

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5483646号
(P5483646)

(45) 発行日 平成26年5月7日 (2014.5.7)

(24) 登録日 平成26年2月28日 (2014.2.28)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 31/042 (2014.01)

HO 1 L 31/04 R

CO 8 L 23/08 (2006.01)

CO 8 L 23/08

CO 8 F 210/16 (2006.01)

CO 8 F 210/16

請求項の数 16 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2012-541740 (P2012-541740)	(73) 特許権者	000005887
(86) (22) 出願日	平成23年10月31日 (2011.10.31)		三井化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/006095		東京都港区東新橋一丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02012/060086	(73) 特許権者	000220099
(87) 国際公開日	平成24年5月10日 (2012.5.10)		三井化学東セロ株式会社
審査請求日	平成25年2月19日 (2013.2.19)		東京都千代田区神田美土代町7
(31) 優先権主張番号	特願2010-246253 (P2010-246253)	(74) 代理人	100110928
(32) 優先日	平成22年11月2日 (2010.11.2)		弁理士 遠水 進治
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	池永 成伸
早期審査対象出願			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
前置審査		(72) 発明者	竹内 文人
			千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 太陽電池封止材および太陽電池モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面側透明保護部材と、
裏面側保護部材と、
太陽電池素子と、
前記太陽電池素子を前記表面側透明保護部材と前記裏面側保護部材との間に封止し、かつ、前記太陽電池素子の受光面および裏面に形成された電極と接している封止層と、
を備えた太陽電池モジュールを構成する前記封止層の形成に用いられる太陽電池封止材であって、

以下の要件 a 1) ~ a 4) を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体を含むエチレン系樹脂組成物からなる太陽電池封止材。

a 1) エチレンに由来する構成単位の含有割合が 80 ~ 90 mol % であるとともに、炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンに由来する構成単位の含有割合が 10 ~ 20 mol % である。

a 2) ASTM D 1238 に準拠し、190、2.16 kg 荷重の条件で測定される MFR が 2 g / 10 分以上、10 g / 10 分未満である。

a 3) ASTM D 1505 に準拠して測定される密度が 0.865 ~ 0.884 g / cm³ である。

a 4) ASTM D 2240 に準拠して測定されるショア A 硬度が 60 ~ 85 である。

【請求項2】

10

20

以下の要件 a 5) をさらに満たす請求項 1 に記載の太陽電池封止材。

a 5) J I S K 6 9 1 1 に準拠し、温度 1 0 0 、印加電圧 5 0 0 V で測定される体積固有抵抗が $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ である。

【請求項 3】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体が以下の要件 a 6) をさらに満たす請求項 1 に記載の太陽電池封止材。

a 6) 前記エチレン・ - オレフィン共重合体中のアルミニウム元素の含有量が 1 0 ~ 5 0 0 p p m である。

【請求項 4】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体が以下の要件 a 6) をさらに満たす請求項 2 に記載の太陽電池封止材。

a 6) 前記エチレン・ - オレフィン共重合体中のアルミニウム元素の含有量が 1 0 ~ 5 0 0 p p m である。

【請求項 5】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、1 分間半減期温度が 1 0 0 ~ 1 7 0 の範囲にある有機過酸化物を 0 . 1 ~ 3 重量部さらに含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 6】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体が、メタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、からなるオレフィン重合用触媒の存在下で重合された、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 7】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、シランカップリング剤 0 . 1 ~ 5 重量部をさらに含む前記エチレン系樹脂組成物からなる請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 8】

前記エチレン系樹脂組成物は、前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、およびヒンダートアミン型光安定剤からなる群より選択される少なくとも一種を 0 . 0 0 5 ~ 5 重量部さらに含む請求項 7 に記載の太陽電池封止材。

【請求項 9】

前記エチレン系樹脂組成物は、前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、架橋助剤を 0 . 0 5 ~ 5 重量部さらに含む請求項 7 または 8 に記載の太陽電池封止材。

【請求項 1 0】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体と、添加剤とをカレンダー成形機にて熔融混練後、シート状にカレンダー成形して得られた、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 1 1】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 7) ^{13}C - N M R スペクトルおよび下記式 (1) から求められる B 値が 0 . 9 ~ 1 . 5 であり、

a 8) ^{13}C - N M R スペクトルにおける、T に対する T の強度比 (T / T) が 1 . 5 以下である請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

B 値 = [P_{O E}] / (2 × [P_O] × [P_E]) . . . (1)

(式 (1) 中、

[P_E] はエチレン・ - オレフィン共重合体に含まれるエチレンに由来する構成単位の割合 (モル分率) を示し、

[P_O] はエチレン・ - オレフィン共重合体に含まれる炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフ

10

20

30

40

50

インに由来する構成単位の割合（モル分率）を示し、

【 P_{OE} 】は全 $d y a d$ 連鎖に含まれる - オレフィン・エチレン連鎖の割合（モル分率）を示す）

【請求項 12】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 9) ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）に基づく分子量分布 M_w / M_n が 1.2 ~ 3.5 の範囲にある請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 13】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 10) 固相抽出処理後の抽出液からイオンクロマトグラフィーにより検出される塩素イオンの含有割合が 2 ppm 以下である請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

10

【請求項 14】

前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 11) 酢酸メチルへの抽出量が 5.0 重量% 以下である請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 15】

シート状である請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材。

【請求項 16】

表面側透明保護部材と、

裏面側保護部材と、

太陽電池素子と、

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の太陽電池封止材を架橋させて形成される、前記太陽電池素子を前記表面側透明保護部材と前記裏面側保護部材との間に封止する封止層と、
を備えた太陽電池モジュール。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池封止材および太陽電池モジュールに関する。

30

【背景技術】

【0002】

地球環境問題、エネルギー問題などが深刻さを増す中、クリーンかつ枯渇のおそれのないエネルギー生成手段として太陽電池が注目されている。太陽電池を建物の屋根部分などの屋外で使用する場合、太陽電池モジュールの形で使用することが一般的である。

【0003】

上記の太陽電池モジュールは、一般に、以下の手順によって製造される。まず、多結晶シリコン、単結晶形シリコンなどにより形成される結晶型太陽電池素子（以下、発電素子あるいはセルと表記する場合もある）、あるいはアモルファスシリコンや結晶シリコンなどをガラスなどの基板の上に数 μm の非常に薄い膜を形成して得られる薄膜型太陽電池素子などを製造する。次に、結晶型太陽電池モジュールを得るには、太陽電池モジュール用保護シート（表面保護シート）/太陽電池封止用シート/結晶型太陽電池素子/太陽電池封止用シート/太陽電池モジュール用保護シート（裏面保護シート）の順に積層する。一方、薄膜系太陽電池モジュールを得るには、薄膜型太陽電池素子/太陽電池封止用シート/太陽電池モジュール用保護シート（裏面保護シート）の順に積層する。その後、これらを真空吸引して加熱圧着するラミネーション法などを利用することにより、太陽電池モジュールが製造される。このようにして製造される太陽電池モジュールは、耐候性を有し、建物の屋根部分などの屋外での使用にも適したものとなっている。

40

【0004】

太陽電池用封止膜材料として、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）膜は、透明性

50

、柔軟性、および接着性などに優れていることから、広く用いられている。例えば、特許文献 1 では、架橋剤およびトリメリット酸エステルを含む EVA 組成物からなる、接着性と製膜性の双方に優れた封止膜が開示されている。しかしながら、EVA 組成物を太陽電池封止材の構成材料として使用する場合、EVA が分解して発生する酢酸ガスなどの成分が、太陽電池素子に影響を与える可能性が懸念されていた。

【0005】

これに対して、ポリオレフィン系の材料、とくにエチレン系材料も絶縁性に優れることから、封止膜材料として用いることが提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

また、剛性と架橋特性のバランスと押出成形性に優れるエチレン・ - オレフィン共重合体を用いた太陽電池封止材用樹脂組成物も提案されている（例えば、特許文献 3 参照）

10

【0006】

また、近年の太陽光発電の普及に伴い、太陽電池発電システムの大規模化が進んでいる。一般に太陽電池発電システムにおいては、太陽電池モジュールを直列に、数台から数十台を接続しており、伝送損失を下げるなどの目的で、システム電圧を高電圧化する動きもある。例えば住宅用の小規模のもので 50V ~ 500V、メガソーラーと呼ばれる大規模のものでは 600 ~ 1000V での運用がなされている。太陽電池モジュールの外枠には、強度保持などを目的にアルミフレームなどが使用され、安全上の観点からアルミフレームはアースされる場合が多い。その結果、フレームと太陽電池素子との間、及び電気抵抗の低いガラス（太陽電池モジュールの表面に配置されるガラス）と太陽電池素子との間には、電位差が生じることになる。

20

【0007】

例えば、太陽電池アレイのシステム電圧が 600V ~ 1000V となると、最も電圧が高くなるモジュールでは、フレーム及び太陽電池素子間の電位差が、システム電圧と同じ 600V ~ 1000V となる。また、フレームを介してガラスと太陽電池素子との間にも高電圧が発生することとなる。すなわち、光電変換している状況下において、直列接続されたモジュールは、太陽電池素子とフレーム間、および太陽電池素子とガラスとの電位差が接地側から順次大きくなり、最も電位差が大きいところでは、システム電圧の電位差がほぼ維持される。このような使用状態により、結晶系発電素子を有する太陽電池モジュールでは、出力が大きく低下し、特性劣化が起こる PID (Potential Induced Degradation の略) 現象が発生するとの報告がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2010 - 53298 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 210906 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 258439 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

40

本発明者らの検討に拠れば、前述のポリオレフィン系組成物は、透明性、耐ブロッキング性、およびカレンダー加工時の成形性といった各種特性を同時に満たすのが困難であった。また、特許文献 2 に記載されたポリオレフィン系共重合体は、架橋特性が不十分である、あるいは架橋に伴って生ずる歪みが大きくなるなどの問題があるため、ガラス基板の変形や割れを生じる可能性がある。さらに、特許文献 3 に記載されたエチレン・ - オレフィン共重合体からなる太陽電池封止材用樹脂組成物は、電気特性（絶縁性）と架橋特性（ゲル化物の発生の抑制）のバランスが不十分である。

【0010】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、特定の要件を満たしたエチレン・ - オレフィン共重合体を含む太陽電

50

池封止材において、所望の物性を得るための指針を明確にし、透明性、柔軟性、接着性、耐熱性、外観、架橋特性、電気特性およびカレンダー成形性などの諸特性に優れる太陽電池封止材を提供することにある。さらに本発明の課題とするところは、この様な太陽電池用封止材を用いた太陽電池モジュールを提供することにある。また本発明の課題とするところは、前述のPIDの発生を抑制可能な太陽電池封止材を提供すること、さらにはこの様な太陽電池用封止材を用いた太陽電池モジュールを提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、エチレン単位の含有割合、密度、MFR、およびショアA硬度が所定の要件を満たす特定のエチレン・ - オレフィン共重合体を用いることにより、透明性、柔軟性、接着性、耐熱性、外観、架橋特性、電気特性およびカレンダー成形性などの諸特性に優れる太陽電池封止材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。さらにアルミニウム元素の含有量が特定の範囲を満たすことで、架橋特性（ゲル化物の発生の抑制）および電気特性（絶縁性）がさらに優れることを見出して、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、以下に示す太陽電池封止材が提供される。

【0012】

[1] 表面側透明保護部材と、
裏面側保護部材と、
太陽電池素子と、

前記太陽電池素子を前記表面側透明保護部材と前記裏面側保護部材との間に封止し、かつ、前記太陽電池素子の受光面および裏面に形成された電極と接している封止層と、を備えた太陽電池モジュールを構成する前記封止層の形成に用いられる太陽電池封止材であって、

以下の要件a1)～a4)を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体を含むエチレン系樹脂組成物からなる太陽電池封止材。

a1) エチレンに由来する構成単位の含有割合が80～90mol%であるとともに、炭素数3～20の - オレフィンに由来する構成単位の含有割合が10～20mol%である。

a2) ASTM D1238に準拠し、190、2.16kg荷重の条件で測定されるMFRが2g/10分以上、10g/10分未満である。

a3) ASTM D1505に準拠して測定される密度が0.865～0.884g/cm³である。

a4) ASTM D2240に準拠して測定されるショアA硬度が60～85である。

【0013】

[2] 当該太陽電池封止材が以下の要件a5)をさらに満たす[1]に記載の太陽電池封止材。

a5) JIS K6911に準拠し、温度100、印加電圧500Vで測定される体積固有抵抗が $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18}$ ・cmである。

[3] 前記エチレン・ - オレフィン共重合体が以下の要件a6)をさらに満たす[1]に記載の太陽電池封止材。

a6) 前記エチレン・ - オレフィン共重合体中のアルミニウム元素の含有量が10～500ppmである。

[4] 前記エチレン・ - オレフィン共重合体が以下の要件a6)をさらに満たす[2]に記載の太陽電池封止材。

a6) 前記エチレン・ - オレフィン共重合体中のアルミニウム元素の含有量が10～500ppmである。

【0014】

[5] 前記エチレン・ - オレフィン共重合体100重量部に対し、1分間半減期温度が100～170の範囲にある有機過酸化物を0.1～3重量部さらに含む[1]～[4]

10

20

30

40

50

】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 6 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体が、メタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および有機アルミニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、からなるオレフィン重合用触媒の存在下で重合された、【 1 】～【 5 】に記載の太陽電池封止材。

【 0 0 1 5 】

【 7 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、シランカップリング剤 0 . 1 ～ 5 重量部をさらに含む前記エチレン系樹脂組成物からなる【 1 】～【 6 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 8 】前記エチレン系樹脂組成物は、前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、およびヒンダートアミン型光安定剤からなる群より選択される少なくとも一種が 0 . 0 0 5 ～ 5 重量部さらに含む【 7 】に記載の太陽電池封止材。

【 0 0 1 6 】

【 9 】前記エチレン系樹脂組成物は、前記エチレン・ - オレフィン共重合体 1 0 0 重量部に対し、架橋助剤を 0 . 0 5 ～ 5 重量部さらに含む【 7 】または【 8 】に記載の太陽電池封止材。

【 1 0 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体と、添加剤とをカレンダー成形機にて熔融混練後、シート状にカレンダー成形して得られた、【 1 】～【 9 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 1 1 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 7) ^{13}C - NMR スペクトルおよび下記式 (1) から求められる B 値が 0 . 9 ～ 1 . 5 であり、

a 8) ^{13}C - NMR スペクトルにおける、T に対する T の強度比 (T / T) が 1 . 5 以下である【 1 】～【 1 0 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

B 値 = [P_{OE}] / (2 × [P_O] × [P_E]) . . . (1)

(式 (1) 中、[P_E] はエチレン・ - オレフィン共重合体に含まれるエチレンに由来する構成単位の割合 (モル分率) を示し、[P_O] はエチレン・ - オレフィン共重合体に含まれる炭素数 3 ～ 2 0 の - オレフィンに由来する構成単位の割合 (モル分率) を示し、[P_{OE}] は全 d y a d 連鎖に含まれる - オレフィン・エチレン連鎖の割合 (モル分率) を示す)

【 0 0 1 7 】

【 1 2 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 9) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) に基づく分子量分布 M_w / M_n が 1 . 2 ～ 3 . 5 の範囲にある【 1 】～【 1 1 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 1 3 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 1 0) 固相抽出処理後の抽出液からイオンクロマトグラフィーにより検出される塩素イオンの含有割合が 2 p p m 以下である【 1 】～【 1 2 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 1 4 】前記エチレン・ - オレフィン共重合体の、

a 1 1) 酢酸メチルへの抽出量が 5 . 0 重量 % 以下である【 1 】～【 1 3 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 1 5 】シート状である【 1 】～【 1 4 】のいずれかに記載の太陽電池封止材。

【 0 0 1 8 】

【 1 6 】表面側透明保護部材と、裏面側保護部材と、太陽電池素子と、【 1 】～【 1 5 】のいずれかに記載の太陽電池封止材を架橋させて形成される、前記太陽電池素子を前記表面側透明保護部材と前記裏面側保護部材との間に封止する封止層と、を備えた太陽電池モジュール。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、特定のエチレン・ - オレフィン共重合体を用いることにより、透明性、柔軟性、接着性、耐熱性、外観、架橋特性、電気特性およびカレンダー成形性などの諸特性に優れた太陽電池封止材を提供することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、この様な太陽電池封止材を用いることで、上記の諸特性のバランスが優れることに加え、太陽電池モジュールの使用時に温度上昇しても、封止材が変形したりするようなトラブルを回避することが可能である。そして、太陽電池の外観を損なうこともなく、コストなどの経済性に優れた太陽電池モジュールを提供することができる。

【 0 0 2 1 】

さらに、上記物性を兼ね備えた封止材を用いることにより、太陽電池アレイとした際に、フレームと太陽電池素子間に高電圧を印加した状態を維持しても、P I Dの発生を大幅に抑制できる太陽電池モジュールを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

【図 1】本発明の太陽電池モジュールの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 2】太陽電池素子の受光面と裏面の一構成例を模式的に示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

以下に、本発明の実施形態について説明する。なお、「～」はとくに断りがなければ、以上から以下を表す。

1. 太陽電池封止材について

本発明の太陽電池封止材は、以下に示す特定の要件を満たすエチレン・ - オレフィン共重合体を含む。

【 0 0 2 4 】

(エチレン・ - オレフィン共重合体)

