

(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
2021年7月22日(22.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/145427 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 31/048 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001244

(22) 国際出願日: 2021年1月15日(15.01.2021)

(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 2020-004449 2020年1月15日(15.01.2020) JP

(71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 在原慶太 (ARIHARA, Keita); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 佐伯康佑 (SAEKI, Kosuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株

式会社内 Tokyo (JP). 米田伸也 (YONEDA, Shinya); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 上野滋弘 (UENO, Shigehiro); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

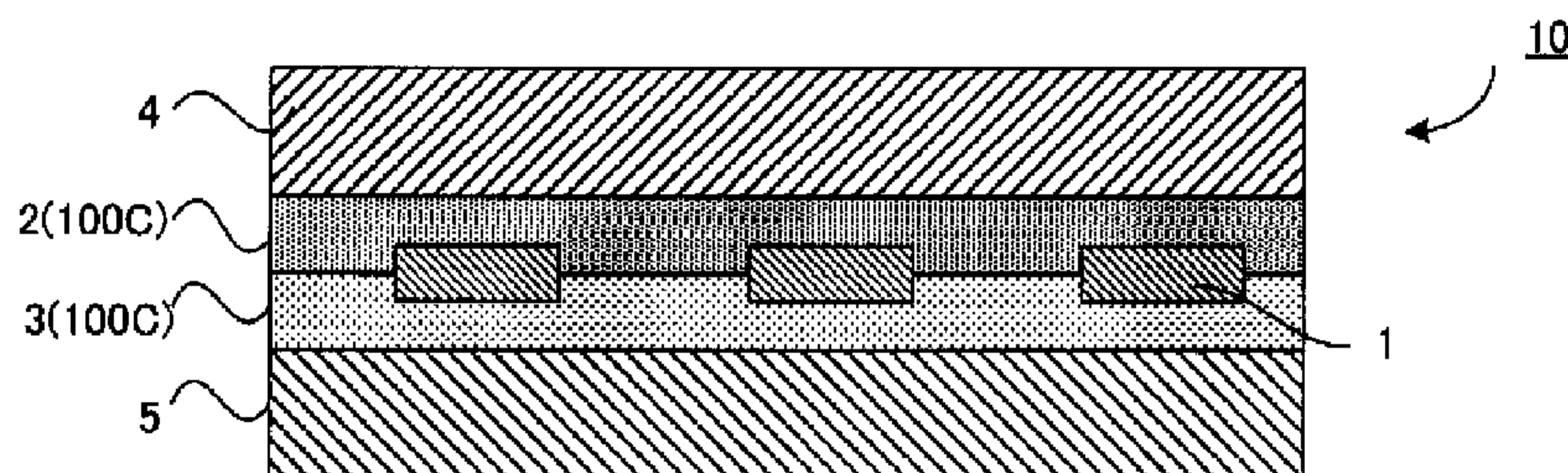
(74) 代理人: 山下昭彦, 外 (YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SEALING MATERIAL SHEET FOR SOLAR CELL MODULE, MULTI-LAYER SEALING MATERIAL SHEET FOR SOLAR CELL MODULE, SEALING MATERIAL COMPOSITION FOR SOLAR CELL MODULE, SOLAR CELL MODULE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEALING MATERIAL SHEET FOR SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池モジュール用封止材シート、太陽電池モジュール用多層封止材シート、太陽電池モジュール用封止材組成物、太陽電池モジュール、および太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are sealing material sheets for a solar cell module (2, 3), the sealing material sheets for a solar cell module (2, 3) characterized by using a polyethylene-based resin as the base resin, by containing an organic peroxide that is a crosslinking agent, a nurate-ring-containing compound that is a crosslinking aid and that has two or more polymerizable reactive groups in one molecule, and a silane coupling agent, and by being uncrosslinked sealing material sheets (2, 3) in which the content of the crosslinking agent in the sealing material sheets (2, 3) is 0.33-0.53 mass% inclusive, the content of the crosslinking aid is 0.30-0.90 mass% inclusive, and the content of the silane coupling agent is 0.15-0.40 mass% inclusive.



NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 太陽電池モジュール用の封止材シート (2、3) であって、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化剤と、架橋助剤である 1 分子中に 2 以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、上記封止材シート (2、3) 中の上記架橋剤の含有量が、0.33 質量%以上 0.53 質量%以下、上記架橋助剤の含有量が 0.30 質量%以上 0.90 質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が 0.15 質量%以上 0.40 質量%以下である、未架橋の封止材シート (2、3) であることを特徴とする太陽電池モジュール用封止材シート (2、3) を提供する。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池モジュール用封止材シート、太陽電池モジュール用多層封止材シート、太陽電池モジュール用封止材組成物、太陽電池モジュール、および太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、太陽電池モジュール用封止材シート、太陽電池モジュール用多層封止材シート、太陽電池モジュール用封止材組成物およびこれらを用いた太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題に対する意識の高まりから、クリーンなエネルギー源としての太陽電池が注目されている。現在、種々の形態からなる太陽電池モジュールが開発され、提案されている。

[0003] 太陽電池モジュール用の封止材シートとして、透明性、密着性等に優れるEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）をベース樹脂としたものが広く用いられている（特許文献1）。しかし、近年においては、EVA同等の透明性を有し、EVAに比して耐加水分解性等に優れるポリエチレン系樹脂をベース樹脂とした太陽電池モジュール用封止材シートの開発が進んでいる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-135200号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このようなポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤を含有する熱硬化系の封止材シートは、シート表面への添加剤のブリードアウトや、太陽電池モジュールの製造時等においてアウトガスが生じる場合があった。

[0006] 本開示は上記実情に鑑みてなされた発明であり、信頼性が高い太陽電池モジュールを製造可能な太陽電池モジュール用封止材シートを提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため、ベース樹脂としてポリエチレン系樹脂を使用し、特定の架橋剤、特定の架橋助剤、及びシランカップリング剤をそれぞれ特定の範囲内の含有量とした封止材シートであれば、信頼性の高い太陽電モジュールが製造可能であることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

[0008] すなわち、本開示は、太陽電池モジュール用の封止材シートであって、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、上記封止材シート中の上記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、上記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材シートを提供する。

[0009] また、本開示は、コア層と、上記コア層の両面に配置されたスキン層とを有する太陽電池モジュール用の多層封止材シートであって、上記コア層は、上記スキン層よりも厚く、上記スキン層は、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、上記スキン層中の上記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、上記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用多層封止材シートを提供する。

[0010] また、本開示は、太陽電池モジュール用の封止材組成物であって、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤で

ある 1 分子中に 2 以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、前記封止材組成物中の前記架橋剤の含有量が、0.33 質量%以上 0.53 質量%以下、前記架橋助剤の含有量が 0.30 質量%以上 0.90 質量%以下、前記シランカップリング剤の含有量が 0.15 質量%以上 0.40 質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材組成物を提供する。

[0011] 本開示は、太陽電池素子と、表面側保護部材と、裏面側保護部材と、上述の太陽電池モジュール用封止材シート、上述の太陽電池モジュール用多層封止材シート、及び上述の太陽電池モジュール用封止材組成物のいずれかの架橋体である封止材層と、を含み、上記太陽電池素子が、上記表面側保護部材と上記裏面側保護部材との間に配置された封止材層により封止されている、太陽電池モジュールを提供する。

[0012] また、本開示は、太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法であって、ポリエチレン系樹脂と、架橋助剤である 1 分子中に 2 以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物とを混合して混合物を得る工程と、上記混合物と、架橋剤である有機過酸化物と、シランカップリング剤とを混合して封止材組成物を得る工程と、上記封止材組成物を溶融し、シート状に成膜して、未架橋の封止材シートを得る工程と、を有し、上記封止材シート中の上記架橋剤の含有量が、0.33 質量%以上 0.53 質量%以下、上記架橋助剤の含有量が 0.30 質量%以上 0.90 質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が 0.15 質量%以上 0.40 質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法を提供する。

