(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 1 月 31 日(31.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/015268 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068676

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 24 日(24.07.2012)

(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 2011-165065 2011 年 7 月 28 日(28.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋一丁目１０番１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): 片岡 央尚 (KATAOKA Hisataka) [JP/JP]; 〒2448510 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 Kanagawa (JP). 岡本 吉弘 (OKAMOTO Yoshihiro) [JP/JP]; 〒2448510 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 江藤 聡明 (ETOH Toshiaki); 〒1040031 東京都中央区京橋２－８－１８ 昭和ビル９階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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.

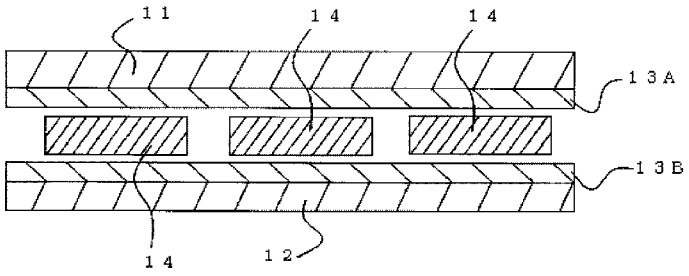
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称 : 太陽電池用封止膜及びこれを用いた太陽電池

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a sealing film for a solar cell that helps to further improve power generating efficiency and improves aesthetics. A sealing film (13B) for a solar cell that is disposed on the back surface side of a solar cell (14) in order to seal the solar cell (14) is a sealing film (13B) for a solar cell characterized in comprising a copolymer formed from an ethylenic polar monomer, a crosslinking agent, and a colouring agent, wherein the colouring agent is a white pigment having an average grain diameter between 260 and 360 nm.

(57) 要約: 発電効率の更なる向上に寄与し、意匠性の向上した太陽電池用封止膜を提供すること。 太陽電池セル（１４）を封止するために前記太陽電池セル（１４）の裏面側に配置される太陽電池用封止膜（１３Ｂ）であって、エチレン－極性モノマー共重合体、架橋剤及び着色剤を含み、前記着色剤が、２６０～３６０ｎｍの平均粒径を有する白色顔料であることを特徴とする太陽電池用封止膜（１３Ｂ）。

WO 2013/015268 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 ： 太陽電池用封止膜及びこれを用いた太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池セルの裏面側に配置する太陽電池封止膜に関し、特に、発電効率の向上に寄与し、意匠性の向上した太陽電池用封止膜及びこれを備える太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を電気エネルギーに直接変換する太陽電池が広く使用され、更に、発電効率や耐候性等の点から開発が進められている。太陽電池としては、従来から広く製造されている結晶シリコン系太陽電池や、低コストで製造可能な薄膜型太陽電池等が知られている。

[0003] 結晶シリコン系太陽電池は、一般に、図１に示すように、ガラス基板などからなる表面側透明保護部材１１、表面側封止膜１３Ａ、単結晶又は多結晶シリコンからなる太陽電池セル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] また、薄膜型太陽電池としては、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）系太陽電池等が知られており、例えば、図２に示すように、ガラス基板やポリイミド基板等の表面側透明保護部材２１の表面に化学気相蒸着法等により半導体層等の薄膜発電素子を含む太陽電池セル２４を形成した後、その上に封止膜２３及び裏面側保護部材２２をこの順で積層し、接着一体化することで製造される。

[0005] 従来から、太陽電池用封止膜としては、エチレン酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレンエチルアクリレート共重合体（ＥＥＡ）等のエチレン－極性モノマー共重合体からなるフィルムが用いられている。特に、安価であり

、高い透明性を有することから、ＥＶＡフィルムが好ましく用いられている。そして、封止膜用のエチレン－極性モノマー共重合体フィルムは、膜強度や耐久性を向上させるために、エチレン－極性モノマー共重合体の他に有機過酸化物等の架橋剤を用いて架橋密度を向上させている。

[0006] 太陽電池の発電効率を向上させるためには、電池内に光をなるべく効率よく入射させて太陽電池セルに集光することが必要である。そのため、太陽電池セルの裏面側に配置する封止膜については、二酸化チタンを配合して白色に着色することにより、太陽電池内部における表面側封止膜と裏面側封止膜との界面における光の反射や、白色顔料自体による光の乱反射で、太陽電池セル間に入射した光を乱反射させ、その反射光を有効利用する封止膜が開発されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１０－２４５３９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献１に記載の封止膜は反射光を有効利用できるものの、太陽電池の発電効率を更に向上させることが可能な封止膜が依然として求められている。また、上記二酸化チタンを配合した封止膜は、その外観が黄色味がかる場合があり、意匠性が低下する問題があった。