本発明の太陽電池封止材に用いられるエチレン・ - オレフィン共重合体は、エチレンと、炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンとを共重合することによって得られる。 - オレフィンとしては、通常、炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンを 1 種類単独でまたは 2 種類以上を組み合わせて用いることができる。中でも好ましいのは、炭素数が 10 以下である - オレフィンであり、特に好ましいのは炭素数が 3 ~ 8 の - オレフィンである。このような - オレフィンの具体例としては、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセンなどを挙げることができる。中でも、入手の容易さからプロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよび 1 - オクテンが好ましい。なお、エチレン・ - オレフィン共重合体はランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよいが、柔軟性の観点からランダム共重合体が好ましい。

【 0 0 2 5 】

以下、要件 a 1) ~ a 4) について説明する。

【 0 0 2 6 】

(要件 a 1)

エチレン・ - オレフィン共重合体に含まれる、エチレンに由来する構成単位の含有割合は、80 ~ 90 mol % である。また炭素数 3 ~ 20 の - オレフィンに由来する構成単位 (以下、「 - オレフィン単位」とも記す) の割合は 10 ~ 20 mol % であり、好ましくは 12 ~ 20 mol %、より好ましくは 12 ~ 18 mol %、さらに好ましくは 13 ~ 18 mol % である。 - オレフィン単位の含有割合が 10 mol % 未満であると、結晶性が高く、透明性が低下する傾向にある。さらに、カレンダー成形の際にカレンダーロール間の樹脂溜まり (以下、「バンク」とも記す) へのエチレン・ - オレフィン共重

10

20

30

40

50

合体の食い込み不良が生じたり、カレンダーロールへの抱き付きが悪化したりする。そのため、カレンダー成形時の温度を、例えば100以上の高温にする必要がある。一方、カレンダー成形時の温度を高くすると、エチレン・ - オレフィン共重合体に有機過酸化物を練り込む場合に架橋反応が進行しやすい。これにより、太陽電池封止材のシートにゲル状の異物が発生し、シートの外観が悪化する傾向にある。また、高温条件下でカレンダー成形を行うと、シランカップリング剤、有機過酸化物、およびその他の安定剤などが揮発し易くなるので、接着性や耐熱性、長期信頼性が低下する場合がある。また、柔軟性が低く、太陽電池モジュールのラミネート成形時に太陽電池素子の割れや、薄膜電極のカケなどが発生する場合がある。

【0027】

一方、 - オレフィン単位の含有割合が20mol%超であると、樹脂組成物がベタつくため、カレンダー成形時にシートがカレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、カレンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向がある。また、シートにベタツキが発生するのでブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にもある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。

【0028】

(要件a2)

A S T M D 1 2 3 8 に準拠し、190、2.16kg荷重の条件で測定されるエチレン・ - オレフィン共重合体のメルトフローレート(MFR)は2g/10分以上、10g/10分未満であり、好ましくは2~9.5g/10分、さらに好ましくは2.5~9.5g/10分である。エチレン・ - オレフィン共重合体のMFRは、後述する重合反応の際の重合温度、重合圧力、並びに重合系内のエチレンおよび - オレフィンのモノマー濃度と水素濃度のモル比率などを調整することにより、調整することができる。

【0029】

MFRが2g/10分未満であると、エチレン・ - オレフィン共重合体を含む樹脂組成物の弾性率が高くなる。このため、カレンダー成形時に、樹脂組成物中の各種添加剤の均一分散を行うために混練回数が多くなり生産性が低下する。また、樹脂組成物のスコッチ性が高くなってゲル化し易くなり、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。なお、ゲル物を含むシートに電圧をかけると、シート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。さらには、ゲル物界面において透湿し易くなり、透湿性が高まる。また、弾性率が高いため、薄い厚みのシートを得ることができにくかったり、厚みの制御が困難になったりする場合がある。また、シート表面に発生した凹凸により、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、太陽電池素子、電極、バックシートとの密着性が悪化し、接着が不十分となったり、太陽電池素子が割れたりする場合がある。

【0030】

一方、MFRが10g/10分以上であると、分子量が低くなるとともに弾性率も低下する。これにより、カレンダーロール面への樹脂組成物の付着が起こり、剥離が困難となるために均一な厚みのシート成形が困難になる傾向がある。また、一本のカレンダーロールにだけに抱きつかず、二本のカレンダーロールに別れて抱きついたり(以下、「泣き別れ」とも記す)、カレンダーロールから自重で垂れ落ちたりする場合がある。さらに、樹脂組成物に「コシ」がなくなるため、例えば0.3mm以上の厚いシートを成形するのが困難となる傾向にある。また、太陽電池モジュールのラミネート成形時の架橋特性(とくに架橋速度)が低下し、十分な架橋体を得られず、耐熱性が低下する傾向にある。

【0031】

(要件a3)

A S T M D 1 5 0 5 に準拠して測定されるエチレン・ - オレフィン共重合体の密度は0.865~0.884g/cm³であり、好ましくは0.866~0.883g/cm³、より好ましくは0.866~0.880g/cm³、さらに好ましくは0.867

10

20

30

40

50

～ 0.880 g/cm³ である。エチレン・ - オレフィン共重合体の密度は、エチレン単位の含有割合と - オレフィン単位の含有割合とのバランスにより調整することができる。すなわち、エチレン単位の含有割合を高くすると結晶性が高くなり、密度の高いエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。一方、エチレン単位の含有割合を低くすると結晶性が低くなり、密度の低いエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。

【0032】

エチレン・ - オレフィン共重合体の密度が 0.884 g/cm³ 超であると、結晶性が高く、透明性が低下する傾向にある。さらに、カレンダー成形時のバンクへのエチレン・ - オレフィン共重合体の食い込み性が低下する、あるいはカレンダーロールへの抱き付きが不十分となる。このため、例えば 100 以上の高温でカレンダー成形を行う必要があり、エチレン・ - オレフィン共重合体に有機過酸化物を練り込む場合に架橋反応が進行しやすい。これにより、太陽電池封止材のシートにゲル状の異物が発生し、シートの外観が悪化する傾向にある。また、高温条件下でカレンダー成形を行うと、シランカップリング剤、有機過酸化物、およびその他の安定剤などが揮発し易くなるので、接着性や耐熱性、長期信頼性が低下する場合がある。また、柔軟性が低く、太陽電池モジュールのラミネート成形時に太陽電池素子の割れや、薄膜電極のカケなどが発生する場合がある。

10

【0033】

一方、エチレン・ - オレフィン共重合体の密度が 0.865 g/cm³ 未満であると、樹脂組成物がベタつくため、カレンダー成形時にシートがカレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、カレンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向にある。また、シートにベタツキが発生するのでブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にもある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。

20

【0034】

(要件 a 4)

ASTM D2240 に準拠して測定される、エチレン・ - オレフィン共重合体のショア A 硬度は 60～85 であり、好ましくは 62～83、より好ましくは 62～80、さらに好ましくは 65～80 である。エチレン・ - オレフィン共重合体のショア A 硬度は、エチレン・ - オレフィン共重合体のエチレン単位の含有割合や密度を前述の数値範囲に制御することにより、調整することができる。すなわち、エチレン単位の含有割合が高く、密度が高いエチレン・ - オレフィン共重合体は、ショア A 硬度が高くなる。一方、エチレン単位の含有割合が低く、密度が低いエチレン・ - オレフィン共重合体は、ショア A 硬度が低くなる。

30

【0035】

ショア A 硬度が 60 未満であると、エチレン含量が低くなる（ - オレフィン含量が高くなり）。したがって、カレンダー成形時にシートがカレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、カレンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向にある。また、シートにベタツキが発生するのでブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にもある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。

40

【0036】

一方、ショア A 硬度が 85 超であると、結晶性が高く、透明性が低下する傾向にある。さらに、カレンダー成形時のバンクへのエチレン・ - オレフィン共重合体の食い込み性が低下する、あるいはカレンダーロールへの抱き付きが不十分となる。このため、例えば 100 以上の高温でカレンダー成形を行う必要があり、エチレン・ - オレフィン共重合体に有機過酸化物を練り込む場合に、架橋反応が進行しやすい。これにより、太陽電池封止材のシートにゲル状の異物が発生し、シートの外観が悪化する傾向にある。また、高温条件下でカレンダー成形を行うと、シランカップリング剤、有機過酸化物、およびその他の安定剤などが揮発し易くなるので、接着性や耐熱性、長期信頼性が低下する場合があ

50

る。また、柔軟性が低く、太陽電池モジュールのラミネート成形時に太陽電池素子の割れや、薄膜電極のカケなどが発生する場合がある。

【0037】

また、本発明の太陽電池封止材は、以下の要件 a 5) ~ a 11) の要件をさらに満たすことが好ましい。

【0038】

(要件 a 5)

本発明の太陽電池封止材は、JIS K 6911 に準拠し、温度 100、印加電圧 500 V で測定される体積固有抵抗が $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。体積固有抵抗が小さい太陽電池封止材は、PID を発生し易い特性を有する傾向にある。さらに、太陽電池モジュールの使用時、太陽光が照射される時間帯には、モジュール温度が例えば 70 以上になることがある。したがって、長期信頼性の観点から、従来報告されている常温 (23) での体積固有抵抗より、高温条件下での体積固有抵抗に着目すべきであり、温度 100 での体積固有抵抗が重要となる。

【0039】

上記条件で測定される体積固有抵抗は、好ましくは $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $5.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ である。

【0040】

上記条件で測定される体積固有抵抗が $1.0 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ 未満であると、85、85% Rh での恒温恒湿試験において 1 日程度の短期間で PID 現象を発生する傾向にある。体積固有抵抗が、 $1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ を超えると、太陽電池封止材のシートが静電気を帯びてしまい、ゴミを吸着しやすくなる。そのため、太陽電池モジュール内にゴミが混入し、発電効率や長期信頼性の低下を招く傾向にある。

【0041】

なお、上記体積固有抵抗が、 $5.0 \times 10^{14} \cdot \text{cm}$ 以上であると、太陽電池モジュールでの PID 現象の発生の抑制がさらに長期化できる傾向にあり望ましい。例えば、85、85% Rh での恒温恒湿試験においても、PID 現象の発生の抑制が確認できる。

【0042】

体積固有抵抗は、太陽電池封止材をシート状に成形した後、真空ラミネーター、熱プレス、架橋炉などで架橋し、平坦なシートに加工した後に測定する。また、太陽電池モジュール積層体中の太陽電池封止材の体積固有抵抗を測定する場合には、他の層を除去して測定する。

【0043】

(要件 a 6)

エチレン・ - オレフィン共重合体に含まれる、アルミニウム元素 (以下、「Al」とも記す) の含有量 (残渣量) は、好ましくは 10 ~ 500 ppm であり、より好ましくは 20 ~ 400 ppm、さらに好ましくは 20 ~ 300 ppm である。ppm の基準は、重量である。Al 含有量は、エチレン・ - オレフィン共重合体の重合過程において添加する有機アルミニウムオキシ化合物や有機アルミニウム化合物の濃度に依存する。

【0044】

エチレン・ - オレフィン共重合体は、メタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物及び / または有機アルミニウム化合物とを組み合わせたメタロセン触媒を用いて製造できる。エチレン・ - オレフィン共重合体における Al 含有量を低減させるには (例えば、10 ppm 未満とするには)、メタロセン触媒における有機アルミニウムオキシ化合物や有機アルミニウム化合物の量を低減させればよい。ところが、メタロセン触媒における有機アルミニウムオキシ化合物や有機アルミニウム化合物の量が少なすぎると、メタロセン化合物が十分に活性化されない。そのため、メタロセン触媒に、「メタロセン化合物と反応してイオン対を形成する化合物」をさらに添加する必要がある。一方で、「該イオン対を形成する化合物」がエチレン・ - オレフィン共重合体中に残留すると、例えば

100 等の高温での電気特性の低下を起こす傾向にある。

【0045】

したがって、メタロセン触媒を用いてエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造する場合には、メタロセン触媒に有機アルミニウムオキシ化合物及び/または有機アルミニウム化合物を十分に添加することが好ましく；その結果、エチレン・ α -オレフィン共重合体におけるAlの残存量が10ppm以上となるようにすることが好ましい。

【0046】

またエチレン・ α -オレフィン共重合体は、従来公知のチーグラナッタ触媒と、有機アルミニウム化合物とを触媒とした系で製造することもできる。この場合、Al含有量を少なくするためには、酸やアルカリでの脱灰処理が必要となる。脱灰処理を行うと、得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体中に酸やアルカリが残留しやすく、これらの酸やアルカリが電極の腐食を起こす傾向にある。また、脱灰処理の必要性によって、製造コストも上昇する。したがって、Al含有量は、10ppm以上とすることが好ましい。

10

【0047】

一方、Al含有量が500ppmを超えると、カレンダー成形機内で架橋反応が進行してしまい、太陽電池封止材のシートにゲル状の異物が発生し、シートの外観が悪化する傾向にある。

【0048】

上記のような、エチレン・ α -オレフィン共重合体に含まれるアルミニウム元素の量をコントロールする手法としては、例えば、後述のエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法に記載の(II-1)有機アルミニウムオキシ化合物および(II-3)有機アルミニウム化合物のエチレン・ α -オレフィン共重合体製造工程における濃度を調整、または、エチレン・ α -オレフィン共重合体の製造工程におけるメタロセン化合物の重合活性を調整する手法が挙げられる。

20

【0049】

(要件a7)

エチレン・ α -オレフィン共重合体の、 ^{13}C -NMRスペクトルおよび下記式(1)から求められるB値は0.9~1.5であることが好ましく、0.9~1.3であることがさらに好ましく、0.95~1.3であることがより好ましく、0.95~1.2であることが特に好ましく、1.0~1.2であることが最も好ましい。B値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体を重合する際の重合触媒を変更することにより調整可能である。より具体的には、後述するメタロセン化合物を用いることで、B値が上記の数値範囲にあるエチレン・ α -オレフィン共重合体を得ることができる。

30

$$B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \times [P_O] \times [P_E]) \quad \cdots (1)$$

(式(1)中、 $[P_E]$ はエチレン・ α -オレフィン共重合体に含まれるエチレンに由来する構成単位の割合(モル分率)を示し、 $[P_O]$ はエチレン・ α -オレフィン共重合体に含まれる炭素数3~20の α -オレフィンに由来する構成単位の割合(モル分率)を示し、 $[P_{OE}]$ は全dyad連鎖に含まれる α -オレフィン・エチレン連鎖の割合(モル分率)を示す)

【0050】

このB値は、エチレン・ α -オレフィン共重合体中における、エチレン単位と α -オレフィン単位の分布状態を表す指標であり、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977))らの報告に基づいて求めることができる。

40

【0051】

B値が大きいほど、エチレン単位または α -オレフィン共重合体のブロック的連鎖が短くなり、エチレン単位と α -オレフィン単位の分布が均一であり、共重合ゴムの組成分布が狭いことを示している。なお、B値が0.9未満であると、エチレン・ α -オレフィン共重合体の組成分布が広がる。特に、エチレン単位のブロック的連鎖が多くなり、結晶性が高く、透明性が低下する傾向にある。さらに、カレンダー成形時のバンクへのエチレ

50

ン・ - オレフィン共重合体の食い込み性が低下する、あるいはカレンダーロールへの抱き付きが不十分となる。このため、例えば 100 以上の高温でのカレンダー成形を行う必要があり、エチレン・ - オレフィン共重合体に有機過酸化物を練り込む場合に、架橋反応が進行しやすい。これにより、太陽電池封止材のシートにゲル状の異物が発生し、シートの外観が悪化する傾向にある。また、高温条件下でカレンダー成形を行うと、シランカップリング剤、有機過酸化物、およびその他の安定剤などが揮発し易くなるので、接着性や耐熱性、長期信頼性が低下する場合がある。また、柔軟性が低く、太陽電池モジュールのラミネート成形時に太陽電池素子の割れや、薄膜電極のカケなどが発生する場合がある。

【0052】

10

(要件 a 8)

エチレン・ - オレフィン共重合体の、 ^{13}C -NMR スペクトルにおける、 T_{β} に対する T_{α} の強度比 (T_{α} / T_{β}) は 1.5 以下であることが好ましく、1.2 以下であることがさらに好ましく、1.0 以下であることが特に好ましく、0.7 未満であることが最も好ましい。 T_{α} / T_{β} は、エチレン・ - オレフィン共重合体を重合する際の重合触媒を変更することにより調整可能である。より具体的には、後述するメタロセン化合物を用いることで、 T_{α} / T_{β} が上記の数値範囲にあるエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。

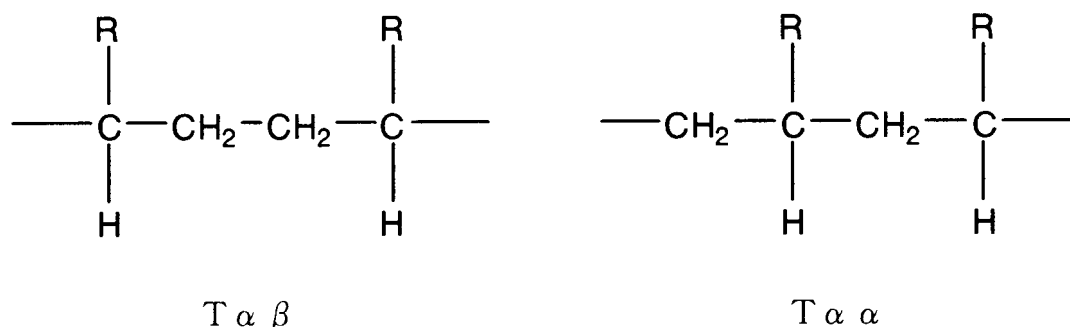
【0053】

^{13}C -NMR スペクトルにおける T_{β} と T_{α} は、炭素数 3 以上の - オレフィンに由来する構成単位中の「 CH_2 」のピーク強度に対応する。より具体的には、以下に示すように、第 3 級炭素に対する位置が異なる 2 種類の「 CH_2 」のピーク強度をそれぞれ意味している。