発明の効果

[0013] 本開示の太陽電池モジュール用封止材シートは、信頼性が高い太陽電池モジュールを製造できるといった効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本開示の太陽電池モジュールを例示する概略断面図である。

[図2]本開示の太陽電池モジュール用封止材シートを使用した多層封止材シー

トを例示する概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 下記に、図面等を参照しながら本開示の実施の形態を説明する。ただし、本開示は多くの異なる態様で実施することが可能であり、下記に例示する実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。また、図面は説明をより明確にするため、実際の形態に比べ、各部の幅、厚さ、形状等について模式的に表わされる場合があるが、あくまで一例であって、本開示の解釈を限定するものではない。また、本明細書と各図において、既出の図に関して前述したものと同様の要素には、同一の符号を付して、詳細な説明を適宜省略することがある。

[0016] 「上に」、あるいは「下に」と表記する場合、特に断りの無い限りは、ある部材に接するように、直上、あるいは直下に他の部材を配置する場合と、ある部材の上方、あるいは下方に、さらに別の部材を介して他の部材を配置する場合との両方を含むものとする。

[0017] また、本明細書において、「シート」、「フィルム」、「板」等の用語は、呼称の違いのみに基づいて、互いから区別されるものではない。例えば、「シート」は、フィルムや板とも呼ばれるような部材も含む意味で用いられる。

[0018] 本明細書において、太陽電池モジュール用封止材シートを、単に封止材シートとも称し、太陽電池モジュール用封止材組成物を、単に封止材組成物とも称する。

[0019] 上述したように、耐加水分解性等に優れるポリエチレン系樹脂をベース樹脂とした熱硬化系の封止材シートの開発が進んでいる。一般に、ポリエチレンはEVAと比べて架橋反応が進行しにくく、必要な耐熱性を確保するに足る程度にまで架橋反応を進行させる必要があった。また、配線の伸縮に伴う接続不良を抑制するために、太陽電池モジュールの封止材層の弾性率を上げることが求められていた。そのため、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とした熱硬化系の封止材シートには、ゲル分率を高くするための架橋剤および架

橋助剤は通常多く添加されていた。

[0020] しかしながら、本発明者らは、架橋剤が過剰に添加されていたことにより、太陽電池モジュールとしての一体化工程や耐久試験時等に架橋剤に起因したアウトガスが発生し、発生したガスが十分に脱気されることなく太陽電池モジュール内部に留まることにより気泡として残り、発電を阻害することを知見した。また、本発明者らは、特定の架橋助剤が、ゲル分率を向上させる効果を有するものの、特にポリエチレン系樹脂をベース樹脂とした場合、架橋助剤の含有量が多いとブリードアウトが生じ、作業性を悪化させたり、他の部材との密着性を阻害する等の不具合が生じる可能性があり、太陽電池モジュールの信頼性が低下することを知見した。

[0021] そこで、封止材シート中の架橋剤及び架橋助剤の含有量を低減させることを試みたが、ガラスやセル、配線等との密着性を確保するために添加するシランカップリング剤の添加量が過剰であると、シランカップリング剤が、ポリエチレン系樹脂を架橋させる際のラジカルを捕捉してしまう量が多くなってしまい、結果的に架橋度が低下してゲル分率を上げることができない場合があることを知見した。

[0022] そこで、本発明者らは、ベース樹脂としてポリエチレン系樹脂を使用し、特定の架橋剤、特定の架橋助剤、及びシランカップリング剤をそれぞれ特定の範囲内の含有量とした封止材シートであれば、添加剤のブリードや、太陽電池モジュールの製造時等におけるアウトガスの発生を抑制でき、かつ、ガラス等との高い密着性および高いゲル分率等の要求特性を満足する信頼性の高い太陽電池モジュールを製造できる封止材シートとなることを見出した。

[0023] 以下、本開示の太陽電池モジュール用封止材シート、太陽電池モジュール用多層封止材シート、太陽電池モジュール用封止材組成物、太陽電池モジュール、および太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法の詳細を説明する。

[0024] A. 太陽電池モジュール用封止材シート

本開示の太陽電池モジュール用封止材シートは、ポリエチレン系樹脂をベ

ース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、上記封止材シート中の上記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、上記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下であることを特徴とする。

[0025] 本開示の封止材シートは、上記の架橋剤の含有量を上記範囲内とすることにより、太陽電池モジュールとしての一体化工程の際や耐久試験時等に架橋剤に起因するアウトガスの発生を抑制することができ、太陽電池モジュール内部に気泡が生じにくいものとなる。また、上記の架橋助剤の含有量を上記範囲内とすることにより、架橋助剤のブリードを抑制することができ、他の部材との密着性を阻害する等の不具合が生じにくいものとなる。さらに、シランカップリング剤の含有量を上記範囲内とすることにより、ガラス基板等の他の部材との密着性に問題を生じさせることなく、架橋密度が低下することを抑制することが可能となる。よって、架橋助剤のブリードや、太陽電池モジュールの製造時等におけるアウトガスの発生を抑制でき、かつ、ガラス等との高い密着性および高いゲル分率等の要求特性を満足する信頼性の高い太陽電モジュールを製造できる封止材シートとなる。

[0026] 1. 封止材シートの組成

本開示の封止材シートは、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、封止材シート中の架橋剤である有機過酸化物の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である。それぞれの含有量は、後述する「2. 封止材シート中の各成分含有量測定方法」に記載の方法で求めることができる。

[0027] (1) ポリエチレン系樹脂

本開示の太陽電池モジュール用封止材シートは、ポリエチレン系樹脂をベ

ース樹脂として含む。尚、本明細書において「ベース樹脂」とは、当該ベース樹脂を含有してなる樹脂組成物において、当該樹脂組成物中で含有量比の最も大きい樹脂を言うものとする。

[0028] 太陽電池モジュールに使用される封止材シートとしては、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）からなる樹脂シートが一般的に使用されている。しかしながら、EVA樹脂は、長期間の使用に伴って徐々に分解する傾向があり、太陽電池モジュールの内部で劣化して強度が低下したり、太陽電池素子に影響を与える酢酸ガスを発生させたりする可能性がある。本開示においては、ベース樹脂としてポリエチレン系樹脂を使用するため、このような問題が生じない。

[0029] 本開示に用いられるポリエチレン系樹脂には、エチレンを重合して得られる通常のポリエチレンのみならず、エチレンと α -オレフィンとの共重合体が含まれる。 α -オレフィンとしては、好ましくは炭素数3~12の α -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ヘプテン、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等を挙げることができる。エチレン・ α -オレフィン共重合体の具体例としては、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、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共重合体等が挙げられる。本開示においては、中でもエチレン・プロピレン共重合体が好ましい。また、 α -オレフィンは1種または2種以上の組み合わせでもよい。

[0030] 中でも、低密度ポリエチレン系樹脂（LDPE）、直鎖低密度ポリエチレン系樹脂（LLDPE）を好ましく用いることができる。

[0031] 本開示では、 0.870 g/cm^3 以上 0.920 g/cm^3 以下、特に、 0.880 g/cm^3 以上 0.890 g/cm^3 以下の低密度ポリエチレン、中でも、直鎖低密度ポリエチレン（LLDPE）を用いることが好ましい。上記のような低密度のポリエチレンをベース樹脂とすることにより、封止

