(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 5 月 14 日(14.05.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/068849 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/049 (2014.01) *C08L 27/16* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/079849

(22) 国際出願日: 2014 年 11 月 11 日(11.11.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-233341 2013 年 11 月 11 日(11.11.2013) JP

(71) 出願人: 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 森　啓太(MORI, Keita); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 猿渡　昌隆(SARUWATARI, Masataka); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 前田　大輔(MAEDA, Daisuke); 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目６番８号　東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町１－７－１　北浜ＴＮＫビル Osaka (JP).

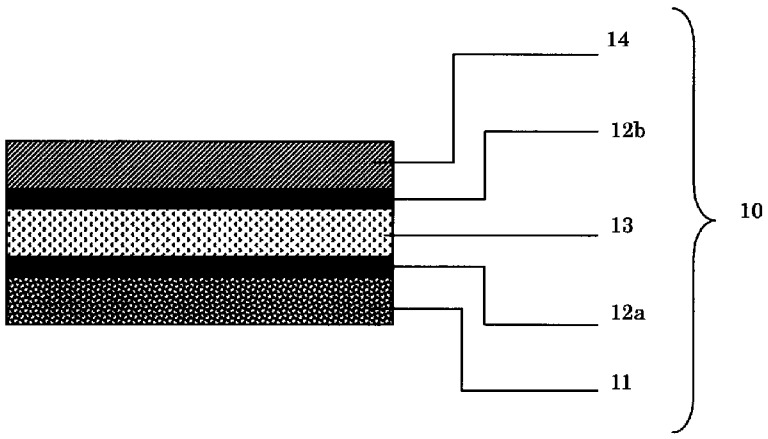
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: SOLAR CELL REAR SURFACE PROTECTIVE SHEET

(54) 発明の名称 : 太陽電池用裏面保護シート



(57) **Abstract**: The present invention provides a solar cell rear surface protective sheet that uses a fluorine resin film in the outermost layer thereof and that minimizes the occurrence of yellowing and cracking in the fluorine resin film. Specifically, the present invention is a solar cell rear surface protective sheet that is arranged on the rear surface side of a solar battery cell and that is characterized in that: (1) the solar cell rear surface protective sheet comprises at least a first resin layer and a second layer that are stacked in this order from the outermost layer, and an innermost layer that is on the opposite side from the outermost layer is attached to a solar battery cell when attaching the solar cell rear surface protective sheet to the solar battery cell; and (2) the first resin layer contains polyvinylidene fluoride, and the crystal structure within the polyvinylidene fluoride as determined from the absorbance observed in the infrared absorption spectrum comprises 30-70% of an α-type crystal and a remainder of a β-type crystal when the total of the α-type crystal and the β-type crystal is 100%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/068849 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、最外層にフッ素系樹脂フィルムを用いた太陽電池用裏面保護シートであって、フッ素系樹脂フィルムの黄変及び亀裂の発生が抑制された太陽電池用裏面保護シートを提供する。 本発明は、具体的には、太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用裏面保護シートであって、 （1）前記太陽電池用裏面保護シートは、最外層から順に第 1 樹脂層及び第 2 樹脂層が少なくとも積層されており、前記太陽電池セルと貼り合わせる際は、前記最外層とは反対側の最内層と前記太陽電池セルとが貼り合わされ、 （2）前記第 1 樹脂層は、ポリフッ化ビニリデンを含有し、前記ポリフッ化ビニリデン中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を 100%としたときに 30～70%がα型結晶であり、残部がβ型結晶である、 ことを特徴とする太陽電池裏面保護シートを提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 太陽電池用裏面保護シート

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用裏面保護シートに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池セルの裏面側には一般に太陽電池用裏面保護シートが積層されており、これらを合わせて一般に太陽電池モジュールと称されている。

[0003] 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は、近年、特に地球環境問題の観点から次世代のエネルギー源としての期待が急激に高まっている。太陽電池セルの裏面からの保護と絶縁を目的として裏面保護シートが用いられている。