20

【0054】

【化 1】



30

【0055】

T_{α} / T_{β} は以下のようにして求めることができる。エチレン・ - オレフィン共重合体の ^{13}C -NMR スペクトルを NMR 測定装置 (例えば、日本電子社製の商品名「JEOL-GX270」) を使用して測定する。測定は、試料濃度が 5 重量% になるように調整されたヘキサクロロブタジエン / d6 - ベンゼン = 2 / 1 (体積比) の混合溶液を用いて、67.8 MHz、25℃、d6 - ベンゼン (128 ppm) 基準で行う。測定された ^{13}C -NMR スペクトルを、リンデマンアダムスの提案 (Analysis Chemistry, 43, p1245 (1971))、J. C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201 (1989)) に従って解析し、 T_{α} / T_{β} を求める。

40

【0056】

エチレン・ - オレフィン共重合体の ^{13}C -NMR における、 T_{β} に対する T_{α} の強度比 (T_{α} / T_{β}) は、重合反応中における、 - オレフィンの重合触媒への配位状態を示している。 T_{β} 型で - オレフィンが重合触媒に配位した場合、 - オレフィンの置換基がポリマー鎖の重合成長反応の妨げとなり、低分子量成分の生成を助長する

50

傾向にある。したがって、カレンダー成形時にシートがカレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、カレンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向にある。また、シートにベタツキが発生するのでブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にもある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。さらに、低分子量成分がシート表面にブリードしてくるために接着の阻害となり、接着性が低下する。

【0057】

(要件a9)

エチレン・ α -オレフィン共重合体の、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比で表される分子量分布 M_w/M_n は、1.2~3.5の範囲にあることが好ましく、1.7~3.0の範囲にあることがさらに好ましく、1.7~2.7の範囲にあることがより好ましく、1.9~2.4の範囲にあることが特に好ましい。エチレン・ α -オレフィン共重合体の分子量分布 M_w/M_n は、重合に際し、後述のメタロセン化合物を用いることにより調整することができる。

10

【0058】

M_w/M_n を1.2未満とするためには、リビング重合的にエチレン・ α -オレフィン共重合体を重合することが必要であり、触媒活性が得られない。あるいは、従来公知の重合方法で得られたエチレン・ α -オレフィン共重合体の低分子量成分、高分子量成分の分離が必要となるため、製造コストが高くなる。また、カレンダー成形できる温度幅も狭く、均一な厚みのシートを得難く、シート成形が困難になる傾向にある。

20

【0059】

一方、 M_w/M_n が3.5超過であると、低分子量成分が多くなるのでシートにベタツキが発生してブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にある。また、一般に、分子量分布 M_w/M_n が広がると組成分布も広がることが知られている。したがって、カレンダー成形時にシートがカレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、カレンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向にある。さらに、泣き別れが発生したりする場合がある。また、シートにベタツキが発生するのでブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にもある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。さらに、低分子量成分がシート表面にブリードしてくるため接着の阻害となり、接着性が低下する。

30

【0060】

重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、Waters社製のゲル浸透クロマトグラフ(商品名「Alliance GPC-2000型」)を使用し、以下のようにして測定することができる。分離カラムには、商品名「TSK gel GMH6-HT」を2本、および商品名「TSK gel GMH6-HTL」を2本使用した。カラムサイズは、いずれも内径7.5mm、長さ300mmとし、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン(和光純薬工業社製)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品社製)0.025重量%を用いた。移動相を1.0ml/分の速度で移動させ、試料濃度は15mg/10mlとし、試料注入量は500 μ lとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が M_w 1000および M_w 4×10^6 のものについては東ソー社製のものをを用いた。また、分子量が1000 M_w 4×10^6 のものについてはプレッシャーケミカル社製のものをを用いた。分子量は、ユニバーサル校正して、用いた各 α -オレフィンに合わせエチレン・ α -オレフィン共重合体に換算した値である。

40

【0061】

(要件a10)

エチレン・ α -オレフィン共重合体の、固相抽出処理後の抽出液からイオンクロマトグラフィーにより検出される塩素イオンの含有割合は、2ppm以下であることが好ましく

50

、1.5 ppm以下であることがさらに好ましく、1.2 ppm以下であることが特に好ましい。ppmの基準は、重量である。塩素イオンの含有割合は、後述するメタロセン化合物の構造および重合条件を調整することにより調整することができる。すなわち、触媒の重合活性を高くすることにより、エチレン・ - オレフィン共重合体中の触媒残渣量を少なくし、塩素イオンの含有割合が上記の数値範囲にあるエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。

【0062】

エチレン・ - オレフィン共重合体中の塩素イオンの含有割合が2 ppm超であると、銀などで構成される電極を腐食させ、太陽電池モジュールの長期信頼性を低下させる場合がある。なお、塩素原子を含まないメタロセン化合物を用いることで、実質的に塩素イオンを含まないエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。

10

【0063】

エチレン・ - オレフィン共重合体中の塩素イオンの含有割合は、例えば、オートクレーブなどを用いて滅菌洗浄されたガラス容器にエチレン・ - オレフィン共重合体を約10 g精秤し、超純水を100 ml加えて密閉した後、常温で30分間超音波(38 kHz)抽出を行って得られる抽出液を使用し、ダイオネクス社製のイオンクロマトグラフ装置(商品名「ICS-2000」)を用いて測定することができる。

【0064】

(要件a11)

エチレン・ - オレフィン共重合体の、酢酸メチルへの抽出量は5.0重量%以下であることが好ましく、4.0重量%以下であることがさらに好ましく、3.5重量%以下であることがより好ましく、2.0重量%以下であることが特に好ましい。酢酸メチルへの抽出量が多いことは、エチレン・ - オレフィン共重合体に低分子量成分が多く含まれており、分子量分布または組成分布が広がっていることを示している。そのため、後述のメタロセン化合物を使用し、重合条件を調整することにより、酢酸メチルへの抽出量が少ないエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。

20

【0065】

例えば、重合器内での重合滞留時間を短くすることにより、重合活性が低下したメタロセン化合物を重合系外に出せば、低分子量成分の生成を抑制できる。ソックスレー抽出法での酢酸メチルへの抽出量が5.0重量%超であると、シートにベタツキが発生してブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にある。また、一般に、分子量分布 M_w/M_n が広くなると組成分布も広くなることが知られている。したがって、カレンダー成形時にシートがカレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、カレンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向にある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。さらに、低分子量がシート表面にブリードしてくるため接着の阻害となり、接着性が低下する。

30

【0066】

酢酸メチルへの抽出量は、例えばエチレン・ - オレフィン共重合体を約10 g程度精秤し、酢酸メチルやメチルエチルケトンなどの低沸点かつエチレン・ - オレフィン共重合体の貧溶媒となる有機溶媒を用いて、各溶媒沸点以上の温度でソックスレー抽出を行い、抽出前後のエチレン・ - オレフィン共重合体の重量差または抽出溶媒を揮発させた残渣量より算出される。

40

【0067】

(融解ピーク)

エチレン・ - オレフィン共重合体の、示差走査熱量測定(DSC)に基づく融解ピークは30~90 の範囲に存在することが好ましく、33~90 の範囲に存在することがさらに好ましく、30~88 の範囲に存在することが特に好ましい。融解ピークが90 超であると、結晶性が高く、透明性が低下する傾向にある。さらに、カレンダー成形時のバンクへのエチレン・ - オレフィン共重合体の食い込み性が低下する、あるいはカ

50

レンダーロールへの抱き付きが不十分となる。このため、例えば100以上の高温でカレンダー成形を行う必要があり、エチレン・ - オレフィン共重合体に有機過酸化物を練り込む場合に、架橋反応が進行しやすい。これにより、太陽電池封止材のシートにゲル状の異物が発生し、シートの外観が悪化する傾向にある。また、高温条件下でカレンダー成形を行うと、シランカップリング剤、有機過酸化物、およびその他の安定剤などが揮発し易くなるので、接着性や耐熱性、長期信頼性が低下する場合がある。また、柔軟性が低く、太陽電池モジュールのラミネート成形時に太陽電池素子の割れや、薄膜電極のカケなどが発生する場合がある。融解ピークが30未満であると、カレンダー成形時にシートがレンダーロール表面に張り付き易くなる。このため、レンダーロールからシートを剥離することが困難になり、厚みの均一な太陽電池封止材のシートを得ることが困難になる傾向にある。また、シートにベタツキが発生するのでブロッキングしてしまい、シートの繰り出し性が悪化する傾向にもある。また、架橋が不十分となり、耐熱性が低下するおそれがある。

10

【0068】

(MFR10/MFR2)

エチレン・ - オレフィン共重合体の、ASTM D1238に準拠して190、2.16kg荷重の条件で測定したメルトフローレート(MFR2)と10kg荷重にて測定したメルトフローレート(MFR10)との比MFR10/MFR2の値が、5.63以上であることが好ましく、6.0以上であることがさらに好ましく、6.1以上であることが特に好ましい。MFR10/MFR2の値は、エチレン・ - オレフィン共重合体中の長鎖分岐の程度の指標となる。MFR10/MFR2の値が5.63未満であると、エチレン・ - オレフィン共重合体中に長鎖分岐が少なく、弾性率も低下する。このため、レンダーロール面からの剥離の際にシートが伸び過ぎたりして、均一な厚みのシート成形が困難になる傾向がある。また、泣き別れが発生したりする場合がある。さらに、樹脂組成物に「コシ」がなくなるため、例えば0.3mm以上の厚いシートを成形するのが困難となる傾向にある。

20

【0069】

(エチレン・ - オレフィン共重合体の製造方法)

エチレン・ - オレフィン共重合体は、以下に示す種々のメタロセン化合物を触媒として用いて製造することができる。メタロセン化合物としては、例えば、特開2006-077261号公報、特開2008-231265号公報、特開2005-314680号公報などに記載のメタロセン化合物を用いることができる。但し、これらの特許文献に記載のメタロセン化合物とは異なる構造のメタロセン化合物を使用してもよいし、二種以上のメタロセン化合物を組み合わせて使用してもよい。

30

【0070】

メタロセン化合物を用いる重合反応としては、例えば以下に示す態様を好適例として挙げることができる。

【0071】

(I)メタロセン化合物と、(II)(II-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(II-2)前記メタロセン化合物(I)と反応してイオン対を形成する化合物、および(II-3)有機アルミニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物(助触媒ともいう)と、からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンと - オレフィンなどから選ばれる一種以上のモノマーを供給する。

40

【0072】

(II-1)有機アルミニウムオキシ化合物、(II-2)前記メタロセン化合物(I)と反応してイオン対を形成する化合物、および(II-3)有機アルミニウム化合物として、例えば、特開2006-077261号公報、特開2008-231265号公報、および特開2005-314680号公報などに記載のメタロセン化合物を用いることができる。但し、これらの特許文献に記載のメタロセン化合物とは異なる構造のメタロセン化合物を使用してもよい。これら化合物は、個別に、あるいは予め接触させて重合雰囲気

50

気に投入してもよい。さらに、例えば特開 2 0 0 5 - 3 1 4 6 8 0 号公報などに記載の微粒子状無機酸化物担体に担持して用いてもよい。

【 0 0 7 3 】

好ましくは、前述の (I I - 2) 前記メタロセン化合物 (I) と反応してイオン対を形成する化合物を、実質的に使用せずに製造する。(I I - 2) メタロセン化合物 (I) とイオン対を形成する化合物が、エチレン・ - オレフィン共重合体中に残留すると、電気特性の低下を引き起こす傾向があるためである。

【 0 0 7 4 】

また、従来公知のチーグラナーナッタ触媒と、(I I - 3) 有機アルミニウム化合物とを用いた系でエチレン・ - オレフィン共重合体を製造することもできる。この場合、製造後の樹脂を酸などで脱灰処理し、樹脂中の金属成分やイオン含有量を低減させることで、電気特性に優れるエチレン・ - オレフィン共重合体を得ることができる。しかしながら、この方法で得られるエチレン・ - オレフィン共重合体では、酸やアルカリが残留しやすく、これらの酸やアルカリが電極の腐食を起こす傾向にある。また脱灰処理を施すために、エチレン・ - オレフィン共重合体のコストも高くなる。

【 0 0 7 5 】

したがって、エチレン・ - オレフィン共重合体は、メタロセン化合物 (I) と、(I I - 1) 有機アルミニウムオキシ化合物および (I I - 3) 有機アルミニウム化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物と、からなるオレフィン重合用触媒の存在下で重合し、製造することが好ましい。

【 0 0 7 6 】

エチレン・ - オレフィン共重合体の重合は、従来公知の気相重合法、およびスラリー重合法、溶液重合法などの液相重合法のいずれでも行うことができる。好ましくは溶液重合法などの液相重合法により行われる。上記のようなメタロセン化合物を用いて、エチレンと炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとの共重合を行ってエチレン・ - オレフィン共重合体を製造する場合、(I) のメタロセン化合物は、反応容積 1 リットル当り、通常 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ モル、好ましくは $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モルになるような量で用いられる。

【 0 0 7 7 】

化合物 (I I - 1) は、化合物 (I I - 1) と、化合物 (I) 中の全遷移金属原子 (M) とのモル比 $[(I I - 1) / M]$ が通常 1 ~ 1 0 0 0 0、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 0 となるような量で用いられる。化合物 (I I - 2) は、化合物 (I) 中の全遷移金属 (M) とのモル比 $[(I I - 2) / M]$ が、通常 0 . 5 ~ 5 0、好ましくは 1 ~ 2 0 となるような量で用いられる。化合物 (I I - 3) は、重合容積 1 リットル当り、通常 0 ~ 5 ミリモル、好ましくは約 0 ~ 2 ミリモルとなるような量で用いられる。

【 0 0 7 8 】

溶液重合法では、上述のようなメタロセン化合物の存在下に、エチレンと炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとの共重合を行うことによって、モノマー含量が高く、組成分布が狭く、分子量分布が狭いエチレン・ - オレフィン共重合体を効率よく製造できる。ここで、エチレンと、炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとの仕込みモル比は、通常、エチレン : - オレフィン = 1 0 : 9 0 ~ 9 9 . 9 : 0 . 1、好ましくはエチレン : - オレフィン = 3 0 : 7 0 ~ 9 9 . 9 : 0 . 1、さらに好ましくはエチレン : - オレフィン = 5 0 : 5 0 ~ 9 9 . 9 : 0 . 1 である。

【 0 0 7 9 】

炭素数 3 ~ 2 0 の - オレフィンとしては、直鎖状または分岐状の - オレフィン、例えばプロピレン、1 - ブテン、2 - ブテン、1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセンなどを挙げることができる。溶液重合法において使用できる - オレフィンの例には、極性基含有オレフィンも包含される。極性基含有オレフィンとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸などの、 - 不飽和カルボン酸類、およびこれらのナトリウム塩などの金属塩類；アクリル酸メチル、アク

10

20

30

40

50

リル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどの、 α - 不飽和カルボン酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和グリシジル類などを挙げることができる。また、芳香族ビニル化合物、例えば、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、o , p - ジメチルスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、p - クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン類；3 - フェニルプロピレン、4 - フェニルプロピレン、 α - メチルスチレンなどを反応系に共存させて高温溶液重合を進めることも可能である。以上述べた α - オレフィンの中では、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテンおよび 1 - オクテンが好ましく用いられる。また、溶液重合法においては、炭素数が 3 ~ 20 の環状オレフィン類、例えば、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5 - メチル - 2 - ノルボルネン、などを併用してもよい。

【0080】

「溶液重合法」とは、後述の不活性炭化水素溶媒中にポリマーが溶解した状態で重合を行う方法の総称である。溶液重合法における重合温度は、通常 0 ~ 200、好ましくは 20 ~ 190、さらに好ましくは 40 ~ 180 である。溶液重合法においては、重合温度が 0 に満たない場合、その重合活性は極端に低下し、重合熱の除熱も困難となり生産性の点で実用的でない。また、重合温度が 200 を超えると、重合活性が極端に低下するので生産性の点で実用的でない。

【0081】

重合圧力は、通常、常圧 ~ 10 MPa ゲージ圧、好ましくは常圧 ~ 8 MPa ゲージ圧の条件下である。共重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。反応時間（共重合反応が連続法で実施される場合には、平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なり、適宜選択することができるが、通常 1 分間 ~ 3 時間、好ましくは 10 分間 ~ 2.5 時間である。さらに、重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。得られるエチレン・ α - オレフィン共重合体の分子量は、重合系中の水素濃度や重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する化合物（II）の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量は、生成するエチレン・ α - オレフィン共重合体 1 kg あたり 0.001 ~ 5, 000 NL 程度が適当である。また、得られるエチレン・ α - オレフィン共重合体の分子末端に存在するビニル基およびビニリデン基は、重合温度を高くすること、水素添加量を極力少なくすることで調整できる。

【0082】

また、エチレン系重合体中の長鎖分岐構造は、 α - 水素脱離反応により生成した末端ビニル基を有する分子鎖（マクロモノマー）が、再挿入されることで生成する、と考えられている。したがって、得られるエチレン・ α - オレフィン共重合体の MFR10 / MFR2 の値は、後述の実施例のような配位重合の場合、溶液中のマクロモノマー濃度及びチレン濃度により変動すると考えられる。このため、溶液中のマクロモノマー濃度とエチレン濃度との比（[マクロモノマー] / [エチレン]）を増減させることで、エチレン・ α - オレフィン共重合体中の MFR10 / MFR2 を制御することができる。一般的に [マクロモノマー] / [エチレン] の値が高いと、エチレン・ α - オレフィン共重合体中の長鎖分岐量は増加する傾向にある。一方、[マクロモノマー] / [エチレン] の値が低いと、エチレン・ α - オレフィン共重合体中の長鎖分岐量は低下する傾向にある。溶液中の [マクロモノマー] / [エチレン] の値を増減させる具体的な手法としては、以下に示す手法（[1] ~ [4] など）を挙げることができる。

