

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7311613号
(P7311613)

(45)発行日 令和5年7月19日(2023.7.19)

(24)登録日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 L 31/048(2014.01) H 0 1 L 31/04 5 6 0

請求項の数 18 (全23頁)

(21)出願番号	特願2021-542718(P2021-542718)	(73)特許権者	000174862 三井・ダウポリケミカル株式会社 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
(86)(22)出願日	令和2年8月12日(2020.8.12)	(74)代理人	100110928 弁理士 速水 進治
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/030671	(72)発明者	永山 敬 千葉県市原市千種海岸6番地 三井・ダウポリケミカル株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/039397	(72)発明者	久木田 佳那 千葉県市原市千種海岸6番地 三井・ダウポリケミカル株式会社内
(87)国際公開日	令和3年3月4日(2021.3.4)	(72)発明者	佐藤 紀彦 千葉県市原市千種海岸6番地 三井・ダウポリケミカル株式会社内
審査請求日	令和3年12月8日(2021.12.8)	(72)発明者	磯川 素朗
(31)優先権主張番号	特願2019-158111(P2019-158111)		
(32)優先日	令和1年8月30日(2019.8.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 太陽電池封止材用樹脂組成物、太陽電池封止材、太陽電池封止材の製造方法および太陽電池モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

太陽電池封止材を形成するために用いられる樹脂組成物であって、
エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー(A)と、エポキシ基含有エチレン系共重合体(B)と、を含み、
前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー(A)が2種以上の金属イオンを含み、
前記エポキシ基含有エチレン系共重合体(B)の含有量が、前記太陽電池封止材用樹脂組成物の全体を100質量%としたとき、5.0質量%以下である、太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、
前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー(A)を構成する金属イオンがリチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、銀イオン、銅イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、アルミニウムイオン、バリウムイオン、ベリリウムイオン、ストロンチウムイオン、錫イオン、鉛イオン、鉄イオン、コバルトイオンおよびニッケルイオンからなる群から選択される二種以上を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する金属イオンが第1金属イオンおよび前記第1金属イオンとは異なる第2金属イオンを含み、

前記第1金属イオンがナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンおよびマグネシウムイオンからなる群から選択される少なくとも一種の金属イオンを含み、

前記第2金属イオンが亜鉛イオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、銀イオン、コバルトイオンおよびニッケルイオンからなる群から選択される少なくとも一種の金属イオンを含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項4】

請求項3に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の前記第1金属イオンのモル数を価数で乗じた値に対する前記第2金属イオンのモル数を価数で乗じた値の比が0.10以上10.0以下である太陽電池封止材用樹脂組成物。

10

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

シランカップリング剤（C）をさらに含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項6】

請求項5に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記シランカップリング剤（C）がアミノ基を有するシランカップリング剤を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項7】

20

請求項1乃至6のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）が、エチレンと不飽和カルボン酸との2元系共重合体のアイオノマー（A1）およびエチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの3元系共重合体のアイオノマー（A2）を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する不飽和カルボン酸がアクリル酸およびメタクリル酸から選ばれる少なくとも一種を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

30

【請求項9】

請求項1乃至8のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）はエチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル・酢酸ビニル共重合体、およびエチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル・（メタ）アクリル酸エステル共重合体から選択される少なくとも一種を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項10】

請求項1乃至9のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、不飽和カルボン酸から導かれる構成単位が5質量%以上35質量%以下である太陽電池封止材用樹脂組成物。

40

【請求項11】

請求項1乃至10のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の中和度が5%以上95%以下である太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1乃至11のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の少なくとも一部のカルボキシ基と、前記エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）の少なくとも一部のエポ

50

キシ基とが反応して架橋構造が形成される太陽電池封止材用樹脂組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 乃至 1 2 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、
下記方法により測定されるヘイズが 3 . 5 % 未満である太陽電池封止材用樹脂組成物。

(方法)

前記太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された 1 2 0 mm × 7 5 mm × 0 . 4 mm の膜を得る。次いで、得られた前記膜を 1 2 0 mm × 7 5 mm × 3 . 2 mm のガラス板で挟み、真空ラミネーターにて 1 5 0 、 3 分真空保持、0 . 1 MP a (ゲージ圧) で 5 分間プレスを行い、合わせガラスを得る。次いで、得られた前記合わせガラスのヘイズを J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0 に準じてヘイズメータにより測定する。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 乃至 1 3 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、
下記方法により測定されるガラス板に対する接着強度が 1 0 N / 1 5 mm 以上である太陽電池封止材用樹脂組成物。

(方法)

前記太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された 1 2 0 mm × 7 5 mm × 0 . 4 mm の膜を得る。次いで、得られた前記膜を 1 2 0 mm × 7 5 mm × 3 . 9 mm のガラス板のスズ面に積層し、真空ラミネーターにて 1 6 0 、 6 9 0 秒真空保持、0 . 0 6 MP a (ゲージ圧) で 1 5 分間プレスを行い、前記膜を前記ガラス板のスズ面に接着させる。次いで、引張速度 1 0 0 mm / 分で前記膜を前記ガラス板から、ピール角度 1 8 0 ° で引き離し、最大応力をガラス板に対する接着強度 (N / 1 5 mm) として算出する。

20

【請求項 1 5】

請求項 1 乃至 1 4 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、
下記方法により測定されるクリープ距離が 5 mm 未満である太陽電池封止材用樹脂組成物。

(方法)

前記太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された 1 8 0 mm × 1 6 0 mm × 0 . 4 mm の膜を得る。次いで、得られた膜二枚を重ね、1 8 0 mm × 1 8 0 mm × 3 . 2 mm のフロートガラスで 2 c m ずらして挟み、真空ラミネーターにて 1 5 0 、 3 分真空保持、0 . 1 MP a (ゲージ圧) で 5 分間プレスを行い、合わせガラスを得る。次いで、得られた合わせガラスの一方を固定し、もう一方のガラスが自由に変位できるようにし、1 0 5 、 2 0 0 時間経過後のガラスの変位長を測定する。

30

【請求項 1 6】

請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された層を含む太陽電池封止材。

【請求項 1 7】

請求項 1 乃至 1 5 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物をシート状に押し出しする工程を含む太陽電池封止材の製造方法。

【請求項 1 8】

太陽電池素子と、

前記太陽電池素子を封止するための請求項 1 6 に記載の太陽電池封止材により構成された封止樹脂層と、
を備える太陽電池モジュール。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、太陽電池封止材用樹脂組成物、太陽電池封止材、太陽電池封止材の製造方法および太陽電池モジュールに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

50

近年、クリーンなエネルギーとして太陽光発電の普及が進んでいる。太陽光発電は、シリコンセル等の半導体（太陽電池素子）を用いて太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。太陽電池素子の長期信頼を図るため、太陽電池素子を封止材で挟み、太陽電池素子を保護するとともに、太陽電池素子への異物の混入や水分等の侵入を防いでいる。

