

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4927317号
(P4927317)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl.

F 1

B32B 27/38

(2006.01)

B32B 27/38

B32B 27/30

(2006.01)

B32B 27/30

102

C08G 59/62

(2006.01)

C08G 59/62

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-564133 (P2003-564133)
 (86) (22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)
 (65) 公表番号 特表2005-515920 (P2005-515920A)
 (43) 公表日 平成17年6月2日 (2005.6.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2003/001073
 (87) 國際公開番号 WO2003/064529
 (87) 國際公開日 平成15年8月7日 (2003.8.7)
 審査請求日 平成18年1月10日 (2006.1.10)
 (31) 優先権主張番号 102 04 049.4
 (32) 優先日 平成14年2月1日 (2002.2.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508097892
 シエル・エルノイエルバーレ・エネルギエン・ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国 22335 ハンブルグ シューレンカムブ 71-77
 (74) 代理人 100093919
 弁理士 奥村 義道
 (72) 発明者 ハイナー・バイヤー
 ドイツ連邦共和国 82140 オルチン
 ドナウシュトラーセ 4ハ
 (72) 発明者 ヘルマン・カルヴェーア
 ドイツ連邦共和国 80634 ミュンヘン シュールシュトラーセ 37

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子量ポリオール含有硬化性樹脂製のバリヤー層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体、該基体上に設けた層構造、及び該層構造上に設けた、該層構造を湿気に対し保護するためのバリヤー層を有し、該層構造が、光学的又は電気的に活性の膜を有し、該バリヤー層が、分子量 1000 以上の高分子量ポリオールとしてポリビニルブチラールと紫外線硬化性樹脂としてエポキシ樹脂との反応生成物（但し、該高分子量ポリオールの量は該硬化性樹脂に対し 1 重量 % を超え、特に硬化性樹脂に対し 1 ~ 30 重量 % の範囲である）を含むことを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】

前記バリヤー層を、前記太陽電池の 1 つの外表面に少なくとも配置したことを特徴とする請求項 1 に記載の太陽電池。 10

【請求項 3】

前記太陽電池が、カバーと、バリヤー層上に設けた中間接着層とを有する積層構造を更に有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池。

【請求項 4】

前記カバーが、少なくとも 1 つのプラスチック層を有することを特徴とする請求項 3 に記載の太陽電池。

【請求項 5】

前記カバーが、ガラス板であることを特徴とする請求項 3 に記載の太陽電池。

【請求項 6】

前記中間接着層がポリビニルブチラールの層であることを特徴とする請求項3に記載の太陽電池。

【請求項 7】

前記層構造が、感湿性吸収層を有し、特に該感湿性吸収層は銅 - インジウム - ニセレン化物を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池。

【請求項 8】

前記バリヤー層が、層構造の外表面を越えて延びていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池。

【請求項 9】

基体を供給する工程、

10

該基体上に、感湿性吸収層を有する層構造を蒸着する工程、及び

該層構造の表面に、分子量 1 0 0 0 以上の高分子量ポリオールとしてポリビニルブチラール及び紫外線硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を含有する液体樹脂組成物（但し、該高分子量ポリオールの量は該硬化性樹脂に対し 1 重量 % を超え、特に硬化性樹脂に対し 1 ~ 3 0 重量 % の範囲である）を塗布し、次いで該高分子量ポリオールを該硬化性樹脂と反応させて、該層構造を湿気から保護するためのバリヤー層を形成する工程、
を含む太陽電池の製造方法。

【請求項 10】

前記バリヤー層に、接着層、特にポリビニルブチラールの層により、カバーを積層する工程を更に含む請求項9に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記反応が紫外線照射処理により行われる請求項9又は10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基体、及び該基体上に設けた層構造を有し、該層構造が感湿性で保護を必要とする部品に関する。この層構造を保護するため、該層構造を被覆するバリヤー層を更に有する。バリヤー層は、キャップ層とも呼ばれる。感湿性の層は、同様に感腐蝕性なので、
“感湿性”という表現は、“感湿性”、“感腐蝕性”又は“感湿性及び感腐蝕性の両方”を言うのに使われる。