【0083】

[1] 重合温度

重合温度が低いほど、 α - 水素脱離反応は起こり難くなる。そのため、重合温度を低くすれば、[マクロモノマー] / [エチレン] の値が小さくなり、エチレン・ α - オレフィ

10

20

30

40

50

ン共重合体のMFR10/MFR2の値は低下する。

【0084】

[2] ポリマー濃度

溶液中のポリマー濃度を低くすれば、相対的にマクロモノマー濃度も低くなる。このため、[マクロモノマー]/[エチレン]の値が小さくなり、エチレン・ - オレフィン共重合体中のMFR10/MFR2が低下する。

【0085】

[3] エチレン転化率

エチレン転化率を低くすれば、溶液中のエチレン濃度が高くなる。このため、[マクロモノマー]/[エチレン]の値が小さくなり、エチレン・ - オレフィン共重合体中のMFR10/MFR2が低下する。

【0086】

[4] 溶媒種

重合溶媒として高沸点の溶媒を用いると、溶液中のエチレン濃度が高くなる。このため、[マクロモノマー]/[エチレン]の値が小さくなり、エチレン・ - オレフィン共重合体中のMFR10/MFR2が低下する。

【0087】

他にも、 - 水素脱離反応を制御する以外に、A1への連鎖移動反応などを制御することによって[マクロモノマー]/[エチレン]の値を増減させ、エチレン・ - オレフィン共重合体中のMFR10/MFR2を変化させることができる。

【0088】

溶液重合法において用いられる溶媒は、通常、不活性炭化水素溶媒であり、好ましくは常圧下における沸点が50 ~ 200 の飽和炭化水素である。具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素が挙げられる。なお、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類や、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素も「不活性炭化水素溶媒」の範疇に入り、その使用を制限するものではない。

【0089】

前記したように、溶液重合法においては、従来繁用されてきた芳香族炭化水素に溶解する有機アルミニウムオキシ化合物のみならず、脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素に溶解するMMAOのような修飾メチルアルミノキサンを使用できる。この結果、溶液重合用の溶媒として脂肪族炭化水素や脂環族炭化水素を採用すれば、重合系内や生成するエチレン・ - オレフィン共重合体中に芳香族炭化水素が混入する可能性をほぼ完全に排除することが可能となる。すなわち、溶液重合法は、環境負荷を軽減化でき、人体健康への影響を最小化できるという特徴も有する。なお、物性値のばらつきを抑制するため、重合反応により得られたエチレン・ - オレフィン共重合体、および所望により添加される他の成分は、任意の方法で溶融され、混練、造粒などを施されるのが好ましい。

【0090】

(エチレン系樹脂組成物)

本発明の太陽電池封止材は、前述のエチレン・ - オレフィン共重合体100重量部とエチレン性不飽和シラン化合物などのシランカップリング剤0.1~5重量部と、有機過酸化物などの架橋剤0.1~3重量部とを含有するエチレン系樹脂組成物からなることが、好ましい態様である。

【0091】

さらに、エチレン系樹脂組成物には、エチレン・ - オレフィン共重合体100重量部に対し、エチレン性不飽和シラン化合物0.1~4重量部と、有機過酸化物が0.2~3重量部とが含有されることが好ましく、エチレン・ - オレフィン共重合体100重量部に対し、エチレン性不飽和シラン化合物が0.1~3重量部、有機過酸化物が0.2~2.5重量部含有されることが特に好ましい。

【0092】

(エチレン性不飽和シラン化合物)

エチレン性不飽和シラン化合物が0.1重量部未満であると、接着性が低下する傾向にある。一方、エチレン性不飽和シラン化合物が5重量部超であると、太陽電池封止材のコストと性能のバランスが悪く、また、エチレン性不飽和シラン化合物を太陽電池モジュールのラミネート時にエチレン・ - オレフィン共重合体にグラフト反応させるための有機過酸化物の添加量が多くなる傾向にある。このため、太陽電池封止材をカレンダー成形機でシート状にして得る際にゲル化を起こし、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。さらに、ゲル物を含むシートに電圧をかけるとシート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。また、ゲル物界面での透湿が起こり易くなり、透湿性が低下する。さらに、シート表面に凹凸が発生するため、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、太陽電池素子、電極、バックシートとの密着性が悪化し、接着性も低下する。また、エチレン性不飽和シラン化合物が過剰であると、エチレン性不飽和シラン化合物自体が縮合反応を起こし、太陽電池封止材に白い筋として存在し、製品外観が悪化する。さらに、過剰のシランカップリング剤は、ガラスなどの被着体と縮合反応をした後、有機過酸化物の量が少ない場合に、エチレン・ - オレフィン共重合体の主鎖へのグラフト反応が不十分となり、接着性が低下する傾向にもある。

10

【0093】

エチレン性不飽和シラン化合物は、従来公知のものが使用でき、とくに制限はない。具体的には、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(- メトキシエトキシシラン)、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを使用できる。好ましくは、接着性が良好な - グリシドキシプロピルメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

20

【0094】

(有機過酸化物)

有機過酸化物が0.1重量部未満であると、太陽電池封止材の架橋度合いや架橋速度などの架橋特性が低下する、あるいはエチレン性不飽和シラン化合物のエチレン・ - オレフィン共重合体の主鎖へのグラフト反応が不十分となり、耐熱性および接着性が低下する。一方、有機過酸化物が3重量部超であると、太陽電池封止材をカレンダー成形機でシート状にして得る際にゲル化を起こし、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。さらに、ゲル物を含むシートに電圧をかけるとシート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。また、ゲル物界面での透湿が起こり易くなり、透湿性が低下する。さらに、シート表面に凹凸が発生するため、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、太陽電池素子、電極、バックシートとの密着性が悪化し、接着性も低下する。さらに、太陽電池モジュールのラミネート成形時の架橋が進行しすぎ熱収縮が大きくなり、太陽電池モジュールの端部が十分に太陽電池封止材で埋め込まれなかったり、熱収縮が大きすぎるために太陽電池素子が割れたりする場合がある。また、架橋が進行しすぎると、エチレン・ - オレフィン共重合体の劣化も進行し、耐熱性、色調、および柔軟性が悪化する場合がある。

30

40

【0095】

有機過酸化物は、エチレン性不飽和シラン化合物と、エチレン・ - オレフィン共重合体とのグラフト変性の際のラジカル開始剤として、さらに、エチレン・ - オレフィン共重合体の太陽電池モジュールのラミネート成形時の架橋反応の際のラジカル開始剤として用いられる。エチレン・ - オレフィン共重合体に、エチレン性不飽和シラン化合物をグラフト変性することにより、ガラス、バックシート、太陽電池素子、電極との接着性が良好な太陽電池モジュールが得られる。さらに、エチレン・ - オレフィン共重合体を架橋することにより、耐熱性、接着性に優れた太陽電池モジュールを得ることができる。

【0096】

50

好ましく用いられる有機過酸化物は、エチレン・ - オレフィン共重合体にエチレン性不飽和シラン化合物をグラフト変性、エチレン・ - オレフィン共重合体を架橋することが可能なものであればよいが、カレンダー成形での生産性と太陽電池モジュールのラミネート成形時の架橋速度のバランスから、1分間半減期温度は100～170である。有機過酸化物の1分間半減期温度が100未満であると、太陽電池封止材をカレンダー成形機でシート状にして得る際にゲル化を起こし、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。また、電圧をかけるとシート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。さらに、ゲル物界面での透湿が起こり易くなり、透湿性が低下する。また、シート表面に凹凸が発生するため、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、太陽電池素子、電極、バックシートとの密着性が悪化し、接着性も低下する。さらに、太陽電池封止材を長期保存後に使用する際に、有機過酸化物が反応し太陽電池封止材の架橋が促進し、ラミネート加工時の流動性が低下したり、エチレン性不飽和シラン化合物のグラフト反応の開始剤として使用される有機過酸化物の量が減り、接着性が低下する場合がある。有機過酸化物の1分間半減期温度が170超であると、太陽電池モジュールのラミネート成形時の架橋速度が遅く、太陽電池モジュールの生産性が大幅に低下する。また、太陽電池封止材の耐熱性、接着性が低下する。

【0097】

有機過酸化物としては公知のものが使用できる。1分間半減期温度が100～170の範囲にある有機過酸化物の好ましい具体例としては、ジラウロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキサイド、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシマレイン酸、1, 1 - ジ(t - アミルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ(t - アミルパーオキシ)シクロヘキサン、t - アミルパーオキシイソノナノエート、t - アミルパーオキシノルマルオクトエート、1, 1 - ジ(t - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、1, 1 - ジ(t - ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t - アミル - パーオキシベンゾエート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソノナノエート、2, 2 - ジ(t - ブチルパーオキシ)ブタン、t - ブチルパーオキシベンゾエート、などが挙げられる。好ましくは、ジラウロイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソノナノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート、t - ブチルパーオキシベンゾエートなどが挙げられる。

【0098】

(紫外線吸収剤、光安定化剤、耐熱安定剤)

エチレン系樹脂組成物には、紫外線吸収剤、光安定化剤、および耐熱安定剤からなる群より選択される少なくとも一種の添加剤が含有されることが好ましい。これらの添加剤の配合量は、エチレン・ - オレフィン共重合体100重量部に対して、0.005～5重量部であることが好ましい。さらに、上記三種から選ばれる少なくとも二種の添加剤を含有することが好ましく、とくに、上記三種の全てが含有されていることが好ましい。上記添加剤の配合量が上記範囲にあると、高温高湿への耐性、ヒートサイクルの耐性、耐候安定性、および耐熱安定性を向上する効果を十分に確保し、かつ、太陽電池封止材の透明性やガラス、バックシート、太陽電池素子、電極、アルミニウムとの接着性の低下を防ぐことができるので好ましい。

【0099】

紫外線吸収剤としては、具体的には、2 - ヒドロキシ - 4 - ノルマル - オクチルオキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2 - ジヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 4 - カルボキシベンゾフ

10

20

30

40

50

エノン、2 - ヒドロキシ - 4 - N - オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系；2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系；フェニルサルチレート、p - オクチルフェニルサルチレートなどのサリチル酸エステル系のものが用いられる。

【0100】

光安定化剤としては、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ポリ[{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }] などのヒンダードアミン系、ヒンダードピペリジン系化合物などのものが好ましく使用される。

10

【0101】

耐熱安定剤としては、具体的には、トリス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、ビス[2, 4 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 6 - メチルフェニル] エチルエステル亜リン酸、テトラキス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4' - ジイルビスホスフォナイト、およびビス(2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイトなどのホスファイト系耐熱安定剤；3 - ヒドロキシ - 5, 7 - ジ - tert - ブチル - フラン - 2 - オンとo - キシレンとの反応生成物などのラクトン系耐熱安定剤；3, 3', 3'', 5, 5', 5'' - ヘキサ - tert - ブチル - a, a', a'' - (メチレン - 2, 4, 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ベンジルベンゼン、ペンタエリスリトールテトラキス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、チオジエチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] などのヒンダードフェノール系耐熱安定剤；硫黄系耐熱安定剤；アミン系耐熱安定剤などを挙げることができる。また、これらを一種単独でまたは二種以上を組み合わせ用いることもできる。中でも、ホスファイト系耐熱安定剤、およびヒンダードフェノール系耐熱安定剤が好ましい。

20

30

【0102】

(その他の添加剤)

太陽電池封止材を構成するエチレン系樹脂組成物には、以上詳述した諸成分以外の各種成分を、本発明の目的を損なわない範囲において、適宜含有させることができる。例えば、エチレン・ - オレフィン共重合体以外の各種ポリオレフィン、スチレン系やエチレン系ブロック共重合体、プロピレン系重合体などが挙げられる。これらは、上記エチレン・ - オレフィン共重合体100重量部に対して、0.0001 ~ 50重量部、好ましくは0.001 ~ 40重量部含有されていてもよい。また、ポリオレフィン以外の各種樹脂、および/または各種ゴム、可塑剤、充填剤、顔料、染料、帯電防止剤、抗菌剤、防黴剤、難燃剤、架橋助剤、および分散剤などから選ばれる一種以上の添加剤を適宜含有することができる。

40

【0103】

とくに、架橋助剤を含有させる場合において、架橋助剤の配合量は、エチレン・ - オレフィン共重合体100重量部に対して、0.05 ~ 5重量部であると、適度な架橋構造を有することができ、耐熱性、機械物性、接着性を向上できるため好ましい。

【0104】

架橋助剤としては、オレフィン系樹脂に対して一般に使用される従来公知のものが使用できる。このような架橋助剤は、分子内に二重結合を有する化合物である。具体的には、t - ブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、2 - メトキシエチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、メトキ

50

シトリプロピレングリコールアクリレートなどのモノアクリレート；*t*-ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、メトキシエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレートなどのモノメタクリレート；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、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリレート；1，3-ブタンジオールジメタクリレート、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート、1，9-ノナンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレートなどのトリメタクリレート；ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなどのテトラアクリレート；ジビニルベンゼン、ジ-*i*-プロペニルベンゼンなどのジビニル芳香族化合物；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのシアヌレート；ジアリルフタレートなどのジアリル化合物；トリアリル化合物：*p*-キノンジオキシム、*p*-*p'*-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのオキシム；フェニルマレイミドなどのマレイミドが挙げられる。これらの架橋助剤の中でより好ましいのは、ジアクリレート、ジメタクリレート、ジビニル芳香族化合物、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのトリアクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレートなどのトリメタクリレート；ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなどのテトラアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートなどのシアヌレート、ジアリルフタレートなどのジアリル化合物、トリアリル化合物、*p*-キノンジオキシム、*p*-*p'*-ジベンゾイルキノンジオキシムなどのオキシム、フェニルマレイミドなどのマレイミドである。さらにこれらの中で特に好ましいのは、トリアリルイソシアヌレートであり、ラミネート後の太陽電池封止材の気泡発生や架橋特性のバランスが最も優れる。

【0105】

太陽電池封止材に用いられるエチレン系樹脂組成物は、キュラストメーターにて150、反転速度100cpmで測定した最大トルク値の90%に到達する時間（*Tc90*）が、8～14分であることも好ましい態様の一つである。より好ましくは8～13分、さらに好ましくは9～12分である。*Tc90*が8分未満の場合、太陽電池封止材をカレンダー成形機でシート状にして得る際にゲル化を起こし、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。また、電圧をかけるとシート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。さらに、ゲル物界面での透湿が起こり易くなり、透湿性が低下する。また、シート表面に凹凸が発生するため、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、太陽電池素子、電極、バックシートとの密着性が悪化し、接着性も低下する。*Tc90*が14分超の場合、太陽電池モジュールのラミネート加工時の架橋に要する時間が長くなり、太陽電池モジュールの製造時間が長くなる傾向にある。

【0106】

太陽電池封止材に用いられるエチレン系樹脂組成物は、マイクロレオロジーコンパウンダーにて120、30rpmの条件で混練を行い、最低トルク値から0.1Nm上がった時間が10～100分であることも好ましい態様の一つである。より好ましくは最低トルク値から0.1Nm上がった時間が10～90分、さらに好ましくは最低トルク値から0.1Nm上がった時間が10～80分である。最低トルク値から0.1Nm上がった時

間が10分未満であると、太陽電池封止材をカレンダー成形機でシート状にして得る際にゲル化を起こし、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。また、ゲル物を含むシートに電圧をかけるとシート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。さらに、ゲル物界面での透湿が起こり易くなり、透湿性が低下する。また、シート表面に凹凸が発生するため、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、薄膜電極、バックシートとの密着性が悪化し、接着性も低下する。最低トルク値から0.1Nm上がった時間が100分超であると、太陽電池モジュールのラミネート成形時の架橋特性が不十分となり、耐熱性、ガラス接着性が低下する。

【0107】

(太陽電池封止材)

本発明の太陽電池封止材は、ガラス、バックシート、薄膜電極、アルミニウムフレーム、太陽電池素子などの各種太陽電池部材との接着性、耐熱性、カレンダー成形性および架橋特性のバランスに優れ、さらに、透明性、柔軟性、耐候性、体積固有抵抗、電気絶縁性、透湿性、電極腐食性、プロセス安定性に優れている。このため、従来公知の太陽電池モジュールの太陽電池封止材として好適に用いられる。本発明の太陽電池封止材の製造方法としては通常用いられている方法、ニーダー、バンバリーミキサー、押出機、カレンダー成形機などにより熔融ブレンドすることにより製造することが可能であるが、中でもカレンダー成形機での製造が好ましい。

【0108】

太陽電池封止材は、その全体形状がシート状であることも好ましい実施形態の一つである。また、前述のエチレン系樹脂組成物からなるシートを少なくとも一層有する、他の層と複合化された太陽電池封止材も好適に用いることができる。太陽電池封止材の層の厚みは、通常0.01~2mm、好ましくは、0.05~1.5mm、さらに好ましくは0.1~1.2mm、とくに好ましくは0.2~1mm、より好ましくは0.3~0.9mm、最も好ましくは0.3~0.8mmである。厚みがこの範囲内であると、ラミネート工程における、ガラス、太陽電池素子、薄膜電極などの破損が抑制でき、かつ、十分な光線透過率を確保することにより高い光発電量を得ることができる。さらには、低温での太陽電池モジュールのラミネート成形ができるので好ましい。