【0003】

太陽電池素子を封止する太陽電池封止材は、太陽電池素子の保護材として機能するものである。太陽光によりモジュール温度が高くなったとしても流動しにくい耐クリープ性が求められる。また、太陽電池の変換効率を低下させないために、透明性（光線透過性）が高いことが求められている。その他、太陽電池モジュール部材を長期に保護するため、低透湿性、高体積抵抗、耐熱性、耐候性、高接着性等の諸特性が要求されている。

10

【0004】

このような太陽電池封止材に関する技術としては、例えば、特許文献1（特開2014-95083号公報）および特許文献2（特開2013-177506号公報）に記載のものが挙げられる。

【0005】

特許文献1には、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂（A）と、上記樹脂（A）及びエチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体以外の熱可塑性の樹脂（B）と、を含有する樹脂シートであって、上記樹脂（A）は、メルトフローレートの値が0.3g～30gであり、上記樹脂（B）からなる内層と、上記内層に積層された上記樹脂（A）からなる表面層と、を備える太陽電池封止樹脂シートが記載されている。

20

【0006】

特許文献2には、樹脂を軟化させて密着させる太陽電池用樹脂封止シートであって、上記樹脂封止シートが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-脂肪族不飽和カルボン酸共重合体およびエチレン-脂肪族不飽和カルボン酸エステル共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種類の電離性放射線架橋型樹脂を含み、上記電離性放射線架橋型樹脂に電離性放射線を照射することによりゲル分率を2～65質量%とし、90°での熱収縮率が15%以下である太陽電池用樹脂封止シートが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【文献】特開2014-95083号公報
特開2013-177506号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

太陽電池封止材の各種特性について要求される技術水準は、ますます高くなっている。本発明者らは、熱可塑性樹脂を用いた太陽電池封止材に関し、以下のような課題を見出した。

まず、熱可塑性樹脂を用いた太陽電池封止材は、熱可塑性樹脂の融点以上での耐クリープ性が劣る。熱可塑性樹脂の融点を高く設計することで、耐クリープ性を改善した場合、透明性が悪化してしまう場合があることが明らかになった。すなわち、本発明者らは、従来の熱可塑性太陽電池封止材には、透明性および耐クリープ性をバランスよく向上させるという観点において、改善の余地があることを見出した。

40

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、透明性および耐クリープ性の性能バランスに優れた太陽電池封止材を得ることが可能な太陽電池封止材用樹脂組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

50

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、二種以上の金属イオンを含むエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマーと、エポキシ基含有エチレン系共重合体と、を組み合わせることで、上記トレードオフの関係を改善でき、得られる太陽電池封止材の透明性および耐クリープ性をバランスよく向上できることを見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明によれば、以下に示す太陽電池封止材用樹脂組成物、太陽電池封止材、太陽電池封止材の製造方法および太陽電池モジュールが提供される。

【 0 0 1 2 】

[1]

太陽電池封止材を形成するために用いられる樹脂組成物であって、

エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）と、エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）と、を含み、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）が2種以上の金属イオンを含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

[2]

上記 [1] に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する金属イオンがリチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、銀イオン、銅イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、アルミニウムイオン、バリウムイオン、ベリリウムイオン、ストロンチウムイオン、錫イオン、鉛イオン、鉄イオン、コバルトイオンおよびニッケルイオンからなる群から選択される二種以上を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

[3]

上記 [1] または [2] に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する金属イオンが第1金属イオンおよび前記第1金属イオンとは異なる第2金属イオンを含み、

前記第1金属イオンがナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンおよびマグネシウムイオンからなる群から選択される少なくとも一種の金属イオンを含み、

前記第2金属イオンが亜鉛イオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、銀イオン、コバルトイオンおよびニッケルイオンからなる群から選択される少なくとも一種の金属イオンを含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

[4]

上記 [3] に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の前記第1金属イオンのモル数を価数で乗じた値に対する前記第2金属イオンのモル数を価数で乗じた値の比が0.10以上10.0以下である太陽電池封止材用樹脂組成物。

[5]

上記 [1] 乃至 [4] のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）の含有量が、前記太陽電池封止材用樹脂組成物の全体を100質量%としたとき、10.0質量%未満である太陽電池封止材用樹脂組成物。

[6]

上記 [1] 乃至 [5] のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

シランカップリング剤（C）をさらに含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

[7]

上記 [6] に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、

前記シランカップリング剤（C）がアミノ基を有するシランカップリング剤を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

[8]

10

20

30

40

50

上記〔 1 〕乃至〔 7 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（ A ）が、エチレンと不飽和カルボン酸との 2 元系共重合体のアイオノマー（ A 1 ）およびエチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの 3 元系共重合体のアイオノマー（ A 2 ）を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

〔 9 〕

上記〔 1 〕乃至〔 8 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（ A ）を構成する不飽和カルボン酸がアクリル酸およびメタクリル酸から選ばれる少なくとも一種を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

10

〔 1 0 〕

上記〔 1 〕乃至〔 9 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、前記エポキシ基含有エチレン系共重合体（ B ）はエチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル・酢酸ビニル共重合体、およびエチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル・（メタ）アクリル酸エステル共重合体から選択される少なくとも一種を含む太陽電池封止材用樹脂組成物。

〔 1 1 〕

上記〔 1 〕乃至〔 1 0 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（ A ）において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を構成する構成単位の全体を 1 0 0 質量%としたとき、不飽和カルボン酸から導かれる構成単位が 5 質量%以上 3 5 質量%以下である太陽電池封止材用樹脂組成物。

20

〔 1 2 〕

上記〔 1 〕乃至〔 1 1 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（ A ）の中和度が 5 %以上 9 5 %以下である太陽電池封止材用樹脂組成物。

〔 1 3 〕

上記〔 1 〕乃至〔 1 2 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、前記エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（ A ）の少なくとも一部のカルボキシ基と、前記エポキシ基含有エチレン系共重合体（ B ）の少なくとも一部のエポキシ基とが反応して架橋構造が形成される太陽電池封止材用樹脂組成物。

30

〔 1 4 〕

上記〔 1 〕乃至〔 1 3 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、下記方法により測定されるヘイズが 3 . 5 %未満である太陽電池封止材用樹脂組成物。

（方法）

前記太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された 1 2 0 mm × 7 5 mm × 0 . 4 mm の膜を得る。次いで、得られた前記膜を 1 2 0 mm × 7 5 mm × 3 . 2 mm のガラス板で挟み、真空ラミネーターにて 1 5 0 、 3 分真空保持、 0 . 1 MP a（ゲージ圧）で 5 分間プレスを行い、合わせガラスを得る。次いで、得られた前記合わせガラスのヘイズを J I S K 7 1 3 6 : 2 0 0 0 に準じてヘイズメータにより測定する。

