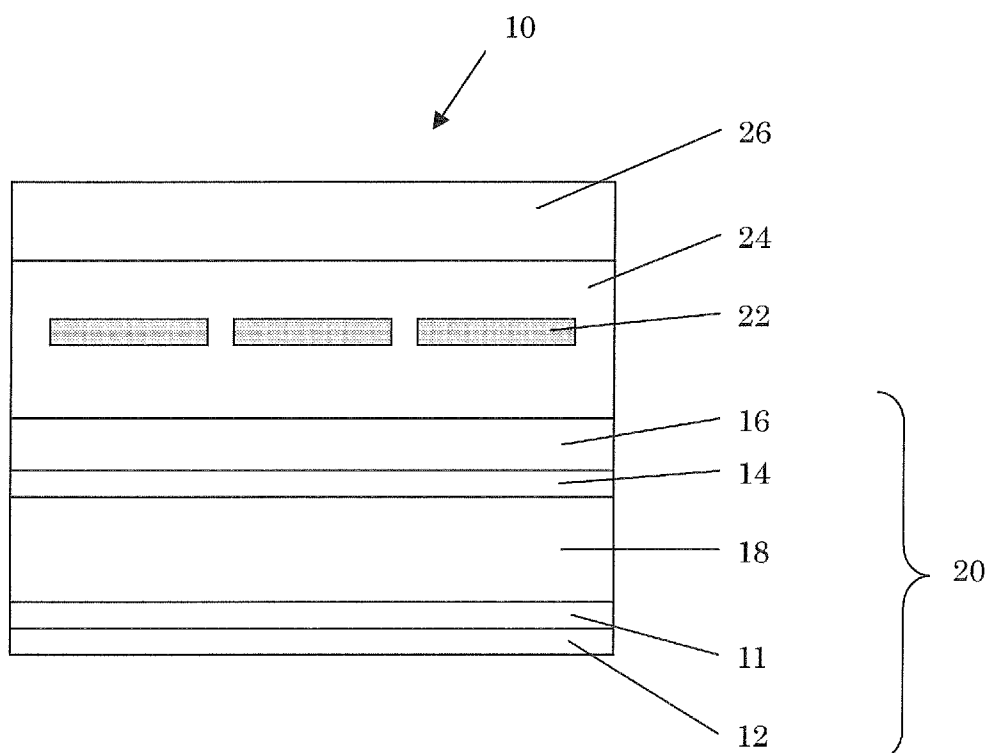
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, H01L31/042(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)

C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/00-7/18, B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/06, C08K3/00-13/08, C08L10-101/14, C08G63/00-64/42, B29D7/00-7/01, B29C63/00-65/82

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2010/110119 A1 (Toray Industries, Inc.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraph [0056] & TW 201037840 A	1-20
Y	JP 2009-514709 A (Rohm and Haas Denmark Finance A/S), 09 April 2009 (09.04.2009), paragraph [0048] & US 2007/0103910 A1 & EP 1946001 A & WO 2007/055920 A1 & KR 10-2008-0096642 A & CN 101356403 A	1-7, 9-19
Y	JP 2010-067383 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0044], [0083], [0087] (Family: none)	1-18, 20

☒ 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
08 June, 2012 (08.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057697

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 2010-283316 A (Keiichi UNO), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0007], [0008] (Family: none)	8, 11, 14
A	WO 2010/100959 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 10 September 2010 (10.09.2010), entire text & JP 2010-212272 A & TW 201038620 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, H01L31/042(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. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08J7/00-7/18, B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/06, C08K3/00-13/08, C08L10-101/14, C08G63/00-64/42, B29D7/00-7/01, B29C63/00-65/82

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2010/110119 A1 (東レ株式会社) 2010.09.30, 請求の範囲、[0056] & TW 201037840 A	1-20
Y	JP 2009-514709 A (ローム アンド ハース デンマーク ファイナンス エーエス) 2009.04.09, 【0048】 & US 2007/0103910 A1 & EP 1946001 A & WO 2007/055920 A1 & KR 10-2008-0096642 A & CN 101356403 A	1-7, 9-19

☒ 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 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

岩本 昌大

4 S

3 6 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 2010-067383 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2010.03.25, 特許請求の範囲、【0044】、【0083】、【0087】 (ファミリーなし)	1-18, 20
Y	JP 2010-283316 A (宇野 敬一) 2010.12.16, 【0007】、【0008】 (ファミリーなし)	8, 11, 14
A	WO 2010/100959 A1 (東洋紡績株式会社) 2010.09.10, 文献全体 & JP 2010-212272 A & TW 201038620 A	1-20