【0109】

太陽電池封止材のシートの成形方法にはとくに制限は無いが、公知の各種の成形方法(キャスト成形、押出シート成形、インフレーション成形、射出成形、圧縮成形、カレンダー成形など)を採用することが可能である。特に、熔融樹脂を加熱した金属ロール(カレンダーロール)で圧延することによって所望の厚さのシートやフィルムを作製するカレンダー成形機を使用し、エチレン・オレフィン共重合体と、シランカップリング剤、有機過酸化物、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤、および必要に応じて用いられるその他添加剤と、の熔融混練を行いつつカレンダー成形を行い、シート状の太陽電池封止材を得ることが最も好ましい実施形態である。カレンダー成形機としては、公知の各種カレンダー成形機を用いることができ、ミキシングロール、三本カレンダーロール、四本カレンダーロールを用いることができる。四本カレンダーロールとしては、とくに、I型、S型、逆L型、Z型、斜Z型などを用いることができる。また、カレンダーロールに掛ける前に、エチレン系樹脂組成物を適度な温度まで熱しておくことも好ましく、例えば、バンバリーミキサー、ニーダー、押出機などを設置することも好ましい実施形態の一つである。カレンダー成形の温度範囲は、ロール温度を、通常40~100とする。ロール温度を40未満にすると、エチレン系樹脂組成物のバンクへの食い込み性が低下してしまい、太陽電池封止材の生産性が低下する。一方、ロール温度を100超にすると、太陽電池封止材をカレンダー成形機でシート状にして得る際にゲル化を起こし、ゲル物によりシートの表面に凹凸が発生し、外観が悪くなる場合がある。また、ゲル物を含むシートに電圧をかけるとシート内部のゲル物周辺にクラックが生じ、絶縁破壊抵抗が低下する。さらに、ゲル物界面での透湿が起こり易くなり、透湿性が低下する。また、シート表面に凹凸が発生するため、太陽電池モジュールのラミネート加工時にガラス、太陽電池素子、電極、

10

20

30

40

50

バックシートとの密着性が悪化し、接着性も低下する。

【 0 1 1 0 】

また、太陽電池封止材のシート（または層）の表面には、エンボス加工が施されてもよい。太陽電池封止材のシート表面を、エンボス加工によって装飾することで、封止シート同士、または封止シートと他のシートなどとのブロッキングを防止しうる。さらに、エンボスが、太陽電池封止材の貯蔵弾性率を低下させるため、太陽電池封止材と太陽電池素子とをラミネートする時に太陽電池素子などに対するクッションとなって、太陽電池素子の破損を防止することができる。

【 0 1 1 1 】

太陽電池封止材のシートの単位面積当りの凹部の合計体積 V_H と、太陽電池封止材のシートの見掛けの体積 V_A との百分比 $V_H / V_A \times 100$ で表される空隙率 P （％）が、10～50％であることが好ましく、10～40％であることがより好ましく、15～40％であることがさらに好ましい。なお、太陽電池封止材のシートの見掛けの体積 V_A は、単位面積に太陽電池封止材の最大厚みを乗じることにより得られる。空隙率 P が10％未満であると、太陽電池封止材の弾性率を十分低下させることができず、十分なクッション性が得られない。このため、モジュールの製造工程にて、二段階でラミネート加工（加圧工程）する際に、結晶系太陽電池では、結晶型太陽電池素子や結晶型太陽電池素子と電極とを固定する半田が割れたりし；薄膜系太陽電池では、銀電極が割れたりすることがある。すなわち、エチレン系樹脂組成物からなるシートを含む太陽電池封止材の空隙率が10％未満であると、太陽電池封止材に局所的に圧力が加えられた場合に、圧力が加えられた凸部が潰れるように変形しない。このため、ラミネート加工時に、例えば結晶型太陽電池素子などに対して局所的に大きな圧力が加わって結晶型太陽電池素子が割れてしまう。また、太陽電池封止材の空隙率が10％未満であると、空気の通り道が少ないため、ラミネート加工時に脱気不良となる。このため、太陽電池モジュールに空気が残留して外観が悪化したり、長期使用時には、残留した空気中の水分により電極の腐食が生じたりすることがある。さらに、ラミネート時に、流動したエチレン系樹脂組成物が空隙を埋めないため、太陽電池モジュールの各被着体の外部にはみ出して、ラミネーターを汚染することもある。

【 0 1 1 2 】

一方、空隙率 P が80％よりも大きいと、ラミネート加工の加圧時に空気を全て脱気できず、太陽電池モジュール内に空気が残留しやすい。このため、太陽電池モジュールの外観が悪化したり、長期使用時には、残留した空気中の水分により電極の腐食を起こしたりする。また、ラミネート加工の加圧時に空気を全て脱気できないため、太陽電池封止材と被着体との接着面積が低下し、十分な接着強度が得られない。

【 0 1 1 3 】

空隙率 P は、次のような計算により求めることができる。エンボス加工が施された太陽電池封止材の見掛けの体積 V_A （ mm^3 ）は、太陽電池封止材の最大厚み t_{max} （ mm ）と単位面積（例えば $1\text{m}^2 = 1000 \times 1000 = 10^6\text{mm}^2$ ）との積によって、下記式（2）のようにして算出される。

$$V_A (\text{mm}^3) = t_{\text{max}} (\text{mm}) \times 10^6 (\text{mm}^2) \quad \cdots (2)$$

一方、この単位面積の太陽電池封止材の実際の体積 V_0 （ mm^3 ）は、太陽電池封止材を構成する樹脂の比重（ g/mm^3 ）と単位面積（ 1m^2 ）当りの太陽電池封止材の実際の重さ W （ g ）と、を下記式（3）に当てはめることにより算出される。

$$V_0 (\text{mm}^3) = W / \quad \cdots (3)$$

太陽電池封止材の単位面積当りの凹部の合計体積 V_H （ mm^3 ）は、下記式（4）に示されるように、「太陽電池封止材の見掛けの体積 V_A 」から「実際の体積 V_0 」を差し引くことによって算出される。

$$V_H (\text{mm}^3) = V_A - V_0 = V_A - (W / \quad) \quad \cdots (4)$$

したがって、空隙率（％）は次のようにして求めることができる。

$$\text{空隙率 } P (\%) = V_H / V_A \times 100$$

$$\begin{aligned}
 &= (V_A - (W / \quad)) / V_A \times 100 \\
 &= 1 - W / (\quad \cdot V_A) \times 100 \\
 &= 1 - W / (\quad \cdot t_{max} \cdot 10^6) \times 100
 \end{aligned}$$

【0114】

空隙率(%)は、上記の計算式によって求めることができるが、実際の太陽電池封止材の断面やエンボス加工が施された面を顕微鏡撮影し、画像処理などすることによって求めることもできる。

【0115】

エンボス加工により形成される凹部の深さは、太陽電池封止材の最大厚みの20～95%であることが好ましく、50～95%であることがより好ましく、65～95%であることがより好ましい。シートの最大厚み t_{max} に対する凹部の深さDの百分比を、凹部の「深さ率」と称する場合がある。

10

【0116】

エンボス加工の凹部の深さとは、エンボス加工による太陽電池封止材の凹凸面の凸部の最頂部と凹部の最深部との高低差Dを示す。また、太陽電池封止材の最大厚み t_{max} とは、太陽電池封止材の一方の面にエンボス加工してある場合、一方の凸部の最頂部から他方の面までの(太陽電池封止材厚さ方向の)距離を示し;太陽電池封止材の両方の面にエンボス加工が施されている場合は、一方の面の凸部の最頂部から他方の凸部の最頂部までの(太陽電池封止材厚さ方向の)距離を示す。

【0117】

20

エンボス加工は、太陽電池封止材の片面に施されていても、両面に施されていてもよい。エンボス加工の凹部の深さを大きくする場合は、太陽電池封止材の片面にのみ形成するのが好ましい。エンボス加工が太陽電池封止材の片面にのみ施されている場合、太陽電池封止材の最大厚み t_{max} は0.01mm～2mmであり、好ましくは0.05～1mmであり、さらに好ましくは0.1～1mmであり、さらに好ましくは0.15mm～1mmであり、さらに好ましくは0.2～1mmであり、さらに好ましくは0.2～0.9mmであり、さらに好ましくは0.3～0.9mmであり、最も好ましくは0.3～0.8mmである。太陽電池封止材の最大厚み t_{max} がこの範囲内であると、ラミネート工程における、ガラス、太陽電池素子、薄膜電極などの破損を抑制でき、比較的低温でも太陽電池モジュールのラミネート成形ができるので好ましい。また、太陽電池封止材は、十分な光線透過率を確保でき、それを用いた太陽電池モジュールは高い光発電量を有する。

30

【0118】

さらに、そのシートは、太陽電池モジュールサイズに合わせて裁断された枚葉形式、または太陽電池モジュールを作製する直前にサイズに合わせて裁断可能なロール形式にて太陽電池封止材として用いることができる。本発明の好ましい実施形態であるシート状の太陽電池封止材は、太陽電池封止材からなる層を少なくとも一層有していればよい。したがって、本発明の太陽電池封止材からなる層の数は、一層であってもよいし、二層以上であってもよい。構造を単純にしてコストを下げる観点、および層間での界面反射を極力小さくし、光を有効に活用する観点などからは、一層であることが好ましい。

【0119】

40

太陽電池封止材は、本発明の太陽電池封止材からなる層のみで構成されていてもよいし、太陽電池封止材を含有する層以外の層(以下、「その他の層」とも記す)を有していてもよい。その他の層の例としては、目的で分類するならば、表面または裏面保護のためのハードコート層、接着層、反射防止層、ガスバリア層、防汚層などを挙げることができる。材質で分類するならば、紫外線硬化性樹脂からなる層、熱硬化性樹脂からなる層、ポリオレフィン樹脂からなる層、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂からなる層、フッ素含有樹脂からなる層、環状オレフィン(共)重合体からなる層、無機化合物からなる層などを挙げることができる。

【0120】

本発明の太陽電池封止材からなる層と、その他の層との位置関係にはとくに制限はなく

50

、本発明の目的との関係で好ましい層構成が適宜選択される。すなわち、その他の層は、2以上の太陽電池封止材からなる層の間に設けられてもよいし、太陽電池封止材の最外層に設けられてもよいし、それ以外の箇所に設けられてもよい。また、太陽電池封止材からなる層の片面にのみその他の層が設けられてもよいし、両面にその他の層が設けられてもよい。その他の層の層数にとくに制限はなく、任意の数のその他の層を設けることができるし、その他の層を設けなくともよい。

【0121】

構造を単純にしてコストを下げる観点、および界面反射を極力小さくし光を有効に活用する観点などからは、その他の層を設けず、本発明の太陽電池封止材からなる層のみで太陽電池封止材を作製すればよい。但し、目的との関係で必要または有用なその他の層があれば、適宜そのようなその他の層を設ければよい。その他の層を設ける場合における、本発明の太陽電池封止材からなる層と他の層との積層方法についてはとくに制限はないが、例えば(i)キャスト成形機、押出シート成形機、インフレーション成形機、射出成形機などの公知の熔融押出機を用いて共押出して積層体を得る方法、(ii)予め成形された一方の層上に他方の層を熔融または加熱ラミネートして積層体を得る方法、あるいは(iii)複数台のカレンダー成形機を並べ、各カレンダー成形機から排出されたシートを重ねて圧延する方法、などが好ましい。また、適当な接着剤(例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂(三井化学社製の商品名「アドマー」、三菱化学社製の商品名「モディック」など)、不飽和ポリオレフィンなどの低(非)結晶性軟質重合体、エチレン/アクリル酸エステル/無水マレイン酸三元共重合体(住化シーディエフ化学社製の商品名「ボンダイン」など)をはじめとするアクリル系接着剤、エチレン/酢酸ビニル系共重合体、またはこれらを含む接着性樹脂組成物など)を用いたドライラミネート法、あるいはヒートラミネート法などにより積層してもよい。接着剤としては、120~150程度の耐熱性があるものが好ましく使用され、ポリエステル系あるいはポリウレタン系接着剤などが好適なものとして例示される。また、両層の接着性を改良するために、例えば、シラン系カップリング処理、チタン系カップリング処理、コロナ処理、プラズマ処理などを用いてもよい。

【0122】

2. 太陽電池モジュールについて

太陽電池モジュールは、例えば、通常、多結晶シリコンなどにより形成された太陽電池素子を太陽電池封止材で挟み積層し、さらに、表裏両面を保護シートでカバーした結晶型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、太陽電池モジュール用保護シート(表面保護部材)/太陽電池封止材/太陽電池素子/太陽電池封止材/太陽電池モジュール用保護シート(裏面保護部材)という構成になっている。但し、本発明の好ましい実施形態の1つである太陽電池モジュールは、上記の構成には限定されず、本発明の目的を損なわない範囲で、上記の各層の一部を適宜省略し、または上記以外の層を適宜設けることができる。上記以外の層としては、例えば接着層、衝撃吸収層、コーティング層、反射防止層、裏面再反射層、および光拡散層などを挙げることができる。これらの層は、特に限定はないが、各層を設ける目的や特性を考慮して、適切な位置に設けることができる。モジュールに使用される前記太陽電池素子が結晶系発電素子であると、PIDが観測される可能性があるため、本発明をとりわけ好適に適用することが出来る。

【0123】

(結晶シリコン系の太陽電池モジュール)

図1は、本発明の太陽電池モジュールの一実施形態を模式的に示す断面図である。なお、図1においては、結晶シリコン系の太陽電池モジュール20の構成の一例が示されている。図1に示されるように、太陽電池モジュール20は、インターコネクタ29により電氣的に接続された複数の結晶シリコン系の太陽電池素子22と、それを挟持する一対の表面保護部材24と裏面保護部材26とを有し、これらの保護部材と複数の太陽電池素子22との間に、封止層28が充填されている。封止層28は、本発明の太陽電池封止材を貼

り合わせた後、加熱圧着されて得られ、太陽電池素子 2 2 の受光面および裏面に形成された電極と接している。電極とは、太陽電池素子 2 2 の受光面および裏面にそれぞれ形成された集電部材であり、後述する集電線、タブ付用母線、および裏面電極層などを含む。

【 0 1 2 4 】

図 2 は、太陽電池素子の受光面と裏面の一構成例を模式的に示す平面図である。図 2 においては、太陽電池素子 2 2 の受光面 2 2 A と裏面 2 2 B の構成の一例が示されている。図 2 (A) に示されるように、太陽電池素子 2 2 の受光面 2 2 A には、ライン状に多数形成された集電線 3 2 と、集電線 3 2 から電荷を収集するとともに、インターコネクタ 2 9 と接続されるタブ付用母線 (バスバー) 3 4 A と、が形成されている。また、図 2 (B) に示されるように、太陽電池素子 2 2 の裏面 2 2 B には、全面に導電層 (裏面電極) 3 6 が形成され、その上に導電層 3 6 から電荷を収集するとともに、インターコネクタ 2 9 と接続されるタブ付用母線 (バスバー) 3 4 B が形成されている。集電線 3 2 の線幅は、例えば 0 . 1 mm 程度であり ; タブ付用母線 3 4 A の線幅は、例えば 2 ~ 3 mm 程度であり ; タブ付用母線 3 4 B の線幅は、例えば 5 ~ 7 mm 程度である。集電線 3 2 、タブ付用母線 3 4 A およびタブ付用母線 3 4 B の厚みは、例えば 2 0 ~ 5 0 μ m 程度である。

【 0 1 2 5 】

集電線 3 2 、タブ付用母線 3 4 A 、およびタブ付用母線 3 4 B は、導電性が高い金属を含むことが好ましい。このような導電性の高い金属の例には、金、銀、銅などが含まれるが、導電性や耐腐食性が高い点などから、銀や銀化合物、銀を含有する合金などが好ましい。導電層 3 6 は、導電性の高い金属だけでなく、受光面で受けた光を反射させて太陽電池素子の光電変換効率を向上させるという観点などから、光反射性の高い成分、例えばアルミニウムを含むことが好ましい。集電線 3 2 、タブ付用母線 3 4 A 、タブ付用母線 3 4 B 、および導電層 3 6 は、太陽電池素子 2 2 の受光面 2 2 A または裏面 2 2 B に、前記導電性の高い金属を含む導電材塗料を、例えばスクリーン印刷により 5 0 μ m の塗膜厚さに塗布した後、乾燥し、必要に応じて例えば 6 0 0 ~ 7 0 0 $^{\circ}$ C で焼き付けすることにより形成される。

【 0 1 2 6 】

表面保護部材 2 4 は、受光面側に配置されることから、透明である必要がある。表面保護部材 2 4 の例には、透明ガラス板や透明樹脂フィルムなどが含まれる。一方、裏面保護部材 2 6 は透明である必要はなく、その材質はとくに限定されない。裏面保護部材 2 6 の例にはガラス基板やプラスチックフィルムなどが含まれるが、耐久性や透明性の観点からガラス基板が好適に用いられる。

【 0 1 2 7 】

太陽電池モジュール 2 0 は、任意の製造方法で得ることができる。太陽電池モジュール 2 0 は、例えば、裏面保護部材 2 6 、太陽電池封止材、複数の太陽電池素子 2 2 、太陽電池封止材、および表面保護部材 2 4 をこの順に積層した積層体を得る工程 ; 該積層体を、ラミネーターなどにより加圧し貼り合わせ、同時に必要に応じて加熱する工程 ; 前記工程の後、さらに必要に応じて積層体を加熱処理し、前記封止材を硬化する工程により得ることができる。

