

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-112643

(P2014-112643A)

(43) 公開日 平成26年6月19日(2014.6.19)

(51) Int.Cl.

H01L 31/042 (2014.01)  
 C08L 23/02 (2006.01)  
 C08K 5/5397 (2006.01)

F 1

H01L 31/04  
 C08L 23/02  
 C08K 5/5397

R

テーマコード(参考)

4J002  
 5F151

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-160077 (P2013-160077)  
 (22) 出願日 平成25年8月1日 (2013.8.1)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-220952 (P2012-220952)  
 (32) 優先日 平成24年10月3日 (2012.10.3)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005278  
 株式会社ブリヂストン  
 東京都中央区京橋三丁目1番1号  
 (74) 代理人 100100354  
 弁理士 江藤 聰明  
 (72) 発明者 片岡 央尚  
 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地 株式  
 会社ブリヂストン横浜工場内  
 F ターム(参考) 4J002 BB031 BB041 BB051 BB121 BB161  
 EW146 GQ00  
 5F151 JA03 JA04 JA05 JA06

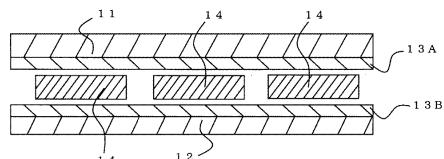
(54) 【発明の名称】太陽電池用封止膜及びこれを用いた太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】太陽電池を長期間にわたって使用した場合であっても、発電効率を向上する効果を十分に維持することができる太陽電池用封止膜を提供する。

【解決手段】オレフィン(共)重合体を含む樹脂材料、及び波長変換材料を含む太陽電池用封止膜であって、波長変換材料が特定構造式で表わされるユウロピウム錯体であることを特徴とする太陽電池用封止膜13A、13B。

【選択図】図1



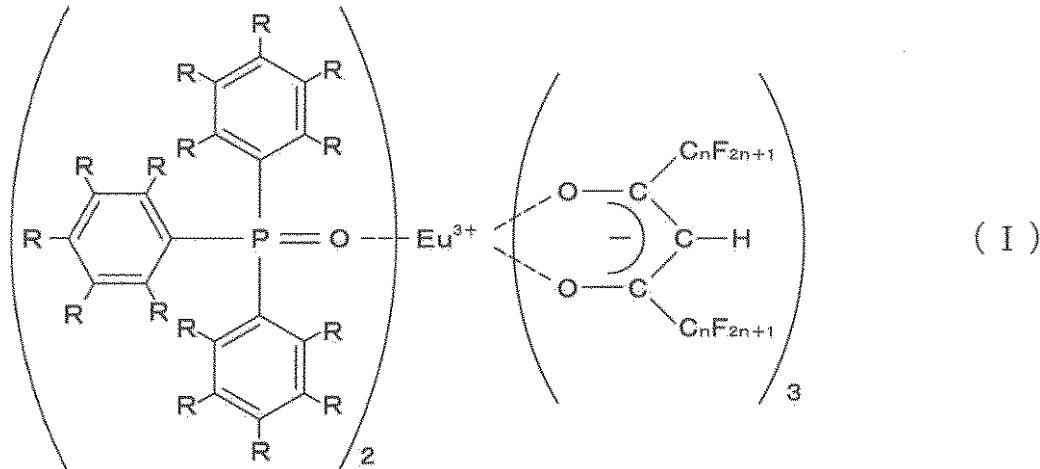
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

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

波長変換材料が、下記式(Ⅰ)：

## 【化 1】



10

20

30

40

[式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子、又は任意に置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、nは、1～4の整数である。]

で表わされるユウロピウム錯体であることを特徴とする太陽電池用封止膜。

## 【請求項 2】

前記式(Ⅰ)において、Rが全て水素原子であり、nが1であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項 3】

前記波長変換材料の含有量が、前記樹脂材料100質量部に対して0.000001～1質量部であることを特徴とする請求項1又は2に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項 4】

前記波長変換材料の含有量が、前記樹脂材料100質量部に対して0.0001～0.01質量部であることを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項 5】

前記オレフィン(共)重合体が、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン・-オレフィン共重合体(m-LLDPE)、低密度ポリエチレン(LLDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン、ポリブテン及びエチレン-極性モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも1種以上の重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項 6】

前記波長変換材料の励起波長に相当する325nmの光線を、太陽電池用封止膜に照射したときに得られる蛍光発光スペクトルにおける波長580～640nmの発光ピーク面積を蛍光強度とし、

1000W/cm<sup>2</sup>の照射強度を有する紫外線ランプから235mmの距離に、前記太陽電池用封止膜を配置し、温度63℃条件下で連続照射し、経時的に前記蛍光強度を測定したとき、前記太陽電池用封止膜の蛍光強度が、照射前の蛍光強度に対して30%に低下するまでに要する時間が、10時間以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項 7】

請求項1～6の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜により太陽電池素子を封止してな

50

ることを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン(共)重合体を含む太陽電池用封止膜に関し、特に波長変換材料を含むことにより、太陽電池の発電に寄与する光線を増加させ、発電効率を向上できる太陽電池用封止膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を電気エネルギーに直接変換する太陽電池が広く使用され、更に、耐久性や発電効率等の点から開発が進められている。

【0003】

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

【0004】

ところで、一般にシリコン結晶系発電素子等、何れのタイプの太陽電池セルであっても紫外領域の光線に対しては分光感度が低く、太陽光のエネルギーを有効に活用できていないという問題点が知られている。この問題点を解決するために、紫外領域の光線を可視領域又は近赤外領域の波長の光線に変換する材料(波長変換材料)を用いることにより、太陽電池セルの発電効率を向上させる技術が提案されている。具体的には、太陽電池セルの受光面側に、蛍光物質を含む層を設けることにより、太陽光スペクトルの内、紫外領域の光を波長変換し、太陽電池セルの発電に寄与の大きい波長の光を発光させる方法(例えば、特許文献1)、蛍光物質(例えば、500~1000nmの蛍光を発する希土類錯体)を太陽電池モジュールの封止材(封止膜)に含有させる手法(例えば、特許文献2、3)等が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-243682号公報