[0004] 太陽電池モジュールは、通常、野外に設置され、雨風、直射日光等の過酷な環境に晒される。太陽電池モジュールには、このような過酷な環境下でも25年超という長期に亘る耐用年数が求められているため、太陽電池セルを保護する裏面保護シートにも、自然環境に対する高い耐候性が要求されている。この要求を満たすために、裏面保護シートの諸材料には高い耐候性能を有するものが使用される。

[0005] 太陽電池用裏面保護シートの一般的な層構成を図1に示す。裏面保護シート10は、第1樹脂層11、接着剤層12a、第2樹脂層13、接着剤層12b及び第2樹脂層14が順に積層されている。太陽電池セルと貼り合わせる際は、太陽電池セルと第2樹脂層14とが貼り合わされる。つまり、第1樹脂層11が最外層であり、第2樹脂層14が最内層である（以下、太陽電池セルから最も離れた層を「最外層」と言う）。

[0006] 最外層の第1樹脂層11としては、耐候性を有するフッ素系樹脂フィルム（ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルフルオライド、エチレンテトラフルオロエチレン）が用いられ、第2樹脂層13としては、絶縁性確保を目的とした厚手（

～250μm）の汎用ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが用いられ、第2樹脂層14としては太陽電池セルの封止材であるエチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）フィルム層と融着する120℃付近迄に融点を持つオレフィンフィルムが一般に用いられている。

[0007] 太陽電池用裏面保護シートには、上述した通り、太陽電池セルの裏面を保護する目的として高い耐候性が求められており、最外層である第1樹脂層には過酷環境下でも劣化し難いフッ素系樹脂フィルムが用いられている。このフッ素系樹脂フィルムは、高い耐候性を有しているため、第2樹脂層（例えばPETフィルム）が仮に劣化しても、裏面保護シートの強度及び形状を維持する役割を果たす。

[0008] フッ素系樹脂フィルムとしては、一般にポリフッ化ビニル（PVF）樹脂フィルムが用いられるが、耐候性、防汚性、耐熱性等の観点から、PVF樹脂フィルムよりもポリフッ化ビニリデン（PVDF）樹脂フィルムを用いる場合も多い。PVDF樹脂フィルムに関しては、例えば、特許文献1において、後収縮を抑えるために、フッ化ビニリデン系樹脂と（メタ）アクリル酸エステル系単量体（MMA単量体）とスチレン系単量体（SM単量体）との共重合樹脂（MS樹脂）を含有するフィルムを用いることが提案されている。

[0009] なお、太陽電池裏面保護シートには、主として耐候性が求められるが、太陽電池モジュールが家屋の屋根など屋外に設置される場合が多いため、意匠性も重要となる。つまり、裏面保護シートには、耐候性のみならず、長期間の使用において外観変化（変色など）が生じ難いことも求められている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2011-018851号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 太陽電池用裏面保護シートの最外層（第1樹脂層）にフッ素系樹脂フィルム

を用いた場合には、下記の2つの問題点がある。

（1）隣接する接着剤層の成分によっては、高温環境下に長時間晒すとフッ素系樹脂フィルムが黄変する。

（2）屋外の急激な気温変化により、最外層のフッ素系樹脂フィルムに亀裂（クラック）が生じる。具体的には、高温／低温の急激な変化により、フッ素系樹脂フィルムが膨張／収縮することによって亀裂が生じる。特に太陽電池セルにはバスバーと称される厚さ0.2㎜程度の金属配線があるため、バスバーの厚み分、微小な段差があり、屋外の急激な気温変化があると、この微小な段差を起点として亀裂が発生する。

[0012] よって、本発明は、最外層にフッ素系樹脂フィルムを用いた太陽電池用裏面保護シートであって、フッ素系樹脂フィルムの黄変及び亀裂の発生が抑制された太陽電池用裏面保護シート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