【 0 1 2 8 】

太陽電池素子には、通常、発生した電気を取り出すための集電電極が配置される。集電電極の例には、バスバー電極、フィンガー電極などが含まれる。一般に、集電電極は、太陽電池素子の表面と裏面の両面に配置されるが、受光面に集電電極を配置すると、集電電極が光を遮ってしまうため発電効率が低下するという問題が生じうる。

【 0 1 2 9 】

近年、発電効率を向上させるために、受光面に集電電極を配置しないバックコンタクト型太陽電池素子が提案されている。バックコンタクト型太陽電池素子の一態様では、太陽電池素子の受光面の反対側 (裏面側) に、p ドープ領域と n ドープ領域とを交互に設ける態様が挙げられる。またバックコンタクト型太陽電池素子の他の態様としては、貫通孔 (スルーホール) を設けた基板に p / n 接合を形成し、スルーホール内壁および裏面側のス

10

20

30

40

50

ルーホール周辺部まで表面（受光面）側のドーブ層を形成し、裏面側で受光面の電流を取り出す態様が挙げられる。

【0130】

（薄膜シリコン系（アモルファスシリコン系）の太陽電池モジュール）

薄膜シリコン系の太陽電池モジュールは、（１）表面側透明保護部材（ガラス基板）／薄膜太陽電池素子／封止層／裏面保護部材をこの順に積層したもの；（２）表面側透明保護部材／封止層／薄膜太陽電池素子／封止層／裏面保護部材をこの順に積層したものなどでありうる。表面側透明保護部材、裏面保護部材、および封止層は、前述の「結晶シリコン系の太陽電池モジュール」の場合と同様である。

【0131】

（１）の態様における薄膜太陽電池素子は、例えば、透明電極層／pin型シリコン層／裏面電極層をこの順に含む。透明電極層の例には、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO（ In_2O_3 にSnを添加したもの）などの半導体系酸化物が含まれる。裏面電極層は、例えば銀薄膜層を含む。各層は、プラズマCVD（ケミカル・ベーパー・デポジション）法やスパッタ法により形成される。封止層は、裏面電極層（例えば銀薄膜層）と接するように配置される。透明電極層は、表面側透明保護部材上に形成されるので、表面保護部材と透明電極層との間に封止層は配置されないことが多い。

【0132】

（２）の態様における薄膜太陽電池素子は、例えば、透明電極層／pin型シリコン層／金属箔、または耐熱性高分子フィルム上に配置された金属薄膜層（例えば、銀薄膜層）、をこの順に含む。金属箔の例には、ステンレススチール箔などが含まれる。耐熱性高分子フィルムの例には、ポリイミドフィルムなどが含まれる。透明電極層およびpin型シリコン層は、前述と同様、CVD法やスパッタ法により形成される。つまり、pin型シリコン層は、金属箔、または耐熱性高分子フィルム上に配置された金属薄膜層に形成され；さらに透明電極層は、pin型シリコン層に形成される。また、耐熱性高分子フィルム上に配置される金属薄膜層もCVD法やスパッタ法により形成されうる。

【0133】

この場合、封止層は、透明電極層と表面保護部材との間；および金属箔または耐熱性高分子フィルムと裏面保護部材との間にそれぞれ配置される。このように、太陽電池封止材から得られる封止層は、太陽電池素子の集電線、タブ付用母線、および導電層などの電極と接している。また（２）の態様における薄膜太陽電池用太陽電池素子は、シリコン層が、結晶シリコン系の結晶型太陽電池素子に比べて薄いため、太陽電池モジュール製造時の加圧や前記モジュール稼動時の外部からの衝撃により破損しにくい。このため、結晶シリコン系の太陽電池モジュールに用いられるものよりも薄膜太陽電池モジュールに用いる太陽電池封止材の柔軟性は低くてもよい。一方、上記薄膜太陽電池素子の電極は上述のように金属薄膜層であるため、腐食により劣化した場合、発電効率が著しく低下する恐れがある。したがって、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）よりも柔軟性に劣るが分解ガスの発生源となる架橋剤を必ずしも必要としない、エチレン系樹脂組成物からなるシートを含む本発明の太陽電池封止材は、薄膜太陽電池モジュール用の太陽電池封止材としてより好適に用いられる。

【0134】

また、その他の太陽電池モジュールとして、太陽電池素子にシリコンを用いた太陽電池モジュールがある。太陽電池素子にシリコンを用いた太陽電池モジュールには、結晶シリコンとアモルファスシリコンを積層したハイブリッド型（HIT型）太陽電池モジュール、吸収波長域の異なるシリコン層を積層した多接合型（タンデム型）太陽電池モジュール、太陽電池素子の受光面の反対側に設けられた裏面側にpドーブ領域とnドーブ領域とを交互に設けたバックコンタクト型太陽電池モジュール、無数の球状シリコン粒子（直径1mm程度）と集光能力を上げる直径2～3mmの凹面鏡（電極を兼ねる）を組み合わせた球状シリコン型太陽電池モジュールなどが挙げられる。また、太陽電池素子にシリコンを用いた太陽電池モジュールには、従来のpin接合構造を持つアモルファスシリコン型の

10

20

30

40

50

p型窓層の役割を、「絶縁された透明電極」から「電界効果によって誘起される反転層」に置き換えた構造を持つ電界効果型太陽電池モジュールなども挙げられる。また、太陽電池素子に単結晶のGaAsを用いたGaAs系太陽電池モジュール；太陽電池素子としてシリコンの代わりに、Cu、In、Ga、Al、Se、Sなどからなるカルコパイライト系と呼ばれるI-III-V族化合物を用いたCISまたはCIGS系（カルコパイライト系）太陽電池モジュール；太陽電池素子としてCd化合物薄膜を用いたCdTe-CdS系太陽電池、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ （CZTS）太陽電池モジュールなどが挙げられる。本発明の太陽電池封止材は、これら全ての太陽電池モジュールの太陽電池封止材として用いることができる。

【0135】

10

特に、太陽電池モジュールを構成する光起電力素子の下に積層する充填材層は、光起電力素子の上部に積層される充填材層・電極・裏面保護層との接着性を有することが必要である。また、光起電力素子としての太陽電池素子の裏面の平滑性を保持するために、熱可塑性を有することが必要である。さらに、光起電力素子としての太陽電池素子を保護するために、耐スクラッチ性、衝撃吸収性に優れていることが必要である。

【0136】

上記充填材層としては、耐熱性を有することが望ましい。とくに、太陽電池モジュール製造の際、真空吸引して加熱圧着するラミネーション法などにおける加熱作用や、太陽電池モジュールなどの長期間の使用における太陽光などの熱の作用などにより、充填材層を構成するエチレン系樹脂組成物に変質したり、劣化ないし分解したりしないことが望ましい。仮に、該エチレン系樹脂組成物に含まれる添加剤などが溶出したり、分解物が生成したりすると、それらが太陽電池素子の起電力面（素子面）に作用し、その機能、性能などを劣化させてしまうことになる。このため、耐熱性は、太陽電池モジュールの充填材層の有する特性として必要不可欠のものである。さらに、上記充填材層は、防湿性に優れていることが好ましい。この場合、太陽電池モジュールの裏面側からの水分の透過を防ぐことができ、太陽電池モジュールの光起電力素子の腐食、劣化を防ぐことができる。

20

【0137】

上記充填材層は、光起電力素子の上に積層する充填剤層と異なり、必ずしも透明性を有することを必要としない。本発明の太陽電池封止材は、上記の特性を有しており、結晶型太陽電池モジュールの裏面側の太陽電池封止材、水分浸透に弱い薄膜型太陽電池モジュールの太陽電池封止材として好適に用いることができる。

30

【0138】

（太陽電池モジュール用表面保護部材）

太陽電池モジュールに用いられる太陽電池モジュール用表面保護部材は、とくに制限はないが、太陽電池モジュールの最表層に位置するため、耐候性、撥水性、耐汚染性、機械強度をはじめとして、太陽電池モジュールの屋外暴露における長期信頼性を確保するための性能を有することが好ましい。また、太陽光を有効に活用するために、光学ロス的小さい、透明性の高いシートであることが好ましい。

【0139】

太陽電池モジュール用表面保護部材の材料としては、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、環状オレフィン（共）重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などからなる樹脂フィルムやガラス基板などが挙げられる。樹脂フィルムは、好ましくは、透明性、強度、コストなどの点で優れたポリエステル樹脂、とくにポリエチレンテレフタレート樹脂や、耐候性のよいフッ素樹脂などである。フッ素樹脂の例としては、四フッ化エチレン-エチレン共重合体（ETFE）、ポリフッ化ビニル樹脂（PVF）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）、ポリ四フッ化エチレン樹脂（TFE）、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体（FEP）、ポリ三フッ化塩化エチレン樹脂（CTFE）がある。耐候性の観点ではポリフッ化ビニリデン樹脂が優れているが、耐候性および機械的強度の両立では四フッ化エチレン-エチレン共重合体が優れている。また、封止材層などの他の層を構成する材料との接着性の改良のために、コロナ処理、プラズマ処理を表面保護部

40

50

材に行うことが望ましい。また、機械的強度向上のために延伸処理が施してあるシート、例えば２軸延伸のポリプロピレンシートを用いることも可能である。

【０１４０】

太陽電池モジュール用表面保護部材としてガラス基板を用いる場合、ガラス基板は、波長３５０～１４００ nmの光の全光線透過率が８０％以上であることが好ましく、９０％以上であることがより好ましい。かかるガラス基板としては、赤外部の吸収の少ない白板ガラスを使用するのが一般的であるが、青板ガラスであっても厚さが３ mm以下であれば太陽電池モジュールの出力特性への影響は少ない。また、ガラス基板の機械的強度を高めるために熱処理により強化ガラスを得ることができるが、熱処理無しのフロート板ガラスを用いてもよい。また、ガラス基板の受光面側に反射を抑えるために反射防止のコーティングをしてもよい。

10

【０１４１】

（太陽電池モジュール用裏面保護部材）

太陽電池モジュールに用いられる太陽電池モジュール用裏面保護部材は、とくに制限はないが、太陽電池モジュールの最表層に位置するため、上述の表面保護部材と同様に、耐候性、機械強度などの諸特性を求められる。したがって、表面保護部材と同様の材質で太陽電池モジュール用裏面保護部材を構成してもよい。すなわち、表面保護部材として用いられる上述の各種材料を、裏面保護部材としても用いることができる。とくに、ポリエステル樹脂、およびガラスを好ましく用いることができる。また、裏面保護部材は、太陽光の通過を前提としないため、表面保護部材で求められる透明性は必ずしも要求されない。そこで、太陽電池モジュールの機械的強度を増すために、あるいは温度変化による歪、反りを防止するために、補強板を張り付けてもよい。補強板は、例えば、鋼板、プラスチック板、FRP（ガラス繊維強化プラスチック）板などを好ましく使用することができる。

20

【０１４２】

さらに、本発明の太陽電池封止材が、太陽電池モジュール用裏面保護部材と一体化していてもよい。太陽電池封止材と太陽電池モジュール用裏面保護部材とを一体化させることにより、モジュール組み立て時に太陽電池封止材および太陽電池モジュール用裏面保護部材をモジュールサイズに裁断する工程を短縮できる。また、太陽電池封止材と太陽電池モジュール用裏面保護部材とをそれぞれレイアップする工程を、一体化したシートでレイアップする工程にすることで、レイアップ工程を短縮・省略することもできる。太陽電池封止材と太陽電池モジュール用裏面保護部材とを一体化させる場合における、太陽電池封止材と太陽電池モジュール用裏面保護部材の積層方法は、とくに制限されない。積層方法としては、（i）キャスト成形機、押出シート成形機、インフレーション成形機、射出成形機などの公知の溶融押出機を用いて共押出して積層体を得る方法、（ii）予め成形された一方の層上に、他方の層を溶融あるいは加熱ラミネートして積層体を得る方法、あるいは（iii）複数台のカレンダー成形を並べ、各カレンダー成形機からのシートを重ねて圧延する方法、などが好ましい。

30

【０１４３】

また、適当な接着剤（例えば、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂（三井化学社製の商品名「アドマー」、三菱化学社製の商品名「モディック」など）、不飽和ポリオレフィンなどの低（非）結晶性軟質重合体、エチレン／アクリル酸エステル／無水マレイン酸三元共重合体（住化シーディエフ化学社製の商品名「ボンダイン」など）をはじめとするアクリル系接着剤、エチレン／酢酸ビニル系共重合体、またはこれらを含む接着性樹脂組成物など）を用いたドライラミネート法、あるいはヒートラミネート法などにより積層してもよい。

40

【０１４４】

接着剤としては、１２０～１５０ 程度の耐熱性があるものが好ましく、具体的にはポリエステル系またはポリウレタン系接着剤などが好ましい。また、二つの層の接着性を向上させるために、少なくとも一方の層に、例えばシラン系カップリング処理、チタン系カップリング処理、コロナ処理、プラズマ処理などを施してもよい。

50

【 0 1 4 5 】

(太陽電池素子)

太陽電池モジュールに用いられる太陽電池素子は、半導体の光起電力効果を利用して発電できるものであれば、とくに制限はない。太陽電池素子は、例えば、シリコン（単結晶系、多結晶系、非結晶（アモルファス）系）太陽電池、化合物半導体（ⅢⅢⅢ-ⅢⅢⅢ族、ⅢⅢ-ⅤⅢ族、その他）太陽電池、湿式太陽電池、有機半導体太陽電池などを用いることができる。これらの中では、発電性能とコストとのバランスなどの観点から、多結晶シリコン太陽電池が好ましい。

【 0 1 4 6 】

シリコン太陽電池素子、化合物半導体太陽電池素子とも、太陽電池素子として優れた特性を有しているが、外部からの応力、衝撃などにより破損し易いことで知られている。本発明の太陽電池封止材は、柔軟性に優れているので、太陽電池素子への応力、衝撃などを吸収して、太陽電池素子の破損を防ぐ効果が大きい。したがって、本発明の太陽電池モジュールにおいては、本発明の太陽電池封止材からなる層が、太陽電池素子と直接的に接合されていることが望ましい。また、太陽電池封止材が熱可塑性を有していると、一旦、太陽電池モジュールを作製した後であっても、比較的容易に太陽電池素子を取り出すことができるため、リサイクル性に優れている。本発明の太陽電池封止材を構成するエチレン系樹脂組成物は、熱可塑性を有するため、太陽電池封止材全体としても熱可塑性を有しており、リサイクル性の観点からも好ましい。

【 0 1 4 7 】

(電極)

太陽電池モジュールに用いられる電極の構成および材料は、とくに限定されないが、具体的な例では、透明導電膜と金属膜の積層構造を有する。透明導電膜は、 SnO_2 、ITO、 ZnO などからなる。金属膜は、銀、金、銅、錫、アルミニウム、カドミウム、亜鉛、水銀、クロム、モリブデン、タングステン、ニッケル、バナジウムなどの金属からなる。これらの金属膜は、単独で用いられてもよいし、複合化された合金として用いられてもよい。透明導電膜と金属膜とは、CVD、スパッタ、蒸着などの方法により形成される。

【 0 1 4 8 】

(太陽電池モジュールの製造方法)

以下に、本発明の太陽電池モジュールの製造方法を、結晶シリコン系の太陽電池モジュールを製造する方法とを例に説明する。結晶シリコン系の太陽電池モジュールを製造する方法としては、例えば（i）表面側透明保護部材と、本発明の太陽電池封止材と、太陽電池素子（セル）と、太陽電池封止材と、裏面側保護部材とをこの順に積層して積層体を形成する工程と、（ii）得られた積層体を加圧および加熱して一体化する工程と、を含む方法等とし得る。

【 0 1 4 9 】

上記太陽電池封止材を積層する工程（i）では、太陽電池封止材の凹凸形状（エンボス形状）を有する面が、太陽電池素子側となるよう配置することが好ましい。

【 0 1 5 0 】

また、工程（ii）において、工程（i）で得られた積層体を、常法に従って真空ラミネーター、または熱プレスを用いて、加熱および加圧して一体化（封止）する。本発明の太陽電池封止材は、クッション性が高いため、封止時に太陽電池素子を損傷することを防止できる。また、本発明の太陽電池封止材は、脱気性が良好であるため空気の巻き込みもなく、高品質の太陽電池モジュールを、歩留りを高く製造することができる。

【 0 1 5 1 】

なお、積層体を加圧及び加熱して一体化する（工程（ii））際には、上記太陽電池封止材に含まれるエチレン・ α -オレフィン系共重合体を架橋硬化させる。工程（ii）では、例えば架橋剤が実質的に分解せず、かつ本発明の太陽電池封止材が溶融するような温度で、太陽電池封止材を太陽電池素子や保護部材に太陽電池封止材を仮接着してからエチレン・ α -オレフィン系共重合体の架橋を行ってもよく；架橋剤が分解する温度に加熱して、

太陽電池封止材を太陽電池素子や保護部材に接着させるのと同時に、 α -オレフィン系共重合体の架橋を行ってもよい。

【0152】

例えば、架橋の前に仮接着を行う場合、温度125～160℃、真空圧10 Torr以下で、3～6分間加熱する。次いで、大気圧による加圧を1～15分間程度行い、上記積層体を仮接着する。その後、例えば、トンネル式の連続式架橋炉は、棚段式のバッチ式架橋炉を用い、上記エチレン・ α -オレフィン共重合体を架橋させる。なお、その際の加熱温度は、通常130～155℃とし、加熱時間は20～60分程度とする。

【0153】

一方、太陽電池封止材を太陽電池素子や保護部材に接着させるのと同時に架橋を行う場合、温度145～170℃、真空圧10 Torr以下で、3～6分間真空下で加熱する。次いで、大気圧による加圧を6～30分間程度行い、架橋と同時に、上記積層体を一体化させる。