[0009] そこで、本発明の目的は、太陽電池セルを封止するためにその太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用封止膜であって、発電効率の更なる向上に寄与し、且つ意匠性の向上した太陽電池用封止膜を提供することにある。また、この太陽電池用封止膜を用いた太陽電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的は、太陽電池セルを封止するために前記太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用封止膜であって、エチレン－極性モノマー共重合体、

架橋剤及び着色剤を含み、前記着色剤が、２６０～３６０ｎｍの平均粒径を有する白色顔料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。

[0011] 上述したような種々の太陽電池は、一般に、地表に到達する太陽光スペクトルのうち長波長領域（特に、７００～１０００ｎｍの領域）の光に対して分光感度が高いものが多いが、上記特許文献１に記載の封止膜は反射する光の波長に偏りが生じ、反射光における長波長領域の割合が低い場合があった。本発明によれば、封止膜に配合する白色顔料の粒径を上記の特定範囲に設定することにより、長波長領域の光のより多く反射させることができ、太陽電池の発電効率を向上させることができる。また、この粒径の範囲内であれば、封止膜の黄色味の発生を防止することも可能となる。

[0012] 本発明の好ましい態様は以下の通りである。

（１）白色顔料が二酸化チタンである。

（２）白色顔料を、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して０．１～１０質量部含む。

（３）エチレン－極性モノマー共重合体がエチレン－酢酸ビニル共重合体である。

[0013] また、上記目的は、この太陽電池用封止膜を用いたことを特徴とする太陽電池によっても達成される。また、この太陽電池は、結晶シリコン系太陽電池又は薄膜型太陽電池であることが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明に係る太陽電池用封止膜によれば、太陽電池において一般に分光感度の高い長波長領域の光を多く反射させることが可能となり、また、封止膜の黄色味の発生を防止することができる。したがって、太陽電池の発電効率を従来よりも更に向上させることが可能となり、また太陽電池の意匠性も向上する。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]結晶シリコン系太陽電池の一例を示す概略断面図である。

[図2]薄膜型太陽電池の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の太陽電池用封止膜及び太陽電池を詳細に説明する。

[0017] ［白色顔料］

本発明において、封止膜に配合する白色顔料は、平均粒径が２６０～３６０ｎｍ、好ましくは２９０～３００ｎｍであるものを使用する。２６０ｎｍより小さいと長波長領域の反射光を十分に得られない場合があり、３６０ｎｍより大きいと封止膜の加工性が低下し、また、封止膜が黄色味がかる場合がある。また、この範囲であれば、封止膜に入射する太陽光のうち、７００～１０００ｎｍの波長の反射性を向上させることができ、太陽電池、特に結晶シリコン系太陽電池の発電効率の向上に寄与することが可能となる。

[0018] 本発明において、平均粒径は、太陽電池用封止膜を電子顕微鏡（好ましくは透過型電子顕微鏡により）倍率１００万倍程度で観測し、少なくとも１００個の白色顔料の投影面積円相当径を測定し、その平均値を取った値である。

[0019] 白色顔料としては、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム等の無機顔料を挙げることができる。これらは、単独で、又は２種以上組み合わせて使用することができる。上記白色顔料の中でも着色性や加工性が良好であることから二酸化チタンが好ましい。

[0020] 白色顔料の含有量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して０．１～１０質量部、好ましくは２～８質量部である。この範囲であれば、白色顔料を封止膜に良好に分散させることができ、封止膜の接着性を低下させず維持することができる。

[0021] ［エチレン－極性モノマー共重合体］

本発明においてエチレン－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。

[0022] 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。

[0023] エチレン－極性モノマー共重合体としては、ＪＩＳ Ｋ７２１０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有するエチレン－極性モノマー共重合体を用いた太陽電池用封止膜によれば、太陽電池作製時の封止工程における加熱加圧の際に、封止膜が溶融や位置ズレを起こして基板の端部からはみ出でるのを抑制することができる。なお、本発明におい

て、メルトフローレート（ＭＦＲ）の値は、ＪＩＳ Ｋ７２１０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。

[0024] 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とも言う）が特に好ましい。これにより、安価であり、柔軟性に優れる太陽電池用封止膜を形成することができる。