30

【0002】

本発明に関連する部品の例は、層構造が、放射線検出器、太陽電池又は太陽モジュールのような光学的又は電気的に活性の薄膜、或いは発光表示装置及び液晶表示（LCD）スクリーンのような光電子部品を含む部品である。

【背景技術】

【0003】

太陽電池の中でも薄膜太陽電池は、特に突出した位置を占める。薄膜太陽電池は、従来の太陽電池よりも本質的に更に効率的な価格で製造できるので、技術の進歩が著しい。薄膜技術は、基体上に厚さ 0.002 mm の吸収層を直接、蒸着することを基本とする。層構造は、更に基体上にモリブデン裏面電極及び吸収層上に前面電極を有する。この製造方法では、モジュール電圧を上げるため、直列接続を一体化し、このようにして高価なハンダ付け手順を避けている。吸収層は、感湿性の層である。しかし、吸収層は、傷つき易いばかりでなく、これらの電極も感湿性である。

40

【0004】

好適な薄膜吸収層としては、銅 - インジウム - ニセレン化物（CuInSe₂、要約して CIS）がある。CIS 技術は、高い効率、良好な長期安定性及び低価格を達成するのに特に有望視されている。好適な基体はフロート（float）ガラスである。得られる 17 ~ 18 % の最大効率は、あらゆる薄膜セルの中でも最も高い。単独の場合に小さいセルで得られるのはこれらの値より更に高いけれども、モジュール効率は 14 % 以下であるということが、この技術の可能性を示す。他の利点は、大きいパネルに製造できる層は、

50

レーザーで切断され、その後、一体的直列接続に自動的に接続されることである。

【0005】

市場の品質要件に適合させるには、太陽モジュールは、一連の各種テスト手順を首尾よく通過しなければならない。これら手順の1つは、太陽モジュールの耐候性をテストする必要がある減衰 (damp) - 加熱テストである。このテストでは、モジュールは、公知の規格IEC 1215に従って相対空気湿度85%で1000時間、85°の温度に曝される。

【0006】

感湿層が湿気を受けると、シート抵抗は増大し、封入の品質によって、シート抵抗の増大が決まる。

10

シート抵抗 s (オーム) は、エッジから薄層内部を見たときの薄層材料の抵抗の尺度である。式 $s = R / t$ において、 t は層の厚さ (cm) 、 R は材料の固有抵抗 (オーム · cm) である。固有抵抗は $R = RA / l$ [但し、 R は層の抵抗 (オーム) 、 A は層の断面積 (cm²) 、 l は層の長さ (cm) である] として定義される。

【0007】

部品の感湿性低下は、接着性箔及びできれば第二ガラス板を有する積層配列を単に封入しただけでは達成できない。

積層構造、特に太陽モジュールへの湿気の拡散を防止する1つの可能性は、湿気拡散用の長い通路を作ることである。通路を作るには、15cmを超える十分に広いエッジ又はリムを必要とする。しかし、このように広いエッジ又はリムは、有効モジュール表面をかなり減少させるため、太陽モジュールでは許容できない。

20

【0008】

ドイツ特許出願公開No. 19707280には、他の解決法が開示されている。この方法は、Al₂O₃、Si₃N₄、TiN、MoN及びSiO_xN_yよりなる群から選ばれた無機バリヤー層を供給することである。

ドイツ特許出願公開No. 19514908は、基体、該基体上に設けた層構造、及び該層構造上に設けたバリヤー層を有し、該バリヤー層がポリイソシアネートと、トリメチロールプロパンをベースとする三官能性ポリオールとの反応生成物を含む部品を開示している。これは、従来のポリウレタン系である。