[0013] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、最外層に特定のポリフッ化ビニリデンを含有する場合には、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 即ち、本発明は、下記の太陽電池用裏面保護シート及び太陽電池モジュールに関する。

1．太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用裏面保護シートであって、

（1）前記太陽電池用裏面保護シートは、最外層から順に第1樹脂層及び第2樹脂層が少なくとも積層されており、前記太陽電池セルと貼り合わせる際は、前記最外層とは反対側の最内層と前記太陽電池セルとが貼り合わされ、

（2）前記第1樹脂層は、ポリフッ化ビニリデンを含有し、前記ポリフッ化ビニリデン中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100％としたときに30～70％がα型結晶であり、残部がβ型結晶である、

ことを特徴とする太陽電池用裏面保護シート。

2．前記第1樹脂層は、前記ポリフッ化ビニリデン100質量部に対して、メタク

リル酸エステルを5～90質量部含有する、上記項1に記載の太陽電池用裏面保護シート。

3. 前記第1樹脂層の厚みが10～30μmである、上記項1又は2に記載の太陽電池用裏面保護シート。

4. 前記第2樹脂層は、ポリエチレン、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、上記項1～3のいずれかに記載の太陽電池用裏面保護シート。

5. 前記第2樹脂層は、2層以上からなる、上記項1～4のいずれかに記載の太陽電池用裏面保護シート。

6. 太陽電池セル及びその裏面側に配置された上記項1～5のいずれかに記載の太陽電池用裏面保護シートを備えた太陽電池モジュール。

発明の効果

[0015] 本発明の太陽電池用裏面保護シートは、最外層の第1樹脂層がポリフッ化ビニリデンを含有し、前記ポリフッ化ビニリデン中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときに30～70%がα型結晶であり、残部がβ型結晶であることにより、高温環境下に長時間晒した後の黄変、及び急激な温度変化による亀裂発生を抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の太陽電池用裏面保護シートの層構成を例示した図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0018] 太陽電池用裏面保護シート

本発明の太陽電池用裏面保護シートは、太陽電池セルの裏面に配置され、

（1）前記太陽電池用裏面保護シートは、最外層から順に第1樹脂層及び第2樹脂層が少なくとも積層されており、前記太陽電池セルと貼り合わせる際は、前記最外層とは反対側の最内層と前記太陽電池セルとが貼り合わされ、

（2）前記第1樹脂層は、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を含有し、前記PVDF中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100％としたときに30～70％がα型結晶であり、残部がβ型結晶である、

ことを特徴とする。

[0019] 上記特徴を有する本発明の太陽電池用裏面保護シートは、最外層の第1樹脂層がPVDFを含有し、前記PVDF中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100％としたときに30～70％がα型結晶であり、残部がβ型結晶であることにより、高温環境下に長時間晒した後の黄変、及び急激な温度変化による亀裂発生を抑えることができる。

[0020] 以下、太陽電池用裏面保護シートを構成する各層について説明する。

[0021] 第1樹脂層（最外層）

第1樹脂層にはPVDFが含まれ、PVDF中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100％としたときに30～70％がα型結晶であり、残部がβ型結晶である。なお、当該α型、β型の相違は、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造（α型結晶、β型結晶）の相違である。PVDFの結晶構造が上記割合であることにより、最外層がフッ素系樹脂を含有するにも拘わらず、高温環境下に長時間晒しても黄変が抑制されており、且つ急激な温度変化による亀裂発生が抑制されている。

[0022] 第1樹脂層には、α型結晶やβ型結晶といった結晶型のPVDF以外に、非結晶型のPVDFが含まれていてもよい。第1樹脂層は、非結晶型のPVDFの有無にかかわらず、PVDF中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100％としたときに30～70％がα型結晶

であり、残部がβ型結晶であればよい。この中でも、40～70%がα型結晶であり、残部がβ型結晶である場合が好ましい。なお、結晶型のPVDF中のα型結晶とβ型結晶の割合が上記の範囲内であれば、非結晶型のPVDFが含まれていても、高温環境下での黄変耐性および亀裂発生の抑制には影響がない。