40

〔 1 5 〕

上記〔 1 〕乃至〔 1 4 〕のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、下記方法により測定されるガラス板に対する接着強度が 1 0 N / 1 5 mm 以上である太陽電池封止材用樹脂組成物。

（方法）

前記太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された 1 2 0 mm × 7 5 mm × 0 . 4 mm の膜を得る。次いで、得られた前記膜を 1 2 0 mm × 7 5 mm × 3 . 9 mm のガラス板のスズ面に積層し、真空ラミネーターにて 1 6 0 、 6 9 0 秒真空保持、 0 . 0 6 MP a（ゲージ圧）で 1 5 分間プレスを行い、前記膜を前記ガラス板のスズ面に接着させる。次いで、引張速度 1 0 0 mm / 分で前記膜を前記ガラス板から、ピール角度 1 8 0 ° で引き離し、

50

最大応力をガラス板に対する接着強度 (N / 1 5 m m) として算出する。

[1 6]

上記 [1] 乃至 [1 5] のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物において、下記方法により測定されるクリープ距離が 5 m m 未満である太陽電池封止材用樹脂組成物。

(方法)

前記太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された 1 8 0 m m × 1 6 0 m m × 0 . 4 m m の膜を得る。次いで、得られた膜二枚を重ね、1 8 0 m m × 1 8 0 m m × 3 . 2 m m のフロートガラスで 2 c m ずらして挟み、真空ラミネーターにて 1 5 0 、 3 分真空保持、0 . 1 M P a (ゲージ圧) で 5 分間プレスを行い、合わせガラスを得る。次いで、得られた

10

[1 7]

上記 [1] 乃至 [1 6] のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物により構成された層を含む太陽電池封止材。

[1 8]

上記 [1] 乃至 [1 6] のいずれか一つに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物をシート状に押し出しする工程を含む太陽電池封止材の製造方法。

[1 9]

太陽電池素子と、

20

前記太陽電池素子を封止するための上記 [1 7] に記載の太陽電池封止材により構成された封止樹脂層と、
を備える太陽電池モジュール。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、透明性および耐クリープ性の性能バランスに優れた太陽電池封止材を得ることが可能な太陽電池封止材用樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】本発明に係る実施形態の太陽電池モジュールの構造の一例を模式的に示した断面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。なお、数値範囲の「 X ~ Y 」は特に断りがなければ、 X 以上 Y 以下を表す。また、(メタ)アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを意味する。

【 0 0 1 6 】

1 . 太陽電池封止材用樹脂組成物

本実施形態に係る太陽電池封止材用樹脂組成物 (以下、樹脂組成物 (P) とも呼ぶ。) は、太陽電池封止材を形成するために用いられる樹脂組成物であって、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー (A) と、エポキシ基含有エチレン系共重合体 (B) と、を含み、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー (A) が 2 種以上の金属イオンを含む。

40

【 0 0 1 7 】

本発明者らの検討によれば、熱可塑性樹脂を用いた太陽電池封止材に関して、耐クリープ性を改善しようとする、透明性が悪化してしまう場合があることが明らかになった。すなわち、本発明者らは、熱可塑性樹脂を用いた太陽電池封止材には、透明性および耐クリープ性をバランスよく向上させるという観点において、改善の余地があることを見出した。

【 0 0 1 8 】

50

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を重ねた。その結果、二種以上の金属イオンを含むエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）と、エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）と、を組み合わせることで、上記トレードオフの関係を改善でき、得られる太陽電池封止材の透明性および耐クリープ性をバランスよく向上させることを見出した。

すなわち、本実施形態に係る樹脂組成物（P）は二種以上の金属イオンを含むエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）と、エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）と、を含むことで、得られる太陽電池封止材の透明性および耐クリープ性の性能バランスを良好にすることができる。

【0019】

この理由は明らかではないが、以下の理由が考えられる。

まず、樹脂組成物（P）が、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）と、エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）と、を含むことで、得られる太陽電池封止材において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の少なくとも一部のカルボキシ基と、前記エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）の少なくとも一部のエポキシ基とが反応して架橋構造が形成される。これにより、得られる太陽電池封止材の機械的特性や耐熱性を向上させることができる。その結果、太陽電池封止材の耐クリープ性を向上できる。

また、通常は、樹脂組成物がエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）を含むと、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）とエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）との架橋反応により、得られる太陽電池封止材にゲルが発生しやすくなる。そのため、通常は、得られる太陽電池封止材の透明性や外観が悪化しやすい。しかし、本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）は二種以上の金属イオンを含むため、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）と、エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）との急激な架橋反応を抑制でき、架橋反応を穏やかに進めることができる。これにより、ゲルの発生を抑制することができ、その結果、太陽電池封止材の透明性および外観を良好にできる。

以上の理由から、本実施形態に係る太陽電池封止材用樹脂組成物を用いることにより、透明性および耐クリープ性の性能バランスに優れた太陽電池封止材を得ることができる、と考えられる。

【0020】

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）とエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）との合計含有量は、樹脂組成物（P）の全体を100質量%としたとき、好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）とエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）との合計含有量が上記範囲内であると、得られる太陽電池封止材の透明性、耐クリープ性、絶縁性、剛性、耐水性、機械的特性、耐熱性、取扱い性、加工性、および得られる太陽電池モジュールのPID耐性等のバランスをより一層良好なものとすることができる。

【0021】

以下、本実施形態に係る樹脂組成物（P）を構成する各成分について説明する。

【0022】

<エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）>

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）は、エチレンと、不飽和カルボン酸の少なくとも1種とを共重合した重合体に対し、カルボキシ基の少なくとも一部を金属イオンで中和した樹脂である。エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体としては、エチレンと不飽和カルボン酸とを含む共重合体や、エチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとを含む共重合体等を例示することができる。

【0023】

10

20

30

40

50

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-エチルアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル等が挙げられる。

これらの中でも、上記不飽和カルボン酸は、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体の生産性や衛生性等の観点から、アクリル酸およびメタクリル酸から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。これらの不飽和カルボン酸は1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、1種単独または2種以上のエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマーに、さらにアクリル酸やメタクリル酸等の上記不飽和カルボン酸を構成単位として含有するエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を加えてエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）とすることもできる。

10

二種以上の金属イオンを含むエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマーに対し、さらにエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を加えてアイオノマー（A）とすることにより樹脂組成物（P）の加工性（製膜性）を良好に保ちながら、より高い接着性を発現し、透明性および耐水性の性能バランスをさらに向上させることができる。

本実施形態において、特に好ましいエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体は、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体およびエチレン・（メタ）アクリル酸・（メタ）アクリル酸エステル共重合体である。

【0024】

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、エチレンから導かれる構成単位は、好ましくは65質量%以上95質量%以下、より好ましくは75質量%以上92質量%以下である。