材シートの透明性を向上させることができ、また、柔軟性を向上させることができラミネート処理における各部材の圧着時におけるセル割れのリスクを低減させることもできる。

[0032] また、本開示におけるポリエチレン系樹脂は、成膜性を良好に保つ観点から、JIS K7210に準拠して測定した190℃、荷重2.16kgにおけるMFRの値（本明細書における「MFR」とは、この条件で測定した値とする。）が、3.0g/10min以上30.0g/10min以下であることが好ましく、10g/10min以上25g/10min以下であることがより好ましい。

[0033] 特に、本開示においては、後述する架橋剤及び架橋助剤により架橋しやすいポリエチレン系樹脂が好ましい。このようなポリエチレン系樹脂としては、反応性官能基を側鎖又は末端に有するポリエチレン系樹脂が挙げられる。反応性官能基としては不飽和結合含有基が挙げられ、例えば、ビニル、ビニリデン、シスービニレン、トランスービニレン、三置換ービニレンが挙げられる。さらに、本開示におけるポリエチレン系樹脂（エチレン・ α -オレフィン共重合）としては、ビニル、ビニリデン、シスービニレン、トランスービニレン、三置換ービニレンの合計量が0.22（個 / total 1000C）以上であることが好ましい。ここで、ビニル、ビニリデン、シスービニレン、トランスービニレン、三置換ービニレンの個数は、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。エチレン・ α -オレフィン共重合体中のビニル、ビニリデン、シスービニレン、トランスービニレン、三置換ービニレンの合計量は、0.25以上がより好ましく、中でも0.30以上が好ましく、0.40以上がさらに好ましく、0.50以上が特に好ましい。具体的には、特開2014-168091に記載のポリエチレン系樹脂を使用することができる。

[0034] 封止材シートの全樹脂成分に対するポリエチレン系樹脂の含有量は、封止材シートの質量を100質量%としたとき、好ましくは、90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。これにより、透明性、接着性、耐熱

性、柔軟性、外観、架橋特性、電気特性等のバランスにより優れた封止材となる。

[0035] (2) 架橋剤

本開示の封止材シートは、架橋剤として有機過酸化物を含む。有機過酸化物は、少なくとも炭素原子と $-O-O-$ 結合を有する化合物である。本開示における有機過酸化物は、その含有量が、封止材シートの全体を100質量%としたとき、0.33質量%以上0.53質量%以下であり、好ましくは、0.38質量%以上0.50質量%以下、より好ましくは、0.42質量%以上0.48質量%以下である。架橋剤の含有量が上記の下限值より少ないと、架橋密度が低下し、ゲル分率が低くなる。また、上記の上限值より多いと、太陽電池モジュールとしての一体化工程の際や耐久試験時等に、有機過酸化物の分解生成物であるアウトガスが発生し、気泡の原因となり、信頼性の高い太陽電池モジュールを製造することができない。

[0036] 本開示において、上記架橋剤である有機過酸化物は、分子量200以上350以下、中でも、分子量220以上300以下の範囲内のものが好ましい。上記分子量の有機過酸化物であれば、架橋点を十分に確保する量のラジカルを発生することができ、また、有機過酸化物の分解生成物であるアウトガスを確実に抑制することができるために好ましい。

[0037] さらに、上記分子量の範囲内の有機過酸化物のうち、1時間半減期温度が110℃以上145℃以下のものが好ましい。ここで、有機過酸化物の半減期とは、有機過酸化物が熱によって分解してその活性酸素量が分解前の量の半分になるまでの時間である。1時間半減期温度が上記の下限值以上であれば、成膜時に架橋が生じることを防止することができるために好ましい。また、上記の上限值以下であれば、モジュール一体化工程時にラジカルを確実に発生することができるため好ましい。

[0038] また、上記有機過酸化物の活性酸素量が、5.0%程度～10.0%程度の範囲内であることが好ましい。活性酸素量が上記下限値以上であれば、ポリエチレン系樹脂と架橋助剤とが架橋するために必要なラジカル量を十分に

発生することができ、モジュール一体化工程時に封止材が確実に架橋するために好ましい。

[0039] 本開示において、架橋剤である有機過酸化物としては、具体的には、*t*-アミルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*n*-ブチル4,4-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、エチル3,3-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ブチレート、2,2-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール類、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-パーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類を、封止材組成物に添加して用いることができる架橋剤として挙げるることができる。本開示においては、上記架橋剤を1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0040] 特に、本開示において、授記架橋剤は、ベース樹脂であるポリエチレン系樹脂に対して良好な反応性を有する等の観点から、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート（製品名「ルペロックスTBEC」 アルケマ吉富株式会社製）が好ましい。

[0041] (3) 架橋助剤

本開示の封止材は、架橋助剤として、1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物を含む。本開示におけるヌレート環含有化合物は、その含有量が、封止材シートの全体を100質量%としたとき、0.30質量%以上0.90質量%以下であり、好ましくは、0.45質量%以上0.78質量%以下、より好ましくは、0.50質量%以上0.70質量%以下である。

[0042] 本開示に用いられる架橋助剤は、反応性を向上させる観点からヌレート環含有化合物であることが好ましいが、ヌレート環含有化合物は、ポリエチレン系樹脂と相溶性が悪く、ブリードアウトが生じやすいものとなる。このた

め、上記上限値を定めてブリードアウトによる不具合を防止するものである。一方、架橋助剤の含有量が上記の下限值より少ないと、封止材シートの架橋処理後のゲル分率が低下するため好ましくない。

[0043] 本開示における架橋助剤は、1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物であればよいが、好ましい重合反応基の数としては、1分子中に2～6個であることが好ましく、特に2～3個であることが好ましい。上記範囲より小さい場合は、架橋密度を十分に上げることができない可能性があるからである。一方、上記範囲より大きい場合は、架橋処理後の封止層が脆くなる等の封止層の物性に悪影響を及ぼす可能性があるからである。

[0044] 本開示における架橋剤が含有する重合性反応基としては、ベース樹脂であるポリエチレン系樹脂と反応し、架橋構造を付与することができるものであれば特に限定されない。本開示においては、中でもビニル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、アリル基等の炭素-炭素二重結合を有する基や、エポキシ基等が好ましい。

[0045] 本開示における架橋助剤としては、具体的には、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート等のポリアリル化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMP T)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP T A)、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート等のポリ(メタ)アクリロキシ化合物、二重結合とエポキシ基を含むグリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル及びエポキシ基を2つ以上含有する1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物等を挙げるができる。これら

は単独でもよく、2種以上を組合せてもよい。また、上記架橋助剤の中でも、封止材のガラス密着性向上にも顕著に寄与し、直鎖低密度ポリエチレンに対する相溶性が良好で、架橋によって結晶性を低下させ透明性を維持し、低温での柔軟性を付与する観点からT A I Cを好ましく使用することができる。

[0046] (4) シランカップリング剤

本開示の封止材シートは、シランカップリング剤を含む。本開示におけるシランカップリング剤は、その含有量が、封止材シートの全体を100質量%としたとき、0.15質量%以上0.40質量%以下であり、好ましくは、0.17質量%以上0.35質量%以下、より好ましくは、0.20質量%以上0.30質量%以下である。封止材シートにおけるシランカップリング剤の含有量が上記の下限值より少ないと、ガラスやセル、配線等との密着性が低下する。一方、上記の上限值より多いと、ポリエチレン系樹脂に上記架橋剤等を用いて架橋反応を行う際に生じるラジカルを、上記シランカップリング剤が捕捉してしまう量が多くなってしまい、十分な架橋密度を得ることができない可能性があるからである。