[0025] エチレン－酢酸ビニル共重合体における酢酸ビニルの含有量は、２０～３５質量％、さらに２２～３０質量％、特に２４～２８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、封止膜用組成物の流動性が低くなり、太陽電池用封止膜の加工性が低下する恐れがあり、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接する部材との界面で発泡が生じ易くなる恐れがある。

[0026] 本発明の太陽電池封止膜は、エチレン－極性モノマー共重合体に加えて、さら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）、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂を副次的に使用しても良い。

[0027] ［架橋剤］

本発明において架橋剤は、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できるものである。架橋剤は、有機過酸化物又は光重合開始剤を用いることが好ましい。なかでも、接着力、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。

[0028] 前記有機過酸化物としては、１００℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであれば、どのようなものでも使用することができる。有機過酸化物は、一般に、成膜温度、組成物の調整条件、硬化温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して選択される。特に、半減期１０時間の分解温度が７０℃以上のものが好ましい。

[0029] 前記有機過酸化物としては、樹脂の加工温度・貯蔵安定性の観点から例えば、ベンゾイルパーオキサイド系硬化剤、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシピ

バレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、３，５，５－トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ジ－ｎ－オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、スクシニックアシドパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、４－メチルベンゾイルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｍ－トルオイル＋ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）－２－メチルシクロヘキサネート、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－ヘキシルパーオキシ）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、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。

[0030] 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。

[0031] 有機過酸化物として、特に、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンが好ましい。これにより、優れた絶縁性を有する太陽電池用封止膜が得られる。

[0032] 前記有機過酸化物の含有量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して、好ましくは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。前記有機過酸化物の含有量は、少ないと得られる封止膜の絶縁性が低下する恐れがあり、多くなると共重合体との相溶性が悪くなる恐れがある。

[0033] また、光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－メチル－１－（４－（メチルチオ）フェニル）－２－モルホリノプロパン－１などのアセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、２－４－ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、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ー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。

[0034] 前記光重合開始剤の含有量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して０．１～５質量部、特に０．２～３質量部であることが好ましい。

[0035] ［架橋助剤］

本発明の太陽電池用封止膜は、必要に応じて、さらに架橋助剤を含んでいてもよい。前記架橋助剤は、エチレン－極性モノマー共重合体のゲル分率を向上させ、封止膜の接着性及び耐久性を向上させることができる。

[0036] 前記架橋助剤の含有量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して、一般に１０質量部以下、好ましくは０．１～５質量部、更に好ましくは０．１～２．５質量部で使用される。これにより、接着性に優れる封止膜が得られる。

[0037] 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。

[0038] ［接着性向上剤］

本発明の太陽電池用封止膜は、太陽電池内部の封止性能を考慮すると、優れた接着力を有するのが好ましい。そのために、接着向上剤をさらに含んでいても良い。接着向上剤としては、シランカップリング剤を用いることができる。これにより、優れた接着力を有する太陽電池用封止膜を形成すること

が可能となる。前記シランカップリング剤としては、γ－クロロプロピルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β－（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。これらシランカップリング剤は、単独で使用しても、又は２種以上組み合わせて使用しても良い。なかでも、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましく挙げられる。

[0039] 前記シランカップリング剤の含有量はエチレン－極性モノマー共重合体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。

[0040] ［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、光学的特性、耐熱性、耐光性、架橋速度等）の改良あるいは調整のため、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。

[0041] 可塑剤としては、特に限定されるものではないが、一般に多塩基酸のエステル、多価アルコールのエステルが使用される。その例としては、ジオクチルフタレート、ジヘキシルアジペート、トリエチレングリコール－ジ－２－エチルブチレート、ブチルセバケート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチレングリコールジペラルゴネートを挙げることができる。可塑剤は一種用いてもよく、二種以上組み合わせて使用しても良い。可塑剤の含有量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して５質量部以下の範囲が好ましい。

[0042] アクリロキシ基含有化合物及びメタクリロキシ基含有化合物としては、一

般にアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体であり、例えばアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステルやアミドを挙げることができる。エステル残基の例としては、メチル、エチル、ドデシル、ステアリル、ラウリル等の直鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基、テトラヒドルフルフリル基、アミノエチル基、２－ヒドロキシエチル基、３－ヒドロキシプロピル基、３－クロロ－２－ヒドロキシプオピル基を挙げることができる。アミドの例としては、ジアセトンアクリルアミドを挙げることができる。また、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとアクリル酸あるいはメタクリル酸のエステルも挙げることができる。