【特許文献2】特開2006-303033号公報

【特許文献3】特開2011-210891号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、本発明者が、これまで提案された技術における波長変換材料を上述のような太陽電池用封止膜に配合して検討したところ、これらの波長変換材料は紫外線による劣化が大きく、屋外で長期間にわたって使用される太陽電池に使用する場合には波長変換する効果が低下し、発電効率を向上する効果が低下し易いことが判った。

【0007】

したがって、本発明の目的は、波長変換材料を含むことで太陽電池セルの発電効率を向上することができる太陽電池用封止膜であって、太陽電池を長期間にわたって使用した場合であっても、発電効率を向上する効果を十分に維持することができる太陽電池用封止膜を提供することにある。

【0008】

また、本発明の目的は、太陽電池用封止膜を用いて、高い発電効率を長期に亘り維持することができる太陽電池を提供することにある。

10

20

30

40

50

## 【課題を解決するための手段】

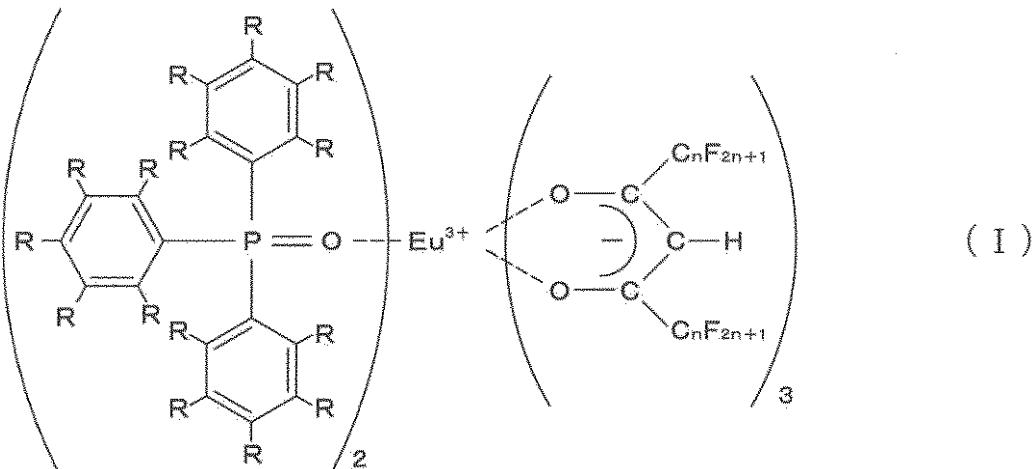
## 【0009】

上記目的は、オレフィン(共)重合体(オレフィン重合体又は共重合体のことをいう)を含む樹脂材料、及び波長変換材料を含む太陽電池用封止膜であって、

波長変換材料が、下記式(I)：

## 【0010】

## 【化1】



## 【0011】

[式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子、又は任意に置換されていてもよい炭素原子数1~20の炭化水素基を表し、nは、1~4の整数である。]

で表わされるユウロピウム錯体であることを特徴とする太陽電池用封止膜により達成される。

## 【0012】

数多くの波長変換材料が検討された結果、上記ユウロピウム錯体の波長変換材料は、太陽電池用封止膜中において紫外線による劣化が極めて生じ難いことが判った。従って、上記波長変換材料を用いることで、屋外で長期間使用した場合であっても、太陽電池の発電効率を向上する効果が低下し難い太陽電池用封止膜とすることができます。

30

## 【0013】

本発明に係る太陽電池用封止膜の好ましい態様は以下の通りである。

## 【0014】

(1) 前記式(I)において、Rが全て水素原子であり、nが1である。

(2) 前記波長変換材料の含有量が、前記樹脂材料100質量部に対して0.000001~1質量部である。波長変換効果が十分に得られるとともに、封止膜に必要な透明性も確保することができる。

30

(3) 前記波長変換材料の含有量が、前記樹脂材料100質量部に対して0.0001~0.01質量部である。

40

(4) 前記オレフィン(共)重合体が、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン・オレフィン共重合体(m-LLDPE)、低密度ポリエチレン(LLDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリプロピレン、ポリブテン及びエチレン-極性モノマー共重合体からなる群から選択される少なくとも1種以上の重合体である。

(5) 前記オレフィン(共)重合体が、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン・オレフィン共重合体(m-LLDPE)及び/又はエチレン-極性モノマー共重合体である。加工性に優れ、架橋剤による架橋構造を形成することができ、接着性が高い封止膜とすることができます。

(6) 前記エチレン-極性モノマー共重合体が、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はエチレン-メタクリル酸メチル共重合体である。より透明性に優れ、柔軟性に優れた封止膜と

50

することができる。

(7) 前記波長変換材料の励起波長に相当する325nmの光線を、太陽電池用封止膜に照射したときに得られる蛍光発光スペクトルにおける波長580～640nmの発光ピーク面積を蛍光強度とし、1000W/cm<sup>2</sup>の照射強度を有する紫外線ランプから235mmの距離に、前記太陽電池用封止膜を配置し、温度63℃条件下で連続照射し、経時に前記蛍光強度を測定したとき、前記太陽電池用封止膜の蛍光強度が、照射前の蛍光強度に対して30%に低下するまでに要する時間が、10時間以上である。

【0015】

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

10

【発明の効果】

【0016】

本発明の太陽電池封止膜は、発電効率を向上する効果を有する波長変換材料として特定のユウロピウム錯体を含んでいるので、紫外線等の影響により波長変換材料が劣化され難く、発電効率を向上する効果が長期間維持されている。従って、本発明の太陽電池は、高い発電効率が長期に亘り維持される太陽電池であるといえる。