[0047] 本開示におけるシランカップリング剤としては、例えば、メタクリロキシ系シランカップリング剤、アクリロキシ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤又はメルカプト系シランカップリング剤を好ましく用いることができる。なかでもアクリロキシ系又はメタクリロキシ系シランカップリング剤が好ましく、具体的には、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等があげられる。なお、メタクリロキシ系、アクリロキシ系のシランカップリング剤は特に限定されず、公知のシランカップリング剤を好適に用い

ることができる。例えば、「KBM503」、「KBM-5103」（いずれも「信越シリコン株式会社」製）があり、市場から容易に入手できる。本開示においては、（メタ）アクリロイルオキシ基を有するものが好ましく、特に、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0048] (5) その他の添加剤

本開示の封止材シートは、上述したポリエチレン系樹脂、架橋剤、架橋助剤およびシランカップリング剤以外のその他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、耐候剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、核剤、分散剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤、難燃剤、及びその他の各種フィラーを適宜添加することができる。

[0049] 耐候剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）が挙げられる。ヒンダードアミン系光安定剤はピペリジン骨格中の窒素原子の結合相手により大きく分けて、N-H型（窒素原子に水素が結合）、N-R型（窒素原子にアルキル基（R）が結合）、N-OR型（窒素原子にアルコキシ基（OR）が結合）の3タイプがあるが、これらのうち、N-OR型のヒンダードアミン系耐光安定剤を特に好ましく用いることができる。N-OR型のヒンダードアミン系耐光安定剤としては、Tinuvin NOR 371、Tinuvin XT 850（BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。N-OR型は、ラジカルを補足する速さがN-H型やN-R型よりも速い。さらに高分子HALSよりも速く表面へ移行したN-OR型の低分子HALSは、N-H型やN-CH₃型のHALSよりも短期的にラジカルを補足し、封止シートの劣化を抑制する点において、好ましい。

[0050] 紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱安定剤、核剤、分散剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤、難燃剤、及びその他の各種フィラーとしては、従来公知のものを使用することができる。

[0051] 本開示においては、上記耐候剤、紫外線吸収剤、及び酸化防止剤等を、ポリエチレン等の樹脂に分散させた耐候性マスターバッチとして、封止材組成物に添加することにより、封止材シートに良好な耐光性を付与することがで

きる。耐候性マスターバッチは、適宜作製して使用してもよいし、市販品を使用してもよい。耐候性マスターバッチに使用される樹脂としては、本開示におけるポリエチレンでもよく、その他の樹脂であってもよい。

[0052] 2. 封止材シート中の各成分含有量測定方法

本開示の封止材シートは、上述したように、上述の架橋剤、上述の架橋助剤、およびシランカップリング剤の含有量を上記範囲内とすることを特徴とする。これらの含有量の測定方法は特に限定されないが、例えば、赤外分光法、ガスクロマトグラフィー質量分析法等により求めることができる。

[0053] 赤外分光法で求める場合、例えば、封止材シートを赤外分光光度計で測定して赤外吸収スペクトルを得て、ベース樹脂であるポリエチレン系樹脂のメチレン基に由来する吸光度ピークに対する、架橋剤、架橋助剤およびシランカップリング剤中の各官能基の吸光度ピークの比率（IRピーク比）を算出することによって求めることができる。架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤の含有量と吸光度の関係は予め検量線法により求めておくことが可能である。

[0054] 3. 封止材シートの製造方法

以下、封止材シートの製造方法の一例について説明する。まず、上記の各成分を混合することにより封止材組成物とし、上記封止材組成物を溶融し、シート状に成膜して、未架橋の封止材シートを得る工程により得られる。

[0055] 各成分を混合する方法としては、例えば、各成分をドライブレンドでベース樹脂となるポリエチレン系樹脂に含浸させる方法が挙げられる。また、押し出し成型により封止材シートを得る場合には、架橋剤や架橋助剤を液体の状態ベース樹脂となるポリエチレン系樹脂に添加してもよい。また、架橋助剤をベース樹脂となるポリエチレン系樹脂に予め練り混ぜ、混合物としてマスターバッチ化したものを用いてもよい。マスターバッチ化したものを用いた場合、架橋助剤の分散性が良くなるため、封止材シート中の架橋助剤の含有量のバラツキを抑えることができる。

[0056] 本開示の封止材シートは、上記封止材組成物を実質的な架橋を生じさせず

に成膜したものであり、封止材シート中の各成分の含有量範囲は、封止材組成物中の各成分の含有量範囲と同様となる。溶融成形は、Tダイによる成膜等、従来公知の各種成膜方法によることができる。成膜温度は、80℃～100℃とすることができる。上記封止材組成物については、後述する「C. 太陽電池モジュール用封止材組成物」において詳述する。

[0057] なお、架橋処理は、例えば、太陽電池モジュールの製造時の高温加熱処理によって完了させる。

[0058] 4. その他

本開示の封止材シートは、成膜後未架橋の段階における封止材シートであり、太陽電池モジュールとしての一体化後までの間におけるいずれかのプロセス中において、架橋が進行することが想定されている、いわゆる、熱硬化系の樹脂フィルムである。

[0059] 本開示の封止材シートは、このように未架橋の封止材シートであり、そのゲル分率は、通常、5%以下である。一方、太陽電池モジュールとして一体化後の架橋完了後における封止材シートのゲル分率、即ち封止材層のゲル分率は、50%以上90%以下であればよく、60%以上80%以下であることがより好ましい。

[0060] ここで、本明細書における「ゲル分率 (%)」とは、封止材1.0gを樹脂メッシュに入れ、110℃キシレンにて24時間抽出したのち、樹脂メッシュごと取出し乾燥処理後秤量し、抽出前後の質量比較を行い残留不溶分の質量%を測定しこれをゲル分率としたものである。

[0061] なお、ゲル分率0%とは、上記残留不溶分が実質的に0であり、封止材組成物或いは封止材シートの架橋反応が実質的に開始していない状態であることを言う。より具体的には、「ゲル分率0%」とは、上記残留不溶分が全く存在しない場合、及び、精密天秤によって測定した上記残留不溶分の質量%が0.05質量%未満である場合を言うものとする。

[0062] また、上記残留不溶分には、樹脂成分以外の顔料成分等は含まないものとする。これらの樹脂成分以外の混在物が、上記試験により残留不溶分に混在

している場合には、例えば、予めこれらの混在物の樹脂成分中における含有量を別途測定しておくことで、これらの混在物を除く樹脂成分由来の残留不溶分について本来得られるべきゲル分率を算出することができる。

[0063] 本開示の封止材シートの膜厚は特に限定されないが、好ましくは、 $200\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下である。膜厚が上記の下限值以上であれば、封止材シートの強度をより良好なものとすることができる。膜厚が上記の上限値以下であれば、ラミネート工程において、透明基板等の他の部材の破損を抑制することができる。また、十分な光透過率を確保することができ、これを含む太陽電池モジュールは、高い光発電量を有するものとなる。

[0064] 本開示の封止材シートは、単独で封止材シートとして使用されることが好ましいが、多層構造を有する多層封止材シートの一部として含まれ得る。多層構造としては、2種2層や2種3層等が好ましく用いられ、なかでも、スキン層、コア層、およびスキン層がこの順で積層される2種3層構成が好ましい。図2に、本開示の封止材シート100を使用した、スキン層6、コア層7、およびスキン層6がこの順で積層された2種3層構成を有する多層封止材シート20の概略断面図を示す。このような多層封止材シートは、コア層用、スキン層用の各封止材組成物により、所定の層厚さで、両最表面にスキン層が配置され、太陽電池素子と密着する側にスキン層が配置される。本開示の封止材シートは、多層封止材シートのスキン層として含まれることが好ましい。

