(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3676074号
(P3676074)

(45)発行日　平成17年7月27日(2005.7.27)　(24)登録日　平成17年5月13日(2005.5.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C09J 7/02	C09J	7/02	Z
B32B 7/02	B32B	7/02	106
B32B 7/10	B32B	7/10	
B32B 27/00	B32B	27/00	Z
C09J 5/06	C09J	5/06	

請求項の数 10　(全 20 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-54498
(22)出願日　平成10年2月19日(1998.2.19)
(65)公開番号　特開平11-236538
(43)公開日　平成11年8月31日(1999.8.31)
審査請求日　平成12年4月14日(2000.4.14)
審判番号　不服2002-24372(P2002-24372/J1)
審判請求日　平成14年12月19日(2002.12.19)
(31)優先権主張番号　特願平9-81872
(32)優先日　平成9年3月14日(1997.3.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平9-364039
(32)優先日　平成9年12月17日(1997.12.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100092657
弁理士　寺崎　史朗
(74)代理人　100129296
弁理士　青木　博昭
(72)発明者　久保田　悠一
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ホットメルト材およびラミネート体とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂としてエチレン－酢酸ビニル共重合体を含有し、さらに有機過酸化物を含有し、かつ塗布あるいは押し出しコートにより設けた緩衝接着層を有するホットメルトフィルムの前記緩衝接着層と、被ラミネート体とを接触させた状態でロールラミネータにより熱圧着し、得られる複合シートの一面に耐熱性の弾性部材シートを積層し、更にその上に金属板を積層して積層体とし、

前記積層体を複数積層して容器中に収納し、その後加熱すると共に、加圧して熱硬化、気泡の除去を行い、前記ホットメルトフィルムを前記被ラミネート体にラミネートしたラミネート体を得るラミネート体の製造方法。

【請求項２】

前記ホットメルトフィルムにおいて、前記緩衝接着層の表面にエンボス加工が施されている請求項１に記載のラミネート体の製造方法。

【請求項３】

前記加熱温度は７０℃以上である請求項１又は２に記載のラミネート体の製造方法。

【請求項４】

前記積層体を複数積層し、容器中に収納し、加熱する際、この積層体の面に垂直な方向からほぼ均一な機械圧力を加え、前記複合シートの気泡の除去、平坦化処理を行う請求項１～３のいずれか一項に記載のラミネート体の製造方法。

【請求項５】
前記機械圧力を０．０１～５．０kg／cm^{2}の範囲にして、前記複合シートを平坦化する請求項４のラミネート体の製造方法。
【請求項６】
前記ラミネート体において、熱圧着後のホットメルトフィルムの緩衝接着層の動的弾性率が２０℃で５×１０^{9}dyn／cm^{2}以下、１００℃で１×１０^{6}dyn／cm^{2}以上、tanδの極大ピーク値の出現する温度が２０℃以下、厚み３～５００μmである請求項１～５に記載のラミネート体の製造方法。
【請求項７】
前記ラミネート体において、熱圧着後のホットメルトフィルムの基材の０℃および／または１２０℃における動的弾性率の変化率が３０％以内、厚み５～１００μmである請求項１～６に記載のラミネート体の製造方法。
【請求項８】
前記被ラミネート体の基板の分子配向度を示すＭＯＲ値が１．０～３．０である請求項１～７のいずれか一項に記載のラミネート体の製造方法。
【請求項９】
前記被ラミネート体が光ディスク、フラットパネルディスプレイまたは太陽電池のいずれかである請求項１～８のいずれか一項に記載のラミネート体の製造方法。
【請求項１０】
前記弾性部材シートが、シリコンゴム、フッ素ゴム又はフロロシリコンゴムである請求項１～９のいずれか一項に記載のラミネート体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、使用目的に応じて可撓性、平坦性、平滑性等を有し透光性を必要とし、耐候性、耐熱性を要する被ラミネート部材の保護、あるいは光記録媒体、フラットパネルディスプレイ等の貼り合わせの際に用いられる熱圧着可能な保護部材、すなわちホットメルト材およびこのホットメルト材を用いて被ラミネート部材にラミネート積層するラミネート体の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来より太陽電池等のように、透光性、耐候性を必要とし、しかもそれ自身可撓性を有し、巻き取り、展開が必要なモジュールシートの保護部材として種々の高分子材料が検討されている。
【０００３】
例えば、特開平１－１９８０８１号には高分子フィルム基板上に薄膜太陽電池を形成し、その上に熱可塑性高分子の緩衝粘着フィルム層を介して保護フィルム層を積層したモジュールシートで、前記シートの厚みが１０００μｍ 以下で、かつその５㎜幅でのサンプルの曲げ剛性が１００kg・mm^{2}以下、好ましくは１０kg・mm^{2}以下の集積化α－Ｓｉ太陽電池とすることにより、太陽電池を損傷することなく、不要時には巻き上げることで小さくでき、必要時には展開して使用し、折り曲げが繰り返し可能で可撓性に優れた太陽電池が記載されている。
【０００４】
しかし、上記公報に記載された太陽電池は、（１）曲げ剛性が１００kg・mm^{2}まで許容しているため、数cm程度の小径での繰り返し巻き上げ、巻き戻しは困難である。（２）また、熱可塑性高分子の緩衝接着層を介して保護フィルム層を積層したモジュールシートではあるが、
▲１▼　屋外・屋内で太陽光やその他の光源に長時間晒されたときの耐環境信頼性が低い。
【０００５】

▲２▼　緩衝接着層を有する保護フィルムを単に薄膜太陽電池表面に熱圧着するだけでは均一な保護膜と、受光面透光性が得られない。

【０００６】

▲３▼　高分子フィルムを基板とする薄膜太陽電池を含む薄膜積層デバイスでは、これらを構成するα－Ｓｉ、ＩＴＯ、Ａｌ合金等の機能性薄膜のそれぞれが有機高分子材料と比べ高い剛性を持ち、かつ成膜時の熱収縮率、内部応力もそれぞれ異なる。このためモジュールシートはランダムな変形を生じ、その矯正が実用上不可欠である。

【０００７】

▲４▼　熱圧着の際に気泡が混入し易く、特に製品の使用温度上昇につれ微少な溶存気泡が大きな気泡へと成長し、これが製品としての外観を損なうばかりでなく、太陽電池の特性を劣化させたり、保護フィルムの剥離を生じる原因となっている。すなわち、太陽電池のパターン面や薄膜モジュールの表面等のように多くの凹凸を有する場合、ラミネート時に凹凸の影部分等に気泡が残存し、これが太陽光に直接晒されると膨張して入射光を散乱して発電性能（ＩＶ特性：電圧・電流特性）を劣化させたり、剥離を起こしたり、外観を損なったりしていた。また、気泡中に存在する湿気等が、各種環境下における初期ＩＶ特性の劣化速度を速める要因となっていた。

【０００８】

上記例のように、保護フィルム上に熱可塑性の緩衝接着層を設けると、太陽電池等が使用される屋外等の使用環境での温度・湿度変化に対して緩衝接着層の力学物性が敏感に変化する。例えば受光面が太陽光その他の光源からの輻射熱により昇温し、緩衝接着層の粘度が低下して軟化し、流動化を生じ保護フィルムや太陽電池表面との密着力の低下や、上記保護フィルムの熱収縮応力に抗するゴム弾性を失う。これにより、薄膜の弾性変形や、表面電極剥離によるＩＴＯ電極界面との接触抵抗が上昇したり、発電特性が劣化したり、セルが損傷するといった保護膜機能の低下が生じる。逆に熱軟化点より低い温度では、粘着力低下や膜の硬化現象を生じ緩衝層としての応力歪み等を緩和する薄膜デバイス保護機能を失う。また、湿度変化に対して保護膜機能が変化しやすい。

【０００９】

また、上記の保護フィルムのようにガラス転移点Ｔｇが６９℃程度のＰＥＴフィルムを用いると、受光面に太陽光が直接晒され昇温した場合に、フィルムの熱収縮・熱膨張に伴う大きな寸法変化を生じ、緩衝接着層では変形を緩和できないため太陽電池に応力歪みが伝搬し、性能劣化や保護膜の剥離現象を引き起こしてしまう傾向にある。従って、ＰＥＴフィルムを用いる場合、受光面が連続した太陽光の直射を受けない用途や、屋内で使用されるような用途、特に蛍光灯や間接照明となる白熱灯に曝すような用途に限定した方がよい。