[0023] 結晶型のPVDFに加えて非結晶型のPVDFを含む場合には、結晶型と非結晶型の合計を100%としたときに結晶型は20%～60%が好ましく、30%～50%がより好ましい。

[0024] 本発明におけるPVDFは、フッ化ビニリデンの単独重合体、及びフッ化ビニリデンを主成分とするフッ化ビニリデン共重合体を意味する。フッ化ビニリデンモノマーと共重合体を形成するコモノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン二元共重合体、クロロトリフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン二元共重合体等が挙げられる。これらのコモノマーは単独又は2種以上の混合物として使用できる。なお、フッ化ビニリデン共重合体におけるフッ化ビニリデンモノマーの共重合比率は、フッ化ビニリデン共重合体全体の70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。

[0025] また、第1樹脂層は、加工性、耐衝撃性、接着性、耐熱性等の特性を改善するために、PVDFに加えて他の熱可塑性樹脂を含有してもよい。例えば、PVDF100質量部に対してメタクリル酸エステルを5～90質量部添加することが好ましく、5～50質量部添加することがより好ましい。なお、メタクリル酸エステルとしては、例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）を好適に用いることができる。

[0026] 第1樹脂層の樹脂成分100質量%中、PVDFは質量50%以上であることが好ましく、60～90質量%程度がより好ましい。

[0027] 第1樹脂層は単層であり、厚みは10～30μmであることが好ましい。第1樹脂層の厚みが10μmより薄い場合、太陽電池裏面保護シートを製造する際にシワが発生し易い。また、30μmより厚い場合は、太陽電池モジュール製造時にセ

ルに積層された封止材（EVA）との接着工程である真空ラミネーション時にリリースシートの型が太陽電池用裏面シートの最外層に転写されてしまい、外観が悪くなる。厚みが10～30μmであれば、加工適性及び真空ラミネーション後の外観を良好に保持できる。

[0028] 第2樹脂層

第2樹脂層には耐候性及び電気絶縁性が要求される。

[0029] 第2樹脂層を構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン（PE）（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE））、ポリプロピレン（PP）、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂（ポリフッカビニリデン、ポリフッカビニル、エチレンテトラフルオロエチレン）、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等のフィルム又はシートを用いることができる。これらのフィルム又はシートは、一軸または二軸方向に延伸されているものでもよい。

[0030] 第2樹脂層は、単層であってもよく、2種以上の複層からなっていてもよい。複層の場合には、太陽電池用裏面保護シートに高い電気絶縁性及び耐候性を付与できるとともに、太陽電池セルの封止材であるEVAとの高い接着性も付与することができる。

[0031] 第2樹脂層は、太陽電池用裏面保護シートに電気絶縁性、高い耐候性及び耐久性を付与する役割があるため、当該観点からは上記樹脂の中でもPETを用いることが好ましい。また、第2樹脂層が単一層の場合であってEVAとの高い接着性を付与する観点からは、密度0.900～0.940 g/cm^{3}の低密度ポリエチレン（LDPE）とすることが好ましい。

[0032] 第2樹脂層が複層である場合には、外層から内層に向って順に、PET層及び

密度0.900～0.940g/cm³の低密度ポリエチレン層（LDPE）とすることが好ましい。かかる順に形成することによって、太陽電池用裏面保護シートが電気絶縁性及び、高い耐候性・耐久性を有すると共に、太陽電池用裏面保護シートと封止材との高い接着性が得られる。

[0033] 第2樹脂層の厚みは、単一の層又は複数の層である場合によらず、50～350μmであることが好ましい。第2樹脂層の厚みが50μm未満であると十分な電気絶縁性が得られず、350μmを超えると電気絶縁性が飽和するためである。

