

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5463558号
(P5463558)

(45) 発行日 平成26年4月9日(2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年1月31日(2014.1.31)

(51) Int.Cl.	F I
C09K 3/18 (2006.01)	C09K 3/18 104
H01L 31/04 (2014.01)	C09K 3/18 102
C09D 183/08 (2006.01)	H01L 31/04 F
F24J 2/50 (2006.01)	C09D 183/08
	F24J 2/50 Z

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-285880 (P2007-285880)	(73) 特許権者	503002662
(22) 出願日	平成19年11月2日(2007.11.2)		小川 一文
(65) 公開番号	特開2009-114243 (P2009-114243A)		徳島県阿波市土成町土成字寒方50番地3
(43) 公開日	平成21年5月28日(2009.5.28)	(72) 発明者	小川 一文
審査請求日	平成22年10月26日(2010.10.26)		徳島県阿波市土成町土成字寒方50-3
特許権者において、権利譲渡・実施許諾の用意がある。		審査官	馬籠 朋広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽エネルギー利用装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

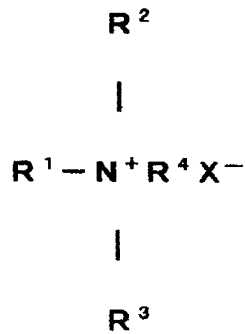
少なくともフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質と水とアルコールと界面活性剤、またはフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質と水と界面活性剤を含む撥水撥油防汚処理剤を用いて受光面側最表面に撥水撥油防汚性の複合膜を形成する工程において、さらに前記撥水撥油防汚処理剤にアルコキシシリル基を主成分とする物質が添加されており、前記フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質として $CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2 - Si(OA)_3$ または $[CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2]_2 - Si(OA)_2$ 、 $[CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2]_3 - SiOA$ 、 $CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2 - SiA(OA)_2$ (nは0又は16以下の整数、Aはアルキル基)を用い、前記アルコキシシリル基を主成分とする物質として $Si(OA)_4$ 、または $(AO)_3Si(OSi(OA)_2)_n$ $OSi(OA)_3$ (nは、0または1、2の整数、Aはアルキル基)を用い、さらにフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質とアルコキシシリル基を主成分とする物質の組成が1:3~3:1であり、総濃度を0.01~0.0001mol/Lに調製しておくことを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法。

【請求項2】

アルコールとして、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、および界面活性剤として下記化学式(化1)で表されるテトラアルキルアンモニウム塩を用いることを特徴とする請求項1に記載の太陽エネルギー利用装置

の製造方法。

【化 1】



10

(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、アルキル基、 X はハロゲン。 R^1 は炭素数が10～20、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、炭素数が1または2。)

【請求項 3】

撥水撥油防汚処理剤のpHが5乃至11であることを特徴とする請求項1または2に記載の太陽エネルギー利用装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽エネルギー利用装置の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、水系溶媒を用いて受光面側最表面に化学結合した撥水撥油防汚膜を形成する太陽エネルギー利用装置の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般にフッ化炭素基含有クロロシラン系の吸着剤と非水系の有機溶媒よりなる化学吸着液を用い、液相で化学吸着して単分子膜状の撥水撥油防汚性化学吸着膜を形成できることはすでによく知られている(例えば、特許文献1参照。)

30

【0003】

このような溶液中での化学吸着単分子膜の製造原理は、基材表面の水酸基などの活性水素とクロロシラン系の吸着剤のクロロシリル基との脱塩酸反応を用いて単分子膜を形成することにある。

【特許文献1】特開平05-193056号 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のクロロシラン系の撥水撥油防汚化学吸着剤を用いた撥水処理方法は、非水系の有機溶媒しか利用できなかったため、処理液が高価であり且つ環境面でも負荷が大きく推奨できるものではなかった。