【００１０】

さらに、フィルムを基板とした太陽電池やフレキシブルプリント基板等に代表される薄膜積層デバイスにおいては、ガラス基板やＳＵＳ等の金属基板と比較して、フィルム基板自体をプレス加工による打ち抜き、ＹＡＧレーザ等を利用した微細なスルーホール加工や、レーザスクラブ加工等が容易である。薄膜デバイス表面の取り出し電極を、スルーホール加工し、導電性ペーストを充填して裏面に設け、リード線等を使用せずに立体的に集積化されたコンパクト設計のデバイスに仕上げる上で有効である。

【００１１】

また、生産性を考慮した場合、多くの機能性薄膜を真空プロセスにて積層する工程や、配線電極、層間絶縁膜等スクリーン印刷法等により薄膜表面にパターニングを行う等といった工程、表面に保護層を設ける工程等も、各工程で基板が連続体で可撓性フィルムであることはタクトタイムの短縮、基板の搬送、ハンドリング性といった面で連続化しやすく、スループットの面で有利である。また、薄膜デバイスの大集積化、大規模量産化を図る場合でも同様にタクトタイムの短縮、基板の搬送、ハンドリング性といった面で連続化しやすく、スループットの面で有利である。

【００１２】

しかし、ガラスや、ＳＵＳ基板と異なり、可撓性フィルム基板では薄膜デバイス化したときの「反り」、「しわ」、「ベコ」、「たるみ」、「厚み均一性」が一定でなく、これらの条件の悪化による生産性の低下を極力抑え、均一なデバイスの提供を行うために、平坦化処理、平滑化処理が極めて重要な意味を有するに至った。なお、「ベコ」とはフィルムを平らな所に置き、横から見たときにベコベコになって見える現象をいう。

【００１３】

ところで、ＤＶＤ－Ｒ等の光ディスクでも、製造時にホットメルトや接着シート貼り合わせの工程を有するが、接着剤をＵＶ硬化させる工程や、接着剤をスピンコートしたり、スクリーン印刷したり、塗布する工程等では行程が増して時間を要し、塗布に使用する溶剤によりポリカーボネート基材が溶解、失透等を生じる恐れもある。しかも気泡の混入により光学特性に悪影響を与えたり、製品の外観を悪化させるという問題を有している。

【００１４】

また、液晶パネルディスプレイや無機ＥＬディスプレイ、ＰＤＰ、ＥＣＤといったフラットパネルディスプレイ等でも、高輝度化、視認性向上、高視覚化、耐環境性向上、高コントラスト化等を目的とした機能性フィルムの接着積層工程や高分子材料の加熱流動化応用工程を有している。すなわち、ＡＲ，ＬＲ，ＬＧ、偏向膜保護フィルム、高視野角・高レターデーション・偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト用導光体拡散フィルム、反射材積層フィルム、透明フィルム電極、レンズシート止め等の機能性フィルムを設けたり、基板にポリマーフィルムを使用したフレキシブル液晶モジュール、強誘電性高分子量高融点液晶のセル内注入といった機能性フィルムの接着積層工程や高分子材料の加熱流動化応用工程を有し、上記同様の問題を生じている。

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、透光性、耐熱性、耐候性が高く、熱圧着時に気泡が混入し難く、しかも脱泡が容易で接着力が強く、モジュールシートのランダムな変形の効率的な矯正が可能なホットメルト材およびこのホットメルト材を用いたモジュールシート等のラミネート体、そしてその製造方法を提供することである。

【００１６】

また、他の目的はＤＶＤ等の光ディスクや、フラットパネルディスプレイの接着、貼り合わせ、積層化工程が効率的に行え、しかも気泡の混入が少なく、製品の品位を向上させ、脱泡が容易なホットメルト材および光ディスク、フラットパネルディスプレイ等のラミネート体、そしてその製造方法を提供することである。

【００１７】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、以下の構成により達成される。

（１）　透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂としてエチレン－酢酸ビニル共重合体を含有し、さらに有機過酸化物を含有し、かつ塗布あるいは押し出しコートにより設けた緩衝接着層を有するホットメルトフィルムの前記緩衝接着層と、被ラミネート体とを接触させた状態でロールラミネータにより熱圧着し、得られる複合シートの一面に耐熱性の弾性部材シートを積層し、更にその上に金属板を積層して積層体とし、

前記積層体を複数積層して容器中に収納し、その後加熱すると共に、加圧して熱硬化、気泡の除去を行い、前記ホットメルトフィルムを前記被ラミネート体にラミネートしたラミネート体を得るラミネート体の製造方法。

（２）　前記ホットメルトフィルムにおいて、前記緩衝接着層の表面にエンボス加工が施されている上記（１）のラミネート体の製造方法。

（３）　前記加熱温度は７０℃以上である上記（１）又は（２）に記載のラミネート体の製造方法。

（４）　前記積層体を複数積層し、容器中に収納し、加熱する際、この積層体の面に垂直な方向からほぼ均一な機械圧力を加え、複合シートの気泡の除去、平坦化処理を行う上記

（１）～（３）のいずれかのラミネート体の製造方法。
（５）　前記機械圧力は０．０１～５．０kg／cm^{2}の範囲で、複合シートを平坦化する上記（４）のラミネート体の製造方法。
（６）　前記ラミネート体において、熱圧着後のホットメルトフィルムの緩衝接着層の動的弾性率が２０℃で５×１０^{9}dyn／cm^{2}以下、１００℃で１×１０^{6}dyn／cm^{2}以上、tanδの極大ピーク値の出現する温度が２０℃以下、厚み３～５００μmである上記（１）～（５）のラミネート体の製造方法。
（７）　前記ラミネート体において、熱圧着後のホットメルトフィルムの基材の０℃および／または１２０℃における動的弾性率の変化率が３０％以内、厚み５～１００μmである上記（１）～（６）のラミネート体の製造方法。
（８）　前記被ラミネート体の基板の分子配向度を示すＭＯＲ値が１．０～３．０である上記（１）～（７）のいずれかのラミネート体の製造方法。
（９）　前記被ラミネート体が光ディスク、フラットパネルディスプレイまたは太陽電池のいずれかである上記（１）～（８）のいずれかのラミネート体の製造方法。
（１０）　前記弾性部材シートが、シリコンゴム、フッ素ゴム又はフロロシリコンゴムである上記（１）～（９）のラミネート体の製造方法。
【００１９】
【発明の実施の形態】
本発明のホットメルト材は、透光性および耐熱性を有する樹脂製の基材の少なくとも一方の面に、熱硬化性樹脂を含有する緩衝接着層を有する。
【００２０】
樹脂製の基材上に、高分子分子鎖間の架橋密度の高い軟質樹脂であるゴム弾性を有する熱硬化性高分子の緩衝接着層を設けることにより、温度・湿度変化に対する緩衝接着層の力学的物性変化率が少なく、しかも緩慢な変化であるため、緩衝接着層としての機能を長期間維持できる。また、樹脂保護フィルムにガラス転移点Ｔｇが６５℃以上あるいは耐熱ないし連続使用温度８０℃以上のいずれか一方ないし両方を満たし、透光性を有する樹脂フィルムを用いているため、太陽光等の光源に直接晒されて昇温しても性能劣化を生じない。
【００２１】
ガラス転移点Ｔｇ６５℃以上および／または耐熱温度８０℃で透光性、耐熱性を有する樹脂製の基材としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム（Ｔｇ６９℃）、ポリエチレンナフタレート耐熱フィルム（Ｔｇ１１３℃）；三フッ化塩化エチレン樹脂〔ＰＣＴＦＥ：ネオフロンＣＴＦＥ（ダイキン工業社製）〕（耐熱温度１５０℃）、ポリビニリデンフルオライド〔ＰＶＤＦ：デンカＤＸフィルム（電気化学工業社製）〕（耐熱温度１５０℃：Ｔｇ５０℃）、ポリビニルフルオライド（ＰＶＦ：テドラーＰＶＦフィルム（デュポン社製）〕（耐熱温度１００℃）等のホモポリマーや、四フッ化エチレン－パーフルオロビニルエーテル共重合体〔ＰＦＡ：ネオフロン：ＰＦＡフィルム（ダイキン工業社製）（耐熱温度２６０℃）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合体〔ＦＥＰ：トヨフロンフィルムＦＥＰタイプ（東レ社製）〕（耐熱温度２００℃）、四フッ化エチレン－エチレン共重合体〔ＥＴＦＥ：テフゼルＥＴＦＥフィルム（デュポン社製）（耐熱温度１５０℃）、ＡＦＬＥＸフィルム（旭硝子社製：Ｔｇ８３℃）〕等のコーポリマ等のフッ素系フィルム；芳香族ジカルボン酸－ビスフェノール共重合芳香族ポリエステル（ＰＡＲ：キャスティング（鐘淵化学社製エルメック）（耐熱温度２９０℃：Ｔｇ２１５℃）等のポリアクリレートフィルム；ポリサルホン〔ＰＳＦ：スミライトＦＳ－１２００（住友ベークライト社製）〕（Ｔｇ１９０℃）、ポリエーテルサルホン（ＰＥＳ：スミライトＦＳ－１３００（住友ベークライト）〕（Ｔｇ２２３℃）等の含イオウポリマーフィルム；ポリカーボネートフィルム〔ＰＣ：パンライト（帝人化成社製）〕（Ｔｇ１５０℃）；ファンクショナルノルボルネン系樹脂〔ＡＲＴＯＮ（日本合成ゴム）〕（耐熱温度１６４℃：Ｔｇ１７１℃）；ポリメタクリレート樹脂（ＰＭＭＡ）（Ｔｇ９３℃）；オレフィン－マレイミド共重合体〔ＴＩ－１６０（東ソー社製）〕（Ｔｇ１５０℃以上）、パラアラミド（アラ