30

【特許文献1】ドイツ特許出願公開No. 19707280

【特許文献2】ドイツ特許出願公開No. 19514908

【特許文献3】ヨーロッパ特許出願公開No. 903790

【特許文献4】ヨーロッパ特許出願公開No. 903790

【特許文献5】USA特許明細書No. 6204443

【特許文献6】USA特許明細書No. 6288326

【特許文献7】DE 4442824 C1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、感湿性がなく、無機バリヤー層よりも簡単に、しかも余分な高い費用を要することなく製造でき、通常操作中は勿論、前記テスト条件に対し安定性が向上した部品を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的のため、本発明の部品は、基体、該基体上に設けた層構造、及び該層構造上に設けたバリヤー層を有し、該バリヤー層が、高分子量ポリオールと硬化性樹脂としてエポキシ樹脂との反応生成物を含む。

【0011】

本明細書及び特許請求の範囲において、“硬化性樹脂”という表現は、架橋性樹脂、熱硬化性樹脂又は加硫性樹脂を言うのに使用される。

50

ここでヨーロッパ特許出願公開No. 903790を参照する。この刊行物は、基体、該基体上に設けた層構造及び該層構造上に設けた封入性材料の上層を含む部品を開示している。上層の封入性材料は、エチレン-酢酸ビニル共重合体、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及びポリビニルブチラール樹脂のようなポリオレフィン系樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂及び弗素樹脂を含有する。下層の封入性材料は、エチレン-酢酸ビニル又はポリビニルブチラールを含む。この刊行物は、本発明とは関係ない。

【0012】

更に、USA特許明細書No. 6204443を参照する。この刊行物は、基体、該基体上に設けた層構造、及び該層構造上に設けた充填剤側面層を有し、該充填剤側面層は、2つの架橋樹脂層間に挟んだ非架橋ポリマー樹脂（エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂及び弗素樹脂）の層を有する。架橋剤は、イソシアネート、メラミン又は有機過酸化物である。この刊行物は、本発明とは関係ない。

10

【0013】

更に、USA特許明細書No. 6288326明細書を参照する。この刊行物は、基体、該基体上に設けた層構造及び該層構造上に設けた封入層を有し、該封入層は、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びポリイソブチレン樹脂を含有する。この刊行物は本発明とは関係ない。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明を図面を参照して例示により更に詳しく説明する。

ここで、図1は、本発明部品の概略図であって、断面の縮尺図を示すものではない。

図2は、ポリビニルブチラールの構造式を示す。

図3は、ポリビニルブチラールとエポキシ樹脂との反応を示す。

図4は、テストで使用した部品の概略図であって、断面の縮尺図を示すものではない。

【0015】

図1を参照すると、本発明部品は、基体1を有し、その上に層構造2が蒸着されている。層構造2は、基体1上に蒸着した裏面電極3、該裏面電極3上に蒸着した吸収層4及び吸収層4の受光面上に設けた少なくとも1つの前面電極5を有する。

30

【0016】

本発明部品は、更に硬化性樹脂と高分子量ポリオールとの反応生成物を含むバリヤー層7を有する。バリヤー層7は、層構造2の外表面を越えて延び、基体1のリム8上で終わる。バリヤー層の厚さは、好適には100nm～2mmの範囲である。

【0017】

部品を完全に被覆するため、従来の積層体が施工される。積層体は、透明ガラスのカバー10と接着層11とからなる。この接着層により、積層体は、バリヤー層7に接着される。接着層11は、好適には厚さ0.5mmのポリビニルブチラールよりなる層である。積層体は、150の温度で施工される。

簡易化のため、通常操作中に発生する電流を運ぶ裏面電極3及び前面電極5に取付けた電気接点は図示しなかった。

40

【0018】

硬化性樹脂及び高分子量ポリオールを含有する液体樹脂組成物からバリヤー層を形成する方法を以下の段階で説明する。

本発明のバリヤー層は、耐湿性ばかりでなく、基体に良好に接着するので、基体1とバリヤー層4間のリム8での界面沿いの湿気の拡散が防止される。出願人は、バリヤー層自体を通る湿気の拡散は、バリヤー層と基体間の界面沿いの湿気の拡散に比べて、重要ではないことを見い出した。