[0034] 接着剤層

第1樹脂層と第2樹脂層との層間及び／又は第2樹脂層が複数の層の場合の当該層間には接着剤層を備えていてもよい。例えば、接着剤層を形成する方法としては、2液硬化型ウレタン系接着剤、ポリエーテルウレタン系接着剤、ポリエステル系接着剤、ポリエステルポリオール系接着剤、ポリエステルポリウレタンポリオール系接着剤等を用いたドライラミネート法、共押出し法、押出しコート法、アンカーコート剤を用いた熱ラミネート法等による方法を採用できる。

[0035] 本発明では、特に芳香族イソシアネート又は脂肪族イソシアネートの少なくとも1種を含むウレタン系接着剤を用いたドライラミネート法を好適に採用することができる。

[0036] 各層に共通の添加剤

第1樹脂層、第2樹脂層及び接着剤層の少なくとも1層には、紫外線を吸収又は反射させる目的で、酸化チタン、硫酸バリウム等の白色顔料を混入することができる。また、着色顔料以外の公知の紫外線吸収剤、水分吸収剤（乾燥剤）、酸素吸収剤、酸化防止剤等、公知の添加剤を混入してもよい。更に、公知の熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、つや消し剤、滑剤、結晶核剤、機械物性改良剤等を含むことができる。

実施例

[0037] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。

[0038] 実施例1

第1樹脂層として、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が70%でありβ型結晶が30%の厚さ12μmの白色PVDFフィルム、第2樹脂層（外層側）として厚さ250μmの透明PETフィルム、第2樹脂層（内層側）として厚さ50μmの白色線状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルムを、それぞれドライラミネート用接着剤を用いてドライラミネート法で接着して貼り合せて白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。接着剤には、固形分の塗布量が10g/m²になるように調製したものを用いた。

[0039] 実施例2

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が60%、β型結晶が40%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0040] 実施例3

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が50%、β型結晶が50%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0041] 実施例4

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が40%、β型結晶が60%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0042] 実施例5

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が30%、β型結晶が70%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色

太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0043] 比較例1

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が80%、β型結晶が20%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0044] 比較例2

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が20%、β型結晶が80%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0045] 比較例3

第1樹脂層に、赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が2%、β型結晶が98%の白色PVDFフィルムを用いた以外には、実施例1と同様にして白色太陽電池用裏面保護シートを作製した。

[0046] 試験例1（太陽電池モジュールの作製及び特性評価）

実施例及び比較例で作製した白色太陽電池用裏面保護シートを、太陽電池用強化ガラス（厚さ3.2mm）／EVA（厚さ0.460mm）／バスバー／結晶Siセル（厚さ0.25～0.30mm）／バスバー／EVA（厚さ0.460mm）／白色太陽電池用裏面保護シートの順に積層させ、真空ラミネーター（株式会社NPC製、LM-140X200S）にてラミネートすることにより太陽電池モジュールを作製した。なお、「／」は各層の層間を示す。

[0047] 各太陽電池モジュールについて、PCT試験（温度120℃,湿度100%,気圧2atm×96時間）後の黄変度合いの測定及びTC試験後のクラック発生有無を調査した。なお、PCTはプレッシャークッカー試験を意味し、TCはサーマルサイクル試験を意味する。

[0048] （試験方法1）黄変度合い（△b値）の測定

黄変度合いの測定には、上記PCT試験前後の太陽電池用裏面保護シートの最外層（樹脂層11）を日本電色工業株式会社製の色彩白色度計（製品名：NW11）にて測定し、試験前後の黄色みの差を△b値として表した。