ミカＲ：旭化成）（耐熱温度２００℃）、フッ化ポリイミド（耐熱温度２００℃以上）、ポリスチレン（Ｔｇ９０℃）、ポリ塩化ビニール（Ｔｇ７０～８０℃）、セルローストリアセテート（Ｔｇ１０７℃）等が挙げられ。中でもポリエチレンナフタレート耐熱フィルム（Ｔｇ１１３℃）が、ＰＥＴと比較した場合、耐熱性（Ｔｇ）、長期使用の耐熱性、ヤング率（スティフネス）、破断強度、熱収縮率、オリゴマーが少ない、ガスバリアー性、耐加水分解性、水蒸気透過率、温度膨張係数、光による物性劣化等の面で優れた性能を有し、他のポリマーと比較した場合、破断強度、耐熱性、寸法安定性、透湿度性、コスト等の総合バランスの点において優れており好ましい。

【００２２】

樹脂基材のガラス転移点Ｔｇは６５℃以上、好ましくは７０℃以上、より好ましくは８０℃以上、特に１１０℃以上で、その上限は特に規制するものではないが、通常１３０℃程度である。また、耐熱温度ないし連続使用温度は８０℃以上、好ましくは１００℃以上、特に１１０℃以上が好ましく、その上限は高いほど好ましく、特に規制するものではないが、通常２５０℃程度である。樹脂基材の厚さは、被ラミネート部材や、要求される強度、曲げ剛性等により適宜決められるが、通常５～１００μｍ、好ましくは２０～９０μｍの範囲である。樹脂基材の膜厚が５μｍ未満であると、表面保護の効果が得難くなり、接着層を塗布した後にホットメルト材が変形したりする。膜厚が１００μｍを超えると光の透過率が低下し、ロール状態でのラミネート性が低下し、連続製造が困難になってくる。また、好ましくは熱圧着後の０℃および／または１２０℃における動的弾性率の変化率が３０％以内、より好ましくは２０％以内が好ましい。またその絶対値は1×10^{9}～1×10^{12}dyn／cm^{2}の範囲が好ましい。熱圧着後の０℃または１２０℃における動的弾性率の変化率が３０％を超えると、緩衝接着層の緩衝作用を超えて内部応力が働き、接着力の低下やホットメルト材の剥離、ラミネート体の変形等が生じ易くなる。

【００２３】

なお、透光性を有するとは、可視光領域の光の７０％、好ましくは８０％以上を透過することをいう。

【００２４】

樹脂基材は、その分子配向度を示すＭＯＲ値（Molecular Orientation Ratio）が、好ましくは１．０～３．０、より好ましくは１．０～２．０、特に１．０～１．８が好ましい。ＭＯＲが前記範囲内であるとラミネート体の変形が少なくなる。この分子配向度を示すＭＯＲ値は、例えばコンパーテック１９９８．３「マイクロ波分子配向計を応用したフィルム・シートの品質管理」大崎茂芳、Seikei-Kakou Vol7 No11 1995 「二軸伸延に伴う分子配向挙動」図師泰伸・丹羽貴裕・日比貞雄・永田紳一・谷知等の文献に記載されている。ＭＯＲ値が大きいほど異方性が大きく、１．０がランダムを表す。

【００２５】

分子配向度は、同一の樹脂フィルムであっても、その部位によりＭＯＲ値が異なることがある。特に二軸伸延法により製造されるフィルムにおいては、伸延のために保持される端部において配向度が高くなる傾向にある。このため、分子配向度に優れた樹脂であっても、使用する樹脂フィルムの各部位について分子配向度を検査し、上記配向度内となっていることを確認した上で用いるとよい。

【００２６】

ＭＯＲを測定するには、例えば、試料を回転させながら透過マイクロ波強度を測定することにより得ることができる。すなわち、一定の周波数のマイクロ波電界と、高分子物質を構成する双極子との相互作用は、両者のベクトルの内積に関係し、マイクロ波偏波電界の中で試料を回転させると、誘電率の異方性により、透過マイクロ波強度が変化し、結果として分子配向度を知ることができる。測定に用いるマイクロ波としては、特に限定されるものではないが、例えば４ＧHz , 12GHz 等である。このような原理を応用した測定器として、例えば、新王子製紙（株）社製の分子配向計ＭＯＡ－５００１Ａ、５０１２Ａ、ＭＯＡ－３００１Ａ・３０１２Ａ等がある。また、この他にＸ線回折、赤外線二色性、偏光蛍光法、超音波法、光学法、ＮＭＲ法等により求めることもできる。

【００２７】
上記分子配向度は、ホットメルト材が用いられる被ラミネート体の構成材料、例えば可撓性基板等についても上記範囲とすることが好ましい。
【００２８】
熱硬化性樹脂と有機過酸化物を含有する緩衝接着層の熱硬化性樹脂成分としては、エチレン－酢酸ビニル共重合体〔ＥＶＡ（酢酸ビニル含有率が１５～５０％程度）〕が挙げられる。
【００２９】
また、有機過酸化物としては、８０℃、特に９０℃以上の温度で分解してラジカルを生じるものであれば何れのものでもよく、配合時の安定性を考慮に入れれば半減時間１０時間となる分解温度が７０℃以上のものが好ましい。このような熱硬化性有機過酸化物としては、例えば２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイド；２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン－３；ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド；２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン；ジクミルパーオキサイド；α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン；ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート；２，２－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ブタン；１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン；ｔ－ブチルパーオキシベンズエート；ベンゾイルパーオキサイド等を挙げることができ、これらのうちの１種または２種以上を組み合わせて使用してもよく、その際の配合比は任意である。熱硬化性有機過酸化物の前記重合成分１００重量部に対する配合比は、好ましくは１０重量部以下、より好ましくは０．５～６重量部である。
【００３０】
また、必要に応じて硬化促進剤等の添加剤を加えても良い。例えば、ホットメルト材を被ラミネート部材にラミネートする場合、緩衝接着層の抑泡剤、消泡剤として、ＲＳｉ（ＯＲ）$_3$（Ｒ：C_2H_5）等の構造で表されるオルガノシラン化合物を上記配合比で６重量部以下添加することも有効である。このものは、加熱・加圧工程で前記有機過酸化物と反応して（フリーラジカルを生じ）、主成分のエチレン酢酸共重合体の架橋剤となり、緩衝接着層に取り込まれる。また、ホットメルト材を重ねたり、丸めたりして保存する場合、緩衝接着層と基材裏面との粘着を防止し、剥離を容易にする機能がある。
【００３１】
緩衝接着層の厚さは、用いる有機過酸化物や使用環境、被ラミネート部材等により適宜最適な厚さに調整すればよく、特に限定するものではないが、好ましくは３～５００μｍ、より好ましくは３～５０μｍ、特に１０～４０μｍの範囲が好ましい。緩衝接着層の厚みが３μｍ未満であると緩衝効果が得難くなり、膜厚が５００μｍを超えると光の透過率が低下し、打ち抜き時等にバリが発生し易くなってくる。ただし、接着層は上記基材に比べはるかに透過率が優れているため、屋外などの高照度下での使用の際には１００００μｍまで使用することも可能である。緩衝接着層の熱圧着後の動的弾性率は、好ましくは２０℃で5×10^9dyn／cm^2以下、１００℃で1×10^6dyn／cm^2以上、特に２０℃で1×10^9～1×10^6dyn／cm^2、１００℃で2×10^6～1×10^9dyn／cm^2の範囲が好ましい。また、熱圧着物の tanδの極大ピーク値は、好ましくは２０℃以下に出現し、特に－１００～＋１５℃の範囲に出現するものが好ましい。
【００３２】
緩衝接着層は、特にラミネート保護フィルムとして用いられる場合には、通常、前記樹脂基材の一方の面にのみ設けられる。また、後述するように太陽電池基板とラミネートフィルム基材の材質が異なり、昇温時の熱収縮率に大きな差が生じる場合には、セルの平坦化のため、表裏両面に設けるとよい。このように両面に設けることにより、環境の厳しい屋外での使用にも有利となる。後述する光記録媒体やフラットパネルディスプレイの製造工程で貼り合わせの手段として用いられる場合には、樹脂基材の両面に設けられる。またその場合には、樹脂基材や緩衝接着層の厚みは上記範囲内で薄くすることが好ましい。
【００３３】