40

【0005】

また、製膜に基材表面の活性水素基とクロロシリル基の脱塩酸反応を用いているため塩酸が発生して、大気中で使用できないという大きな欠点があった。

【0006】

本発明は、従来のような非水系の有機溶媒を用いることなく耐摩耗性や耐水性に優れた撥水撥油防汚膜の形成が可能な太陽エネルギー利用装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

また、被膜形成時に塩酸ガスの発生が無く、通常の空気雰囲気中での製膜が可能な

50

太陽エネルギー利用装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するため、具体的に提供される第1の発明は、少なくともフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質と水とアルコール及び/または界面活性剤を含む撥水撥油防汚処理剤を用いて受光面側最表面に撥水撥油防汚膜を形成することを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法である。

【0009】

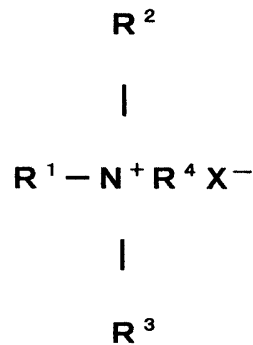
第2の発明は、第1の発明において、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質と水とアルコール及び/または界面活性剤に、さらにアルコキシシリル基を主成分とする物質が添加されていることを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法である。

10

【0010】

第3の発明は、第1および2の発明において、アルコールとして、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、および界面活性剤として下記化学式(化1)で表されるテトラアルキルアンモニウム塩を用いることを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法である。

【化1】



20

(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、アルキル基、 X はハロゲン。 R^1 は炭素数が10~20、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、炭素数が1または2。)

30

【0011】

第4の発明は、第1乃至第3の発明に於いて、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質として $CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2 - Si(OA)_3$ または $[CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2]_2 - Si(OA)_2$ 、 $[CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2]_3 - SiOA$ 、 $CF_3 - (CF_2)_n - (CH_2)_2 - SiA(OA)_2$ (n は0又は16以下の整数、 A はアルキル基)を用いることを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法である。

40

【0012】

第5の発明は、第2乃至第3の発明に於いて、アルコキシシリル基を主成分とする物質として $Si(OA)_4$ 、または $(AO)_3 Si(OSi(OA)_2)_n OSi(OA)_3$ (n は、0または1、2の整数、 A はアルキル基)を用いることを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法である。

【0013】

第6の発明は、第1乃至第5の発明に於いて、処理液のpHが5乃至11であることを特徴とする太陽エネルギー利用装置の製造方法である。

【0014】

さらに、具体的に説明すると、本発明は、少なくとも、フッ化炭素基と炭化水素基とア

50

ルコキシシリル基を主成分とする物質と水とアルコール及び/または界面活性剤を含む撥水撥油防汚処理剤を用いて、受光面側最表面に化学結合した撥水撥油防汚膜を形成する太陽エネルギー利用装置の製造方法を提供するものである。

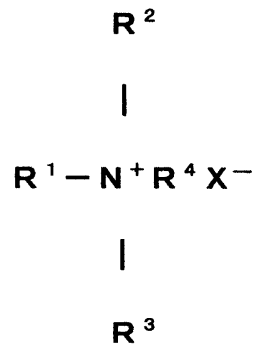
【0015】

ここで、アルコールとしては、いわゆるアルコール類なら全て可能であるが、特に、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコールがフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質やアルコキシシリル基を主成分とする物質を水中に効率よく分散できて好ましい。

一方、界面活性剤としては、下記化学式(化1)で表されるテトラアルキルアンモニウム塩を用いると、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質やアルコキシシリル基を主成分とする物質を水中に効率よく分散できて都合がよい。

【0016】

【化1】



(R¹、R²、R³、R⁴は、アルキル基、Xはハロゲン。R¹は炭素数が10~20、R²、R³、R⁴は、炭素数が1または2。)