[0065] スキン層とコア層との層厚比は $1 : 1.2 \sim 1 : 10$ が好ましく、より好ましくは $1 : 2 \sim 1 : 7$ であり、特に好ましくは $1 : 3 \sim 1 : 5$ である。これらは、従来公知の多層共押し出し法等により成膜可能である。

[0066] コア層は、多層封止材シートに、主として耐熱性や適度な剛性等の所望の性能を付与する機能を有するものであれば限定されず、例えば、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、任意の成分を含有するものとすることができる。

[0067] コア層用の封止材組成物のベース樹脂としては、低密度ポリエチレン系樹

脂（LDPE）、直鎖低密度ポリエチレン系樹脂（LLDPE）、又はメタロセン系直鎖低密度ポリエチレン系樹脂（M-LLDPE）を好ましく用いることができる。中でも、太陽電池モジュールの長期信頼性の観点から、低密度ポリエチレン系樹脂（LDPE）をコア層用の組成物として特に好ましく用いることができる。

[0068] B. 太陽電池モジュール用多層封止材シート

本開示では、コア層と、上記コア層の両面に配置されたスキン層とを有する太陽電池モジュール用の多層封止材シートであって、上記コア層は、上記スキン層よりも厚く、上記スキン層は、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、上記スキン層中の上記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、上記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用多層封止材シートを提供する。

[0069] 図2に示すように、本開示の太陽電池モジュール用多層封止材シート20は、スキン層6、コア層7、およびスキン層6がこの順で積層された2種3層構成を有する。

[0070] スキン層中のポリエチレン系樹脂、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、及びその他の添加剤、並びにこれらの含有量は、上記「A. 太陽電池モジュール用封止材シート」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0071] また、本開示の多層封止材シートにおいてコア層は、スキン層よりも厚い。その層厚比については、「A. 太陽電池モジュール用封止材シート 4. その他」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。コア層については、「A. 太陽電池モジュール用封止材シート 4. その他」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0072] C. 太陽電池モジュール用封止材組成物

本開示では、太陽電池モジュール用の封止材組成物であって、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、前記封止材組成物中の前記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、前記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、前記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下であることを特徴とする太陽電池モジュール用封止材組成物を提供する。

[0073] 1. 封止材組成物の組成

本開示の封止材組成物は、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、特定の含有量の上記架橋剤、上記架橋助剤、および上記シランカップリング剤を必須成分とする。さらに、その他の添加剤を含んでもよい。

[0074] ポリエチレン系樹脂、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、及びその他の添加剤、並びにこれらの含有量は、上記「A. 太陽電池モジュール用封止材シート」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0075] 2. 封止材組成物の用途

本開示の封止材組成物は、太陽電池モジュールの封止部材を構成する封止材シートの製造に用いる組成物であり、従来公知の方法でシート状に成型することで単層の封止材シートが得られる。また、本開示の封止材組成物は、2種2層や2種3層等の多層構造を有する多層封止材シートの層を成膜するために使用することができる。中でも、図2に示されるようなスキン層6、コア層7、およびスキン層6をこの順で積層した2種3層構成を有する多層封止材シート20のスキン層形成用の組成物として好ましく使用される。この場合、コア層用の封止材組成物、及びスキン層用の本開示の封止材組成物を、従来公知の多層共押し出し法等によりシート状に押し出して多層封止材シートを得る。

[0076] コア層の組成やスキン層とコア層との層厚比については、上記「A. 太陽電池モジュール用封止材シート」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0077] D. 太陽電池モジュール

本開示では、太陽電池素子と、表面側保護部材と、裏面側保護部材と、上述の太陽電池モジュール用封止材シート、上述の太陽電池モジュール用多層封止材シート、及び上述の太陽電池モジュール用封止材組成物のいずれかの架橋体である封止材層と、を含み、前記太陽電池素子が、前記表面側保護部材と前記裏面側保護部材との間に配置された前記封止材層で封止されている、太陽電池モジュールを提供する。

[0078] 1. 太陽電池モジュールの構成

太陽電池モジュールは、太陽電池素子を封止材層で挟み積層し、さらに、表裏両面を保護部材でカバーした太陽電池モジュールが挙げられる。すなわち、典型的な太陽電池モジュールは、表面側保護部材、表面側封止材層、太陽電池素子、裏面側封止材層、および裏面側保護部材をこの順で積層した構成になっている。図1に、本開示の太陽電池モジュールを例示する概略断面図を示す。太陽電池モジュール10は、複数の太陽電池素子1と、太陽電池素子1を挟んで封止する一对の表面側太陽電池封止材層2と裏面側太陽電池封止材層3、および表面側保護部材4および裏面側保護部材5とを備える。

[0079] (1) 封止材層

封止材層は、上述した封止材シート、多層封止材シートまたは上述した封止材組成物が加熱処理された架橋体（図1中100Cで示される封止材層）であり、太陽電池素子を封止するための層である。封止材シートは、上記「A. 太陽電池モジュール用封止材シート」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。多層封止材シートは、上記「B. 太陽電池モジュール用多層封止材シート」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。多層封止材シートの架橋体は、架橋したスキン層、コア層、および架橋したスキン層を有する。封止

材組成物は、上記「C. 太陽電池モジュール用封止材組成物」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0080] 封止材層は、典型的には、図1に示されるように表面側封止材層及び裏面側封止材層からなり、本開示の封止材シート、多層封止材シートまたは封止材組成物は、上記表面側封止材層および裏面側封止材層のいずれか一方、あるいは両方を形成するために用いられ、これらの封止材層は本開示の封止材シート、多層封止材シート、または封止材組成物を架橋させることにより形成することができる。

[0081] 本開示における封止材層は、典型的には、図1に示すように、太陽電池素子を、その両面に配置される一对の封止材シートで挟持する態様によってこれを封止している層であるが、これに限定されない。例えば、ガラス基板に薄膜系の太陽電池素子が形成されてなるセルガラスを封止材層で被覆してなる構成を有する薄膜系の太陽電池モジュールにおいては、上記のセルガラス上に形成されている薄膜系の素子を被覆している封止材層を、太陽電池モジュールの封止材層とみなすことができる。

[0082] (2) 太陽電池素子

太陽電池素子としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等のシリコン系、ガリウム-砒素、銅-インジウム-セレン、カドミウム-テルル等のIII-V族やII-VI族化合物半導体系等の各種太陽電池素子を用いることができる。太陽電池モジュールにおいては、複数の太陽電池素子は、導線および半田接合部を備えたインターコネクタを介して電氣的に直列に接続されている。

[0083] (3) 表面側保護部材

表面側保護部材としては、ガラス板；アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂等により形成された樹脂板等の透明基板が挙げられる。本開示の太陽電池封止材シートは、透明表面側保護部材に対して良好な接着性を示す。

[0084] (4) 裏面側保護部材

裏面側保護部材（バックシート）としては、金属や各種熱可塑性樹脂フィルム等の単体もしくは多層のシートが挙げられる。例えば、錫、アルミ、ステンレススチール等の金属；ガラス等の無機材料；ポリエステル、無機物蒸着ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリオレフィン等により形成された各種熱可塑性樹脂フィルム等が挙げられる。裏面側保護部材は、単層であってもよく、複層であってもよい。本開示の太陽電池封止材シートは、裏面側保護部材に対して良好な接着性を示す。

[0085] 2. 太陽電池モジュールの製造方法

本開示の太陽電池モジュールは、例えば、上述した封止材組成物を用いて封止材シートを製造し（封止材シート製造工程）、次いで、上記の表面側保護部材、封止材シート、太陽電池素子、封止材シート、および裏面側保護部材からなる部材を順次積層してから真空吸引等により一体化し、その後、ラミネーション法等の成形法により、上記の部材を一体成形体として加熱圧着成形して製造することができる（モジュール一体化工程）。