【0154】

なお、太陽電池封止材が有機過酸化物を含有する場合には、優れた架橋特性を有する。そのため、太陽電池モジュールの生産性等の観点からは、一体化と同時に架橋を行うことが好ましい。

【0155】

また、上記架橋は、架橋後のエチレン・ α -オレフィン共重合体のゲル分率が50～95%となる程度にまで行うことが好ましい。ゲル分率は、より好ましくは50～90%、さらに好ましくは60～90%、最も好ましくは65～90%である。ゲル分率の算出は下記の方法で行い得る。例えば、太陽電池モジュールより封止材シートのサンプルを1g採取し、沸騰トルエンでのソックスレー抽出を10時間行う。抽出液を、30メッシュでのステンレスメッシュでろ過し、メッシュを110℃にて8時間減圧乾燥を行う。メッシュ上に残存した残存物の重量を測定し、処理前のサンプル量(1g)に対する、メッシュ上に残存した残存物の重量の比(%)をゲル分率とする。

【0156】

上記ゲル分率が50%未満である場合には、太陽電池封止材の耐熱性が不十分となり、例えば85℃×85%RHでの恒温恒湿試験、ブラックパネル温度83℃での高強度キセノン照射試験、-40～90℃でのヒートサイクル試験、耐熱試験等にて接着性が低下する傾向にある。一方、ゲル分率が95%超過である場合には、太陽電池封止材の柔軟性が低下し、-40～90℃でのヒートサイクル試験での温度追従性が低下するため、剥離などが発生する傾向がある。

【0157】

(発電設備)

本発明の太陽電池モジュールは、生産性、発電効率、寿命などに優れている。このため、このような太陽電池モジュールを用いた発電設備は、コスト、発電効率、寿命などに優れ、実用上高い価値を有する。上記の発電設備は、家屋の屋根に設置する、キャンプなどのアウトドア向けの移動電源として利用する、自動車バッテリーの補助電源として利用するなどの、屋外、屋内を問わず長期間の使用に好適である。

【実施例】

【0158】

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。

【0159】

(1)測定方法[エチレン単位および α -オレフィン単位の含有割合]

試料0.35gをヘキサクロロブタジエン2.0mlに加熱溶解させて得られた溶液をガラスフィルター(G2)濾過した後、重水素化ベンゼン0.5mlを加え、内径10mmのNMRチューブに装入した。日本電子製のJNM-GX-400型NMR測定装置を使用し、120℃で ^{13}C -NMR測定を行った。積算回数は8000回以上とした。得

10

20

30

40

50

られた ^{13}C - NMR スペクトルより、共重合体中のエチレン単位の含有割合、および - オレフィン単位の含有割合を定量した。

【0160】

[MFR2]

ASTM D1238 に準拠し、190 、2.16 kg 荷重の条件にてエチレン・ - オレフィン共重合体の MFR2 を測定した。

【0161】

[密度]

ASTM D1505 に準拠して、エチレン・ - オレフィン共重合体の密度を測定した。

10

【0162】

[ショアA硬度]

エチレン・ - オレフィン共重合体を190 、加熱4分、10 MPa で加圧した後、10 MPa で常温まで5分間加圧冷却して3 mm 厚のシートを得た。得られたシートを用いて、ASTM D2240 に準拠してエチレン・ - オレフィン共重合体のショアA 硬度を測定した。

【0163】

[アルミニウム元素の含有量]

エチレン・ - オレフィン共重合体を湿式分解した後、純水にて定容し、ICP 発光分析装置（島津製作所社製、ICPS - 8100）により、アルミニウムを定量し、アルミニウム元素の含有量を求めた。

20

【0164】

[B 値]

上述の ^{13}C - NMR スペクトルより、下記式（1）に従ってエチレン・ - オレフィン共重合体の「B 値」を算出した。

$$B \text{ 値} = [P_{OE}] / (2 \times [P_O] \times [P_E]) \quad \cdots (1)$$

（式（1）中、 $[P_E]$ はエチレン・ - オレフィン共重合体に含まれるエチレンに由来する構成単位の割合（モル分率）を示し、 $[P_O]$ はエチレン・ - オレフィン共重合体に含まれる炭素数3～20の - オレフィンに由来する構成単位の割合（モル分率）を示し、 $[P_{OE}]$ は全 dyad 連鎖に含まれる - オレフィン・エチレン連鎖の割合（モル分率）を示す）

30

【0165】

[T / T]

前述の文献の記載を参考にし、上述の ^{13}C - NMR スペクトルよりエチレン・ - オレフィン共重合体の「T / T 」を算出した。

【0166】

[分子量分布（Mw / Mn）]

Waters 社製のゲル浸透クロマトグラフ（商品名「Alliance GPC - 2000 型」）を使用し、以下のようにしてエチレン・ - オレフィン共重合体の重量平均分子量（Mw）および数平均分子量（Mn）を測定し、Mw / Mn を算出した。分離カラムには、商品名「TSK gel GMH6 - HT」を2本、および商品名「TSK gel GMH6 - HTL」を2本使用した。カラムサイズは、いずれも内径7.5 mm、長さ300 mm とし、カラム温度は140 とし、移動相にはo - ジクロロベンゼン（和光純薬工業社製）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品社製）0.025 重量%を用いた。移動相を1.0 ml / 分の速度で移動させ、試料濃度は15 mg / 10 ml とし、試料注入量は500 μ l とし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が Mw 1000 および Mw 4×10^6 のものについては東ソー社製のものを用いた。また、分子量が1000 Mw 4×10^6 のものについてはプレッシャーケミカル社製のものを用いた。

40

【0167】

50

[塩素イオン含有割合]

オートクレーブなどを用いて滅菌洗浄されたガラス容器にエチレン・ - オレフィン共重合体を約 10 g 精秤し、超純水を 100 ml 加えて密閉した後、常温で 30 分間超音波 (38 kHz) 抽出を行って抽出液を得た。得られた抽出液を、ダイオネクス社製のイオンクロマトグラフ装置 (商品名「ICS - 2000」) を用いて分析することにより、エチレン・ - オレフィン共重合体中の塩素イオンの含有割合を測定した。

【 0168 】

[酢酸メチル抽出量]

エチレン・ - オレフィン共重合体を約 10 g 程度精秤し、酢酸メチルを用いて、酢酸メチルの沸点以上の温度でソックスレー抽出を行った。抽出前後のエチレン・ - オレフィン共重合体の重量差または抽出溶媒を揮発させた残渣量から、エチレン・ - オレフィン共重合体の酢酸メチル抽出量を算出した。

10

【 0169 】

[ガラス接着強度]

太陽電池用の表面側透明保護部材である透明ガラス板と、厚さ 500 μ m の太陽電池封止材からなるシートサンプルとを積層して真空ラミネーター (NPC 社製、LM - 110 X 160 S) 内に仕込み、150 に温調したホットプレート上に載せて 3 分間減圧、15 分間加熱し、透明ガラス板 / シートサンプルの積層体である接着強度用サンプルを作製した。この接着強度用サンプルのシートサンプル層を 15 mm 幅に切り、ガラスとの剥離強度 (ガラス接着強度) を 180 度ピールにて測定した。測定には、インストロン社製の引張試験機 (商品名「Instron 1123」) を使用した。180 度ピールにて、スパン間 30 mm、引張速度 30 mm / 分で 23 にて測定を行い、3 回の測定の平均値を採用した。

20

【 0170 】

[全光線透過率]

波長 350 ~ 800 nm の範囲内において吸収域を有しない白板ガラスを使用し、白板ガラス / 太陽電池封止材からなるシートサンプル / 白板ガラスの構成で、上記接着強度用サンプルの調製と同様の条件で積層体を得た。日立製作所社製の分光光度計 (商品名「U - 3010」) に 150 mm の積分球を取り付けたものを使用し、350 ~ 800 nm の波長域における、上記積層体中のシートサンプルの分光全光線透過率を測定した。そして、測定結果に、標準光 D65 および標準視感効率 V () を乗じ、可視光の全光線透過率 (Tvis) を算出した。

30

【 0171 】

[体積固有抵抗]

太陽電池封止材からなるシートサンプルを 10 cm x 10 cm のサイズに裁断した後、150 、真空 3 分、加圧 15 分でラミネート装置 (NPC 社製、LM - 110 X 160 S) でラミネートし、測定用の架橋シートを作製した。作製した架橋シートの体積固有抵抗 (\cdot cm) を、JIS K 6911 に準拠し、印加電圧 500 V で測定した。なお、測定時、高温測定チャンバー「12708」 (アドバンスト社製) を用いて温度 100 \pm 2 とし、微小電流計「R8340A」 (アドバンスト社製) を使用した。

40

【 0172 】

[電極腐食性]

中央部に銀をスパッタリングした一対のガラス板 (薄膜電極) の間に、太陽電池封止材からなるシートサンプルを挟んだ。これを、上述の接着強度用サンプルを作製した際の条件と同様の条件で処理して積層体を得た。得られた積層体を、JIS C 8917 に準拠し、スガ試験機社製の商品名「XL75」特殊仕様にて、試験槽内温度 85 、湿度 85 % の条件下で積層体の促進試験を 2000 時間行った。得られた促進試験サンプルの薄膜電極の状態を目視観察して、電極腐食性を評価した。

【 0173 】

[太陽電池素子 (セル) 割れ]

50

厚さ150 μm のシリコン結晶型太陽電池素子をインゴットより切削採取し、白板ガラス/シートサンプル/シリコン結晶型太陽電池素子/シートサンプル/PET製バックシートの構成で、上記接着強度用サンプルの調製と同様の条件で積層体を得た。得られた積層体内のシリコン結晶型太陽電池素子を目視観察し、割れを評価した。

【0174】

[耐熱性]

太陽電池封止材からなるシートサンプルを真空ラミネーター内に仕込み、150 に温調したホットプレート上に載せて3分間減圧、15分間加熱し、架橋シートサンプルを得た。得られた架橋シートサンプルを、幅1cm、長さ5cmに切り出した。標線を3cmの長さで引き、切り出したサンプルの3倍の重さの重りを吊るして100 のオープン中に1時間放置し、耐熱試験を実施した。試験後サンプルの標線間の伸び率を測定した。なお、耐熱試験中に落下したサンプルについては、「落下」と評価した。

10

耐熱性試験は、エチレン・ - オレフィン共重合体の架橋特性の指標として用いており、架橋が十分であると耐熱試験中の伸びが小さく、架橋が不十分であると耐熱試験中の伸びが大きく、さらに不十分であると「落下」することがある。

【0175】

[シートブロッキング性]

エンボス転写用金属板を用いて、100 で4分間加熱、および10MPaで2分間加圧して加熱プレス成形を行い、カレンダーロールシート(太陽電池封止材からなるシートサンプル)にエンボス形状を転写した。シートサンプルの空隙率は28%であった。さらに、シートサンプルのエンボス面を上側にして二枚重ね、ガラス/シートサンプル/シートサンプル/ガラスの構成で、エンボス面を上側にし、その上に400gの重りを乗せた。40 のオープンで24時間放置した後、取り出して室温まで冷却し、シートの剥離強度を測定した。測定には、インストロン社製の引張試験機(商品名「Instron1123」)を使用し、シート間の180度ピールにて、スパン間30mm、引張速度10mm/分、23 の条件で行った。3回の測定値の平均値を採用し、以下の基準に従ってシートブロッキング性を評価した。

20

: 剥離強度が50 gf/cm未満

: 剥離強度が50 ~ 100 gf/cm

x: 剥離強度が100 gf/cm超

30

【0176】

[カレンダーロール加工性]

後述のカレンダーロール条件下でカレンダー成形を行った際の「泣き別れ」および「剥離状態」を評価した。なお、「泣き別れ」とは、一本のカレンダーロールにだけに抱きつかず、二本のカレンダーロールに別れて抱きつく状態を意味する。また、「剥離不良」とは、粘着性が高く、ロールに張り付いて剥がれない状態を意味する。

: 泣き別れおよび剥離不良が発生せず、カレンダーロール加工ができた場合

: 泣き別れまたは剥離不良が発生するが、なんとかカレンダーロール加工ができた場合

x: 泣き別れおよび剥離不良が激しく、カレンダーロール加工が不可能であった場合

40

【0177】

[シート外観]

後述のカレンダーロール条件下でカレンダー成形後のシート外観を評価した。

: フローマークなし、凹凸がなし、および厚みが均一

: フローマーク、厚みムラ、または凹凸が若干あり

x: フローマーク、厚みムラ、および凹凸が激しい

【0178】

(2) エチレン・ - オレフィン共重合体の合成(合成例1)

攪拌羽根を備えた内容積50Lの連続重合器の一つの供給口に、共触媒としてメチルアルミノキサン(トルエン溶液を8mmol/hr、主触媒としてビス(1,3-ジメチル

50

シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドのヘキサンスラリーを 0.025 mmol/hr 、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液を 0.6 mmol/hr の割合で供給し、さらに触媒溶液と重合溶媒の合計が 20 L/hr となるように脱水精製したノルマルヘキサンを連続的に供給した。同時に重合器の別の供給口に、エチレンを 3 kg/hr 、1-ブテンを 15 kg/hr 、水素を 1.5 NL/hr の割合で連続供給し、重合温度 90°C 、全圧 3 MPaG 、滞留時間 1.0 時間の条件下で連続溶液重合を行った。重合器で生成したエチレン・ α -オレフィン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液は、重合器の底部に設けられた排出口を介して連続的に排出させ、エチレン・ α -オレフィン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液が $150 \sim 190^\circ\text{C}$ となるように、ジャケット部が $3 \sim 25 \text{ kg/cm}^2$ スチームで加熱された連結パイプに導いた。なお、連結パイプに至る直前には、触媒失活剤であるメタノールが注入される供給口が付設されており、約 0.75 L/hr の速度でメタノールを注入してエチレン・ α -オレフィン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液に合流させた。スチームジャケット付き連結パイプ内で約 190°C に保温されたエチレン・ α -オレフィン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液は、約 4.3 MPaG を維持するように、連結パイプ終端部に設けられた圧力制御バルブの開度の調整によって連続的にフラッシュ槽に送液された。なお、フラッシュ槽内への移送においては、フラッシュ槽内の圧力が約 0.1 MPaG 、フラッシュ槽内の蒸気部の温度が約 180°C を維持するように溶液温度と圧力調整バルブ開度設定が行われた。その後、ダイス温度を 180°C に設定した単軸押出機を通し、水槽にてストランドを冷却し、ペレットカッターにてストランドを切断し、ペレットとしてエチレン・ α -オレフィン共重合体を得た。収量は 2.0 kg/hr であった。物性を表 1 に示す。

【0179】

(合成例 2)

主触媒として[ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-5-シクロペンタジエニル)シラン]チタンジクロライドのヘキサン溶液を 0.012 mmol/hr 、共触媒としてトリフェニルカルベニウム(テトラキスペンタフルオロフェニル)ボレーートのトルエン溶液を 0.05 mmol/hr 、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液を 0.4 mmol/hr の割合でそれぞれ供給するとともに、1-ブテンを 5 kg/hr 、水素を 95 NL/hr の割合で供給した以外は、前述の合成例 1 と同様にしてエチレン・ α -オレフィン共重合体を得た。収量は 1.3 kg/hr であった。物性を表 1 に示す。

【0180】

(合成例 3)

主触媒としてビス(p-トリル)メチレン(シクロペンタジエニル)(1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10-オクタメチル-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10-オクタヒドロジベンズ(b, h)-フルオレニル)ジルコニウムジクロライドのヘキサン溶液を 0.003 mmol/hr 、共触媒としてメチルアルミノキサンのトルエン溶液を 3.0 mmol/hr の割合でそれぞれ供給したこと；エチレンを 4.3 kg/hr の割合で供給したこと；1-ブテンの代わりに1-オクテンを 6.4 kg/hr の割合で供給したこと；1-オクテンと触媒溶液と重合溶媒として用いる脱水精製したノルマルヘキサンの合計が 20 L/hr となるように脱水精製したノルマルヘキサンを連続的に供給したこと；水素を 10 NL/hr の割合で供給したこと；および重合温度を 130°C にしたこと以外は、合成例 1 と同様にしてエチレン・ α -オレフィン共重合体を得た。収量は 4.1 kg/hr であった。物性を表 1 に示す。

【0181】

(合成例 4)

水素を 100 NL/hr の割合で供給したこと以外は、合成例 2 と同様にしてエチレン・ α -オレフィン共重合体を得た。収量は 1.2 kg/hr であった。物性を表 1 に示す。

【0182】

10

20

30

40

50

(合成例 5)

水素を 9 N L / h r の割合で供給したこと以外は、合成例 3 と同様にしてエチレン・
- オレフィン共重合体を得た。収量は 4 . 0 k g / h r であった。物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 3 】

(合成例 6)

エチレンを 2 . 5 k g / h r 、 1 - ブテンを 2 1 k g / h r 、水素を 1 . 2 N L / h r
の割合でそれぞれ供給したこと以外は、合成例 1 と同様にしてエチレン・
- オレフィン共重合体を得た。収量は 1 . 9 k g / h r であった。物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 4 】

(合成例 7)

1 - ブテンを 1 2 k g / h r 、水素を 1 . 2 N L / h r の割合でそれぞれ供給したこと
以外は、合成例 1 と同様にしてエチレン・
- オレフィン共重合体を得た。収量は 2 . 3
k g / h r であった。物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 5 】

(合成例 8)