20

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一般的な太陽電池の構造を示す概略断面図である。

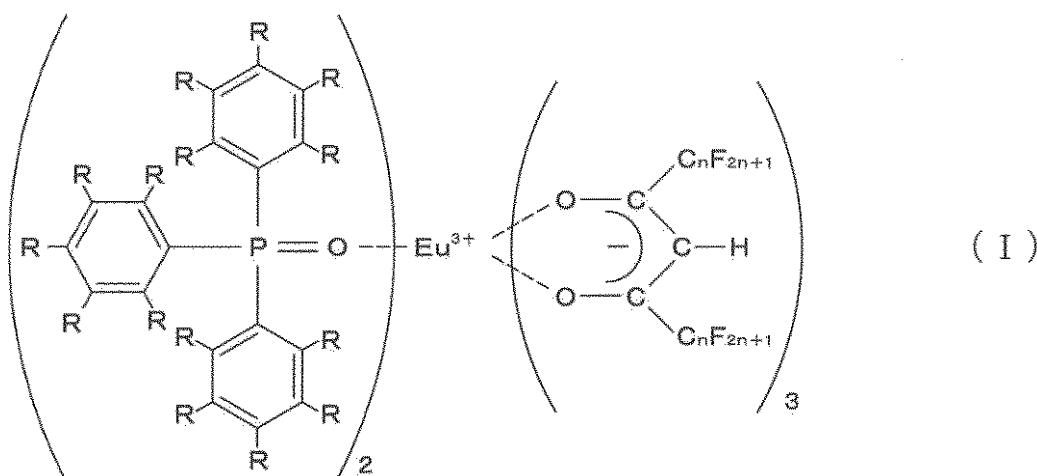
【発明を実施するための形態】

【0018】

上述したように、本発明の太陽電池用封止膜は、波長変換材料として下記式(I)

【0019】

【化2】



30

【0020】

[式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子、又は任意に置換されていてもよい炭素原子数1～20の炭化水素基を表し、nは1～4の整数、好ましくは1である。]で表わされるユウロピウム錯体を含む。

40

【0021】

上記式(I)で表わされるユウロピウム錯体は、他の波長変換材料と比較して、耐候性(特に耐紫外線性)に極めて優れているため、屋外に設置されて太陽光に長時間曝される太陽電池の封止膜に使用した場合であっても波長変換効果を高い水準で維持することができる。また、他の波長変換材料と比較して耐熱性にも優れているため、太陽電池が太陽光

50

に曝されて高温となつても波長変換効果を維持することができる。

【0022】

なお、360 nm付近に吸収ピークを有する他の波長変換材料と比較して、式(I)のユウロピウム錯体は330 nm付近に吸収ピークを有する。そのため、発電への寄与率がより低い波長の紫外線を可視光に変換可能であり、発電効率の向上により有効な効果を発揮する。また、太陽電池の裏面側保護部材や、製造時に太陽電池セルを所望の位置に配置するためのセル止めテープに使用されることが多いポリエステル(特にPET)材料は330 nmの紫外線により特に劣化する傾向にあるため、式(I)のユウロピウム錯体を使用すれば、裏面側保護部材やセル止め用テープの劣化や黄変を軽減することができる。

【0023】

上記式(I)において、Rの炭素原子数1~20の炭化水素基は、脂肪族でも芳香族でもよく、不飽和結合やヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状でも分枝を有していてもよい。例えば、アルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基等)、アルケニル基(ビニル基、アリル基、ブテニル基等)、アルキニル基(エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等)、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。炭素原子数1~20の炭化水素基は任意に置換されていてもよく、その置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、スルホ基等が挙げられる。Rは水素原子であることが好ましい。

【0024】

上記ユウロピウム錯体は、式(I)中のnが1であり、Rが全て水素原子であるEu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>であることが、耐紫外線性に特に優れる点で好ましい。Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>はトリフェニルホスフィンオキシドとヘキサフルオロアセチルアセトンの2種の配位子が中心元素である希土類金属のユウロピウムに配位しているユウロピウム錯体である。

【0025】

式(I)のユウロピウム錯体の含有量は、太陽電池用封止膜の樹脂材料100質量部に対して0.000001~1質量部の範囲内で配合されることが好ましい。0.000001質量部を下回ると、十分な波長変換効果が得られないおそれがあり、特に0.00001質量部以上、更に0.0001質量部以上であることが好ましい。一方、1質量部を上回ると、太陽光を発電素子に十分に入射させるために必要な透明性を確保し難くなるおそれがあり、またコスト的にも不利となり易い。特に0.1質量部以下、更に0.01質量部以下であることが好ましい。

【0026】

[樹脂材料]

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

10

20

30

40

50

。

## 【0027】

(メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(m-LLDPE)) m-LLDPEは、エチレン由来の構成単位を主成分とし、更に炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチルペンテン-1、4-メチル-ヘキセン-1、4,4-ジメチル-ペンテン-1等由来の1種又は複数種の構成単位を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体(ターポリマー等も含む)である。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体の具体例としては、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチル-ペンテン-1共重合体、エチレン・ブテン・ヘキセンターポリマー、エチレン・プロピレン・オクテンターポリマー、エチレン・ブテン・オクテンターポリマー等が挙げられる。エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体における $\alpha$ -オレフィンの含有量は、5~40質量%が好ましく、10~35質量%がより好ましく、15~30質量%が更に好ましい。 $\alpha$ -オレフィンの含有量が少ないと太陽電池用封止膜の柔軟性や耐衝撃性が十分でない場合があり、多過ぎると耐熱性が低い場合がある。10

## 【0028】

m-LLDPEを重合するメタロセン触媒としては、公知のメタロセン触媒を用いれば良く、特に制限はない。メタロセン触媒は、一般に、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の遷移金属を電子系のシクロペンタジエニル基又は置換シクロペンタジエニル基等を含有する不飽和環状化合物で挟んだ構造の化合物であるメタロセン化合物と、アルキルアルミニオキサン、アルキルアルミニウム、アルミニウムハライド、アルキルアルミニウムハライド等のアルミニウム化合物等の助触媒とを組合せたものである。メタロセン触媒は、活性点が均一であるという特徴があり(シングルサイト触媒)、通常、分子量分布が狭く、各分子のコモノマー含有量がほぼ等しい重合体が得られる。20