20

エチレンから導かれる構成単位が上記下限値以上であると、得られる太陽電池封止材の耐熱性や機械的強度、耐水性、加工性等をより良好にすることができる。また、エチレンから導かれる構成単位が上記上限値以下であると、得られる太陽電池封止材の透明性や柔軟性、接着性等をより良好にすることができる。

【0025】

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、不飽和カルボン酸から導かれる構成単位は、好ましくは5質量%以上35質量%以下、より好ましくは8質量%以上25質量%以下である。

30

不飽和カルボン酸から導かれる構成単位が上記下限値以上であると、得られる太陽電池封止材の透明性や柔軟性、接着性等をより良好にすることができる。また、不飽和カルボン酸から導かれる構成単位が上記上限値以下であると、得られる太陽電池封止材の耐熱性や機械的強度、耐水性、加工性等をより良好にすることができる。

【0026】

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）には、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、好ましくは0質量%以上30質量%以下、より好ましくは0質量%以上25質量%以下のその他の共重合性モノマーから導かれる構成単位が含まれていてもよい。その他の共重合性モノマーとしては不飽和エステル、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等の不飽和カルボン酸エステル等が挙げられる。その他の共重合体モノマーから導かれる構成単位が上記範囲内で含まれていると、得られる太陽電池封止材の柔軟性が向上する点で好ましい。

40

【0027】

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する金属イオンとしては、例えば、リチウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン

50

、銀イオン、銅イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、亜鉛イオン、アルミニウムイオン、バリウムイオン、ベリリウムイオン、ストロンチウムイオン、錫イオン、鉛イオン、鉄イオン、コバルトイオンおよびニッケルイオンからなる群から選択される二種以上が挙げられる。

また、本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する金属イオンは、第1金属イオンおよび第2金属イオンとは異なる第2金属イオンを含み、第1金属イオンがナトリウムイオン、リチウムイオン、カリウムイオンおよびマグネシウムイオンからなる群から選択される少なくとも一種の金属イオンを含み、第2金属イオンが亜鉛イオン、銅イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン、銀イオン、コバルトイオンおよびニッケルイオンからなる群から選択される少なくとも一種の金属イオンを含むことがより好ましい。

10

第1金属イオンおよび第2金属イオンの両方を含むことにより、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）とエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）との急激な架橋反応をより一層抑制でき、その結果、太陽電池封止材の加工性を向上させることができ、さらに、太陽電池封止材シート中に生成するゲルの発生を抑制することができ、その結果、太陽電池封止材の透明性および外観をより一層良好にすることができる。

【0028】

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成する金属イオンが第1金属イオンおよび第2金属イオンを含む場合、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の第1金属イオンのモル数を価数で乗じた値に対する第2金属イオンのモル数を価数で乗じた値の比（第2金属イオンのモル数×第2金属イオンの価数）/（第1金属イオンのモル数×第1金属イオンの価数）は、得られる太陽電池封止材の透明性および耐水性のバランスをより良好にする観点から、0.10以上であることが好ましく、0.15以上であることがより好ましく、0.20以上であることがさらに好ましい。

20

また、本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の第1金属イオンのモル数を価数で乗じた値に対する第2金属イオンのモル数を価数で乗じた値の比は、得られる太陽電池封止材の透明性および耐水性のバランスをより良好にする観点から、10.0以下であることが好ましく、5.0以下であることがより好ましく、4.0以下であることがさらに好ましく、3.0以下であることがさらに好ましく、2.5以下であることが特に好ましい。

30

【0029】

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）は、例えば、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー-1と、アイオノマー-1とは異なるエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー-2と、を含む構成とすることができる。

これにより、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー-1とエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー-2との混合比を調整することで、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の第1金属イオンと第2金属イオンとの比率を容易に調整することができる。

40

【0030】

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）は、得られる太陽電池封止材の柔軟性、透明性および耐クリープ性のバランスをより良好にする観点から、エチレンと不飽和カルボン酸との2元系共重合体のアイオノマー（A1）およびエチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの3元系共重合体のアイオノマー（A2）を含むことが好ましい。

【0031】

また、本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレンと不飽和カルボン酸との2元系共重合体のアイオノマー（A1）の含有量は、得られる太陽電池封止材の柔軟性、透明性および耐クリープ性のバランスをより良好にする観点から、樹脂組成物（P）中の

50

エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の含有量を100質量%としたとき、好ましくは40質量%以上99質量%以下、より好ましくは50質量%以上95質量%以下、さらに好ましくは60質量%以上90質量%以下である。

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、エチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの3元系共重合体のアイオノマー（A2）の含有量は、得られる太陽電池封止材の柔軟性、透明性および柔軟性のバランスをより良好にする観点から、樹脂組成物（P）中のエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の含有量を100質量%としたとき、好ましくは1質量%以上60質量%以下、より好ましくは5質量%以上50質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上40質量%以下である。

【0032】

エチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの3元系共重合体のアイオノマー（A2）中の不飽和カルボン酸エステルの含有量は、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、好ましくは0質量%超過30質量%以下、より好ましくは1質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは3質量%以上20質量%以下である。

エチレンと不飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸エステルとの3元系共重合体のアイオノマー（A2）中の不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。これらの中でも（メタ）アクリル酸イソブチルおよび（メタ）アクリル酸n-ブチルから選択される少なくとも一種が好ましい。

【0033】

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の中和度は特に限定されないが、得られる太陽電池封止材の柔軟性や接着性、機械的強度、加工性等をより良好にする観点から、95%以下が好ましく、90%以下がより好ましく、80%以下がさらに好ましい。

また、本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の中和度は特に限定されないが、得られる太陽電池封止材の透明性や耐熱性、耐水性等をより良好にする観点から、5%以上が好ましく、10%以上がより好ましく、15%以上がさらに好ましい。

ここで、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の中和度は、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体中に含まれる全カルボキシル基のうち、金属イオンによって中和されているカルボキシル基の割合（%）を指す。

【0034】

本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）を構成するエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができる。例えば、各重合成分を高温、高圧下でラジカル共重合することによって得ることができる。また、本実施形態に係るエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）は、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体と金属化合物を反応させることによって得ることができる。また、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）は市販されているものを用いてもよい。

【0035】

本実施形態において、JIS K 7210：1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定される、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）のメルトマスフローレート（MFR）は、0.01g/10分以上50g/10分以下であることが好ましく、0.1g/10分以上30g/10分以下であることがより好ましく、0.1g/10分以上19g/10分以下であることが特に好ましい。MFRが上記下限値以上であると、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の加工性をより一層良好にすることができる。MFRが上記上限値以下であると、得られる太陽電池封止材の耐熱性や機械的強度等をより一層良好にすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