[0043] エポキシ含有化合物としては、トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール（エチレンオキシ）$_5$グリシジルエーテル、ｐ－ｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテルを挙げることができる。

[0044] 前記アクリロキシ基含有化合物、前記メタクリロキシ基含有化合物、または前記エポキシ基含有化合物は、それぞれエチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対してそれぞれ一般に０．５～５．０質量部、特に１．０～４．０質量部含まれていることが好ましい。

[0045] 更に、本発明の太陽電池用封止膜は、紫外線吸収剤、光安定剤および老化防止剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤を含むことにより、照射された光などの影響によってエチレン－極性モノマー共重合体が劣化し、太陽電池用封止膜が黄変するのを抑制することができる。紫外線吸収剤としては、特に制限されないが、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－ドデシロキシベンゾフェノン、２，４－ジヒドロキシベン

ゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく挙げられる。なお、上記ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の配合量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して０．０１～５質量部であることが好ましい。

[0046] また、光安定剤を含むことによっても、照射された光などの影響によってエチレン－極性モノマー共重合体の劣化し、太陽電池用封止膜が黄変するのを抑制することができる。光安定剤としてはヒンダードアミン系と呼ばれる光安定剤を用いることが好ましく、例えば、ＬＡ－５２、ＬＡ－５７、ＬＡ－６２、ＬＡ－６３、ＬＡ－６３ｐ、ＬＡ－６７、ＬＡ－６８（いずれも（株）ＡＤＥＫＡ製）、Ｔｉｎｕｖｉｎ７４４、Ｔｉｎｕｖｉｎ ７７０、Ｔｉｎｕｖｉｎ ７６５、Ｔｉｎｕｖｉｎ１４４、Ｔｉｎｕｖｉｎ ６２２ＬＤ、ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ ９４４ＬＤ（いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）社製）、ＵＶ－３０３４（Ｂ．Ｆ．グッドリッチ社製）等を挙げることができる。なお、上記光安定剤は、単独で使用しても、２種以上組み合わせて用いてもよく、その配合量は、エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して０．０１～５質量部であることが好ましい。

[0047] 老化防止剤としては、例えばＮ，Ｎ’－ヘキサン－１，６－ジイルビス〔３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナミド〕等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤、ラクトン系熱安定剤、ビタミンＥ系熱安定剤、イオウ系熱安定剤等が挙げられる。

[0048] ［太陽電池用封止膜］

上述した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。また、前記組成物を溶剤に溶解させ、この溶液を適当な塗布機（コーター）で適当な支持体上に塗布、乾燥して塗膜を形成することによりシート状物を得ることもできる。尚、製膜時の加熱温度は

、架橋剤が反応しない或いはほとんど反応しない温度とすることが好ましい。例えば、５０～９０℃、特に４０～８０℃とするのが好ましい。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。

[0049] ［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を、太陽電池セルの裏面側に配置してその太陽電池セルを封止する構造を有していれば、特に制限されない。太陽電池において、太陽電池セルを十分に封止するには、例えば、図１に示す結晶シリコン系太陽電池では、表面側透明保護部材１１、表面側封止膜１３Ａ、太陽電池セル１４、本発明の裏面側封止膜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１３Ａ、１３Ｂを架橋硬化させればよい。表面側封止膜１３Ａとしては、太陽光を透過可能な透明封止膜であれば特に制限されない。

[0050] また、薄膜シリコン系、セレン化銅インジウム（ＣＩＳ）系太陽電池等の薄膜型太陽電池に用いる封止膜としても使用することもできる。薄膜型太陽電池は、例えば、図２に示すように、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２１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セル２４上に、本発明の太陽電池用封止膜２３、裏面側保護部材２２を積層し、加熱加圧により封止膜を架橋硬化させることにより製造することができる。このような薄膜型太陽電池の場合には、太陽電池セル２４を透過した太陽光が封止膜２３まで到達した後反射し、太陽電池セル２４に再度入射して発電に寄与することとなる。なお、本発明の太陽電池用封止膜は、４００～７００ｎｍの波長領域の反射率はそれほど高くないが、薄膜太陽電池セル２４はこの領域の光を吸収するため、影響は少ないと考えられる。

[0051] 上記加熱加圧するには、例えば、前記積層体を、真空ラミネータで温度１３５～１８０℃、さらに１４０～１８０℃、特に１５５～１８０℃、脱気時間０．１～５分、プレス圧力０．１～１．５ｋｇ／ｃｍ^2、プレス時間５～１５分で加熱圧着すればよい。