【0017】

また、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質としてCF₃-(CF₂)_n-(CH₂)₂-Si(OA)₃または[CF₃-(CF₂)_n-(CH₂)₂]₂-Si(OA)₂、[CF₃-(CF₂)_n-(CH₂)₂]₃-SiOA、CF₃-(CF₂)_n-(CH₂)₂-SiA(OA)₂(nは0又は16以下の整数、Aはアルキル基)を用いると、撥水撥油防汚効果を向上する上で都合がよい。

【0018】

一方、アルコキシシリル基を主成分とする物質としてSi(OA)₄、または(AO)₃Si(OSi(OA)₂)_nOSi(OA)₃(nは、0または1、2の整数、Aはアルキル基)を用いると、撥水撥油防汚膜の耐摩耗性等の耐久性を向上できて都合がよい。

【0019】

また、処理液のpHを5乃至11に制御しておくこと、被膜を高密度に形成する上で都合がよい。

【発明の効果】

【0020】

以上に説明したように、本発明によれば、有機溶媒を用いなくて、受光面側最表面に化学結合した耐摩耗性や耐水性に優れた撥水撥油防汚性膜を形成した太陽エネルギー利用装置を製造提供できる効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明では、少なくともフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質と水とアルコール及び/または界面活性剤を含む撥水撥油防汚処理剤を用いて、固

10

20

30

40

50

液界面反応で受光面側最表面に化学結合した耐摩耗性や耐水性に優れた撥水撥油防汚性膜が形成された太陽エネルギー利用装置の製造方法を提供する。

【0022】

したがって、被膜形成時に塩酸ガスの発生が無く、通常の空気雰囲気中で太陽エネルギー利用装置を製造できる作用がある。また、有機溶媒を用いないため、製造時の地球環境負荷を低減できる作用がある。

【0023】

以下、本発明の具体的な実施例を説明するが、以下の実施例においては、とくに記載していない限り分子組成比はモル比を意味する。また、特に記載のない%は重量%を意味する。なお、本願発明はこれら実施例によって何ら限定されるものではない。

10

【実施例1】

【0024】

まず、あらかじめ図1に示したような太陽エネルギー利用装置の代表例である太陽電池の光入射側透明基材となるガラス板1を用意し、裏面に印刷法を用いてITO透明電極2、銀ペースト楕形電極3、n型アモルファスSi層4とp型アモルファスSi層5を順に形成し、さらにその上に反射膜を兼ねたアルミニウムのバック電極6を蒸着形成して太陽電池セル7を形成した。

一方、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質として、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$ とアルコキシシリル基を主成分とする物質として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を分子組成比で2:1になるように秤量し、
体積比で10%のエタノールを含む水溶媒に0.01mol/Lなるように混合し、ホモジナイザー(いわゆる超音波分散機を用いてもよい。)で10分間程度処理すると、それぞれの $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基の一部が加水分解され $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 基、 $=\text{Si}(\text{OH})_2$ 基、あるいは $-\text{SiOH}$ 基に変換された物質を含む完全に透明な複合膜形成溶液を作成した。

20

【0025】

なお、ここで、スターラーによる単なる攪拌では、多少濁った液が得られのみで、放置するとフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質がすぐに分離してしまい、安定した処理液は得られなかった。

【0026】

30

次に、よく洗浄して乾燥した太陽電池セル7を用意し、受光面側最表面に、この複合膜形成溶液を、空气中で(相対湿度57%、別の実験では70%でも問題なかった。)前記太陽電池セル表面に塗布し、1時間程度放置した。このとき、水-アルコール溶媒は大部分蒸発するが、太陽電池セル表面は水酸基が多数含まれているので、前記フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質やアルコキシシリル基を主成分とする物質の $-\text{SiOH}$ 基に変換した部分と前記太陽電池セル表面の水酸基が脱水反応して、太陽電池セル表面全面に亘り表面と化学結合したフッ化炭素基と炭化水素基とシリル基を主成分とする物質8とシロキサン基を主成分とする物質9を含む複合膜10を太陽電池セル7の受光面側最表面に形成できる。(図1(a))