[0049] 試験前のサンプルのb値をb1とし、試験後のサンプルのb値をb2とした時、b1とb2との差、△b=b2-b1とする。

[0050] 評価基準は下記の通りとした。

・△b<3.0…合格（A）：変色度合いが極めて少ない

・3.0≦△b≦3.5…合格（B）：僅かに変色するが実使用上の問題がない

・3.5<△b…不合格（C）：黄変度合いが大きく、見た目にも褐色度が増している。

[0051] （試験方法２）急激な気温変化による亀裂発生有無の検証

急激な気温変化によるフッ素系樹脂フィルムへの亀裂発生有無の検証として、サーマルサイクル試験（TC試験）を用いた。サーマルサイクル試験には、Espec製　ARS-0680-Jを用いた。試験条件は、IEC61215 10.11に準拠した。

[0052] サーマルサイクルは、25℃→－40℃（41min）、－40℃保持（30min）、－40℃→85℃（75min）、85℃保持（30min）、85℃→25℃（30min）とした。

[0053] また、上記温度が25℃以上の状態において、モジュールの最大出力動作電流（Ipm）である電流を太陽電池モジュールに印加し、試験を行った。

[0054] 太陽電池モジュールへ印加する最大出力動作電流（Ipm）は、TC試験前にソーラーシミュレーター（岩崎電気製、PXSS4K-1P）を用いて発電出力特性を測定することにより測定値を得た。

[0055] TC試験中の太陽電池モジュールへの電流の印加は、直流電源装置（Kikusui製、PAS20-18）を用いた。

[0056] 試験終了後の太陽電池裏面保護シートのクラックの有無を確認した。

[0057] 試験後のクラックの有無を確認した。クラック無し：A、クラック有り：Bとした。

[0058] クラックの確認には目視確認及びルーペを使用しての確認を行った。ルーペには東海産業株式会社製　ピーク・ルーペ 10X、有効径24mmφを使用した

。

[0059] 以上の結果を表１に示す。

[0060] [表1]

	第１の樹脂層11の厚み（μm）	黄変度合い（⊿b値）	黄変度合いの評価	クラック発生の有無	α型晶比率(%)	β型晶比率(%)
実施例１	12	1.6	A	A	70	30
実施例２	12	1.9	A	A	60	40
実施例３	12	2.4	A	A	50	50
実施例４	12	2.8	A	A	40	60
実施例５	12	3.4	B	A	30	70
比較例１	12	1.3	A	B	80	20
比較例２	12	3.9	C	A	20	80
比較例３	12	6.1	C	A	2	98

[0061] 表1に示すように、α型結晶とβ型結晶との合計を100%としたときにα型結晶が30～70%、残部がβ型結晶であるPVDFを第1樹脂層に含む太陽電池用裏面保護シートは、黄変度合い（△b値）が3.5未満であり、かつクラックが発生しなかった。

[0062] 比較例2、3の様に、PVDF中のα型結晶の割合が30%未満である場合、黄変度合い（△b値）が3.5を超えており、黄変度合い（△b値）が3.5を超えた際には目視でも褐色度が増し、意匠性が極めて悪かった。また、PVDF中のα型結晶の割合が70%を越えると、急激な温度変化に耐えられずクラック発生が生じた。

符号の説明

[0063] 10. 太陽電池用裏面保護フィルム

11. 第1樹脂層（最外層）

12a. 接着剤層

12b. 接着剤層

13. 第2樹脂層（外層側）

14. 第2樹脂層（内層側：図1の態様における最内層）

請求の範囲

[請求項1] 太陽電池セルの裏面側に配置される太陽電池用裏面保護シートであって、

（1）前記太陽電池用裏面保護シートは、最外層から順に第1樹脂層及び第2樹脂層が少なくとも積層されており、前記太陽電池セルと貼り合わせる際は、前記最外層とは反対側の最内層と前記太陽電池セルとが貼り合わされ、

（2）前記第1樹脂層は、ポリフッ化ビニリデンを含有し、前記ポリフッ化ビニリデン中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められる結晶構造が、α型結晶とβ型結晶との合計を100％としたときに30～70％がα型結晶であり、残部がβ型結晶である、