## 【0029】

本発明において、m-LLDPEの密度(JIS K 7112に準ずる。以下同じ)は、特に制限はないが、0.860~0.930g/cm<sup>3</sup>が好ましい。また、m-LLDPEのメルトフローレート(MFR)(JIS-K7210に準ずる)は、特に制限はないが、1.0g/10分以上が好ましく、1.0~50.0g/10分がより好ましく、3.0~30.0g/10分が更に好ましい。なお、MFRは、190、荷重21.18Nの条件で測定されたものである。30

## 【0030】

本発明において、m-LLDPEは市販のものを使用することもできる。例えば、日本ポリエチレン社製のハーモレックスシリーズ、カーネルシリーズ、プライムポリマー社製のエボリューシリーズ、住友化学社製のエクセレンGMHシリーズ、エクセレンFXシリーズ等が挙げられる。

## 【0031】

## (エチレン・極性モノマー共重合体)

エチレン・極性モノマー共重合体の極性モノマーは、不飽和カルボン酸、その塩、そのエステル、そのアミド、ビニルエステル、一酸化炭素等を例示することができる。より具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸、これら不飽和カルボン酸のリチウム、ナトリウム、カリウムなどの1価金属の塩やマグネシウム、カルシウム、亜鉛などの多価金属の塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジメチル等の不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルのようなビニルエステル、一酸化炭素、二酸化硫黄などの一種又は二種以上などを例示することができる。40

## 【0032】

10

20

30

30

40

50

エチレン - 極性モノマー共重合体として、より具体的には、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体のようなエチレン - 不飽和カルボン酸共重合体、前記エチレン - 不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の一部又は全部が上記金属で中和されたアイオノマー、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン - アクリル酸n-ブチル共重合体のようなエチレン - 不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン - アクリル酸イソブチル - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸n-ブチル - メタクリル酸共重合体のようなエチレン - 不飽和カルボン酸エステル - 不飽和カルボン酸共重合体及びそのカルボキシル基の一部又は全部が上記金属で中和されたアイオノマー、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のようなエチレン - ビニルエステル共重合体等を代表例として例示することができる。

10

## 【0033】

エチレン - 極性モノマー共重合体としては、JIS K 7210で規定されるメルトフローレートが、35g/10分以下、特に3~6g/10分のものを使用するのが好ましい。このようなメルトフローレートを有するエチレン - 極性モノマー共重合体を用いることで、加工性に優れた太陽電池用封止膜とすることができます。なお、本発明において、メルトフローレート(MFR)の値は、JIS K 7210に従い、190、荷重21.18Nの条件に基づいて測定されたものである。

20

## 【0034】

エチレン - 極性モノマー共重合体としては、エチレン - 酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン - メタクリル酸メチル共重合体(EMMA)、エチレン - メタクリル酸エチル共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体が好ましく、特にEVA及びEMMAが好ましい。これにより、極めて透明性に優れる太陽電池用封止膜を形成することができます。

20

## 【0035】

樹脂材料としてEVAを使用する場合、EVAにおける酢酸ビニルの含有率は、20~35質量%、さらに22~32質量%、特に26~32質量%とするのが好ましい。酢酸ビニルの含有量が20質量%未満であると、封止膜の透明性が充分でない恐れがあり、35質量%を超えると、カルボン酸、アルコール、アミン等が発生し封止膜と保護部材との界面で発泡が生じ易くなる恐れがある。

30

## 【0036】

樹脂材料としてEMMAを使用する場合、EMMAにおけるメタクリル酸メチルの含有率は20~30質量%、好ましくは22~28質量%である。この範囲であれば透明性の高い封止膜が得られ、多くの紫外線を可視光に変換させて太陽電池素子に入射させることができる。

30

## 【0037】

なお、本発明において、樹脂材料には、上述のオレフィン(共)重合体に加えて副次的にポリビニルアセタール系樹脂(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール(PVB樹脂)、変性PVB)等の樹脂を配合しても良い。

40

## 【0038】

## [架橋剤]

本発明の太陽電池用封止膜には、架橋剤を含有させ、エチレン - 極性モノマー共重合体の架橋構造を形成することが好ましい。架橋剤は、有機過酸化物又は光重合開始剤を用いることが好ましい。なかでも、接着力、耐湿性、耐貫通性の温度依存性が改善された封止膜が得られることから、有機過酸化物を用いるのが好ましい。

## 【0039】

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

50

## 【0040】

前記有機過酸化物としては、樹脂の加工温度・貯蔵安定性の観点から例えば、ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジ-n-オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、スクニックアシドパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、m-トルオイル+ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサネート、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサネート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、tert-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシマレイックアシド、tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサン、tert-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、tert-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2,5-ジ-メチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、等が挙げられる。

## 【0041】

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

## 【0042】

有機過酸化物として、特に、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、又はtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネートが好ましい。これにより、良好に架橋され、優れた透明性を有する太陽電池用封止膜が得られる。

## 【0043】

太陽電池用封止膜に使用する有機過酸化物の含有量は、樹脂材料100質量部に対して、好ましくは0.1~5質量部、より好ましくは0.2~3質量部であることが好ましい。有機過酸化物の含有量は、少ないと架橋硬化時において架橋速度が低下する場合があり、多くなると共重合体との相溶性が悪くなる恐れがある。

## 【0044】

また、光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ

10

20

30

40

50

シクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1などのアセトフェノン系、ベンジルジメチルケタ-ルなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレトなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種単独または2種以上の混合で使用することができる。

10

## 【0045】

前記光重合開始剤の含有量は、樹脂材料100質量部に対して0.1~5質量部、好ましくは0.2~3質量部である。

## 【0046】

## [架橋助剤]

本発明の太陽電池用封止膜は、さらに架橋助剤を含んでいることが好ましい。架橋助剤は、オレフィン(共)重合体のゲル分率を向上させ、太陽電池用封止膜の接着性、耐候性を向上させることができる。