【0019】

本発明のバリヤー層は、硬化性樹脂と高分子量ポリオールとの反応生成物を含む。バリ

50

ヤー層は、硬化性樹脂と高分子量ポリオールとの反応生成物を含む液体樹脂組成物を、被覆すべき部品の表面に塗布し、次いで高分子量ポリオールを硬化性樹脂と反応させることにより得られる。

液体樹脂組成物の塗布は、噴霧、刷毛塗り、浸漬、回転塗布、スクリーン印刷等により行える。

【0020】

塗布のため、液体樹脂組成物は、更に溶剤、例えば噴霧又はブラシ塗り用の溶剤、酢酸エトキシプロピルで希釈できる。

液体樹脂組成物の塗布後、高分子量ポリオールと硬化性樹脂間の反応を進行させる。

高分子量ポリオールは、特に分子量 (molar mass) 約 1000 以上の高分子量ポリオールである。高分子量ポリオールの例は、ポリビニルアルコール、ポリエステルポリオール及び / 又はポリエーテルポリオールである。

【0021】

特に好適な高分子量ポリオールは、遊離のヒドロキシル基を有するポリビニルブチラール (PVB) である。その構造を図 2 に示す。m、n、o によって、異なる物理的及び化学的特性が得られる。分子量又は重合度は、それぞれ、熱及び機械的特性、並びに溶液の粘度にとって極めて重要である。

高分子量ポリオールは、上記例の高分子量ポリオールの混合物であってもよい。

【0022】

第二の成分は、エポキシ樹脂形態の硬化性樹脂である。第二成分は、エポキシ樹脂とイソシアネートとの混合物であってもよい。

高分子量ポリオールと硬化性樹脂間の反応は、硬化又は架橋と呼ばれる。溶剤が存在すれば、反応は、溶剤のフラッシュ除去後、始める。反応は、例えば市販の水銀放電ランプによる紫外線 (UV) 照射処理により行われる。

【0023】

高分子量ポリオールと硬化性樹脂との反応の概略を図 3 に示す。

硬化性樹脂は、エポキシ樹脂である。バリヤー層に装入されたエポキシ樹脂は、脂肪族、脂環式又は芳香族エポキシドであってよく、脂肪族エポキシド及び脂環式エポキシド、即ち、環エポキシ化エポキシドが好ましい。エポキシ樹脂は、脂肪族エポキシド及び / 又は脂環式エポキシドが 70 重量 % 以上よりなるものが有利である。

【0024】

特に、エポキシ化ポリブタジエン又はエポキシ化大豆油は、脂肪族エポキシドであるが、別の使用可能なエポキシドは、例えば酸化ドデセン及びヘキサヒドロフタル酸のジグリシジルエステルである。脂環式エポキシドは、ジエポキシドが好ましい。このようなジエポキシドは、例えば 3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3',4' - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (EEC) 及びビス (3,4 - エポキシシクロヘキシルメチル) アジペートである。他のこの種のエポキシドは、例えば 4 つのメチレン単位からなる、アジピン酸誘導体の脂肪族鎖が、5 ~ 15 のメチレン単位を持った鎖で置換された化合物である。

【0025】

基本的な硬化化学は、エポキシ樹脂のカチオン重合及び好適なポリヒドロキシル化合物との共重付加である。PVB は、この種のヒドロキシル化合物であるから、得られる高品質成型材料の架橋形成に化学的に装入又は関与する。得られる成型材料は、ジュロ可塑性 (duroplastic) で、良好な接着性を示し、また良好な引張り強さ及び弾性を示す。更にこの成型材料は、良好な光伝送能力を有するので、太陽電池や発光部品用に特に好適である。

【0026】

紫外光架橋の駆動能力により、ラッカー層の迅速な硬化が可能である。硬化は、熱ではなく駆動されないので、短波光を除外した場合は、この配合物の可使寿命は、殆ど制限されない。これにより、塗布方法に柔軟性が与えられ、塗布の自動化が容易になる。通常、