[0052] なお、本発明において、太陽電池セルの光が照射される側（受光面側）を「表面側」と称し、太陽電池セルの受光面とは反対面側を「裏面側」と称する。

[0053] 本発明の太陽電池に使用される表面側透明保護部材１１、２１は、通常珪酸塩ガラスなどのガラス基板やポリイミド基板等の透明樹脂基板等を使用することができる。表面側透明保護部材の厚さは、０．１～１０ｍｍが一般的であり、０．３～５ｍｍが好ましい。表面側透明保護部材は、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。

[0054] 本発明で使用される裏面側保護部材１２、２２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／Ａｌ／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。

[0055] なお、本発明の太陽電池は、太陽電池セルの裏面側に配置して太陽電池セルを封止す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、および太陽電池セルなどの部材については、従来公知の太陽電池と同様の構成を有していればよく、特に制限されない。

実施例

[0056] 以下、本発明を実施例により説明する。

[0057] ［実施例１～５、比較例１～６］

表１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。前記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０．６ｍｍ）を作製した。

[0058] ＜評価方法＞

１．光線反射率

ガラス板（３．２ｍｍ）／離型ＰＥＴ（０．１ｍｍ）／上記太陽電池用封止膜／遮蔽シート（０．６ｍｍ：ＶＴ－５０　黒、ニチバン製）の順となる

ように積層し、真空ラミネーターを用いて、１４５℃、真空時間５分、プレス時間１５分にて加熱圧着した後、離型ＰＥＴ、ガラスを取り外した。太陽電池用封止膜の離型ＰＥＴが接着していた面について、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準拠して、分光光度計（日立製作所製：Ｕ－４１００）を用いて光線反射スペクトルを測定し、７００～１０００ｎｍの光線反射率の平均値を光線反射率（％）とした。

[0059] ２．黄色度

ガラス板（３．２ｍｍ）／上記太陽電池用封止膜／ガラス板（３．２ｍｍ）となるように積層し、真空ラミネーターにて、真空下、１００℃で１０分間圧着した後、１５５℃のオーブン中で４５分間圧着することにより、太陽電池用封止膜を架橋させた。この積層体の黄変度（ＹＩ）を、ＪＩＳ－Ｋ－７１０５－６（１９８１）に準拠して、色差計（ＳＨカラーコンピューター；スガ試験機株式会社製）を用いて測定した。

[0060]

[表1]

表１

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
配合（質量部）	EVA*1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋剤*2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	白色顔料*3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	シランカップリング剤*4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	白色顔料の平均粒径(nm)	260	290	310	350	360	180	200	230	250	500	600
評価	700−1000nmの光線反射率(%)	90.4	90.7	91.0	91.4	91.4	89.1	89.4	89.7	89.9	88.7	87.3
	黄色度(YI)	1.7	1.9	2.3	2.5	2.5	0.7	0.8	1.1	1.4	3.6	3.8

備考）

＊１　ＥＶＡの酢酸ビニルの含有量は２６質量%である。

＊２　架橋剤：２，５−ジメチル−２，５−ジ（ｔｅｒｔ−ブチルパーオキシ）ヘキサン（パーヘキサ２５Ｂ（日油株式会社製）

＊３　白色顔料：二酸化チタン（TiO_2）（堺化学社製）

＊４　シランカップリング剤：γ−メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ５０３、信越化学社製）

[0061] ＜評価結果＞

表１から分かるように、二酸化チタンの平均粒径が２６０～３６０ｎｍである実施例１～５の封止膜の７００～１０００ｎｍの光線反射率は、他の粒径の酸化チタンを配合した比較例の封止膜と比較して高いことが示されている。また、二酸化チタンの平均粒径が大きい比較例５及び６は黄色度が高いことが認められた。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明に係る太陽電池用封止膜によれば、太陽電池の発電に寄与する特定の波長領域の光を効率的に反射して発電に有効利用すると共に、封止膜の黄色味の発生を防止することができる。したがって、発電効率が向上し、意匠性が改善された太陽電池を提供することができる。

符号の説明

[0063] １１、２１　表面側透明保護部材

１２、２２　裏面側保護部材

１３Ａ、１３Ｂ、２３　太陽電池用封止膜

１４、２４　太陽電池セル

請求の範囲

[請求項1] 太陽電池セルを封止するために前記太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用封止膜であって、