20

## 【0047】

架橋助剤の含有量は、樹脂材料100質量部に対して、通常0.1~5質量部、好ましくは0.1~3質量部、特に好ましくは0.5~2.5質量部で使用される。これにより、更に架橋後の硬度が向上した封止膜が得られる。

## 【0048】

前記架橋助剤(官能基としてラジカル重合性基を有する化合物)としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の3官能の架橋助剤の他、(メタ)アクリルエステル(例、NKエステル等)の単官能又は2官能の架橋助剤等を挙げることができる。なかでも、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレートが好ましく、特にトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

30

## 【0049】

## [接着性向上剤]

本発明の太陽電池用封止膜においては、更に、接着性向上剤を含んでいても良い。接着性向上剤としては、シランカップリング剤を用いることができる。これにより、更に優れた接着力を有する太陽電池用封止膜とすることができます。前記シランカップリング剤としては、-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。これらシランカップリング剤は、単独で使用しても、又は2種以上組み合わせて使用しても良い。なかでも、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましく挙げられる。

40

## 【0050】

本発明の太陽電池用封止膜におけるシランカップリング剤の含有量は、樹脂材料100質量部に対して5質量部以下、好ましくは0.1~2質量部であることが好ましい。

## 【0051】

## [その他]

本発明の太陽電池用封止膜は、膜の種々の物性(機械的強度、透明性等の光学的特性、

50

耐熱性、耐光性、架橋速度等)の改良あるいは調整、特に機械的強度の改良のため、必要に応じて、可塑剤、アクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物及び/又はエポキシ基含有化合物などの各種添加剤をさらに含んでいてもよい。

【0052】

[太陽電池用封止膜]

本発明の太陽電池用封止膜は、上述のように、波長変換材料を含むことで、発電効率を向上し、その発電効率を向上する効果が、太陽電池を長期にわたって使用した場合でも維持することができるものである。その評価として、例えば、波長変換材料(式(I)のユウロピウム錯体)の励起波長に相当する325nmの光線を、太陽電池用封止膜に照射したときに得られる蛍光発光スペクトルにおける波長580~640nmの発光ピーク面積を蛍光強度とし、1000W/cm<sup>2</sup>の照射強度を有する紫外線ランプから235mmの距離に、前記太陽電池用封止膜を配置し、温度63℃条件下で連続照射し、経時的に前記蛍光強度を測定したとき、前記太陽電池用封止膜の蛍光強度が、照射前の蛍光強度に対して30%に低下するまでに要する時間が、10時間以上であることが好ましい。

10

【0053】

蛍光強度は、例えば、以下のように測定する。まず、0.46mmに調製した上記の太陽電池用封止膜を、厚さ3.2mmの白板ガラスで挟持し、90℃の真空ラミネータにて、脱気時間2分、プレス時間8分で圧着し、155℃のオーブン内で30分架橋することにより架橋サンプルを作製する。得られたサンプルを、蛍光分光光度計(例えば、F-7000(日立ハイテクノロジーズ社製))を用いて、励起波長(式(I)のユウロピウム錯体については325nm)の光線を照射し、各波長における発光量をプロットして蛍光発光スペクトルを得る。この蛍光発光スペクトルにおける発光ピーク面積(式(I)のユウロピウム錯体については580~640nmの発光ピーク面積)を蛍光強度として算出する。蛍光発光量が分析装置によって異なる任意単位であるので、本発明において蛍光強度は相対的な比較に用いる数値である。

20

【0054】

そして、本発明の太陽電池用封止膜において、上述の紫外線による蛍光強度の安定性の評価は、例えば、以下のように試験することができる。上記のように作成した太陽電池用封止膜の架橋サンプルを、環境試験機(例えば、スーパーUV(岩崎電気社製))を用いて、ブラックパネル温度63℃、SUVランプ照射強度1000W/cm<sup>2</sup>、光源までの距離235mmで連続照射を行い、上記蛍光強度を経時的に測定する。照射前の蛍光強度を100%として、蛍光強度が30%に低下するまでの時間を測定し、10時間以上であれば、十分な紫外線耐性を示し、太陽電池を長期間にわたって使用した場合であっても、発電効率を向上する効果を十分に維持することができる太陽電池用封止膜であると判断できる。

30

【0055】

本発明の太陽電池用封止膜を形成するには、公知の方法に準じて行えばよい。例えば、上述した各成分を含む組成物を、通常の押出成形、又はカレンダ成形(カレンダリング)等により成形してシート状物を得る方法により製造することができる。本発明の太陽電池用封止膜の厚さは特に制限されないが、0.05~2mmである。

40

【0056】

[太陽電池]

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

【0057】

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

50

## 【0058】

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

## 【0059】

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

## 【0060】

加熱加圧するには、例えば、各部材を積層した積層体を、真空ラミネータで温度135～180、さらに140～180、特に155～180、脱気時間0.1～5分、

10

プレス圧力0.1～1.5kg/cm<sup>2</sup>、プレス時間5～15分で加熱圧着すればよい。

## 【0061】

この加熱加圧時に、表面側封止膜13Aおよび裏面側封止膜13Bに含まれるオレフィン（共）重合体を架橋させることにより、表面側封止膜13Aおよび裏面側封止膜13Bを介して、表面側透明保護部材11、裏面側透明部材12、および太陽電池用セル14を一体化させて、太陽電池用セル14を封止することができる。

20

## 【0062】

本発明の太陽電池用封止膜は、上述のように、波長変換材料を含むことで太陽電池素子の発電効率を向上させることができるので、太陽電池における太陽電池素子の受光面側に配置される封止膜、すなわち、図1における表面側透明保護部材12と太陽電池セル14との間に配置される封止膜13Aとして利用することが好ましい。

20

## 【0063】

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

30

## 【0064】

表面側透明保護部材11は、通常珪酸塩ガラスなどのガラス基板であるのがよい。ガラス基板の厚さは、0.1～10mmが一般的であり、0.3～5mmが好ましい。ガラス基板は、一般に、化学的に、或いは熱的に強化させたものであってもよい。