10

20

30

40

50

真空プロセスでも高温プロセスでも塗布及び硬化の必要はない。存在する可能性がある溶剤のフラッシュ除去を促進すると共に、紫外線露光後の最終的な硬化を促進するためにだけ、僅かな昇温が有効かも知れない。

【0027】

PVB含有硬化性樹脂は、好ましくは硬化性樹脂に含まれる光開始剤の吸収に相当する波長のランプ又はレーザーで紫外線に露光する。例えは露光は、紫外線A範囲内で100mW/cm²の電力密度を有する水銀放電ランプにより照射時間20秒で行われる。次に60の熱処理を20分行うことにより、水及び酸素に対するバリアー効果は更に向上する。

【0028】

本発明のバリアー層に好適な液体樹脂組成物は、エポキシ化合物、特にジエポキシド(組成物に対し30~95重量%)、ポリビニルブチラールを好適には組成物に対し1~15重量%、及び光開始剤を含有する。任意に、消泡剤、均展剤及び/又は定着(adhesion promoting)剤のようなラッカーチャンバー添加物を含有できる。塗布方法によつては、更に溶剤を含有できる。溶剤は、紫外線硬化の前にフラッシュ除去する。

【0029】

OH基の含有量によつては、PVBは、他の反応パートナーにより更に架橋される。実用的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及びメラミン樹脂のような反応剤が使用される。他の用途には、対応して触媒した、フェノールカルバミド樹脂及びメラミン樹脂や、ポリイソシアネート及びジアルデヒドが共反応剤として使用できる。ここでは紫外線硬化の代りに、熱硬化も利用できる。

【0030】

特にカチオン的に開始された硬化性樹脂の或る程度までの硬化、即ち、紫外線硬化により、“1つの”高分子量分子が得られる。この分子は、保護すべき成分の能力を低下させる低分子脱ガス性成分を含有しない。紫外線硬化後、熱処理、好ましくは120以下の温度の熱処理を行うのが有利かも知れない。一般に低温限界は、硬化した硬化性樹脂のガラス転移点未満の10~20である。熱処理(後硬化)により、水及び酸素に対するバリアー層のバリアー効果は、更に向上できる。

【0031】

特に、樹脂は紫外線硬化性、即ち、紫外光の作用下で硬化する。本発明では、紫外線硬化性エポキシ樹脂が特に好適である。

高分子量ポリオールは、硬化性樹脂に対し好適には1重量%を超える、特に5重量%を超える。高分子量ポリオールの量割合は、硬化性樹脂に対し好ましくは1~15重量%の範囲であるが、硬化性樹脂に対し30重量%以下であつてもよい。

【0032】

バリアー層は、不浸透層、即ち、孔がなく、光学的に透明でエッジ被覆として公知の手順で塗布できる。不浸透性又は無孔性に応じて、このような層は、湿気に対し確実に十分保護するのに既に十分可能性がある厚さ1μmのバリアー層で製造される。勿論、これより厚いバリアー層も可能である。完全に無孔ではないか、完全に均質ではないか、或いはリムを十分被覆しないバリアー層を得る場合の塗布方法については、更に厚いバリアー層を選択することが好ましい。層構造上に地形的な高い段が存在する場合は、バリアー層の良好なエッジ被覆のため、約2mm以下の層厚が選択される。

【0033】

硬化性樹脂に高分子量ポリオールを添加することにより、特に硬化性樹脂のフィルム形成特性が改良される。更に、PVB層又はその他の高分子量ポリオール層は、部品の組立て又は太陽電池の製造中、積層用の層として頻繁に使用される。これらのバリアー層は、硬化性樹脂内の高分子量ポリオールに見事に結合しているので、高分子量ポリオール含有硬化性樹脂製のバリアー層に対し特に密な接続を形成する。

【0034】

バリアー層は、対湿気保護用のバリアー層として形成され、部品の1つの外表面に少な

10

20

30

40

50

くとも設けられる。この外表面は、層構造の外表面であって、層構造で被覆されていない基体表面の少なくとも一部である。高分子量ポリオール含有硬化性樹脂製のバリヤー層により、例えば薄膜太陽モジュールは、性能低下 5 % 未満で可視的な腐蝕被害がないという、冒頭で述べた減衰 - 加熱耐候テストに合格する構造とすることができる。