エチレン－極性モノマー共重合体、架橋剤及び着色剤を含み、

前記着色剤が、２６０～３６０ｎｍの平均粒径を有する白色顔料であることを特徴とする太陽電池用封止膜。

[請求項2] 前記白色顔料が二酸化チタン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] 前記白色顔料は、前記エチレン－極性モノマー共重合体１００質量部に対して０．１～１０質量部含む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。

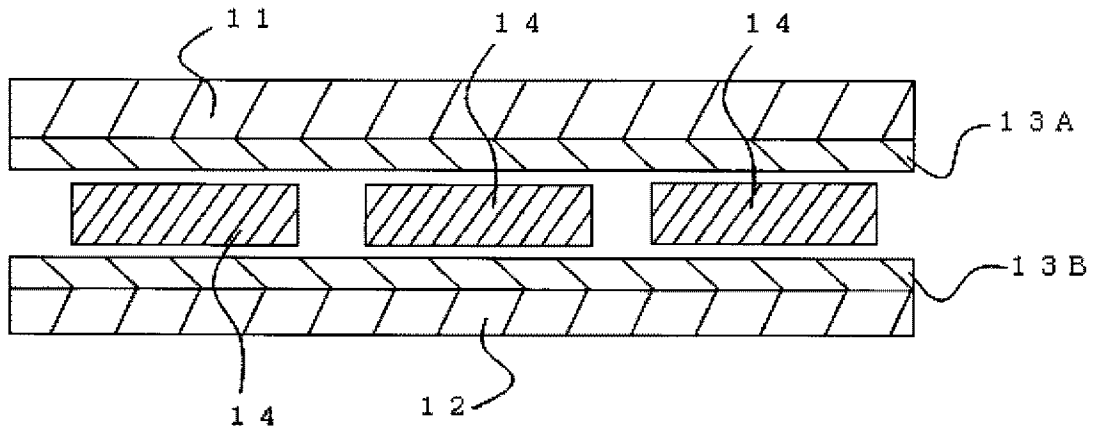
[請求項4] 前記エチレン－極性モノマー共重合体が、エチレン－酢酸ビニル共重合体であることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載の太陽電池用封止膜。

[請求項5] 請求項１～４の何れか１項に記載の太陽電池用封止膜を用いたことを特徴とする太陽電池。

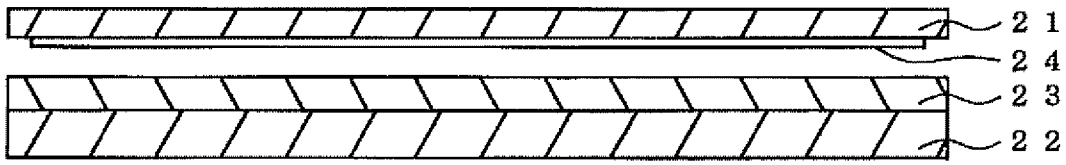
[請求項6] 結晶シリコン系太陽電池であることを特徴とする請求項５に記載の太陽電池。

[請求項7] 薄膜型太陽電池であることを特徴とする請求項５に記載の太陽電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/068676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
H01L31/042

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	JP 2010-245391 A (Bridgestone Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), paragraphs [0079] to [0080], [0053] to [0054] (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-171026 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), paragraph [0078] & US 2006/0137735 A1 & EP 1670065 A1 & CN 1786747 A & AU 2005242176 A	1-7
Y	JP 2008-186669 A (Mitsubishi Electric Corp.), 14 August 2008 (14.08.2008), paragraph [0064] (Family: none)	1-7

☒ 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 30 August, 2012 (30.08.12)	Date of mailing of the international search report 11 September, 2012 (11.09.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/068676

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 2007-31708 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraph [0031] (Family: none)	1-7
A	JP 2010-1212 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６８６７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/042

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 2010-245391 A (株式会社ブリヂストン) 2010.10.28, 【0079】-【0080】, 【0053】-【0054】 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2006-171026 A (三菱重工業株式会社) 2006.06.29, 【0078】 & US 2006/0137735 A1 & EP 1670065 A1 & CN 1786747 A & AU 2005242176 A	1-7
Y	JP 2008-186669 A (三菱電機株式会社) 2008.08.14, 【0064】 (ファミリーなし)	1-7

☑　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 ３０．０８．２０１２	国際調査報告の発送日 １１．０９．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　２Ｋ　９２１５ 堀部　修平 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

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 2007-31708 A (株式会社リコー) 2007.02.08, 【0031】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-1212 A (住友大阪セメント株式会社) 2010.01.07, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-7