本実施形態に係る樹脂組成物（P）中のエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の含有量としては、樹脂組成物（P）の全体を100質量%としたとき、好ましくは50.0質量%以上99.9質量%以下、より好ましくは70.0質量%以上99.5質量%以下、さらに好ましくは80.0質量%以上99.5質量%以下、さらにより好ましくは90.0質量%以上99.0質量%以下である。エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）の含有量が上記範囲内であることにより、得られる太陽電池封止材の透明性、耐クリープ性、層間接着性、絶縁性、剛性、耐水性、および得られる太陽電池モジュールのPID耐性等の性能バランスをより一層良好にすることができる。

10

【 0 0 3 7 】

<エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）>

エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）としては、例えば、グリシジル基含有エチレン系共重合体が挙げられる。

グリシジル基含有エチレン系共重合体としては、例えば、エチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル・酢酸ビニル共重合体、およびエチレン・（メタ）アクリル酸グリシジル・（メタ）アクリル酸エステル共重合体等から選択される少なくとも一種が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）は、（メタ）アクリル酸グリシジル、ビニルグリシジリエーテル、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等の重合性基とエポキシ基を有するモノマーをエチレンと共重合することにより得られる。また、エチレン系共重合体にエポキシ基を有するモノマーをグラフト重合させてエポキシ基を導入してもよい。

20

エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）中の（メタ）アクリル酸グリシジル等のモノマーに由来の構成単位の含有割合は、エポキシ基含有エチレン系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、好ましくは2質量%以上30質量%以下、より好ましくは3質量%以上25質量%以下、さらに好ましくは3質量%以上15質量%以下である。

（メタ）アクリル酸グリシジル等のモノマーに由来の構成単位の含有割合が上記下限値以上であると、得られる太陽電池封止材の耐クリープ性や太陽電池モジュールの層間接着性がより良好になり、太陽電池封止材の透明性と柔軟性もより良好になる。また上記上限値以下であると、太陽電池封止材の加工性が向上する。

30

なお、「（メタ）アクリル酸グリシジル」とは、メタクリル酸グリシジルおよびアクリル酸グリシジルの一方または両方を表す。

【 0 0 3 9 】

エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）における「エチレン系共重合体」とは、エチレンに由来する構成単位が主成分であることをいう。さらに、ここでの「主成分」とは、全構成単位の中で「エチレン由来の構成単位」の含有量が最も多いことをいう。例えば、エチレンと（メタ）アクリル酸グリシジルと酢酸ビニルとの各々に由来する構成単位からなる共重合体の場合には、エチレン由来の構成単位の比率が、（メタ）アクリル酸グリシジル由来の構成単位や酢酸ビニル由来の構成単位よりも大きいことをいう。

40

エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）における「エチレン由来の構成単位」の占める割合は、エポキシ基含有エチレン系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは55質量%以上であり、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは75質量%以下である。このとき、エポキシ基含有エチレン系共重合体は、エチレンおよびエポキシ基を有するモノマー以外の他のモノマー単位をさらに含むことができる。

他のモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；アクリ

50

ル酸エステル、メタクリル酸エステル、エタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、フマル酸エステル、マレイン酸エステル、無水マレイン酸エステル、イタコン酸エステル、無水イタコン酸エステル等の不飽和カルボン酸エステル等が挙げられる。エステル基としては炭素数 1 ~ 12 のアルキルエステル基を挙げることができ、より具体的には、メチルエステル、エチルエステル、n - プロピルエステル、イソプロピルエステル、n - ブチルエステル、イソブチルエステル、セカンダリーブチルエステル、2 - エチルヘキシルエステル、イソオクチルエステル等のアルキルエステル基を例示することができる。

これらの中でも酢酸ビニルおよび(メタ)アクリル酸エステルから選択される少なくとも一種が好ましい。

【0040】

具体的には、エチレンに由来の構成単位と、(メタ)アクリル酸グリシジルに由来の構成単位とを含有する共重合体のほか、この2つの構成単位のほかに、さらに酢酸ビニルに由来の構成単位および(メタ)アクリル酸エステルに由来の構成単位の少なくとも一方を含有する共重合体が挙げられる。

酢酸ビニル等のビニルエステルに由来の構成単位および(メタ)アクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有割合は、エポキシ基含有エチレン系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、40質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。これにより、太陽電池封止材の透湿度が低下して防湿性をより一層良好なものとすることができる。

【0041】

酢酸ビニル等のビニルエステルに由来の構成単位および(メタ)アクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有割合の下限値は、特に制限はないが、エポキシ基含有エチレン系共重合体を構成する構成単位の全体を100質量%としたとき、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上である。さらには、酢酸ビニル等のビニルエステルに由来の構成単位または(メタ)アクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルに由来の構成単位の含有割合は、5 ~ 40質量%の範囲が好ましく、さらに10 ~ 30質量%の範囲が好ましく、特に15 ~ 30質量%の範囲が好ましい。

【0042】

エポキシ基含有エチレン系共重合体(B)は、1種を単独でまたは共重合比等の異なる2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0043】

本実施形態に係る樹脂組成物(P)中のエポキシ基含有エチレン系共重合体(B)の含有量としては、樹脂組成物(P)の全体を100質量%としたとき、好ましくは10.0質量%未満、より好ましくは5.0質量%以下、さらに好ましくは3.0質量%以下である。エポキシ基含有エチレン系共重合体(B)の含有量が上記範囲内であることにより、得られる太陽電池封止材の耐クリープ性、透明性、接着性、防湿性、絶縁性、柔軟性、耐熱性および加工性の性能バランスをより一層良好なものとすることができる。

本実施形態に係る樹脂組成物(P)中のエポキシ基含有エチレン系共重合体(B)の含有量の下限値は特に限定されないが、例えば、0.1質量%以上であってもよいし、0.5質量%以上であってもよい。

【0044】

<シランカップリング剤(C)>

本実施形態に係る樹脂組成物(P)は、得られる太陽電池モジュールの層間接着性をより一層良好にする観点から、シランカップリング剤(C)をさらに含むことが好ましい。

本実施形態に係るシランカップリング剤(C)としては、例えば、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基と、アルコキシ基のような加水分解基とを有するシランカップリング剤等を挙げられる。より具体的には、ビニルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

10

20

30

40

50

、 3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランおよび N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシランカップリング剤 (C) は一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、得られる太陽電池モジュールの層間接着性をより一層良好にする観点から、アミノ基を有するシランカップリング剤、ジメトキシ基を有するシランカップリング剤およびトリメトキシ基を有するシランカップリング剤が好ましく、アミノ基およびジメトキシ基を有するシランカップリング剤がより好ましい。

10

【 0 0 4 5 】

アミノ基を有するシランカップリング剤を用いることによって、得られる太陽電池モジュールの層間接着性をより一層良好にできる理由は明らかではないが、アミノ基を有するシランカップリング剤のアミノ基がエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体中の金属に配位することによって、シランカップリング剤がエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体に固定化されるとともに、シランカップリング剤におけるもう一方の官能基であるアルコキシ基がガラス等の基材表面の官能基と反応することから、ガラス等との接着性により一層優れた太陽電池封止材を得ることができると考えられる。