【 0 0 3 5 】

本発明のバリヤー層は、被覆された層構造の機能に適合する上、例えば光学的に透明か又は電気的に絶縁性なので、層構造に対し悪影響を示さない。またバリヤー層は、層構造中に装入した光学又は電気部品の操作に影響を与えないか、又はその特性を損なわない。

バリヤー層は、電気又は光学機能層或いは基体として使用される殆どの材料に対し良好な接着性を示す。別の接着性付与層を必要とするかも知れない。 10

【 0 0 3 6 】

層構造は、1つ又は幾つかの数の層を含む従来の層構造に追加する層としてバリヤー層を含むことができるので、更に従来の被覆、例えば積層体で被覆できる。こうして、ガラス板及び中間接着層からなる積層体も、層構造を被覆するバリヤー層上部に付与できる。更に又は代りに、その他の部品をバリヤー層上部において注型樹脂層又はその他の注型用化合物で被覆又は封入することができる。

【 0 0 3 7 】

本発明のバリヤー層は、従来のホットメルト接着層の上又は下で良好な接着性を示し、このように使用されるので、バリヤー層を被覆する積層体の施工に特に好適である。これは、高分子量ポリオールと積層体間の密な接続によるものである。ホットメルト接着膜の良好な接着性、したがって積層体構造全体の良好な接着性により、更に不浸透性が向上し、層構造と積層体間又はバリヤー層と積層体間の界面沿いの湿気の拡散がそれぞれ防止される。 20

【 0 0 3 8 】

バリヤー層は、例えばガラスからなる基体上の下部エッジの上からも、横及び端 (end) からも感湿性である層構造を囲むことが好ましい。本発明のバリヤー層は、金属層又はパッシベーション層も被覆できる。パッシベーション層は、無機バリヤー層であってもよい。パッシベーション層に好適な材料は、酸化珪素、窒化チタン及び窒化モリブデンである。後者の2つは、特に硬く、また耐引抜き性もある。本発明のバリヤー層は、全ての層に対し良好な接着性を示し、こうして、これらの層に対し湿気不浸透性で化学的に安定な界面を形成する。 30

【 0 0 3 9 】

本発明の一実施態様では、層構造は、少なくとも1つの電極を有する電気部品であって、一方の電極は、基体上に直接設けた電極層により形成したものである。この電極は、裏面電極と呼ばれ、裏面電極は、一体的直列接続の薄膜太陽モジュール用に特に好適な電極構造が得られるように、構造化できる。

【 0 0 4 0 】

必要な電極構造の他、この裏面電極層からは、少なくとも2つの電極用の電気接続が形成され、部品領域内から横方向に案内できる。このような配列は、例えば半田付けした電気接続を有する従来の配列とは対照的に、構造段を追加することなく、特に平坦に形成できるという利点がある。これにより、本発明のバリヤー層によるエッジ被覆の囲いが容易化する。 40

【 0 0 4 1 】

バリヤー層の下の部品の層構造の中から案内され、第一電極層から形成された電気接続は、耐腐蝕性金属で構成できる。しかし、電気接続は、導電性パッシベーション層、特に窒化チタン又は窒化モリブデン層で被覆することが好ましい。パッシベーション層は、下部電極層を完全に被覆し、これに従って構造化できる。下部電極層を電気接続の領域中、特にバリヤー層の下の接続を通るリードの領域中だけ、独占的にパッシベーション層で被覆することも可能である。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