40

## 【0065】

裏面側保護部材12は、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリアミドなどのプラスチックフィルムが好ましく用いられる。また、耐熱性、耐湿熱性を考慮してフッ化ポリエチレンフィルム、特にフッ化ポリエチレンフィルム/A1/フッ化ポリエチレンフィルムをこの順で積層させたフィルムでも良い。

## 【0066】

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

## 【0067】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

50

## 【実施例】

## 【0068】

## (太陽電池用封止膜の調製)

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

## 【0069】

## &lt;評価方法&gt;

## (架橋サンプルの作製)

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

## 【0070】

## (1)光線透過率(%)

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

## (2)ヘイズ(濁度)(%)

上記サンプルについて、JIS K 7105(2000年)に従って、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製NDH 2000型）を用いてヘイズ値(%)を測定した。

## (3)蛍光強度

上記サンプルについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、F-7000）を用いて蛍光強度を測定した。測定条件：ホトマル電圧400V、励起側スリット20nm、蛍光側スリット10nm、スキャンスピード240nm/min。照射波長は波長変換材料(1)の場合は325nm、波長変換材料(2)及び(3)の場合は355nm、(4)の場合は365nmとした。なお、各波長変換材料自体の励起ピーク波長は、上記各照射波長よりも短波長側に位置しているが、白板ガラスの光線透過率（白板ガラスでの吸収）が紫外線領域に存在しており、白板ガラスの吸収は短波長側にかけて強くなる傾向がある。したがって、短波長側の紫外線は強く吸収され、合わせガラス構造の試験では見かけ励起のピーク波長が長波長側にシフトすることから、各照射波長を上記のとおりとした。

## 【0071】

そして、波長をX軸、発光量をY軸に表した関数f(x)の、発光ピークの開始波長から終了波長における曲線と関数f(x)上のX=X<sub>0</sub>とX<sub>1</sub>の2点を結ぶ直線により囲まれる領域の面積を算出し、蛍光強度とした。

## (4)UV劣化

上記サンプルについて、紫外線ランプ（スーパーUV、岩崎電気製）を用い、ブラックパネル温度63の条件下において、1000W/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射する光源から235mmの位置に対向させて配置し、紫外線を照射した場合に、紫外線照射前の試料の発光強度に対して30%まで低下するのに要する時間(h)を測定した。

## 【0072】

結果を下記表に示す。

## 【0073】

10

20

30

40

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
EVA(1)*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EVA(2)*2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EVA(3)*3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋助剤*6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング剤*7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
波長変換材料(1)*8	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
光線透過率(%)	91.18	91.16	91.16	91.16	91.19	91.22	91.21	91.22	91.20	91.20
ヘイズ(%)	0.23	0.22	0.27	0.26	0.28	0.22	0.24	0.29	0.30	0.31
蓄光強度	220	2460	29600	254500	2550900	210	2560	30100	288000	2687500
UV劣化(h)	12	16	30	55	85	11	15	33	52	85

## 備考:

- \*1: 酢酸ビニル含有量: 2.6質量%、(ウルトラセン634、東ソー製)
- \*2: 酢酸ビニル含有量: 2.8質量%、(ウルトラセン2B59A、東ソー製)
- \*3: 酢酸ビニル含有量: 3.2質量%、(ウルトラセン750、東ソー製)
- \*4: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(チープチルバーオキシ)ヘキサン(バーへキサ25B、日油製)
- \*5: チープチルバーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(バー・ブチルE、日油製)
- \*6: トリアリルイソシアヌレート(TAIC、日本化成製)
- \*7: ヤーメタクリロキシプロピルトリメトキシラン(信越化学製)
- \*8: Eu(hfa)<sub>3</sub>(T<sub>PP</sub>O)<sub>2</sub>(上記式(1)のnが1であり、Rが全て水素原子であるもの)、ルミノスE-300(ゼノラルテクノ製)

【表2】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
EVA(1)*1	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100
EVA(2)*2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EVA(3)*3	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	—	—	—	—	—
架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
架橋助剤*6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シランカップリング剤*7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
波長変換材料(1)*8	0.00001	0.00001	0.0001	0.01	0.1	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1
光線透過率(%)	91.30	91.30	91.24	91.16	91.19	91.18	91.17	91.17	91.18	91.17
ヘイズ(%)	0.19	0.24	0.23	0.28	0.29	0.23	0.20	0.22	0.25	0.27
蓄光強度	260	2720	28700	296400	2880900	270	2660	29750	300400	2760900
UV劣化(h)	11	12	34	50	86	13	15	35	54	90

備考

\*1～8：表1に従う

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
EVA(1)*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EVA(2)*2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EVA(3)*3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋剤(1)*4	1, 3	1, 3	1, 3	1, 3	1, 3	1, 3	1, 3	1, 3	—
架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	—	—	0, 35	0, 35
架橋助剤*6	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5	1, 5	0, 6
シランカッピング剤*7	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3
波長変換材料(1)*8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
波長変換材料(2)*9	0, 01	0, 1	—	—	—	—	—	—	—
波長変換材料(3)*10	—	—	0, 01	0, 1	—	—	—	—	—
波長変換材料(4)*11	—	—	—	—	0, 01	0, 1	—	—	—
光線透過率(%)	91, 15	90, 94	91, 18	91, 03	91, 03	89, 33	91, 16	91, 16	91, 17
ヘイズ(%)	0, 33	0, 47	0, 23	0, 41	0, 32	0, 52	0, 32	0, 28	0, 29
蛍光強度	85470	810500	100020	1154000	11010	160400	0, 0	0, 0	0, 0
UV劣化(h)	3	4	4	5	1, 5	2	—	—	—

【0076】

備考:

\*1～8：表1に従う  
 \*9： $C_{60}H_{42}EuF_9O_8P_2S_3$ 、ルミシスE-400（セントラルテクノ製）  
 \*10：ルミシスR-600（セントラルテクノ製）  
 \*11：Eu (TTA)<sub>3</sub>Phen