【0027】

40

そこで引き続いて、表面に残った複合膜形成溶液の水エタノール溶媒が完全に蒸発してしまう前、すなわち被膜が完全に硬化してしまう前にエタノールで未反応の余分なフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質やアルコキシシリル基を主成分とする物質を洗浄除去すると、略5nm程度の厚みのフッ化炭素基と炭化水素基とシリル基を主成分とする物質2とシロキサン基を主成分とする物質9を含む複合膜が前記太陽電池セル表面に形成できた。なお、エタノールを含むウエスでふき取った場合には、略10~20nm厚みとなった。

【0028】

このとき、複合膜形成溶液中のフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質やアルコキシシリル基を主成分とする物質は、水とアルコールの混合溶媒中

50

でアルコキシシリル基の一部が加水分解して - Si (OH)₃基に変換されており、太陽電池セル7の表面は水酸基すなわち活性水素を多数含むので、前記 - Si (OH)₃基と太陽電池セル7の表面の水酸基が脱水反応して、フッ化炭素基と炭化水素基とシリル基を主成分とする物質8と、シロキサン基を主成分とする物質9が混合した状態で - Si O - 結合を介して太陽電池セル7の表面に結合する。

【0029】

しかしながら、この状態では、 - Si OH基の一部11が脱水反応せずに膜中にのこる。(図1(a))そこで、さらに複合膜が形成された太陽電池セル7を空气中で120 ~ 300 30分程度の加熱処理を行うと、未反応の - Si OH基が完全に脱水反応して、ポリシロキサン結合を形成し網目状のシリカ膜12に変化して、耐摩耗性、且つ離水性(滑水性ともいう)に優れたフッ化炭素基と炭化水素基とシリル基を主成分とする物質8とシロキサン基を主成分とする物質9よりなる水滴接触角が116度の撥水撥油防汚性の複合膜13で被われた太陽電池パネル14を製造できた。(図1(b))

10

【0030】

なお、ここで、不活性ガスである窒素ガス雰囲気中で300 ~ 400 30分程度の加熱処理を行うと、被膜が酸化されることもなく、さらに耐摩耗性に優れた撥水撥油防汚性の複合膜で被われた太陽電池パネルを製造できた。

【実施例2】

【0031】

実施例1に於いて、未反応の余分なフッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質やアルコキシシリル基を主成分とする物質を洗浄除去する、あるいはふき取り除去する工程を省くと、表面の水滴接触角が略113度で膜厚が数十ナノメートルの被膜が得られた。なお、この条件でも、透明度はそれほど損なわれず、下地が太陽電池セルのような太陽エネルギー利用装置でも、実用上全く問題なかった。

20

【0032】

なお、実施例1および2に於いて、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質とアルコキシシリル基を主成分とする物質の分子組成比を、好ましくは1 : 10 ~ 1 : 0(より好ましくは1 : 3 ~ 3 : 1)にしておくと、被膜の表面エネルギーを20 ~ 5 mN / mの間で制御できた。

【0033】

また、このときの防汚性太陽電池セルの水滴接触角は、物質2と物質3の組成に依存するので、例えば、組成を1 : 10 ~ 1 : 0の範囲で変えれば、臨界表面エネルギーを20 ~ 至5 mN / mに制御できて、水滴接触角は105 ± 13度の範囲で制御できた。また、1 : 3 ~ 3 : 1の場合、0.02 mol / Lの水滴に対する転落角は25 ~ 12度に制御でき、洗浄時の水切りが良くなった。

30

さらにまた、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基を主成分とする物質とアルコキシシリル基を主成分とする物質の総濃度が0.05 mol / Lでも同様の被膜が得られたが、0.01 ~ 0.0001 mol / Lになるように調製しておくと、処理液のゲル化を防止でき、寿命を1ヶ月程度まで確保できた。