本発明の他の有利な実施態様は、前述のCIS薄膜太陽モジュールに関する。例えばドイツ特許No. DE 4442824 C1から知られるように、太陽電池の最大効率には、CIS吸収層中の規定アルカリ含有量が必要である。ガラス基体を併用すると、CIS吸収層中の規定アルカリ含有量は、ガラス基体又は裏面電極層の真上のアルカリバリヤー層で達成できるだけなので、裏面電極上にパッシベーション層として形成した本発明のバリヤー層は、このようなバリヤー層用に都合良く使用できる。同時に、窒化チタン又は窒化モリブデン製のバリヤー層は、それぞれ、外側に案内する電気接続用のパッシベーション層として、又は下部電極全体用のバリヤー層として働くことができる。前記バリヤー層は、太陽電池上の別のバリヤー層に対し特に良好な接着性を發揮し、これとのバリヤー層に対し特に良好で不浸透性の界面を形成する。

10

【実施例1】

【0043】

本発明を更に幾つかの実験に関する例示により説明する。再現可能な結果を得るため、出願人は、基体上にドープ電極酸化亜鉛を化学蒸着したガラス基体を有する特定部品について減衰-加熱テストを行った。テスト部品に電極を装着し、シート抵抗を測定した。しかし、太陽モジュールで充填(fill)ファクターを得るには、低い値が必要である。

【0044】

図4を参照すると、図4は、テスト部品の概略断面図である。厚さ2mmの窓ガラス板ソーダ石灰ガラス(長さ10cm、幅10cm)の基体20上に、厚さ1.5μmの朋素ドープ酸化亜鉛層21を化学蒸着により施工した。酸化亜鉛層の施工後、基体20から10mm幅の酸化亜鉛片を除去し、4つの被覆のないリムを作った。その中のリム23、24を図4に示す。次に2つの金属接点片(図示せず)を反対側の酸化亜鉛層に結合した。その結果、酸化亜鉛層のシート抵抗は、確実に測定できる。

20

【0045】

接点片の施工後、バリヤー層26を以下に説明するように、施工した。その後、ポリビニルブチラールの接着層29によりガラスカバーをバリヤー層に接着した。厚さ0.5mmの接着層29は、加圧下に12845で30分間硬化させた。加圧は、真空室(室内に部品と一緒に)と加圧室とを分ける膜(図示せず)によりガラスカバー28上から行った。膜上の圧力差は、450ミリバールであった。

【0046】

30

本発明バリヤー層の有効性を示すため、4つの実験を行って、減衰-加熱テストでの酸化亜鉛層のシート抵抗を測定した。このテストでは、モジュールは、相対空気湿度85%で1000時間、85の温度に曝される。

本発明のバリヤー層は、次のようにして作製した。まず、液体樹脂組成物を製造した。液体樹脂組成物は、ポリビニルブチラール35g、脂環式エポキシ樹脂357g、OH-134236g、ビスフェノールAと脂環式エポキシ樹脂Araldit CY179との1:3の割合からなる、エポキシ化大豆油157g、三官能性ポリエステルポリオール197g、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート9.8g、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン3.9g、ジメチルポリシロキサン誘導体3.4gよりなる。

40

【0047】

次に、酸化亜鉛層及び該酸化亜鉛層の周りのリム23、24を被覆するように、部品上に液体樹脂組成物を刷毛塗りした。更に、紫外線条件下で樹脂組成物を硬化させた。

次に、金属接点片(図示せず)に電気接続(図示せず)させた後、減衰-加熱テスト用の容器中にテスト部品を入れた。テスト中、シート抵抗を測定した。

得られた結果を比較するため、比較実験を行った。最初に部品は、バリヤー層で被覆しなかった。

【0048】

次に従来の樹脂からなるバリヤー層により2つの比較実験を行った。第一比較実験では、2成分系ラッカー1640(Rhenatech Electroisoliersy

50

stemから) からなる液体樹脂組成物を用いてバリヤー層を作った(比較例A)。更に第二比較実験では、液体紫外線硬化性アクリレート樹脂組成物Multi-Cure 984(商品名) LVUF(Dymex Europe GmbHから)を用いてバリヤー層を作った(比較例B)。

【0049】

本発明の組成物について説明したように、テスト部品上に樹脂組成物を刷毛塗りし、硬化させた。

次いで3つのテスト部品のシート抵抗を、本発明部品のシート抵抗を測定した条件と同じ条件下で測定した。シート抵抗は、初期のシート抵抗が全ての部品について1になるように標準化した。