攪拌羽根を備えた内容積 2 L のガラス製の連続重合器の一つの供給口に、共触媒として
エチルアルミニウムセスキクロリドのヘキサン溶液を 4 0 m m o l / h r 、主触媒として
ジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサン溶液を 2 . 0 m m o l / h r の割合で供
給し、触媒溶液と重合溶媒との合計が 2 L / h r となるように脱水精製したノルマルヘキ
サンを連続的に供給した。同時に重合器の別の供給口に、エチレンを 1 8 0 N L / h r 、
1 - ブテンを 8 5 N L / h r 、水素を 4 N L / h r の割合で連続供給し、重合温度 3 0
、常圧、滞留時間 0 . 5 時間の条件下で連続溶液重合を行った。重合器で生成したエチレ
ン・
- オレフィン共重合体のノルマルヘキサン/トルエン混合溶液は、重合器の底部に
設けられた排出口を介して連続的に排出させた。触媒失活剤であるメタノールの供給口か
ら、エチレン・
- オレフィン共重合体のノルマルヘキサン混合溶液に、約 0 . 2 m L /
m i n の速度でメタノールを注入してエチレン・
- オレフィン共重合体のノルマルヘキ
サン混合溶液に合流させた。このエチレン・
- オレフィン共重合体のノルマルヘキサン
混合溶液 2 L を、内容積 5 L の攪拌羽を供えたガラス容器に取り、0 . 5 N の希塩酸を約
5 m L 、純水 2 L を添加し、攪拌した後、水相を分離した。その後、純水を 2 L 添加し、
同様に攪拌と水相分離を 5 回行いエチレン・
- オレフィン共重合体中の触媒残渣を脱灰
した。脱灰処理後のエチレン・
- オレフィン共重合体のノルマルヘキサン混合溶液は、
1 3 0 の真空乾燥機にて、乾燥し、エチレン・
- オレフィン共重合体を得た。収量は
2 5 0 g / h r であった。物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 6 】

(合成例 9)

共触媒としてメチルアルミノキサンのトルエン溶液を 3 3 m m o l / h r の割合で供給
したこと以外は、合成例 1 と同様にしてエチレン・
- オレフィン共重合体を得た。収量
は 2 . 0 k g / h r であった。物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 7 】

(合成例 1 0)

共触媒としてメチルアルミノキサンのトルエン溶液を 4 0 m m o l / h r の割合で供給
したこと以外は、合成例 1 と同様にしてエチレン・
- オレフィン共重合体を得た。収量
は 2 . 1 k g / h r であった。物性を表 1 に示す。

【 0 1 8 8 】

10

20

30

40

【表 1】

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	合成例 10
α -オレフィンの種類	1-ブテン	1-ブテン	1-オクテン	1-ブテン	1-オクテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン
α -オレフィン単位の含有割合[mol%]	14	18	11	17	11	21	11	18	14	14
エチレン単位の含有割合[mol%]	86	82	89	83	89	79	89	83	86	86
密度 [g/cm ³]	0.870	0.865	0.884	0.866	0.884	0.863	0.885	0.866	0.870	0.870
MFR 2[g/10 分]	4.0	9.5	2.1	11	1.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
シエラ A 硬度 [-]	70	60	84	62	84	56	86	62	70	70
B 値 [-]	1.11	1.11	1.16	1.12	1.16	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
T α β / T α α [-]	<0.01	0.5	<0.01	0.4	<0.01	<0.01	<0.01	1.6	<0.01	<0.01
Mw/Mn[-]	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	2.8	2.2	2.2
塩素イオン含有割合 [ppm]	1.1	0.5	0.1	0.4	0.1	1.1	0.9	5.1	1.1	1.1
酢酸メチル抽出割合 [重量%]	0.7	0.7	0.8	1.8	0.9	1.4	1.5	2.1	0.7	0.7
Al 含有量 [ppm]	108	7	22	9	24	121	100	5	450	515

(3) 太陽電池封止材(シート)の製造(実施例1)

合成例1のエチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対し、エチレン性不飽和シラン化合物として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.5重量部、有機過酸化物として1分間半減期温度が166℃のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネートを0.6重量部、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート1.2重量部、紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-ノルマル-オクチルオキシベンゾフェノン0.4重量部、ラジカル捕捉剤としてビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート0.2重量部、耐熱安定剤1としてトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト0.1重量部、耐熱安定剤2としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート0.1重量部を配合した。

10

【0190】

表面温度を100℃に調整した、東洋精機社製のミキシングロール(二本ロール、ロール径:5インチ、回転数:18,15rpm)に、上記で配合したエチレン系組成物を100g仕込み、カレンダーロールでの成形を行い、厚み500 μ mのカレンダーシート(太陽電池封止材シート)を得た。得られたシートの各種評価結果を表2に示す。

【0191】

(実施例2~7)

エチレン系組成物の配合を、表2に示す配合としたこと以外は、前述の実施例1と同様にしてカレンダーシート(太陽電池封止材シート)を得た。得られたシートの各種評価結果を表2に示す。

20

【0192】

(比較例1~4)

エチレン系組成物の配合を、表2に示す配合としたこと以外は、前述の実施例1と同様にしてカレンダーシート(太陽電池封止材シート)を得た。得られたシートの各種評価結果を表2に示す。

【0193】

【 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合(重量部)	エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)										
	合成例 1	100		100		100					
	合成例 2		100								
	合成例 3				100						
	合成例 4							100			
	合成例 5								100		
	合成例 6									100	
	合成例 7										100
	合成例 8						100				
評価	エチレン性不飽和シラン化合物	0.5	0.5	0.5	0.25	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	有機過酸化物	0.6	0.6	0.6	0.6	2.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	架橋助剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	紫外線吸収剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	ラジカル捕捉剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
	耐熱安定剤 1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1	0.1
	耐熱安定剤 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	全光線透過率[%]	92	93	90	92	92	90	92	90	93	89
	ガラス接着強度[N/cm]	40	37	34	30	38	21	31	32	29	39
	セル割れ	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	セル割れ
	耐熱性	0.2%伸び	0.8%伸び	0.1%伸び	0.7%伸び	0.1%伸び	0.7%伸び	1.5%伸び	0.2%伸び	1.5%伸び	—
	電極腐食性	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食あり	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし
	シートフロッキング性	○	△	○	○	○	△	△	○	×	○
	シート外観	○	○	○	○	○	○	△	×	△	△
	カレンダー加工性	○	△	○	○	○	○	△	△	△	△

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

50

上記表 2 に示すように、本願で特定する a 1) ~ a 4) の要件を満たす合成例 1 ~ 3、及び 8 のエチレン・ - オレフィン共重合体を配合した実施例 1 ~ 7 の太陽電池封止材 (シート) では、全光線透過率が高く、またシート外観も優れていた。さらに、太陽電池素子の割れ等も生じなかった。また、エチレン・ - オレフィン共重合体中の塩素イオン含有割合が、2 p p m 以下である実施例 1 ~ 6 においては、電極腐食性が良好であった。ただし、塩素イオンの含有割合が 2 p p m を超えるエチレン・ - オレフィン共重合体 (合成例 8) を配合した実施例 7 では、電極に一部腐食が生じた。

【 0 1 9 5 】

また、M F R 2 が本願で規定する値より高い合成例 4 のエチレン・ - オレフィン共重合体を配合した比較例 1 では、エチレン・ - オレフィン共重合体中の低分子量成分が多く、弾性率が低いため、実施例 1 等と比較して、カレンダー加工性やシートブロッキング性等が悪かった。またエチレン・ - オレフィン共重合体の架橋性も低く、耐熱性が低かった。

10

【 0 1 9 6 】

M F R 2 が本願で規定する値より低い合成例 5 のエチレン・ - オレフィン共重合体を配合した比較例 2 では、エチレン・ - オレフィン共重合体の弾性率が高く、シート成形性が低いため、実施例 1 等と比較して、シート外観性が低かった。

【 0 1 9 7 】

また、密度が本願で規定する値より低い合成例 6 のエチレン・ - オレフィン共重合体を配合した比較例 3 では、シートにベタつきが生じ、シートブロッキング性等が、実施例 1 等と比較して低下した。また、架橋性も十分でなく、耐熱性が低かった。

20

【 0 1 9 8 】

またショア A 硬度が本願で規定する値より高い比較例 4 では、エチレン・ - オレフィン共重合体の結晶性が高いため、実施例 1 等と比較して、シートの透明性が低くなった。またさらにシートの柔軟性が十分ではなく、積層体作製時に、太陽電池素子が割れた。

【 0 1 9 9 】

(実施例 8 ~ 1 3)

表 3 に示す配合とした以外は、前述の実施例 1 と同様にして太陽電池封止材シートを得た。得られたシートの各種評価結果を表 3 に示す。

【 0 2 0 0 】

30

【 3 】

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
配合 (重量部)	エチレン・ α -オレフィン共重合体(A)						
	合成例1	100					
	合成例2		100				
	合成例3			100			
	合成例8				100		
	合成例9					100	
	合成例10						100
	エチレン性不飽和シラン化合物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	有機過酸化物	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	架橋助剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
評価	紫外線吸収剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	ラジカル捕捉剤	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2
	耐熱安定剤1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.05	0.1
	耐熱安定剤2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	体積固有抵抗@100°C [$\Omega \cdot \text{cm}$]	2.3×10^{15}	4.3×10^{14}	2.5×10^{15}	1.7×10^{15}	1.2×10^{15}	9.5×10^{14}
	シートブロッキング性	○	○	○	△	○	○
	シート外観	○	○	○	○	○	△

【 0 2 0 1 】

10

20

30

40

50

上記表 3 に示すように、本願で特定する a 1) ~ a 4) の要件を満たす合成例 1 ~ 3、8、9、及び 10 を配合した実施例 8 ~ 13 の太陽電池封止材シートでは、いずれもシートブロッキング性が高く、さらに太陽電池封止材の体積固有抵抗が $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \cdot \text{cm}$ となり、良好な結果が得られた。また、エチレン・ - オレフィン共重合体中のアルミニウム含有量が、500ppm 以下である実施例 8 ~ 12 においては、シート外観が良好であった。一方で、アルミニウム含有量が 500ppm 以上のエチレン・ - オレフィン共重合体（合成例 10）を配合した実施例 13 では、シート成形時に、シート外観に一部厚みムラ等が見られた。

【0202】

（実施例 14）

実施例 8 に記載の太陽電池封止材を用い、単結晶セルを 18 セル直列接続した小モジュールを作製し、評価した。ガラスには、 $24 \times 21 \text{ cm}$ にカットした旭硝子ファブリテック製の白板フロートガラス 3.2mm 厚みのエンボス付き熱処理ガラスを用いた。結晶系セル（Shinsung 製の単結晶セル）は受光面側のバスバー銀電極を中央にして $5 \times 3 \text{ cm}$ にカットしたものを用了。このセルを、銅箔に共晶ハンダを表面コートした銅リボン電極を用い、18 セル直列接続した。バックシートとして、シリカ蒸着 PET を含む PET 系バックシートを用いた。バックシートの一部にセルからの取り出し部位にカット・ナイフで約 2cm 切り込みを入れ、18 セル直列接続したセルのプラス端子とマイナス端子を取り出した。その後、真空ラミネーター（NPC 製：LM-110×160-S）を用いて熱盤温度 150、真空時間 3 分、加圧時間 15 分にてラミネートした。ラミネート後、ガラスからはみ出した封止材、バックシートをカットし、ガラスエッジには端面封止材を付与して、アルミフレームを取り付けた。さらにバックシートから取り出した端子部分の切れ込み部位に RTV シリコンを付与して硬化させた。

【0203】

このミニモジュールのプラス端子とマイナス端子を短絡し、電源の高圧側ケーブルを接続した。また電源の低圧側のケーブルをアルミフレームに接続し、アルミフレームは接地した。このモジュールを 85、85%Rh の恒温恒湿槽内にセットし、温度上昇を待った後、-600V を印加したまま保持した。

【0204】

高圧電源には、松定プレジジョン製 HARB-3R10-LF を用い、恒温恒湿槽にはエタック製 FS-214C2 を用いた。

【0205】

24 時間および 240 時間電圧を印加後、このモジュールを AM（エアマス）1.5 クラス A の光強度分布を有するキセノン光源を用い IV 特性を評価した。IV 評価には日清紡メカトロニクス製の PVS-116i-S を用いた。また、試験後の IV 特性の最大出力電力 P_{max} が初期値と比べて 5% 以上低下した場合に不良、と判断した。本実施例における、高圧試験後の P_{max} の変化量は 0.5 以下の低下にとどまり、良好な結果であった。

【0206】

（実施例 15）

実施例 10 記載の太陽電池封止材を用いた以外は実施例 14 と同様に試験した。本実施例における、 P_{max} の低下は 0.5% 以下であり良好な結果であった。

【0207】

（実施例 16）

実施例 9 記載の封止材を用いた以外は実施例 14 と同様に試験を行った。24 時間電圧を印加した後の P_{max} の低下は 0.5% 以下であり、良好な結果であった。

【0208】

（比較例 5）（変性ポリビニルアセタール樹脂の合成）

エチレン含有量 15 モル%、けん化度 98 モル%、平均重合度 1700 のポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA-117）100g を蒸留水に溶解し、濃度 10 重量%の

10

20

30

40

50

ポリビニルアルコール水溶液を得た。この水溶液を 40 にした状態でアンカー型攪拌翼を用いて攪拌しながら 35 重量%塩酸を 32 g 添加後、ブチルアルデヒド 60 g を滴下した。水溶液中にポリビニルアセタール樹脂が析出したことを確認した後、さらに 35 重量%塩酸を 64 g 添加しながら 50 まで昇温した。その後、4 時間攪拌して反応を完結させ、変性ポリビニルアセタール樹脂の分散液を得た。得られた分散液を冷却し、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液により分散液の pH を 7.5 まで中和した。その後、対ポリマー 20 倍量の蒸留水で水洗 / 乾燥して平均重合度 1700、アセタール化度 65 モル%の変性ポリビニルアセタール樹脂を得た。

【0209】

(シートの作製)

変性ポリビニルアセタール樹脂 100 質量部、トリエチレングリコール - ジ - 2 - エチルヘキサネート 30 質量部を 100 で 5 分間、30 rpm の条件で、ラボプラストミル (東洋精機社製) で混練し、変性ポリビニルアセタール樹脂組成物を得た。得られた組成物を、真空ラミネーターを用い、厚み 0.5 mm の 25 × 25 センチの開口部をもつ SUS 製の金属枠を用いて枠の内部のシートをセットし熱盤温度 100 で真空時間 3 分加圧時間 10 分にて平坦なシートを作製した。

このシート体積固有抵抗は 100 では測定限界よりも低い抵抗値であり、 10^8 cm 以下の体積抵抗であった。このシートを用い、ラミネーターの熱盤温度を 125 に設定した以外は、実施例 12 と同様にモジュールを作製し、同様に高圧印加試験を実施した。

24 時間電圧を印加した後の Pmax の低下量は 6 % であり、特性劣化が生じた。

【産業上の利用可能性】

【0210】

本発明の太陽電池封止材は、透明性、柔軟性、接着性、耐熱性、外観、架橋特性、電気特性およびカレンダー成形性などの諸特性に優れたものである。このため、本発明の太陽電池封止材を用いれば、外観が良好であるとともに、性能およびコストなどの経済性に優れた太陽電池モジュールを提供することができる。

【符号の説明】

【0211】

- 20 太陽電池モジュール
- 22 太陽電池素子
- 22A (太陽電池素子の) 受光面
- 22B (太陽電池素子の) 裏面
- 24 表面保護部材
- 26 裏面保護部材
- 28 封止層
- 29 インターコネクタ
- 32 集電線
- 34A, 34B タブ付用母線
- 36 導電層

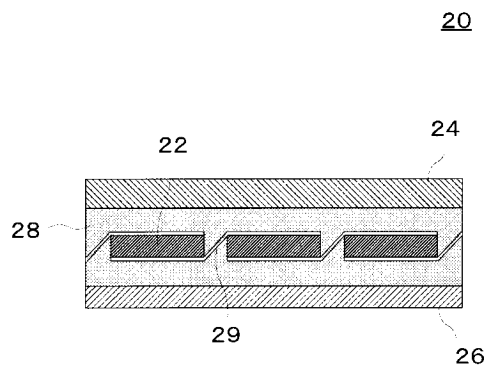
10

20

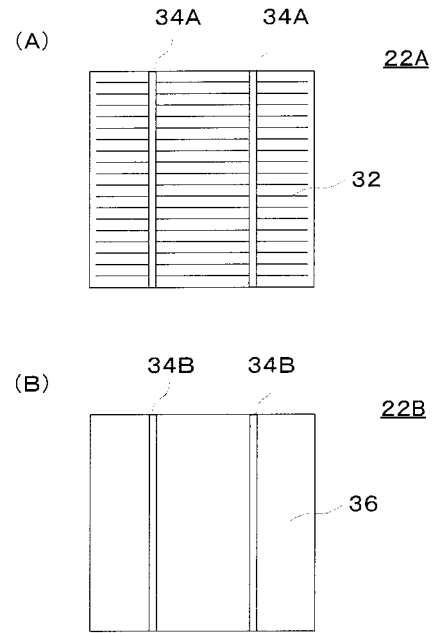
30

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 渡辺 啓二
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(72)発明者 伊藤 智章
千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内

審査官 山本 元彦

- (56)参考文献 国際公開第2006/057361(WO, A1)
特開2005-126571(JP, A)
特開平09-183871(JP, A)
特開2006-210906(JP, A)
国際公開第2010/114028(WO, A1)
特開2010-155915(JP, A)
特開2008-205448(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/04-31/056
C08F 210/16
C08L 23/08