【実施例3】

【0034】

実施例1において、アルコキシシリル基を主成分とする物質Si (OCH₃)₄を除き同様の条件で撥水撥油防汚太陽電池セルを試作した。この場合に得られた被膜の基本性能である水に対する接触角を測定すると、118度であった。また、水切り特性能や高耐久性は、実施例1に比べてやや劣るが、その他の物性値は、実施例1とほぼ同等であり、実用に供し得る防汚性の太陽電池パネルを製造できた。

40

【実施例4】

【0035】

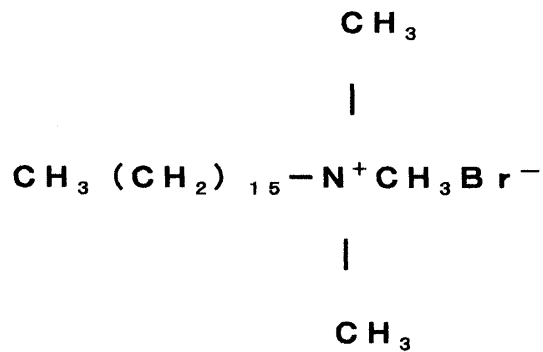
一方、実施例1に於いて、水 - アルコール溶媒を陽イオン界面活性剤である下記化学式(化2)で表されるテトラアルキルアンモニウム塩が0.0005 mol / Lになるよう

50

に調製された水 - 界面活性剤溶媒に代えて同様の実験を行ってみたが、ほぼ同様に実用に供し得る防汚性の太陽電池パネルを製造できた。

【 0 0 3 6 】

【 化 2 】



10

【 実施例 5 】

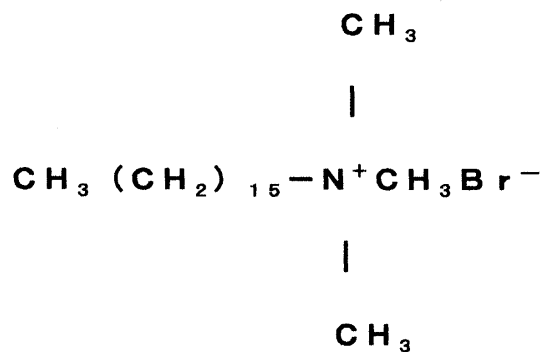
【 0 0 3 7 】

さらに、実施例 1 に於いて、水 - アルコール溶媒にさらに陽イオン界面活性剤である下記化学式 (化 2) で表されるテトラアルキルアンモニウム塩が 0 . 0 0 5 m o l / L になるように添加して同様の実験を行ってみたが、ほぼ同様に実用に供し得る防汚性の太陽電池パネルを製造できた。

20

【 0 0 3 8 】

【 化 2 】



30

【 0 0 3 9 】

なお、実施例 1、2、3、5 に於いて、アルコールには、いわゆるアルコール類が全て使用できたが、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコールで好結果が得られた。

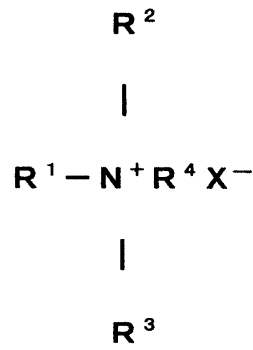
【 0 0 4 0 】

また、界面活性剤としては、中性乃至弱アルカリ性の界面活性剤であれば使用できるが、中でも調合処理液の pH が 5 乃至 11 になるものでないと高性能の被膜を形成できなかった。pH が 5 未満の場合、密度の高い被膜が形成できなかった。一方、pH が 12 を超えると、被膜の一部が破壊された。

40

なお、下記化学式 (化 1) で表されるテトラアルキルアンモニウム塩の内、特に好ましいものは、R¹ の炭素数が 12 ~ 16 であった。

【化1】

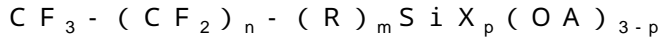


10

(R¹、R²、R³、R⁴は、アルキル基、Xはハロゲン。R¹は炭素数が10~20、R²、R³、R⁴は、炭素数が1または2。)