【 0 0 4 6 】

本実施形態に係るアミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、 N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - (2 - アミノメチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - (2 - アミノメチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N - (2 - アミノメチル) - 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 N - (2 - アミノメチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - トリエトキシシリル - N - (1 , 3 - ジメチル - ブチリデン) プロピルアミン、 N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、 N - (2 - アミノメチル) - 8 - アミノオクチルトリメトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 8 - アミノオクチルトリメトキシシラン、 N - (2 - アミノメチル) - 8 - アミノオクチルトリエトキシシラン、 N - (2 - アミノエチル) - 8 - アミノオクチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

20

30

【 0 0 4 7 】

本実施形態に係る樹脂組成物 (P) において、シランカップリング剤 (C) の含有量は、得られる太陽電池モジュールの層間接着性をより一層良好にする観点から、樹脂組成物 (P) の全体を 1 0 0 質量%としたとき、好ましくは 0 . 0 0 1 質量%以上 5 質量%以下、より好ましくは 0 . 0 0 5 質量%以上 2 質量%以下、さらに好ましくは 0 . 0 1 質量%以上 1 質量%以下である。

40

【 0 0 4 8 】

本実施形態に係る樹脂組成物 (P) において、アミノ基を有するシランカップリング剤の含有量は、得られる太陽電池モジュールの層間接着性をより一層良好にする観点から、樹脂組成物 (P) 中のシランカップリング剤 (C) の含有量を 1 0 0 質量%としたとき、好ましくは 3 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下、より好ましくは 5 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下、さらに好ましくは 7 0 質量%以上 1 0 0 質量%以下である。

【 0 0 4 9 】

< その他の成分 >

50

本実施形態に係る樹脂組成物（P）には、本発明の目的を損なわない範囲内において、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）、エポキシ基含有エチレン系共重合体（B）およびシランカップリング剤（C）以外の成分を含有させることができる。その他の成分としては特に限定されないが、例えば、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、波長変換剤、帯電防止剤、界面活性剤、着色剤、光安定剤、発泡剤、潤滑剤、結晶核剤、結晶化促進剤、結晶化遅延剤、触媒失活剤、熱線吸収剤、熱線反射剤、放熱剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機充填剤、有機充填剤、耐衝撃性改良剤、スリップ剤、架橋剤、架橋助剤、粘着付与剤、加工助剤、離型剤、加水分解防止剤、耐熱安定剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、難燃剤、難燃助剤、光拡散剤、抗菌剤、防黴剤、分散剤やその他の樹脂等を挙げることができる。その他の成分は1種単独で用いてもよいし、2種以上

10

【0050】

<ヘイズ>

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、下記方法により測定されるヘイズが3.5%未満であることが好ましく、3.0%未満であることがより好ましい。上記ヘイズが上記上限値未満であると、得られる太陽電池封止材の透明性をより良好にすることができる。

このようなヘイズを達成するためには、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の金属イオンの種類や、本実施形態に係る樹脂組成物（P）中のエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）およびエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）の種類や割合等を適宜調整すればよい。

20

本実施形態に係る樹脂組成物（P）の上記ヘイズの下限値は特に限定されないが、例えば、0.01%以上である。

（方法）

本実施形態に係る樹脂組成物（P）により構成された120mm×75mm×0.4mmの膜を得る。次いで、得られた上記膜を120mm×75mm×3.2mmのガラス板で挟み、真空ラミネーターにて150、3分真空保持、0.1MPa（ゲージ圧）で5分間プレスを行い、合わせガラスを得る。次いで、得られた上記合わせガラスのヘイズをJIS K 7136：2000に準じてヘイズメータにより測定する。

【0051】

<クリープ距離>

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において下記方法により測定されるクリープ距離が5mm未満であることが好ましく、1mm以下であることがより好ましい。上記クリープ距離が上記上限値以下であると、得られる太陽電池封止材の耐クリープ性をより良好にすることができる。

このようなクリープ距離を達成するためには、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）中の金属イオンの種類や、本実施形態に係る樹脂組成物（P）中のエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー（A）およびエポキシ基含有エチレン系共重合体（B）の種類や割合等を適宜調整すればよい。

本実施形態に係る樹脂組成物（P）の上記クリープ距離の下限値は0mmが好ましい。

40

（方法）

本実施形態に係る樹脂組成物（P）により構成された180mm×160mm×0.4mmの膜を得る。次いで、得られた膜二枚を重ね、180mm×180mm×3.2mmのフロートガラスで2cmずらして挟み、真空ラミネーターにて150、3分真空保持、0.1MPa（ゲージ圧）で5分間プレスを行い、合わせガラスを得る。次いで、得られた合わせガラスの一方を固定し、もう一方のガラスが自由に変位できるようにし、105、200時間経過後のガラスの変位長を測定する。

【0052】

<ガラス板に対する接着強度>

本実施形態に係る樹脂組成物（P）において、下記方法により測定されるガラス板に対

50

する接着強度が10 N / 15 mm以上であることが好ましく、20 N / 15 mm以上であることがより好ましく、30 N / 15 mm以上であることが特に好ましい。上記ガラス板に対する接着強度が下限値以上であると、得られる太陽電池モジュールの層間接着性をより良好にすることができる。

このようなガラス板に対する接着強度を達成するためには、本実施形態に係る樹脂組成物(P)中のエチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマー(A)およびシランカップリング剤(C)の含有量や種類等を適宜調整すればよい。

(方法)

本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成された120 mm × 75 mm × 0.4 mmの膜を得る。次いで、得られた上記膜を120 mm × 75 mm × 3.9 mmのガラス板のスズ面に積層し、真空ラミネーターにて160、690秒真空保持、0.06 MPa(ゲージ圧)で15分間プレスを行い、上記膜を上記ガラス板のスズ面に接着させる。次いで、引張速度100 mm / 分で上記膜を上記ガラス板から、ピール角度180°で引き離し、最大応力をガラス板に対する接着強度(N / 15 mm)として算出する。

【0053】

2. 太陽電池封止材

本実施形態に係る太陽電池封止材は、本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層を含む。

本実施形態に係る太陽電池封止材は、単層構成であってもよいし、2層以上の多層構成であってもよい。

より具体的には、本実施形態に係る太陽電池封止材は、1層の本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層からなる単層構成の膜であってもよいし、2層以上の本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層からなる多層構成の膜であってもよいし、少なくとも1層の本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層と少なくとも1層の本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層以外の他の層とを有する多層構成の膜であってもよい。

【0054】

本実施形態に係る太陽電池封止材が多層構成である場合、2つの外層(以下、接着層とも呼ぶ。)を積層した2層構成であって、外層の少なくとも1層が本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成された2層構成であること、あるいは、中間層と該中間層を挟むようにその両面に形成された2つの外層とを含む3層構成であって、外層および中間層の少なくとも1層が本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成された3層構成であることが好ましく、透明性および接着性を両立する観点から上記3層構成がより好ましく、外層および中間層が本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成された3層構成であることが特に好ましい。