これらの結果を下記表に示す。酸化亜鉛について測定した標準化シート抵抗は、本発明のバリヤー層及び3つの比較例で測定した。

【0050】

時間(hrs)	本発明	バリヤー層なし	比較例A	比較例B
0	1.0	1.0	1.0	1.0
200	1.0	1.7	1.1	1.0
400	1.1	3.0	1.7	1.2
600	1.4	4.1	2.5	1.4
800	1.5	4.8	3.2	2.0
1000	1.8	5.7	4.2	2.9

【0051】

この表は、本発明のバリヤー層で得られた改良を示している。

本発明によれば、いずれの層構造、特に大きな表面を有する感天候性で感腐蝕性の薄膜配列に対し、耐候性及び耐腐蝕性の安定な封入が巧妙に行える。本発明は、このように熱及び/又は湿度環境に曝される太陽電池のような薄膜配列用に特に好適である。勿論、これは通常、このような腐蝕促進性環境条件に曝されない層構造にも有効である。

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本発明部品の概略断面図

【図2】ポリビニルブチラールの構造式を示す。

【図3】ポリビニルブチラールとエポキシ樹脂との反応を示す。

【図4】テストで使用した部品の概略断面図。

【符号の説明】

【0053】

- 1 基体
- 2 層構造
- 3 裏面電極
- 4 吸收層
- 5 前面電極
- 7 バリヤー層
- 8 リム又はエッジ
- 10 透明ガラスのカバー
- 11 接着層
- 20 窓ガラス板ソーダ石灰ガラスの基体
- 21 朋素ドープ酸化亜鉛層
- 23 リム
- 24 リム
- 26 バリヤー層
- 28 ガラスカバー
- 29 接着層

10

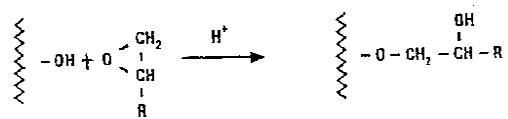
20

30

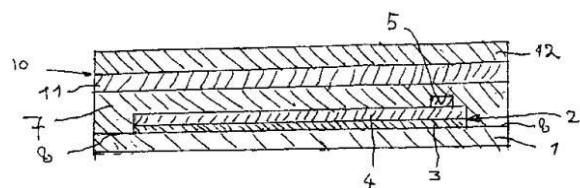
40

50

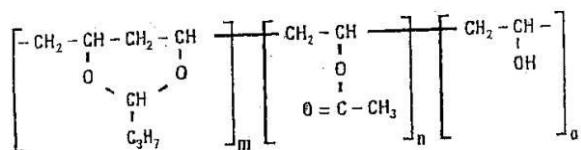
【図3】



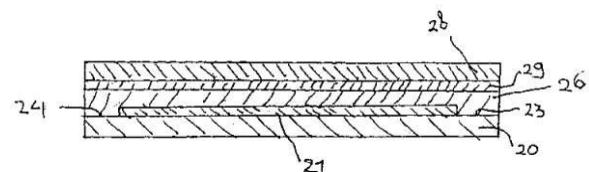
【図1】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 デイーター・ドルゴスシュ

ドイツ連邦共和国 91560 ハイレスプロン セント グンデカー - シュトラーセ 47

(72)発明者 グードラン・クーネ

ドイツ連邦共和国 81737 ミュンヘン ヨーゼフ - マリア - ルツ - アンガー 28

審査官 岸 進

(56)参考文献 特開昭61-053320(JP, A)

特開昭53-022597(JP, A)

欧州特許出願公開第00764690(EP, A1)

特開平07-097463(JP, A)

特開平11-135820(JP, A)

特開2000-150936(JP, A)

特開平05-230337(JP, A)

特開平05-222167(JP, A)

特開昭62-230861(JP, A)

特開平07-179572(JP, A)

特表2003-509815(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00- 43/00

C08L 1/00-101/14

C08G59/00- 59/72

H01L31/00- 31/20