【表4】

配合 (質量部)	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
	m-LLDPE*12	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EMMA*13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋助剤*6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ジランカップリング剤*7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
波長変換材料(1)*8	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1
光線透過率(%)	91.15	91.13	91.21	91.05	91.1	91.21	91.22	91.18	91.15	91.17
ヘイズ(%)	1.2	1.1	1.3	1.3	1.4	0.75	0.8	0.77	0.85	0.89
蛍光強度	250	2600	30400	245500	2606500	240	2650	28500	299000	2756000
UV劣化	13	16	32	50	80	15	18	30	55	90

## 備考

\*4～8：表1に従う

\*1 2：m-LLDPE：メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (KS340T、密度：0.88 g / cm<sup>3</sup>、日本ポリエチレン株式会社製)

\*1 3：EMMA (メタクリル酸メチル含有量：25質量%) (アクリフトWK307、住友化学株式会社製)

## 【0077】

## &lt;評価結果&gt;

上記表に示されているように、波長変換材料として波長変換材料(1)(Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>)を使用した場合には、他の波長変換材料を使用した場合と比較して紫外線による劣化度は小さく、波長変換効果が維持できていることが認められた。更に、Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>の含有量が各樹脂材料(EVA、m-LLDPE、EMMA)100質量部に対して0.00001~0.1質量部の場合、特に0.0001~0.01質量部の場合には、蛍光強度も高く、発電効率の向上に特に有利であることが認められた。

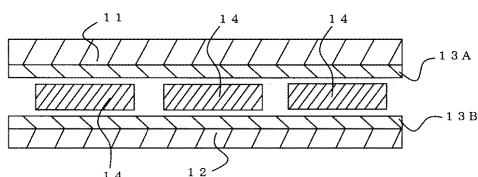
## 【符号の説明】

10

## 【0078】

1 1	表面側透明保護部材
1 2	裏面側保護部材
1 3 A	表面側封止膜
1 3 B	裏面側封止膜
1 4	太陽電池用セル

## 【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成25年10月28日(2013.10.28)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

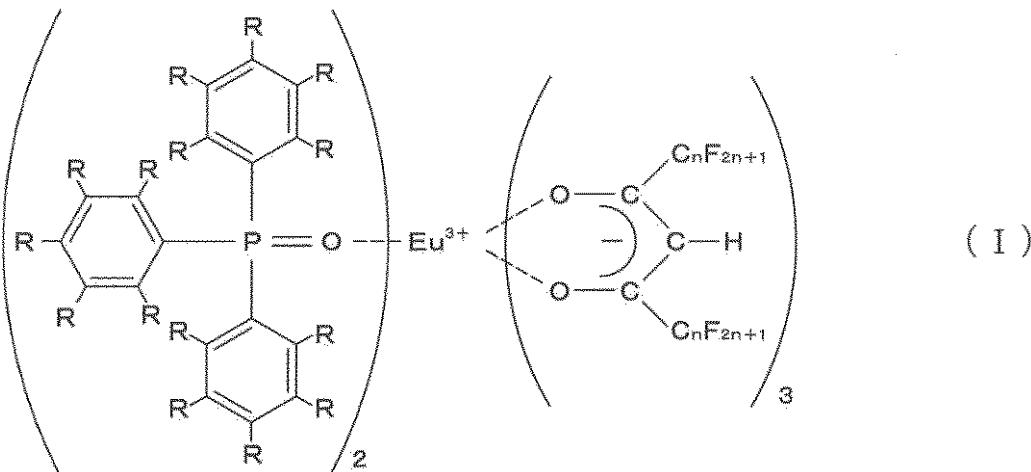
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

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

波長変換材料が、下記式(I)：

## 【化1】



[式中、Rは全て水素原子であり、nは1である。]

で表わされるユウロピウム錯体であり、

前記波長変換材料の含有量が、前記樹脂材料100質量部に対して0.001~0.1質量部であることを特徴とする太陽電池用封止膜。

## 【請求項2】

前記オレフィン(共)重合体が、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体である請求項1に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項3】

前記オレフィン(共)重合体が、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン-オレフィン共重合体(m-LLDPE)である請求項1に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項4】

前記波長変換材料の励起波長に相当する325nmの光線を、太陽電池用封止膜に照射したときに得られる蛍光発光スペクトルにおける波長580~640nmの発光ピーク面積を蛍光強度とし、

1000W/cm<sup>2</sup>の照射強度を有する紫外線ランプから235mmの距離に、前記太陽電池用封止膜を配置し、温度63℃条件下で連続照射し、経時的に前記蛍光強度を測定したとき、前記太陽電池用封止膜の蛍光強度が、照射前の蛍光強度に対して30%に低下するまでに要する時間が、10時間以上である請求項1~3のいずれか1項に記載の太陽電池用封止膜。

## 【請求項5】

請求項1~4の何れか1項に記載の太陽電池用封止膜により太陽電池素子を封止してなることを特徴とする太陽電池。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

[式中、Rは全て水素原子であり、nは1である。]

で表わされるユウロピウム錯体であることを特徴とする太陽電池用封止膜により達成される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

(1) 前記オレフィン(共)重合体が、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体である

。

(2) 前記オレフィン(共)重合体が、メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン-オレフィン共重合体(m-LLDPE)である請求項1に記載の太陽電池用封止膜。

(3) 前記波長変換材料の励起波長に相当する325nmの光線を、太陽電池用封止膜に照射したときに得られる蛍光発光スペクトルにおける波長580~640nmの発光ピーク面積を蛍光強度とし、1000W/cm<sup>2</sup>の照射強度を有する紫外線ランプから235mmの距離に、前記太陽電池用封止膜を配置し、温度63条件下で連続照射し、経時に前記蛍光強度を測定したとき、前記太陽電池用封止膜の蛍光強度が、照射前の蛍光強度に対して30%に低下するまでに要する時間が、10時間以上である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

[式中、Rは全て水素原子であり、nは1である。]