本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層を複数層有する多層構成の膜においては、各層の本実施形態に係る樹脂組成物(P)の組成や含有されるアイオノマーの種類(例えば、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体の共重合比、中和度、金属イオンの種類等)は同一であっても異なるものであってもよい。

【0055】

本実施形態に係る太陽電池封止材の厚みは、例えば、0.001 mm以上10 mm以下、好ましくは0.01 mm以上5 mm以下、より好ましくは0.05 mm以上2 mm以下である。

太陽電池封止材の厚みが上記下限値以上であると、太陽電池封止材の機械的強度をより良好にすることができる。また、太陽電池封止材の厚みが上記上限値以下であると、得られる太陽電池封止材の透明性や層間接着性をより良好にすることができる。

【0056】

本実施形態に係る太陽電池封止材が多層構成である場合、本実施形態に係る樹脂組成物(P)により構成される層は外層に用いられてもよく、中間層に用いられてもよい。

【0057】

10

20

30

40

50

また、本実施形態に係る太陽電池封止材が外層と中間層とを含む場合、外層の厚みは任意であるが、外層の厚み a としては、 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $20\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲であることが特に好ましい。

上記厚み a は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、接着強度をより向上させることができ、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることで、透明性により優れる。

また、本実施形態に係る太陽電池封止材が外層と中間層とを含む場合、透明性の点では全層厚に占める中間層の厚みは厚くてもよい。具体的には、中間層の厚み b としては、好ましい総厚である $0.1\ \text{mm} \sim 10\ \text{mm}$ の範囲から、上記外層の好ましい厚み a を差し引いた範囲内で自在に設定することができる。

10

また、本実施形態に係る太陽電池封止材が外層と中間層とを含む場合、外層（厚み a ）と中間層（厚み b ）との厚みの比（ a/b ）は、 $1/20 \sim 5/1$ が好ましく、より好ましくは $1/15 \sim 3/1$ であり、さらに好ましくは $1/10 \sim 3/1$ である。ここで、本実施形態に係る太陽電池封止材が外層を2つ含む場合、外層の厚み a は、2つの外層の厚みの平均値である。

外層および中間層の厚みの比（ a/b ）が上記範囲内にあると、接着性および透明性がより向上する。

【0058】

本実施形態に係る太陽電池封止材の製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法を用いることができる。

20

本実施形態に係る太陽電池封止材の製造方法としては、例えば、プレス成形法、押出成形法、Tダイ成形法、射出成形法、圧縮成形法、キャスト成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等を用いることができる。これらの中でも押出成形法が好ましい。すなわち、本実施形態に係る太陽電池封止材は、例えば、本実施形態に係る樹脂組成物（P）をシート状に押し出しする工程を含む製造方法により得ることができる。押出工程における加工温度は特に限定されないが、架橋反応を抑制する観点から、 220 未満が好ましく、 200 未満がより好ましい。

【0059】

3. 太陽電池モジュール

図1は、本発明に係る実施形態の太陽電池モジュール1の構造の一例を模式的に示した断面図である。

30

本実施形態に係る太陽電池モジュール1は、例えば、太陽電池素子3と、太陽電池素子3を封止するための本実施形態に係る太陽電池封止材より構成された封止樹脂層5と、を備える。本実施形態に係る太陽電池モジュール1は、必要に応じて、さらに太陽光が入射する基板2、保護材4等を備えていてもよい。なお、太陽光が入射する基板2を、単に基板2と称することもある。

本実施形態に係る太陽電池モジュール1は、例えば、基板2上に、本実施形態に係る太陽電池封止材により封止された太陽電池素子3を固定することで作製することができる。

【0060】

このような太陽電池モジュール1としては、種々のタイプのものを例示することができる。例えば、基板/封止材/太陽電池素子/封止材/保護材のように太陽電池素子の両側から封止材で挟む構成のもの；ガラス等の基板の表面上に予め形成された太陽電池素子を、基板/太陽電池素子/封止材/保護材のように構成するもの；基板の内周面上に形成された太陽電池素子、例えばフッ素樹脂系シート上にアモルファス太陽電池素子をスパッタリング等で作製したものの上に封止材と保護材を形成させるような構成のもの；等を挙げることができる。

40

なお、保護材4は、太陽光が入射する基板2を太陽電池モジュール1の上部としたとき、太陽電池モジュール1の基板2側とは反対側、すなわち下部に備えられるため、下部保護材と称することもある。

【0061】

50

太陽電池素子 3 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、銅 - インジウム - ガリウム - 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。本実施形態に係る太陽電池封止材は、特にアモルファスシリコン太陽電池素子、およびアモルファスシリコンと単結晶シリコンのヘテロ接合タイプ太陽電池素子の封止に有用である。

太陽電池モジュール 1 においては、複数の太陽電池素子 3 は、インターコネクタ 6 を介して電氣的に直列に接続されている。

【0062】

本実施形態に係る太陽電池モジュール 1 を構成する基板 2 としては、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂等を例示することができる。

10

保護材 4 (下部保護材) 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であり、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、ポリオレフィン等の 1 層もしくは多層のシートを例示することができる。本実施形態に係る太陽電池封止材は、これらの基板 2 または保護材 4 に対して良好な接着性を示す。

【0063】

太陽電池モジュール 1 の製造方法は特に限定されないが、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、インターコネクタ 6 を用いて電氣的に接続した複数の太陽電池素子 3 を太陽電池封止材で挟み、さらにこれら太陽電池封止材を基板 2 と保護材 4 とで挟んで積層体を作製する。次いで、積層体を加熱・加圧して、各部材間を接着することで、太陽電池モジュール 1 が得られる。

20

【0064】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【実施例】

【0065】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【0066】

(1) 評価方法

[クリープ試験]

実施例および比較例で得られた樹脂組成物により構成された膜を $180\text{ mm} \times 160\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ のサイズに裁断した。次いで、得られた膜二枚を重ね、 $180\text{ mm} \times 180\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ のフロートガラスで 2 cm ずらして挟み、真空ラミネーターにて 150 、 3 分真空保持、 0.1 MPa (ゲージ圧) で 5 分間プレスを行い、合わせガラスを得た。なお、ガラスをずらす距離は、 9 kg/m^2 のせん断応力が膜に発生するように調整した。次いで、得られた合わせガラスの一方を固定し、もう一方のガラスが自由に変位できるようにし、 105 に設定した循環式高温乾燥機 (三洋電機株式会社製、製品名: MOV-212F) に投入した。投入して 200 時間経過後のガラスの変位長を測定し、以下の基準により実施例および比較例で得られた樹脂組成物のクリープ耐性を評価した。

40

A (優): クリープ距離が 1 mm 以下

B (良): クリープ距離が 1 mm 超過 5 mm 未満

C (不良): クリープ距離が 5 mm 以上

【0067】

[光学特性]