緩衝接着層を樹脂基材に設ける手段としては、塗布あるいは押し出しコートの方法により設けることができる。緩衝接着層と樹脂基材全体の厚みは、好ましくは１０～６００μｍ、より好ましくは１０～１２０μｍ、さらには３０～９０μｍ、特に６０～８０μｍの範囲が好ましい。

【００３４】

本発明のホットメルト材は、好ましくは緩衝接着層にエンボス加工を施したり、シボが形成されたものであることが好ましい。このエンボス加工ないし「シボ」は、本発明のホットメルト材を加圧ラミネートする場合に特に好ましく設けられ、ラミネート時の搬送方向と同一方向に筋状に設けることが好ましい。また、貼り合わせに用いる場合には、その方向は任意であるが、張り合わせる方向や張り合わせるものにより最適な方向を選択すればよい。エンボス加工ないしシボを設けることにより気泡の抜け道が形成され、気泡の混入が少なくなる。特にロールラミネータにより加圧ラミネートを行う場合には、ラミネートフィルムをロールラミネータのロールに抱かせて被ラミネート材とニップルする際、ラミネート方向に沿って気泡が抜けやすくなる。エンボス加工ないしシボの大きさ、間隔（あるいは密度）等は、特に限定するものではないが、例えばＲａ＝０．４～１０μｍ、特に０．６～０．８μｍ、ピーク－ピーク間の平均間隔５０～１８０μｍ、特に６０～１４０μｍの範囲が好ましい。シボを設ける手段としては、特に限定するものではないが、エンボス加工や離形性フィルムに一旦加工した後、これを転写しても良い。

【００３５】

本発明のホットメルト材を用いて得られるラミネート体の構成例を図１に示す。図１は本発明のラミネート体の構成例である太陽電池シートの基本構成を示した断面概略構成図である。図において太陽電池セルは可撓性基板２上に、アルミニウム等の下部電極３と、アモルファスシリコン層４、第１のウレタン系絶縁樹脂組成物を印刷した層間絶縁膜８、ＩＴＯ（酸化インジウム錫）透明電極膜５、開溝１２、第２のウレタン絶縁樹脂組成物を印刷したセパレータ９、配線電極１０、スルーホール加工部１１、裏面側に銀電極をスクリーン印刷等により形成したプラス側取り出し電極１およびマイナス側取り出し電極（図示せず）を有する。

【００３６】

そしてこの太陽電池セルの上に本発明のホットメルト材である緩衝接着層６と基材７とを有し、屋外で使用する場合等、水分や埃等の進入を防いだり、腐食に対する対応が必要な場合等には、セルの下部にも同様に緩衝接着層６’と基材７’とを有することが好ましい。特に、緩衝接着層６と基材７が積層一体化していることは、後述するように軟質ゴムシート状の接着層６を基材７と一緒に処理できるので作業効率が極めてよくなる。さらに、緩衝接着層６の内存歪みの緩和に起因する、作業時における経時寸法変形を防止する上でも効果がある。

【００３７】

次に本発明のラミネート体であるモジュールシートの製造方法について説明する。本発明で特に好ましく用いられる太陽電池シート等の被ラミネート部材の上面（受光面）または保護する面と、透光性および耐熱性を有し、ガラス転移点Ｔｇ６５℃以上の樹脂基材の少なくとも一方の面に、緩衝接着層を有するホットメルトフィルム、好ましくは上記ホットメルト材の緩衝接着層とを合わせ、ロールラミネータ等により、好ましくは温度１００～１２０℃、線圧力２０～７０ｇ／cmで熱圧着を行う。なお、ここでは片面ラミネートの場合を例に説明するが、被ラミネート部材や使用環境などによっては両面ラミネートとしてもよく、その場合には、緩衝接着層を被ラミネート部材側に向けて上下で挟み込むようにしてロールラミネータ等により熱圧着すればよい。

【００３８】

得られた複合シートを所定の大きさに裁断し、オートクレーブ等の加熱加圧手段を備えた容器中に収納し、好ましくは乾燥空気あるいはN_2、特にN_2雰囲気下、さらに好ましくは複合シートの面に垂直な方向、つまり上下方向よりほぼ均一に０．０１～５．０ｋｇ、特に０．１～５．０ｋｇの機械圧力を加え、７０℃以上、特に１４０～１８０℃（加熱時の

圧力３～１５ｋｇ／cm^2となる）で、３０～１２０分間加熱加圧して、熱架橋および脱泡し、また接着の向上を図り、本発明のラミネート体を得ることができる。この場合、加熱加圧手段による加熱温度、静水加圧圧力は被ラミネート部材やホットメルト材により任意に調節することができ、機械圧力を加えるタイミングも任意であるが、機械圧力は好ましくは加熱後、室温に冷却するまで保持することが好ましい。特に接着層の硬化温度以上、より好ましくは７０～１００℃に保持し、５～１０ｋｇ／cm^2 で加圧し、１５～６０分保持して脱泡した後、接着剤の硬化温度以上、より好ましくは１００～１７０℃、特に１２０～１７０℃、３～１５ｋｇ／cm^2 、特に５～１０ｋｇ／cm^2で５～６０分間、特に１５～６０分間保持して熱硬化させることが好ましい。

【００３９】

このようにロールラミネータを用いてラミネートすることで、例えば太陽電池等の櫛形電極のファインパターニングや、セル間分断絶縁用ファインパターン等のように、被ラミネート部材上にある凹凸の影響を受け難くなる。すなわち、被ラミネート部材上の構造面と加熱され流動性を増した緩衝接着層が、ロールラミネータの弾性ロールでニップルされながら送られる際に、構造面のパターンの影などに残存しやすい気泡が、弾性ロール間に生じるズリ応力により流体力学的な力を受けて効率的に押し出されることとなる。

【００４０】

また、前記ロールラミネータで完全に除去しきれなかった気泡は、前記加熱加圧手段での熱架橋工程で脱泡される。その際、好ましくは前記複合シートの上面（受光面）に、耐熱性の弾性部材シートを積層し、さらにその上に金属板を積層し、これを数枚積層したものに、前記のように上下方向より（ＳＵＳ板等の剛性の高い、平滑平坦な平板を介して）エアシリンダ等の加圧手段により機械的に圧力を印加することが好ましい。これにより、プラスチック基板等に積層されていた各種機能性薄膜の熱収縮、内部応力により任意に変形されていたモジュールがラミネートされ、かつ平滑、平坦に矯正されたデバイスになる。