[0086] (1) 封止材シート製造工程

封止材シートの製造は、上記「A. 太陽電池モジュール用封止材シート 3. 封止材シートの製造方法」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0087] (2) モジュール一体化工程

上記封止材シート製造工程で得た未架橋の封止材シートを含む各部材を、上述の通り、真空加熱ラミネーション等の成形方法により、一体成形体として加熱圧着成形する。この一体化工程内で、未架橋の封止材シートのゲル分率が上述した範囲となるように架橋を進行させる。なお、ラミネーション条件に応じて必要であれば、別途の熱架橋処理をさらにモジュール化後に行ってもよい。

[0088] D. 太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法

本開示では、太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法であって、ポリエチレン系樹脂と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を

有するヌレート環含有化合物とを混合して混合物を得る工程と、上記混合物と、架橋剤である有機過酸化化合物と、シランカップリング剤とを混合して封止材組成物を得る工程と、上記封止材組成物を熔融し、シート状に成膜して、未架橋の封止材シートを得る工程と、を有し、上記封止材シート中の上記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、上記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、上記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法を提供する。

[0089] 封止材シートの製造方法については、上記「A. 太陽電池モジュール用封止材シート 3. 封止材シートの製造方法」の項で詳述した内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0090] なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

実施例

[0091] 以下に実施例および比較例を示して、本開示をさらに具体的に説明する。

[0092] (実施例1～6、比較例1～6)

[封止材シートの形成]

ベース樹脂として下記のポリエチレン系樹脂、架橋剤として下記のTBEC、架橋助剤として下記のTAIC、下記シランカップリング剤、下記添加剤を混合し、封止材組成物を得た。該封止材組成物を、熔融し、Tダイ法により厚さ450 μ mとなるように成膜して、太陽電池モジュール用の未架橋の単層の封止材シートを得た。成膜温度は90 $^{\circ}$ C～100 $^{\circ}$ Cとした。

[0093] ・ポリエチレン系樹脂：製品名KS650（日本ポリエチレン株式会社製 密度0.886g/cm³、MFR20）

・架橋剤：製品名TBEC（沸点310 $^{\circ}$ C、密度0.927g/ml、1時間半減期温度121 $^{\circ}$ C、アルケマ吉富株式会社製）

- ・架橋助剤：製品名T A I C（沸点151℃、密度1.159g/ml、三菱ケミカル株式会社製）
- ・シランカップリング剤：製品名K B M - 5 0 3（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、信越シリコン株式会社製）
- ・紫外線吸収剤1：製品名k e m i s o r b 1 2（ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、分子量326、融点47°、比重（25℃）1.16、ケミプロ化成社製）
- ・紫外線吸収剤2：製品名k e m i s o r b 7 9（融点 \geq 103~105℃、比重（20℃）1.18/cm³、ケミプロ化成社製）
- ・耐候剤H A L S：X T 8 5 0（NOR型ヒンダードアミン系、B A S F ジャパン株式会社製）

[0094] [赤外分光法による封止材シートの組成特定]

(測定前処理)

封止材シート中の各成分の含有量（質量%）を、赤外分光法により赤外吸収スペクトルの吸光度比から算出した。まず、封止材シート表面にエンボス等の形状が付いている場合があるため封止材シート表面の平坦化処理を行った。平坦化処理は、上記封止材シートを離型フィルムに挟み、台ガラス/離型フィルム/封止材シート/離型フィルム状態で、温度85℃、真空引き1.5分、圧力保持1.5分（40kPa）で真空ラミネートを行い、シート表面を平滑化した。

[0095] (赤外分光法による測定)

次いで、フーリエ変換赤外分光光度計（F T / I R - 6 1 0、日本分光社製）を使用し、サンプルが無い状態でバックグラウンド測定を実施した後に、実施例1~5、比較例1~6の封止材シートのサンプルをセットし、測定モード：透過測定、検出器：T G C、分解能：4cm⁻¹、積算回数：64の測定条件で赤外分光法による測定を行った。

[0096] 上記測定により、下記ピークを有する赤外吸収スペクトルを得た。

ポリエチレン系樹脂のメチレン基：2021cm⁻¹（ベースライン2091

− 1 9 8 7 c m⁻¹)

架橋剤 T B E C のカルボニル基 : 1 7 9 3 c m⁻¹ (ベースライン 1 8 1 5 − 1 7 7 7 c m⁻¹)

架橋助剤 T A I C のビニル基 : 9 9 0 c m⁻¹ (ベースライン 1 0 0 7 − 8 7 2 c m⁻¹)

シランカップリング剤のカルボニル基 : 1 7 2 2 c m⁻¹ (ベースライン 1 8 1 5 − 1 6 5 8 c m⁻¹)

[0097] ポリエチレン系樹脂のメチレン基に由来する吸光度として波数 2 0 2 1 c m⁻¹ 付近のピークトップのベースラインからの高さを求めた。同様に、架橋剤のカルボニル基に由来する吸光度として波数 1 7 9 3 c m⁻¹ 付近のピークトップのベースラインからの高さを求めた。架橋助剤のビニル基に由来する吸光度として波数 9 9 0 c m⁻¹ 付近のピークトップのベースラインからの高さを求めた。シランカップリング剤のカルボニル基に由来する吸光度として波数 1 7 2 2 c m⁻¹ 付近のピークトップのベースラインからの高さを求めた。

[0098] 架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤それぞれのピークトップの高さを、ポリエチレンのピークトップの高さで割った値 (ピーク比) を算出した。

ピーク比 (架橋剤) = ピーク高さ (架橋剤) / ピーク高さ (ポリエチレン)

ピーク比 (架橋助剤) = ピーク高さ (架橋助剤) / ピーク高さ (ポリエチレン)

ピーク比 (シランカップリング剤) = ピーク高さ (シランカップリング剤) / ピーク高さ (ポリエチレン)

[0099] (検量線作成)

各添加剤の添加量が既知の、添加量が異なる標準試料を 3 点以上準備し、標準試料を I R 測定し、ピーク解析を行った。標準試料の成分濃度を横軸に、ピーク比を縦軸にプロットし、近似線を作成した。架橋剤の近似式の一例として、 y (架橋剤のピーク比) = 8. 8 2 6 3 x (架橋剤の含有量 (質量

%)) + 0. 4 7 8 7 が得られた。

[0100] 上記で作成した検量線及び上記封止材シートのピーク比值に基づいて、架橋剤、架橋助剤、およびシランカップリング剤の含有量を算出し、組成物のその他の添加剤の含有量も踏まえて、封止材シート中の各成分の含有量を算出した。結果を表1に示す。

[0101] (評価方法)

各実施例、比較例の封止材シートについて、架橋処理後のゲル分率、ガラス密着性、アウトガス量、気泡の有無（バブルテスト）、およびブリードの有無について評価を行った。結果を表1に示す。

[0102] [ゲル分率算出]

太陽電池モジュールとして一体化された状態での封止材層の架橋度を評価するため、上記各封止材シートを、離型フィルムに挟みこんで、温度155℃、真空引き6分、圧力保持11分（70kPa）でラミネート処理を行った。この封止材を約1gはかり（W1）、樹脂メッシュでつつみ重さを量った（W2）。次いで、110℃のキシレンに上記封止材を入れ、24時間攪拌し、110℃のオーブンで4時間乾燥させた。乾燥処理後、質量を量り（W3）、下記計算式にてゲル分率を算出した。

$$\text{ゲル分率} = (1 - (W2 - W3) / W1) \times 100$$

[0103] [ガラス密着性評価]