【0041】

さらにまた、フッ化炭素基と炭化水素基とアルコキシシリル基のみを主成分とする物質として、一般には、以下のような物質が挙げられる。



20

(但し、nは0または16以下の整数、Rはアルキル基、フェニル基、ビニル基、エチニル基、シリコン若しくは酸素原子を含む置換基、mは0又は1、XはH、アルキル基、アルコキシ基、含フッ素アルキル基又は含フッ素アルコキシ基の置換基、pは0、1または2、Aは、CH₃、C₂H₅、C₃H₇等のアルキル基)

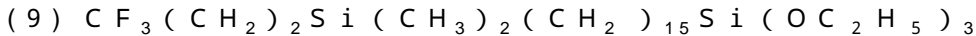
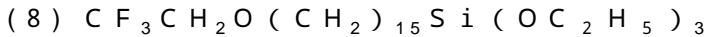
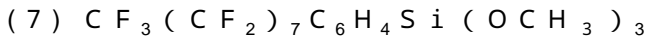
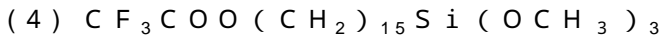
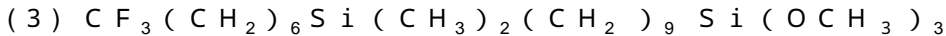
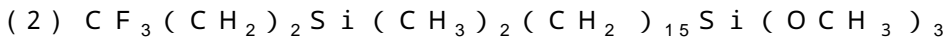
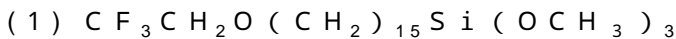
【0042】

具体的には、一般式CF₃ - (CF₂)_n - (CH₂)₂ - Si(OA)₃または[CF₃ - (CF₂)_n - (CH₂)₂]₂ - Si(OA)₂、[CF₃ - (CF₂)_n - (CH₂)₂]₃ - SiOA(nは0又は16以下の整数、Aはアルキル基)で表される物質が挙げられる。

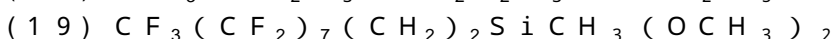
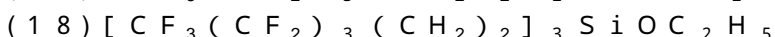
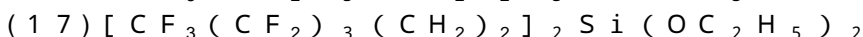
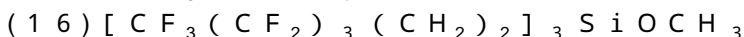
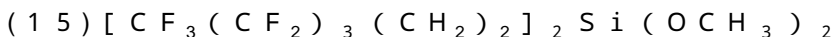
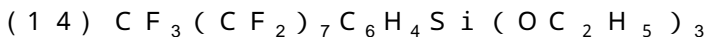
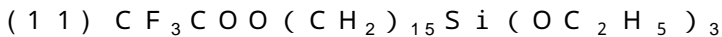
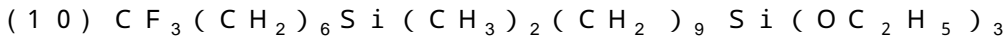
【0043】