【００４１】

このように、加熱、加圧による熱架橋工程で、上記のような積層構造として機械的圧力を加えることで、例えば太陽電池等のように、α－Ｓｉ、ＩＴＯ、Ａｌ合金、層間絶縁膜、封止絶縁保護膜等の複数の異なった構成要素の剛性率や厚みを有し、これが積層一体化されることにより、各層の最終成膜時の熱収縮率、内部応力等がそれぞれ異なる複合シートの、ランダムな変形を容易に矯正することができる。しかも、各複合シートは複数枚積層されているため、同時に多数の平坦化矯正を行うことができ、量産化に有利である。また、塗装等と比較した場合にも表面の平坦、平滑性が極めて良好で、外観的に優れた製品を得ることができ、高付加価値商品等にも好ましく用いることができる。

【００４２】

積層される耐熱性の弾性部材シートとしては、上記加熱温度に耐えうるものであれば特に限定するものではなく、公知の耐熱性弾性部材から適宜選択して使用することができる。このような弾性部材としては、耐熱性を有するシリコンゴム、フッ素ゴム（バイトン）、フロロシリコンゴム等が挙げられる。この弾性部材シートの厚さは、特に規制するものではないが、通常０．５～１０㎜の範囲である。

【００４３】

積層される金属板としては、アルミニウム、ＳＵＳ、黄銅、鋼鉄板等が挙げられるが、特に軽量で熱伝導特性の良いアルミニウムが好ましい。金属板の厚さとしては、特に限定するものではないが、通常０．２～３㎜の範囲である。これらの金属板は公知の手段によりアルマイト加工、あるいはクローム、ニッケル、ニッケルクローム等のメッキ、塗装等の表面処理を施しても良い。

【００４４】

本発明のホットメルト材は、液晶パネルディスプレイ、無機ＥＬパネルディスプレイといった、フラットパネルディスプレイの構造部材の貼り合わせに好ましく用いることができる。

【００４５】

図２は、本発明に好ましく用いられる液晶パネルディスプレイ（以下液晶セルという場合がある）の基本構成を示した概略構成図である。

【００４６】

図において、液晶セルは上部基板１５と、上部電極１４と、液晶層１３と、下部電極１６と、下部基板１７とを有し、この液晶セルの表面には偏光フィルム、位相差フィルム、アンチグレアフィルム（防眩フィルム）といった機能性フィルムや、保護フィルム等の構造部材が設けられる。そして、これらの構造部材を液晶セルに設ける手段として、本発明のホットメルト材を好ましく用いることができる。

【００４７】

上部および下部基板１５，１７は、例えばガラス、プラスチック等の樹脂材、場合によっては金属等、液晶パネルディスプレイに要求される性能、他の構成材料等により適宜任意の材料から選択することができるが、多くの場合一定の波長帯域で、所定の光透過率を必要とするため、透明な材料が好ましい。また、ＩＴＯ等の透明電極やパターン化された電極を設けたものを用いてもよい。

【００４８】

上部および下部電極１４，１６は、ＩＴＯ（錫ドープ酸化インジウム）、ＩＺＯ（亜鉛ドープ酸化インジウム）等の透明電極の他、厚さを調整した金属あるいは酸化金属電極や、前記透明電極と金属電極とを組み合わせて用いてもよい。

【００４９】

液晶層１３は、液晶表示装置に用いられている公知の化合物の中から適宜選択して用いることができるが、例えば特開昭６３－３１８５２６号公報、特開平２－２０９８１号公報、特開平３－８１６２６号公報等に記載されている、アクリレート主鎖系液晶ポリマー、メタクリレート主鎖系液晶ポリマー、クロロアクリレート主鎖系液晶ポリマー、オキシラン主鎖系液晶ポリマー、シクロヘキサン主鎖系液晶ポリマー、エステル主鎖系液晶ポリマー、ツイステッド・ネマチック（ＴＮ）液晶、カイラルスメチックＣ相またはＨ相を有する強誘電性高分子液晶等を挙げることができる。

【００５０】

さらに、本発明のホットメルト材は、無機ＥＬフラットパネルディスプレイに好ましく用いることができる。

【００５１】

すなわち、例えばＤＬＣ（ダイヤモンド状カーボン）薄膜に所定の元素をドープした無機発光層等、無機材料により発光層を構成し、これを透明基板上、あるいは透明基板間に、金属、酸化金属あるいは上記透明電極設けて積層しフラットパネルディスプレイとしたものである。そして、この無機ＥＬフラットパネルディスプレイの保護フィルム等を、本発明のホットメルト材により好ましく設けることができる。

【００５２】

これらのフラットパネルディスプレイに、本発明のホットメルト材を用いる方法は上記太陽電池の場合に準ずればよいが、フラットパネルディスプレイは平坦化する必要が殆ど無いので、前記機械圧力を印加する必要はない。

【００５３】

本発明のホットメルト材は、ＤＶＤ－Ｒ等の光ディスクの貼り合わせに好ましく用いることができる。

【００５４】

光ディスクに用いられる色素は、シアニン系色素、チアゾール系、オキサゾール系、イミダゾール系、キノリン系、ピリミジン系、インドレニン系、ベンゾインドレニン系等骨格の種類にかかわらず用いることが可能である。このような色素は２種以上を用いてもよく、必要な吸収極大波長等が得られるように調整される。これらの色素は所定の溶媒に溶解し塗布される。なお、塗布液には安定剤のほか、適宜バインダー、分散剤等を含有させてもよい。

【００５５】

基板は、ディスク状のものであり、基板の裏面側からの記録および再生を可能とするために、記録光および再生光（波長５００～９００nm程度、とりわけ波長６００～８００nm程度、さらには波長６３０～６９０nm程度）に対し、実質的に透明（好ましくは透過率８８％以上）な樹脂あるいはガラスを用いて形成するのがよい。また、大きさは、直径６４～２００㎜程度、厚さ０．６～１．２㎜程度のものとする。

【００５６】

基板の記録層形成面には、トラッキング用のグルーブが形成される。

【００５７】

基板は、材質的には、樹脂を用いることが好ましく、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、ポリスチレン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂が好適である。そして、このような樹脂を用いて射出成形等の公知の方法に従って製造することができる。グルーブは、基板の成形時に形成することが好ましい。なお、基板製造後に２Ｐ法等によりグルーブを有する樹脂層を形成してもよい。また、場合によってはガラス基板を用いてもよい。

【００５８】

記録層上には、直接密着して反射層が設層される。反射層としては、Ａｕ、Ａｇ、Ｃｕ、ＡｇＣｕ等の高反射率金属ないし合金を用いるのがよい。また、これらの金属を積層したものでもよい。反射層の厚さは５００オングストローム以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設層すればよい。

【００５９】

反射層上には、保護膜が設層される。保護膜は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、通常は、０．５～１００μｍ 程度の厚さに設層すればよい。保護膜は、層状であってもシート状であってもよい。保護膜は、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等の通常の方法により形成すればよい。

【００６０】

ＤＶＤ－Ｒのディスク構造は２枚張り合わせ型で、１枚０．６㎜厚の基板（通常ポリカーボネート樹脂）上に上記と同様の構成の層を設層し、保護膜同士を本発明のホットメルト材により好ましく張り合わせることができる。

【００６１】

グルーブの深さは０．１～０．２５μｍ、幅０．２～０．４μｍ、グルーブピッチは０．５～１．０μｍ である。記録層の厚さは５００～３０００オングストロームであり、６３５nmにおける複素屈折率はｎ＝２．０～２．６、ｋ＝０．０２～０．２０である。

【００６２】

この他、光ディスクは相変化型でも、光磁気であってもよい。

【００６３】

光ディスクは、密着型の光記録ディスクに限らず、貼り合わせを必要とするものであれば、いずれであってもよく、本発明を適用することによって、同様の効果が得られる。

【００６４】

【実施例】

次に、実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

〔実施例１〕

先ず、図３に示すように、ポリエチレンナフタレートフィルム（ＰＥＮ）の可撓性基板２上に、アルミニウム（またはアルミニウムとステンレスの積層体）の下部電極３を形成した。次いで、ｐｉｎ接合等を有し、光起電力を生じるアモルファスシリコン層４をプラズマＣＶＤ法により形成した後、１５０メッシュポリエステルスクリーンを用いて、前記アモルファスシリコン層４の表面に第１のウレタン系絶縁樹脂組成物を印刷しパターニングした。これを１６０℃オーブン中にて１０分間乾燥、熱硬化させ層間絶縁膜８とした。さらに、この上にＩＴＯ（酸化インジウム錫）をターゲットとし、Ａｒスパッタガスを用いてスパッタ法にてＩＴＯ透明電極膜５を成膜した。次に、ＹＡＧレーザーにより、絶縁あるいは電気接続のための溝や貫通孔形成するためのレーザスクライブによる開溝１２を、