実施例および比較例で得られた樹脂組成物により構成された膜を $120\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ のサイズに裁断した。次いで、得られた膜を $120\text{ mm} \times 75\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ の白板ガラスで挟み、真空ラミネーターにて 150 、 3 分真空保持、 0.1 MPa

50

(ゲージ圧)で5分間プレスを行い、合わせガラスを得た。次いで、得られた合わせガラスのヘイズをJIS K 7136:2000に準じてヘイズメータ(スガ試験機株式会社製、製品名:ヘイズメータHZ-V3)により測定した。次いで、以下の基準により実施例および比較例で得られた樹脂組成物の光学特性を評価した。

- A(優):ヘイズが3.0%未満
- B(良):ヘイズが3.0%以上3.5%未満
- C(不良):ヘイズが3.5%以上

【0068】

[成膜品の外観観察]

実施例および比較例で得られた樹脂組成物を製膜する際、ニップロールによる圧力を除荷した状態で得られた膜外観を目視により観察した。次いで、以下の基準により実施例および比較例で得られた樹脂組成物の製膜外観を評価した。

- A(優):平滑かつ均一な外観
- B(良):MD方向に沿った成型ムラが認められる
- C(不良):MD方向に沿った成型ムラおよび著しいゲル発生が認められる

【0069】

[層間接着性]

実施例および比較例で得られた樹脂組成物により構成された膜を120mm×75mm×0.4mmのサイズに裁断した。次いで、得られた上記膜を120mm×75mm×3.9mmのフロートガラスのスズ面に積層し、真空ラミネーターにて160、690秒真空保持、0.06MPa(ゲージ圧)で15分間プレスを行い、上記膜を上記ガラス板のスズ面に接着させた。次いで、引張速度100mm/分で上記膜を上記ガラス板から、ピール角度180°で引き離し、最大応力をガラス板に対する接着強度(N/15mm)として算出した。次いで、以下の基準により実施例および比較例で得られた樹脂組成物の合わせガラスにおける層間接着性を評価した。

- A(優):ガラス板に対する接着強度が30N/15mm以上
- B(良):ガラス板に対する接着強度が10N/15mm以上30N/15mm未満
- C(不良):ガラス板に対する接着強度が10N/15mm未満

【0070】

(2)材料

太陽電池封止材の作製に用いた材料の詳細は以下の通りである。

<樹脂>

樹脂-A:エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量:15質量%)のZnアイオノマー(中和度:23%、MFR(JIS K 7210:1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定):5g/10分)

樹脂-B:エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量:15質量%)のZnアイオノマー(中和度:21%、MFR(JIS K 7210:1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定):16g/10分)

樹脂-C:エチレン・メタクリル酸・i-ブチルアクリレート共重合体(メタクリル酸含量:10質量%、i-ブチルアクリレート含量:10質量%)のZnアイオノマー(中和度:70%、MFR(JIS K 7210:1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定):1g/10分)

樹脂-D:エチレン・メタクリル酸共重合体(メタクリル酸含量:15質量%)のNaアイオノマー(中和度:54%、MFR(JIS K 7210:1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定):0.9g/10分)

樹脂-E:エチレン・n-ブチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体(n-ブチルアクリレート含量:21質量%、グリシジルメタクリレート含量:9質量%、MFR(JIS K 7210:1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定):8g/10分)

樹脂-F:エチレン・n-ブチルアクリレート・グリシジルメタクリレート共重合体(

10

20

30

40

50

n - ブチルアクリレート含量：28質量%、グリシジルメタクリレート含量：5.3質量%、MFR (JIS K7210：1999に準拠し、190、2160g荷重の条件で測定)：12g/10分)

【0071】

<シランカップリング剤>

SCA：アミノ基を有するシランカップリング剤 (N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)

【0072】

[実施例1～3および比較例1～4]

表1に示す配合割合で、各材料を160で熔融混練し、樹脂組成物をそれぞれ得た。次いで、得られた樹脂組成物を押出機ダイ出口樹脂温度160、加工速度1.2～1.3m/minの条件で押出成形することにより、厚さ0.4mmのシート状の太陽電池封止材をそれぞれ得た。ここで、表1において、シランカップリング剤 (SCA) およびエポキシ基含有エチレン系共重合体 (樹脂-E、樹脂-F) の配合量の単位 (phr) は、エチレン・不飽和カルボン酸系共重合体のアイオノマーの合計を100質量部としたときの質量部を示す。

【0073】

得られた太陽電池封止材について上記の評価をそれぞれおこなった。得られた結果を表1に示す。

【0074】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂-A	50質量%	50質量%	50質量%	100質量%	100質量%	50質量%	50質量%
樹脂-B	20質量%	20質量%	20質量%			20質量%	20質量%
樹脂-C	30質量%	30質量%	30質量%			30質量%	30質量%
樹脂-D	1 phr	2 phr			2 phr		
樹脂-E	0.25 phr	0.25 phr	0.25 phr		0.25 phr		0.25 phr
樹脂-F	B	A	B	C	B	C	C
SCA	A	B	B	B	C	A	B
耐クリープ性	A	B	B	A	C	A	A
光学性 (透明性)	A	B	B	A	C	A	B
シート外観 (ケル)	A	B	B	A	C	A	A
ガラス 層間接着	A	A	A	-	A	-	B

表1

10

20

30

【0075】

実施例1～3の太陽電池封止材は透明性、耐クリープ性、層間接着性および外観の性能バランスに優れていた。これに対し、比較例1～4の太陽電池封止材は透明性、耐クリープ性、層間接着性および外観の性能バランスに劣っていた。

40

【0076】

この出願は、2019年8月30日に本願された日本出願特願2019-158111号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

【符号の説明】

【0077】

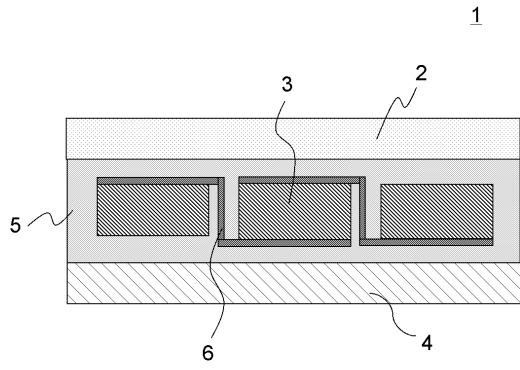
- 1 太陽電池モジュール
- 2 基板
- 3 太陽電池素子

50

- 4 保護材
- 5 封止樹脂層
- 6 インターコネクタ

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

千葉県市原市千種海岸 6 番地 三井・ダウポリケミカル株式会社内

審査官 佐竹 政彦

- (56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 3 5 5 5 4 (J P , A)
特表 2 0 1 2 - 5 1 4 3 4 3 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 3 1 1 3 6 8 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 3 1 / 0 4 8