ことを特徴とする太陽電池用裏面保護シート。

[請求項2] 前記第1樹脂層は、前記ポリフッ化ビニリデン100質量部に対して、メタクリル酸エステルを5～90質量部含有する、請求項1に記載の太陽電池用裏面保護シート。

[請求項3] 前記第1樹脂層の厚みが10～30μmである、請求項1又は2に記載の太陽電池用裏面保護シート。

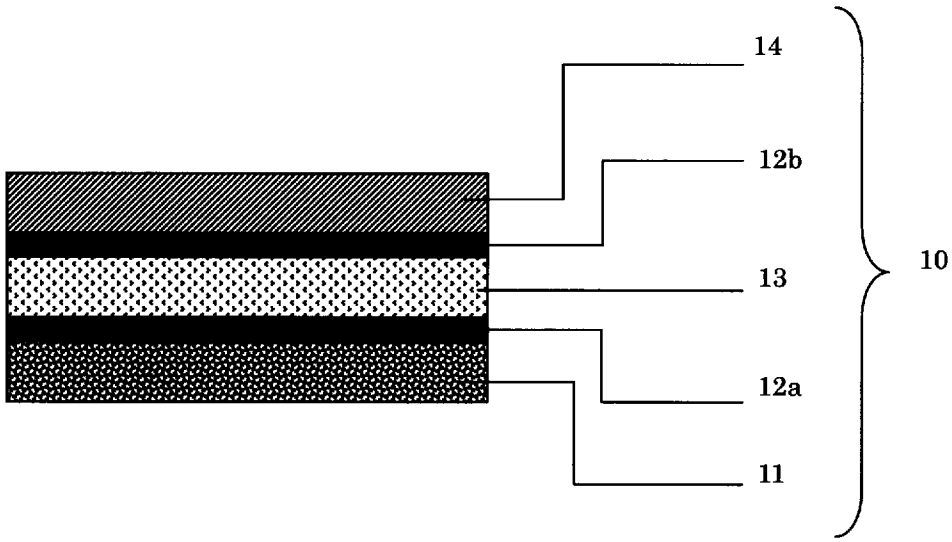
[請求項4] 前記第2樹脂層は、ポリエチレン、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂及びポリフェニレンエーテル樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、請求項1～3のいずれかに記載の太陽電池用裏面保護シート。

[請求項5] 前記第2樹脂層は、2層以上からなる、請求項1～4のいずれかに記載の太陽電池用裏面保護シート。

[請求項6] 太陽電池セル及びその裏面側に配置された請求項1～5のいずれかに

記載の太陽電池用裏面保護シートを備えた太陽電池モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/079849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/049(2014.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *C08L27/16*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/049, B32B27/30, C08L27/16

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/172876 A1 (Kureha Corp.), 20 December 2012 (20.12.2012), paragraphs [0002], [0040] to [0043], [0072], [0077] to [0081], [0094] to [0119]; fig. 1 & US 2014/0102533 A1 & EP 2722362 A1	1-6 1-6
Y	WO 2013/069493 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraphs [0020] to [0029] & US 2014/0305503 A & EP 2778193 A	1-6
A	WO 2010/122936 A1 (Kureha Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text; all drawings & US 2012/0041122 A1 & EP 2423259 A1	1-6

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 December 2014 (19.12.14)	06 January 2015 (06.01.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７９８４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/049(2014.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/049, B32B27/30, C08L27/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2012/172876 A1 (株式会社クレハ) 2012.12.20, [0002],[0040]-[0043],[0072],[0077]-[0081],[0094]-[0119],図１ & US 2014/0102533 A1 & EP 2722362 A1	1-6 1-6
Y	WO 2013/069493 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.05.16, [0020]-[0029] & US 2014/0305503 A & EP 2778193 A	1-6
A	WO 2010/122936 A1 (株式会社クレハ) 2010.10.28, 全文,全図 & US 2012/0041122 A1 & EP 2423259 A1	1-6

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１９．１２．２０１４	０６．０１．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　９２１５
堀部　修平
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５