で表わされるユウロピウム錯体を含む。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

上記ユウロピウム錯体は、式(I)中のnが1であり、Rが全て水素原子であるEu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>であり、耐紫外線性に特に優れる。Eu(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>はトリフェニルホスフィンオキシドとヘキサフルオロアセチルアセトンの2種の配位子が中心元素である希土類金属のユウロピウムに配位しているユウロピウム錯体である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

式(I)のユウロピウム錯体の含有量は、太陽電池用封止膜の樹脂材料100質量部に対して0.001～0.1質量部の範囲内で配合される。一般に、0.000001質量部を下回ると、十分な波長変換効果が得られないおそれがあり、特に0.00001質量部以上、更に0.0001質量部以上であることが好ましい。一方、1質量部を上回ると、太陽光を発電素子に十分に入射させるために必要な透明性を確保し難くなるおそれがあり、またコスト的にも不利となり易い。特に0.1質量部以下、更に0.01質量部以下であることが好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 7 3】

【表1】

	比較例 1	比較例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 3	比較例 4	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配合 (質量部)	EVA(1)*1	100	100	100	100	—	—	—	—	—
	EVA(2)*2	—	—	—	—	100	100	100	100	100
	EVA(3)*3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋助剤*6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	シランカップリング剤*7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	波長変換材料(1)*8	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1	0.00001	0.0001	0.001	0.1
評価	光線透過率(%)	91.18	91.16	91.16	91.19	91.22	91.21	91.22	91.20	91.20
	ヘイス(%)	0.23	0.22	0.27	0.26	0.28	0.22	0.24	0.29	0.31
	螢光強度	220	2460	29600	254500	2550900	210	2560	30100	288000
	UV劣化(h)	12	16	30	55	85	11	15	33	52

## 備考:

- \*1: 酢酸ビニル含有量: 2.6 質量%、(ウルトラセン634、東ソー製)
- \*2: 酢酸ビニル含有量: 2.8 質量%、(ウルトラセン2B59A、東ソー製)
- \*3: 酢酸ビニル含有量: 3.2 質量%、(ウルトラセン750、東ソー製)
- \*4: 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(チルペーパーオキシ)ヘキサン(ペーパーキサ25B、日油製)
- \*5: t-ブチルペーパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート(ペーブチルE、日油製)
- \*6: トリアリルイソジアヌレート(TAIC、日本化成製)
- \*7: ソーメタクリロキシプロピルトリメトキシラン(信越化成製)
- \*8: EVA(hfa)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>(上記式(1)のnが1であり、Rが全て水素原子であるもの)、ルミジスE-300(セントラルテクノ製)

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 4 】

【表2】

	比較例 5	比較例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 7	比較例 8	実施例 10	実施例 11	実施例 12
配合 (質量部)	EVA(1)*1	—	—	—	—	100	100	100	100	100
	EVA(2)*2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EVA(3)*3	100	100	100	100	—	—	—	—	—
	架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	—	—	—	—	—
	架橋剤(2)*5	—	—	—	—	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
	架橋助剤*6	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シランカップリング剤*7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	波長変換材料(1)*8	0.00001	0.0001	0.01	0.1	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1
	光線透過率(%)	91.30	91.30	91.24	91.16	91.19	91.18	91.17	91.18	91.17
	ヘイズ(%)	0.19	0.24	0.23	0.28	0.29	0.23	0.20	0.22	0.25
評価	蛍光強度	260	2720	28700	296400	2880900	270	2660	29750	300400
	UV劣化(h)	11	12	34	50	86	13	15	35	54

備考

\*1～8：表1に従う

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 7 5】

【表 3】

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17
(質量部)	EVA(1)*1	100	100	100	100	100	100	100	100
	EVA(2)*2	—	—	—	—	—	—	—	—
	EVA(3)*3	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	—
	架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	—	—	—
	架橋助剤*6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	シランカップリング剤*7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	波長変換材料(1)*8	—	—	—	—	—	—	—	—
	波長変換材料(2)*9	0.01	0.1	—	—	—	—	—	—
	波長変換材料(3)*10	—	—	0.01	0.1	—	—	—	—
	波長変換材料(4)*11	—	—	—	—	0.01	0.1	—	—
評価	光線透過率(%)	91.15	90.94	91.18	91.03	91.03	89.33	91.16	91.16
	ヘイズ(%)	0.33	0.47	0.23	0.41	0.32	0.52	0.32	0.28
	蛍光強度	85470	810500	100020	1154000	11010	180400	0.0	0.0
	UV劣化(h)	3	4	4	5	1.5	2	—	—

備考:

\* 1 ~ 8 : 表 1 に従う  
 \* 9 :  $C_6H_{14}2EuF_9O_8P_2S_3$ 、ルミシスE-400 (セシトラルテクノ製)  
 \* 10 : ルミシスR-600 (セシトラルテクノ製)  
 \* 11 : Eu (TTA)<sub>3</sub> Phen

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 6 】

【表4】

	比較例 18	比較例 19	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 20	比較例 21	実施例 16	実施例 17	実施例 18
m-LLDPE*12	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
EMMA*13	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100
架橋剤(1)*4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
架橋剤(2)*5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
架橋助剤*6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
シランカップリング剤*7	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
波長変換材料(1)*8	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1	0.00001	0.0001	0.001	0.01	0.1
光線透過率(%)	91.16	91.13	91.21	91.05	91.1	91.21	91.22	91.18	91.16	91.17
ヘイズ(%)	1.2	1.1	1.3	1.3	1.4	0.75	0.8	0.77	0.85	0.89
蛍光強度	250	2600	30400	245500	2606500	240	2650	28500	299000	2756000
UV劣化	13	18	32	50	80	15	18	30	55	90

備考

\*4～8：表1に従う

\*12：m-LLDPE：メタロセン触媒を用いて重合されたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体 (KS 340T、密度：0.88 g/cm<sup>3</sup>、日本ポリエチレン株式会社製)

\*13：EMMA (メタクリル酸メチル含有量：25質量%) (アクリフトWK307、住友化学株式会社製)