50mm×75mmの白板強化ガラス上にMD方向100mm×TD方向75mmにカットした封止材シートを置き、温度155℃、真空引き6分、圧力保持11分（70kPa）でラミネート処理し、ガラス密着性評価試料を作製した。この試料を、流れ方向に15mm幅でカットし、カット部をTENSILON万能試験機 RTE-1210（ORIENTEC社製）にて、剥離角度180°、剥離速度50mm/minとして剥離強度を測定した。

[0104] [アウトガス量測定]

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー（HS-GC/MS）を用いて太

陽電池モジュール製造の際に発生するアウトガス量を測定した。封止材シート200mgを165℃ 30分で処理し、発生したガスを上記GC/MSに導入した。カラム温度を40℃から320℃に昇温し、水素炎検出器(FID)にて検出した。全域のピーク面積をアウトガス量(単位: pA・sec)とした。

[0105] [添加剤ブリード評価]

室温にて封止材シートを保管しておき、1週間後に明らかなたつき(ウェスで表面をふき取るとウェスが濡れるレベル)がある場合は「×」、たつきがない場合は「○」と評価した。

[0106] [気泡評価(バブルテスト)]

5cm角のガラスで封止材シートを挟み、端部にはブチルゴムを設置した。温度155℃、真空引き6分、圧力保持11分(70kPa)でラミネート処理したサンプルを、190℃のオーブンへ投入し、1時間後の状態を観察し、気泡が発生した場合を「×」とし、気泡が発生しなかった場合を「○」とした。

[0107]

[表1]

	架橋剤 TBEC	架橋 助剤 TAIC	シラン カップリング 剤 KBM-503	紫外線 吸収剤 1	紫外線 吸収剤 2	耐候剤 HALS	ポリ エチレン 系樹脂	ゲル 分率	ガラス 密着	アウト ガス (pA・sec)	バブル テスト	添加剤 ブリード
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(%)	(N/15mm)			
実施例1	0.38	0.53	0.30	0.31	0.06	0.11	98.31	55	30	21000	○	○
実施例2	0.50	0.53	0.30	0.31	0.06	0.11	98.19	64	30	28000	○	○
実施例3	0.38	0.8	0.30	0.31	0.06	0.11	98.04	52	31	22000	○	○
実施例4	0.38	0.4	0.30	0.31	0.06	0.11	98.44	53	28	23000	○	○
実施例5	0.38	0.53	0.15	0.31	0.06	0.11	98.46	58	32	22000	○	○
実施例6	0.46	0.53	0.30	0.31	0.06	0.11	98.23	55	30	23500	○	○
比較例1	0.57	0.53	0.30	0.31	0.06	0.11	98.12	63	27	33000	×	○
比較例2	0.29	0.53	0.30	0.31	0.06	0.11	98.40	25	23	-	-	○
比較例3	0.38	1.06	0.30	0.31	0.06	0.11	97.78	56	36	24000	○	×
比較例4	0.38	0.27	0.30	0.31	0.06	0.11	98.57	15	26	-	-	○
比較例5	0.38	0.53	0.45	0.31	0.06	0.11	98.16	19	33	24000	○	○
比較例6	0.45	0.6	0.09	0.31	0.06	0.11	98.38	54	23	-	-	○

- [0108] 表1の結果から、架橋剤の量が多くなるほど、アウトガスが多く発生し、架橋剤の添加量が過剰であると気泡が発生することが判った（比較例1）。一方で、架橋剤の添加量が少ないと、ゲル分率が低下することが判った（比較例2）。
- [0109] また、架橋助剤の量はアウトガス量にほぼ影響しないが、架橋助剤の添加量が多いとブリードが発生し（比較例3）、架橋助剤の添加量が少ないとゲル分率が低下することが判った（比較例4）。さらに、シランカップリング剤の添加量もアウトガス量にほぼ影響しないが、添加量が多いとゲル分率が低下し（比較例5）、添加量が少ないとガラス密着性が低下することが判った（比較例6）。
- [0110] 一方で、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤の各含有量が本開示の範囲内の実施例1～6の封止材シートは、添加剤のブリードや、太陽電池モジュールの製造時のアウトガスの発生が抑制されつつ、ガラス等との密着性や高いゲル分率等の要求特性を満たす信頼性の高い太陽電池モジュールを製造可能なものであった。

符号の説明

- [0111]
- | | | |
|-----|---|-------------|
| 1 | … | 太陽電池素子 |
| 2 | … | 表面側太陽電池封止材層 |
| 3 | … | 裏面側太陽電池封止材層 |
| 4 | … | 表面側保護部材 |
| 5 | … | 裏面側保護部材 |
| 6 | … | スキン層 |
| 7 | … | コア層 |
| 10 | … | 太陽電池モジュール |
| 20 | … | 多層封止材シート |
| 100 | … | 封止材シート |

請求の範囲

[請求項1]

太陽電池モジュール用の封止材シートであって、
ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、
架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、
前記封止材シート中の前記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、
前記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、
前記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材シート。

[請求項2]

前記太陽電池モジュール用封止材シートの厚さが300 μ m以上900 μ m以下であり、単層構造である、請求項1に記載の太陽電池モジュール用の封止材シート。

[請求項3]

コア層と、前記コア層の両面に配置されたスキン層とを有する太陽電池モジュール用の多層封止材シートであって、
前記コア層は、前記スキン層よりも厚く、
前記スキン層は、ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、
架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、
前記スキン層中の前記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、
前記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、
前記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用多層封止材シート。

[請求項4]

太陽電池モジュール用の封止材組成物であって、
ポリエチレン系樹脂をベース樹脂とし、

架橋剤である有機過酸化物と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物と、シランカップリング剤と、を含み、

前記封止材組成物中の前記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、

前記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、

前記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材組成物。

[請求項5]

太陽電池素子と、表面側保護部材と、裏面側保護部材と、請求項1又は請求項2に記載の太陽電池モジュール用封止材シート、請求項3に記載の太陽電池モジュール用多層封止材シート、及び請求項4に記載の太陽電池モジュール用封止材組成物のいずれかの架橋体である封止材層と、を含み、

前記太陽電池素子が、前記表面側保護部材と前記裏面側保護部材との間に配置された前記封止材層により封止されている、太陽電池モジュール。

[請求項6]