層間絶縁膜８、ＩＴＯ透明電極５、アモルファスシリコン層４、下部電極３に行った。さらに、第２のウレタン絶縁樹脂組成物を前記開溝１２上にスクリーン印刷し、下部電極３とＩＴＯ透明電極５とを絶縁するためのセパレータ９を形成し、その上に同様にして導電性銀ペーストを印刷して配線電極１０を形成した。同時にレーザスクライブにより基板を貫通したスルーホール加工部１１にも導電性銀ペーストを埋め込んだ。最後に、裏面側にスルーホールの導電性銀ペーストに接触するよう銀電極をスクリーン印刷により形成し、プラス側取り出し電極１およびマイナス側取り出し電極（図示せず）を形成し、太陽電池モジュールを得た。

【００６５】

透光性、耐熱性を有する可撓性の樹脂フィルムの基材７として、厚さ５０μｍのポリエチレンナフタレート耐熱フィルム（Ｔｇ１１３℃）を用意した。また緩衝接着層６として、エチレン－酢酸ビニル共重合樹脂（ＥＶＡ：酢酸ビニル含有率が１５～５０重量％程度）に、有機過酸化物として、ジクミルパーオキサイドを、前記ＥＶＡ１００重量部に対して７重量部硬化剤として、さらに微量の硬化促進剤と、脱泡・離型性を持たせるためにエチルトリエトキシシラン等の添加剤を配合したものを作成し、これを前記樹脂フィルム基板７の一方の面に厚さ３０μｍとなるように塗布し、緩衝接着層６とした。

【００６６】

前記緩衝接着層の表面をエンボス加工により、表面粗さ計による測定でＲａ＝０．６５μｍ、Ｒｚ(IS0)＝２．６５μｍ、Ｓｍ＝１２８μｍ、Ｓ＝３７μｍのシボを形成し、フィルム状ホットメルト材とした。

【００６７】

得られたホットメルト材の緩衝粘着層側の面と、太陽電池モジュールの受光面（ＩＴＯ透明電極膜側の面）とを合わせて積層し、ロールラミネータの弾性加熱ロールの円周面に沿わせて接触させながら、耐熱ゴムロールの温度を１１０℃、線圧４０ｇ／cmにて熱圧着しながら連続的に走行させ、複合シートを巻き取り、複合太陽電池モジュールを得た。

【００６８】

得られた、複合体太陽用電池モジュールを所定の寸法に分断し、このカットシートの受光面側（樹脂保護フィルム７側）に、同程度の大きさの耐熱シリコンゴム（厚さ５㎜）を積層し、さらにその上に同程度の大きさのアルミニウム板を積層して一組の積層体とし、これを３０組積層したものをオートクレーブ中のエアシリンダーに連結されたＳＵＳ平板間に配置した。

【００６９】

エアシリンダーにより０．３ｋｇ／cm^2 の加圧を行うと共に、オートクレーブを密封し、N_2ガスを充填して９０℃まで昇温し、３０分間保持した後、さらに１５０℃まで昇温し、４５分間保持して本発明のラミネート体、つまり太陽電池モジュールシートを得た。このときの内部圧力は７ｋｇ／cm^2 であった。

【００７０】

得られた太陽電池モジュールシート、３０サンプルを目視により確認したが気泡は認められず、外観も良好で、ラミネート層の太陽電池受光面との接着性も熱硬化により非常に良好であった。また、このサンプルそれぞれについて、初期の電池特性と保存環境加速劣化テストを行った。すなわち、Ｉｓｃ、Ｖｏｃ、Ｉｏｐｅ、ＦＦについて、－４０℃、８５℃：８５ＲＨ％、１０５℃それぞれの環境下で、以下の測定条件により１０００時間の加速劣化テスト（１０００時間経過後の変化率を求め評価した）を行った。

【００７１】

（測定条件）

高照度特性：ＡＭ１．５近似キセノンランプ５０，０００Ｌｕｘ下でのＩＶ特性試験による（ＪＩＳＣ８９１４）。

低照度特性：白色蛍光灯２００Ｌｕｘ下でのＩＶ特性試験による。

その結果、－４０℃、８５℃：８５ＲＨ％、１０５℃いずれの環境下でも、Ｉｓｃ、Ｖｏｃ、Ｉｏｐｅ、ＦＦの変化量は±０．１０％以内と良好な環境保存特性を示した。また、

そのときのセルの反りも、機械化圧により平坦化処理したものは定盤上に載置したときの基準平面からの反り量が±０．１mm以内と樹脂基板を用いた太陽電池モジュールにおいても極めて優れた形状安定性を示した。

【００７２】

〔実施例２〕

〔液晶パネルディスプレイの作成１〕

実施例１において、樹脂基材の厚さを５０μｍ とし、その両面に緩衝接着層を３０μｍ 設けた他は実施例１と同様にしてホットメルト材を得た。

【００７３】

図２に示すような構成の液晶フラットディスプレイを作成した。すなわち、ガラス基板にＩＴＯ透明電極を設け、これを透明電極側を対向させ、間に強誘電性液晶層を挟み込んで液晶セルとした。

【００７４】

得られた液晶セルの両面に上記ホットメルト材を用いて偏光フィルムを貼り合わせ、このようなサンプルを３０サンプル作成した。

【００７５】

得られたサンプルを所定の容器に収納した後、オートクレーブ中に配置した。

【００７６】

オートクレーブを密封し、N_2ガスを充填して９０℃まで昇温し、４５分間保持し、液晶パネルディスプレイを得た。このときの内部圧力は５ｋｇ／cm^2 であった。

【００７７】

得られた液晶パネルディスプレイ３０サンプルを目視により確認したが、気泡は認められなかった。

【００７８】

〔実施例３〕

〔液晶パネルディスプレイの作成２〕

実施例２において、偏光フィルムを張り合わせた後、さらに、液晶セルの一方の面（表示側）に、位相差フィルム、アンチグレアフィルム順に同様にしてホットメルト材を用いて貼り合わせ、このようなサンプルを３０サンプル作成した。実施例２と同様に加熱加圧処理して、得られた液晶パネルディスプレイ３０サンプルを実施例２と同様に評価したところ実施例２と同様の結果を得た。

【００７９】

〔実施例４〕

〔無機ＥＬパネルディスプレイの作成〕

実施例１において作成したホットメルト材を、実施例１と同様にして無機ＥＬセルに熱圧着した後、エアシリンダーより加圧を行うことなく、オートクレーブを密封し、N_2ガスを充填して１３０℃まで昇温し、４５分間保持し、無機ＥＬパネルディスプレイ３０サンプルを得た。このときの内部圧力は５ｋｇ／cm^2 であった。

得られた無機ＥＬパネルディスプレイ３０サンプルを目視により確認したが、気泡は認められなかった。

【００８０】

〔実施例５〕

〔光記録ディスク（ＤＶＤ－Ｒ用）の作成〕

実施例１において、基材の厚さを３８μｍ とし、その両面に緩衝接着層を３０μｍ 設けた他は実施例１と同様にしてホットメルト材を得た。

【００８１】

ポリカーボネートを射出成形し、１２０mm径、厚さ０．６mmの基板を得た。基板の記録層形成面には、グルーブピッチ０．８μｍ 、グルーブ幅０．３５μｍ 、グルーブ深さ１００nmのトラッキング用のグルーブを形成した。

【００８２】

上記ポリカーボネート樹脂基板上に、スピンコート法によりＤＶＤ－Ｒ用シアニン系色素を含有する記録層を１０００Ａ（１００nm）の厚さに形成した。この場合の塗布液として、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール１．２wt%溶液をを用いた。次に、この記録層にＡｕ反射膜を８５０Ａの厚さにスパッタ法により形成し、さらに紫外線硬化型のアクリル樹脂の透明な保護層（膜厚５μｍ）を形成し、この保護膜を内側にして同一形状に裁断した上記ホットメルト材を用いて貼り合わせ、このようなディスクサンプルを５０サンプル作成した。