30

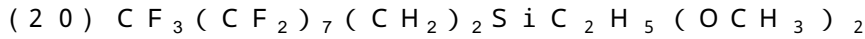
さらに、具体的には、以下に示す物質(1)-(20)が挙げられる。



40



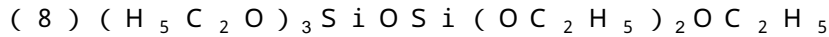
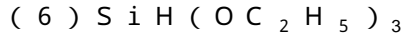
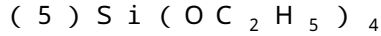
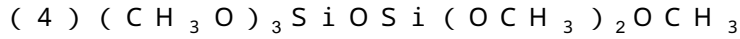
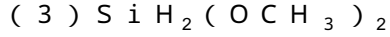
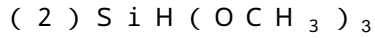
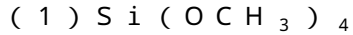
50



また、アルコキシシリル基のみを主成分とする物質として、一般には、 $\text{Si}(\text{OA})_4$ 、または $(\text{AO})_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{OA})_2)_n\text{OSi}(\text{OA})_3$ (n は、0または1、2の整数、Aはアルキル基)表される物質が挙げられる。

【0044】

さらに、具体的には、以下に示す物質(1)-(8)が挙げられる。



10

【産業上の利用可能性】

【0045】

なお、本願発明は、太陽エネルギー利用装置であればどのような物にでも適用可能である。具体的には、太陽電池パネルの他、太陽熱温水器や温室等がある。

【図面の簡単な説明】

【0046】

20

【図1】本発明の撥水撥油防汚性太陽電池セルの製造工程を示したものであり、(a)は実施例1における複合被膜形成後の太陽電池セル、(b)は実施例1における焼成後の複合膜が形成された防汚性太陽電池セルをそれぞれ分子レベルまで拡大した断面概念図。

【符号の説明】

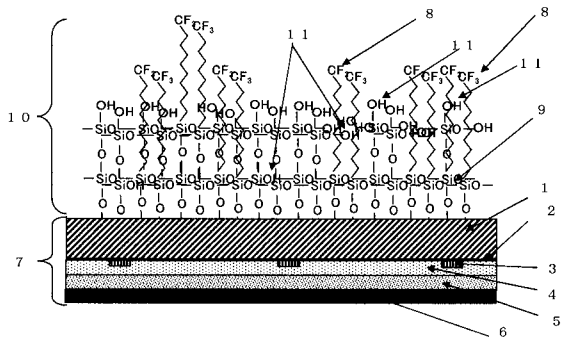
【0047】

- 1 太陽電池の光入射側透明基材となるガラス板
- 2 ITO透明電極
- 3 銀ペースト楕形電極
- 4 n型アモルファスSi層
- 5 p型アモルファスSi層
- 6 アルミニウムのバック電極
- 7 太陽電池セル
- 8 フッ化炭素基と炭化水素基とシリル基を主成分とする物質
- 9 シロキサン基を主成分とする物質
- 10 水酸基を多数含む複合膜
- 11 水酸基
- 12 網目状のシリカ膜
- 13 撥水撥油防汚性の複合膜
- 14 撥水撥油防汚性太陽電池パネル

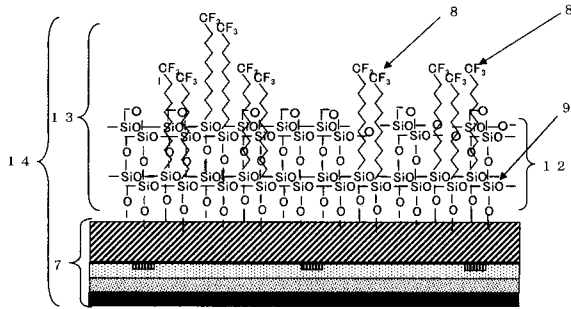
30

【 図 1 】

(a)



(b)



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07 - 207255 (JP, A)
特開2001 - 115151 (JP, A)
特表平09 - 509939 (JP, A)
特開平06 - 248259 (JP, A)
国際公開第02 / 092945 (WO, A1)
特開2002 - 270866 (JP, A)
特開平07 - 300346 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3 / 18

CAplus / REGISTRY (STN)

JSTPlus / JMEDPlus / JST7580 (JDreamIII)