太陽電池モジュール用の封止材シートの製造方法であって、

ポリエチレン系樹脂と、架橋助剤である1分子中に2以上の重合性反応基を有するヌレート環含有化合物とを混合して混合物を得る工程と、

前記混合物と、架橋剤である有機過酸化物と、シランカップリング剤とを混合して封止材組成物を得る工程と、

前記封止材組成物を溶融し、シート状に成膜して、未架橋の封止材シートを得る工程と、を有し、

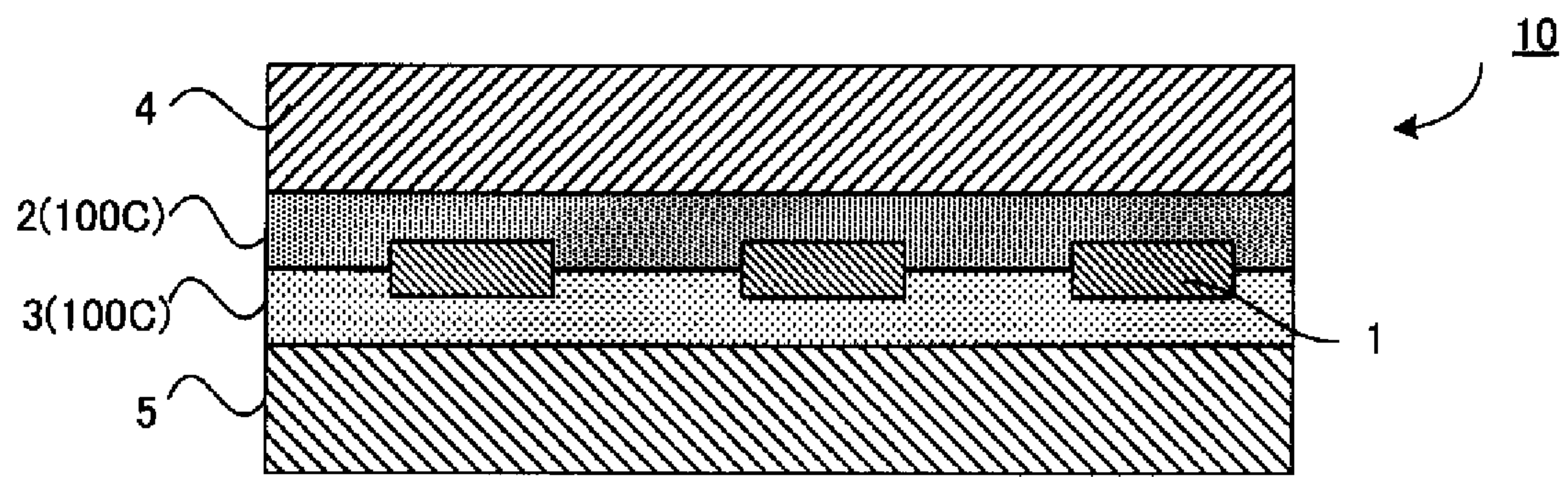
前記封止材シート中の前記架橋剤の含有量が、0.33質量%以上0.53質量%以下、

前記架橋助剤の含有量が0.30質量%以上0.90質量%以下、

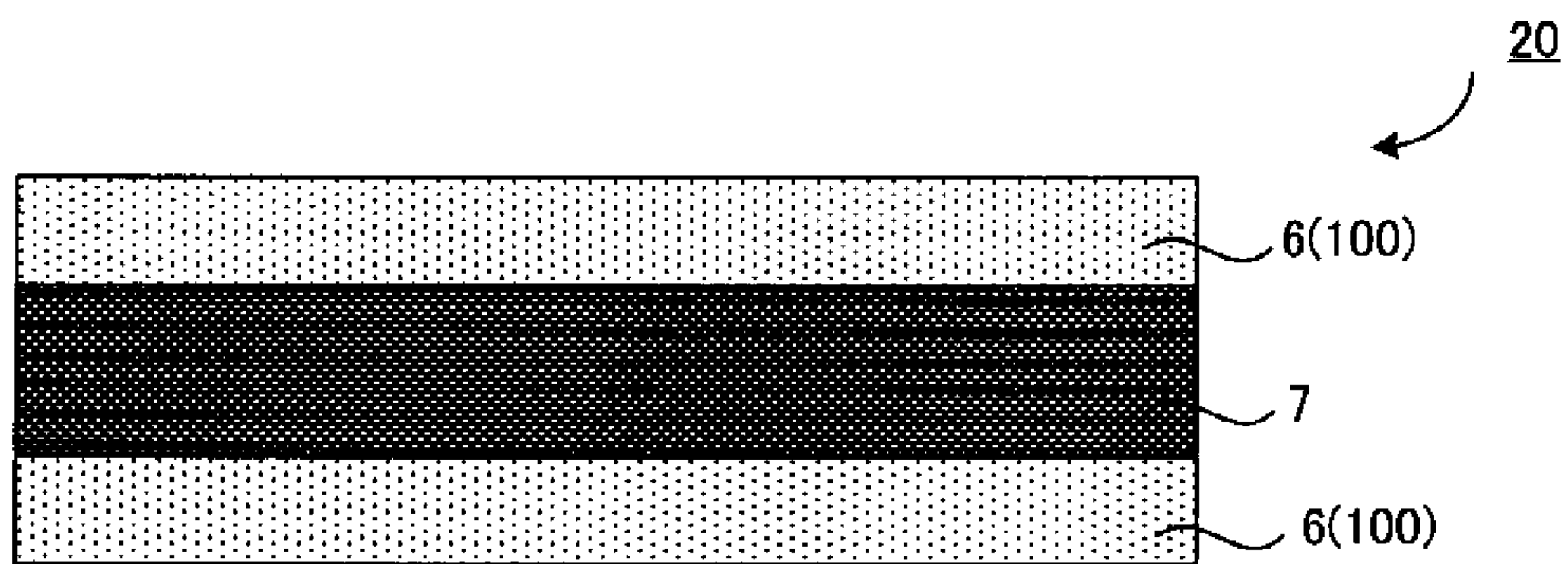
前記シランカップリング剤の含有量が0.15質量%以上0.40

質量%以下である、太陽電池モジュール用封止材シートの製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/001244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L 31/048 (2014.01) i
FI: H01L31/04 560
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)
H01L31/048

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X Y	JP 2018-73845 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 10 May 2018 (2018-05-10) paragraphs [0004], [0052], [0063], [0067]-[0068], [0070]-[0073], [0075], [0080]-[0082], [0090], [0097], [0099], fig. 1	1-2, 4-6 3, 5
Y	JP 2016-25333 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 08 February 2016 (2016-02-08) paragraphs [0009], [0023], [0025]-[0026], [0050]-[0051], [0071]-[0072], fig. 1	3, 5
A	JP 2019-179916 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) entire text, all drawings	1-6
A	CN 108611025 A (ZHEJIANG SINOPONT TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 October 2018 (2018-10-02) entire text, all drawings	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 04 March 2021 (04.03.2021)	Date of mailing of the international search report 16 March 2021 (16.03.2021)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/001244

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-73845 A	10 May 2018	WO 2016/140360 A1 paragraphs [0004], [0052], [0063], [0067]-[0068], [0070]-[0073], [0075], [0080]- [0082], [0090], [0097], [0099], fig. 1	
JP 2016-25333 A	08 Feb. 2016	(Family: none)	
JP 2019-179916 A	17 Oct. 2019	(Family: none)	
CN 108611025 A	02 Oct. 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) H01L 31/048(2014.01)i FI: H01L31/04 560		
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)) H01L31/048		
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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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
X	JP 2018-73845 A (株式会社ブリヂストン) 10.05.2018 (2018 - 05 - 10) 段落[0004], [0052], [0063], [0067]-[0068], [0070]-[0073], [0075], [0080]-[0082], [0090], [0097], [0099], 図1	1-2, 4-6
Y		3, 5
Y	JP 2016-25333 A (大日本印刷株式会社) 08.02.2016 (2016 - 02 - 08) 段落[0009], [0023], [0025]-[0026], [0050]-[0051], [0071]-[0072], 図1	3, 5
A	JP 2019-179916 A (大日本印刷株式会社) 17.10.2019 (2019 - 10 - 17) 全文, 全図	1-6
A	CN 108611025 A (ZHEJIANG SINOPONT TECHNOLOGY CO., LTD.) 02.10.2018 (2018 - 10 - 02) 全文, 全図	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	04.03.2021	国際調査報告の発送日 16.03.2021
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員 (特許庁審査官) 桂城 厚 2K 1764 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/001244

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-73845	A	10.05.2018	WO	2016/140360	A1	段落[0004], [0052], [0063], [0067]-[0068], [0070]-[0073], [0075], [0080]-[0082], [0090], [0097], [0099], 図1
JP	2016-25333	A	08.02.2016	(ファミリーなし)			
JP	2019-179916	A	17.10.2019	(ファミリーなし)			
CN	108611025	A	02.10.2018	(ファミリーなし)			