【００８３】

得られたディスクサンプルの表面側（書き込み読みだし側）に、同程度（僅かに小径となる）の大きさの耐熱シリコンゴム（厚さ３mm）を積層し、さらにその上に同程度の大きさのアルミニウム板を積層して一組の積層体とし、これを５０組積層したものを、オートクレーブ中のエアシリンダーに連結されディスク保護のための耐熱シリコンゴムシートを設けたＳＵＳ平板間に配置した。

【００８４】

エアシリンダーにより４ｋｇ／cm^2 の加圧を行うと共に、オートクレーブを密封し、N_2 ガスを充填して１４０℃まで昇温し、４５分間保持し本発明の光ディスクを得た。このときの内部圧力は９ｋｇ／cm^2 であった。

【００８５】

得られた光ディスク５０サンプルを目視により確認したが、気泡は認められなかった。

【００８６】

〔比較例１〕

実施例１において、緩衝接着層に有機過酸化物の触媒を用いることなくエチレン－酢酸共重合樹脂を用い、ロールラミネータにて温度１６０℃、線圧８０ｇ／cmにて熱圧着し、その後加熱加圧手段を用いることなく、その他は実施例１と同様にして複合太陽電池モジュールを得た。

【００８７】

得られたサンプルについて、実施例１と同様にして目視観察を行ったところ、複合太陽電池モジュールシートの銀表面電極およびセル部分の分断線のＴＤ方向の陰に０．６～０．１mm幅の線状の気泡や、セル外周部の配線電極、絶縁樹脂の入り込んだ部分に直径３mm径程度の気泡が散見されたサンプルが、モジュール中２３／３０枚確認された。

【００８８】

また、実施例１と同様に加速劣化テストを行ったところ、８５℃：８５ＲＨ%の環境下ですでに、Ｉｏｐｅの故障率（１０%以上の低下）が、６５%以上と、実施例１に比べ加熱・加湿雰囲気下での保存特性が大幅に劣化していた。また、評価試験中の熱により、気泡が複合太陽電池モジュールの４０%を覆っていた。セルの反りを測定したところ平均で０．８mmと増大していた。

【００８９】

〔比較例２〕

実施例１において、緩衝接着層にバイロン－３００とＨＤＩ系（ヘキサメチレンジイソシミアナート）三官能イソシアネート架橋剤（コロネートＨＬ）を用い、温度１６０℃、線圧８０ｇ／cmにて熱圧着し、その後加熱加圧手段を用いて１５０℃、３０分間硬化した、その他は実施例１と同様にして複合太陽電池モジュールを得た。

【００９０】

得られたサンプルについて、実施例１と同様にして目視観察を行ったところ、熱硬化時の温度で膨張した直径６mm以上の気泡がセル全面に広がり、このようなサンプルが３０／３０枚確認された。

【００９１】

また、実施例１と同様に加速劣化テストを行ったところ、８５℃：８５ＲＨ%の環境下でのＩｏｐｅの故障率が５２%と実施例１に比べ非常に悪化していた。評価試験中の熱により、気泡がさらに拡大していた。また、セルの反りを測定したところ平均で０．８mmと増

大していた。
【００９２】
〔比較例３〕
実施例１において、基材フィルムにＰＥＴを用い、緩衝接着層にエチレン／メタアクリル酸共重合樹脂、バイロン－３００とＨＤＩ系三官能イソシアネート架橋剤（コロネートＨＬ）を用い、温度１６０℃、線圧８０ｇ／cmにて熱圧着し、その後加熱加圧手段を用いることなく、その他は実施例１と同様にして複合太陽電池モジュールを得た。
【００９３】
得られたサンプルについて、実施例１と同様にして目視観察を行ったところ、比較例１と同様な気泡サンプルが確認された。
【００９４】
また、実施例１と同様に加速劣化テストを行ったところ、８５℃：８５ＲＨ％の環境下で、高照度特性条件でのＩｏｐｅ特性は５００時間で出力が生じなくなったものが２４／３０枚確認された。残りの６／３０枚も初期レベルの２０％にまで低下していた。評価試験中の熱により、気泡がさらに拡大していた。また、セルの反りを測定したところ平均で３mmと、ＰＥＴフィルムの熱収縮により複合太陽電池モジュールが大きく変形させられていた。従って、このような条件での加速劣化テストを必要とするような用途にはＰＥＴフィルムは適しておらず、一定の用途に限定する必要があることがわかる。また、緩衝接着層の材質の耐熱・耐湿性も実施例１のものと比較して劣っていることも推察される。
【００９５】
〔比較例４〕
実施例１において、基材、緩衝接着層とも同様のものを使用したが、ロールラミネータを用いることなくラミネート処理を行った。
【００９６】
すなわち、ラミネートフィルム基材に設けられた緩衝接着層と、太陽電池の受光面側を重ね、二重真空ラミネータを使用して熱板の温度を１３０℃にセットし、脱気しながら予備圧着を９５℃で１５分間行い、さらに本圧着を脱気しながら１３０℃で３０分間行った。この場合、太陽電池のサイズに合わせて、２００μm 厚の架橋性ＥＶＡシートを打ち抜いたが、軟質ゴムシートのため、内在する歪みが応力緩和により、経時と共に寸法変形を生じ、ＰＥＮフィルムと太陽電池との間に、均一に寸法をそろえて挟み込む作業に非常に手間取ってしまった。
【００９７】
得られたサンプルについて、実施例１と同様にして目視観察を行ったところ、比較例１と同様な気泡がＴＤ、ＭＤいずれの銀電極、分断線に沿って残り、周辺部の気泡は内包されたまま膨張し、このようなサンプルが３０／３０枚全数確認された。また、緩衝接着層が積層作業および真空ラミネート加工中に経時寸法変形を生じ、太陽電池表面端部では電池面がむき出しになる部分も見られた。
【００９８】
また、実施例１と同様に加速劣化テストを行ったところ、８５℃：８５ＲＨ％の環境下でのＩｏｐｅの故障率が６５％以上と実施例１に比べ非常に悪化していた。評価試験中の熱により、気泡がさらに拡大していた。また、セルの反りを測定したところ平均で０．８mmと増大していた。
【００９９】
〔比較例５〕
実施例５において、緩衝接着層にエチレン／メタアクリル酸共重合体を用い、加熱加圧手段として機械的圧力を加えることなく、オートクレーブを密封し、乾燥空気を充填して１４０℃まで昇温し、４５分間保持した他は実施例５と同様にして光ディスクを得た。このときの内部圧力は９ｋｇ／cm^2 であった。
【０１００】
得られたサンプルについて、実施例２と同様にして目視観察を行ったところ、気泡が散見

されたサンプルが３６／５０確認された。

【０１０１】

以上の結果から明らかなように、耐熱性フィルム基材上に、熱硬化性樹脂緩衝接着層を積層したホットメルト材は、それぞれ単品で重ね合わせる手間と緩衝接着シートの寸法変形がなく、透光性、耐熱性、耐候性を有し、熱圧着時に気泡が混入し難く、しかも脱泡が容易で接着力が強く、モジュールシートのランダムな変形の効率的な矯正が可能となり、このホットメルト材を用いることにより、従来の真空ラミネータよりも高効率で、しかも気泡の除去をより完全に行うことができ、高い信頼性を有する太陽電池等のモジュールシートが実現でき、また、ＤＶＤ－Ｒ等の光記録媒体や、フラットパネルディスプレイの接着工程が効率的に行え、しかも気泡の混入が少なく、脱泡が容易となる。

【０１０２】

〔実施例６〕

実施例１において、ホットメルト材の基材として用いたＰＥＮフィルム（厚さ５０μｍ）を、分子配向度の種々異なるものとし、これを用いて太陽電池シートを作製した。この太陽電池シートは略円盤状を成し、その直径は約１４mmである。分子配向度の測定条件として、新王子製紙（株）社製、ＭＯＡ－３００１Ａを用い、測定周波数４GHz，１度毎に３６０度のマイクロ波強度を測定し、このマイクロ波の強度比から分子配向度を求め、特に異方性の程度を表す指標であるＭＯＲ値を代表値とした。また、各サンプルフィルム上の異なる位置から採取した２つの試料片について測定した。

【０１０３】

得られた太陽電池シートの反りを計測し、基準値を超える反りのものを規格部外品として、良品の歩留まり率を求めた。測定法として、平板上に載置した太陽電池シートの一端部に錘（直径約２４mm、厚さ約１．５mm、重さ約７６ｇ）の一部が被さるように乗せ、反りにより浮き上がった他の端部の最大の高さを計測し、この値の１／２を反り量とした。また、基準値として、反り量が０．８mmを超えるものを規格外とした。また、上記太陽電池シートの作製に使用した被ラミネート体である太陽電池セルは、ＭＯＲ値１．２４の分子配向度を有し、極めて等方性に近いＰＥＮフィルム（厚さ７５μｍ）を可撓性基板に統一して用いた。そして、ホットメルト材の基材にＭＯＲ値の異なるものを用い、比較検討を行った。結果を表１に示す。

【０１０４】

【表１】

サンプル No.	MOR値 (試料片1)	MOR値 (試料片2)	歩留率(%)
サンプル1	1.257	1.333	100
サンプル2	1.222	1.227	100
サンプル3	4.061	3.661	38.5

【０１０５】

また、被ラミネート体である太陽電池セルの可撓性基板に用いたＰＥＮフィルム（厚さ７５μｍ）についても上記同様に分子配向度（ＭＯＲ値）の異なるものを用い、実施例１と同様にして太陽電池モジュールを得、上記同様にサンプルを作製して評価した。この際、使用したホットメルト材の基材については、ＭＯＲ値１．２０の分子配向度が極めて等方性に近い５０μｍ厚のＰＥＮフィルムを統一して用い、実施例１と同様にしてラミネート化、平坦化を行いＭＯＲ値の異なった基材を有する太陽電池シートについて比較検討を行った。結果を表２に示す。

【０１０６】

【表２】

サンプル No.	MOR値 (試料片1)	MOR値 (試料片2)	歩留率(%)
サンプル11	1.695	1.401	100
サンプル12	1.240	1.708	100
サンプル13	3.435	2.786	60～70

【０１０７】
表１、表２から明らかなように、配向度が１．０～３．０の範囲内のサンプルは、反りが少なく平坦性に優れ、歩留まり率が向上していることがわかる。
【０１０８】
また、上記ＰＥＮ以外の樹脂フィルムとして、アラミド〔旭化成（株）社製：アラミカ５０ＲＯ、厚さ５０μｍ〕、ＰＶＦ〔デュポン社製：テドラーフィルム、厚さ５０μｍ〕、ＥＴＦＥ〔旭硝子（株）社製：アフレックス、厚さ５０μｍ〕、ポリカーボネート〔帝人化成（株）社製：パンライトフィルム、厚さ５０μｍ〕の各樹脂フィルムについて分子配向度を測定した。
【０１０９】
その結果、アラミドは１．１８と１．１６、ＰＶＦは２．２０１と３．０７８、ＥＴＦＥは１．００９と０．９９８、ポリカーボネートは１．０３８と１．０３２であった。この結果から、高分子溶液をＴダイ押出、流延法により成膜されたフィルムは、等方性に近く、フィルム基材積層体を得る際に、本発明の製法による平坦化処理が有効に作用する。しかし、ＰＶＦのような延伸処理を施したフィルムは、本発明の平坦化処理においてもフィルム自身の異方性に基づく熱収縮、熱膨張の２次元不均一性により、積層体の反り等の変形を生じやすい。
【０１１０】
また、例えば太陽電池セル基板にＰＥＮフィルムを用い、耐候性に優れたＥＴＦＥ〔旭硝子（株）社製：アフレックス厚さ５０μｍ 易接着ＣＳ処理品：Ｔｇ８３℃〕フィルム基材を用いたラミネート体を形成する場合、ＰＥＮとＥＴＦＥのラミネート化工程では、加熱時の熱収縮率の差が大きく（１５０℃で３０分でＥＴＦＥはＰＥＮの３倍以上の収縮を示した）、緩衝接着層が熱収縮歪みを吸収しきれなくなる。従って、このような場合には、上述したようにセル下部にも同様な緩衝接着層と基材（ＥＴＦＥ）を設け、実施例１のロールラミネータと、オートクレーブを使用し、ＥＴＦＥで表裏を覆ったラミネート封止セルを、セル面に垂直方向にプレス加工を施した。これにより、ＰＥＮ基材とＥＴＦＥの熱収縮の大きな差に起因する大きな反りや変形が是正され、完全に平坦で、表裏が完全にラミネート封止され、耐候性に優れたセルを得ることができた。また、間にアルミ箔を挟み込んだＥＴＦＥを基材として用いた場合にも同様な結果を得ることができた。このセルの封止層から突出した、正極と負極にリード線を接続し、光起電力を取り出せるようにした。そして、キセノンランプを用いたサンシャインウエザーメータにセルを投入し、耐候性加速モードの評価を行った。その結果、屋外暴露５年分に相当する加速劣化においても、実施例１で評価したIsc，Voc，Iope，FFの変化量も±１０％以内と大きな変化は見られなかった。また、セルの平坦性等、物理的変化による劣化も見られなかった。
【０１１１】
【発明の効果】
以上のように本発明によれば、透光性、耐熱性、耐候性を有し、熱圧着時に気泡が混入し難く、しかも脱泡が容易で接着力が強く、モジュールシートのランダムな変形の効率的な

矯正が可能なホットメルト材およびこのホットメルト材を用いたモジュールシートの製造方法が実現でき、また、ＤＶＤ－Ｒ等の光記録媒体や、フラットパネルディスプレイの接着工程が効率的に行え、しかも気泡の混入が少なく、脱泡が容易なホットメルト材を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のホットメルト材および製造方法により得られた太陽電池モジュールシートの基本構成を示した断面概略構成図である。

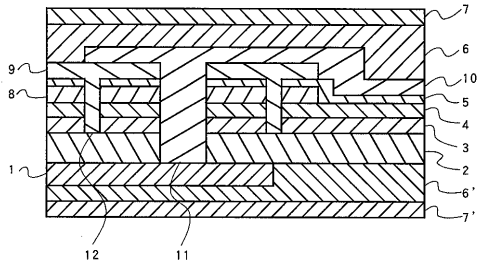
【図２】本発明の好ましく用いられる液晶セルの基本構成を示した断面概略構成図である。

【図３】本発明の実施例である太陽電池モジュールシートの基本構成を示した断面概略構成図である。

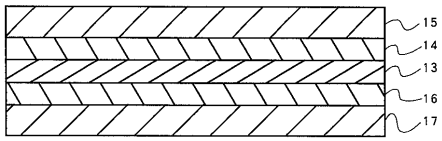
【符号の説明】

１　プラス側取り出し電極
２　可撓性基板
３　下部電極
４　アモルファスシリコン層
５　透明電極（ＩＴＯ）
６　緩衝接着層
７　基材
８　層間絶縁膜
９　セパレータ
１０　配線電極
１１　スルーホール加工部
１２　開口
１３　液晶層
１４　上部電極
１５　上部基板
１６　下部電極
１７　下部基板

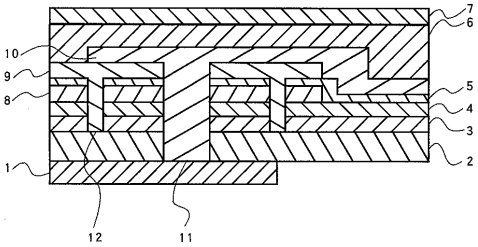
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
Ｃ０９Ｊ	11/06	Ｃ０９Ｊ	7/02	Ａ
Ｇ０９Ｆ	9/00	Ｃ０９Ｊ	11/06	
Ｇ１１Ｂ	7/24	Ｇ０９Ｆ	9/00	３４２Ａ
Ｈ０１Ｌ	31/04	Ｇ１１Ｂ	7/24	５３８Ｕ
		Ｈ０１Ｌ	31/04	Ｆ

合議体
審判長　板橋　一隆
審判官　冨永　保
審判官　後藤　圭次

(56)参考文献　特開昭５９－２２９７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－６３１７８（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１８６６１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－４７７７７（ＪＰ，Ａ）
特開平１－１９８０８１（ＪＰ，Ａ）
特開平６－８５４６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J7/02,5/06,11/06
B32B7/02,7/10,27/00
G09F9/00
G11B7/24
H01L31/04