



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I480311 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：098116748

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C09D179/08 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

H01L31/04 (2014.01)

(30)優先權：2008/05/20 日本

2008-132569

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：下川裕人 SHIMOKAWA, HIROTO (JP)；上木戶健 UEKIDO, TAKESHI (JP)；川

岸健 KAWAGISHI, KEN (JP)；山口裕章 YAMAGUCHI, HIROAKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

US 4725484

US 6310281B1

US 6949296B2

審查人員：黃淑雯

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：2 共 30 頁

(54)名稱

芳香族聚醯亞胺膜、疊層體及太陽電池

AROMATIC POLYIMIDE FILM, LAMINATED MATERIAL AND SOLAR CELL

(57)摘要

將由芳香族四羧酸成分與芳香族二胺成分所得，於 25°C 至 500°C 之尺寸變化率，以起始之於 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3%~+0.6% 之範圍內之聚醯亞胺膜，作為 CIS 系太陽電池之基板使用。

This invention is characterized by using a polyimide film, that is derived from an aromatic tetracarboxylic acid component and an aromatic diamine component, and changes its size from 25°C to 500°C within the range of -0.3%~+0.6% of its initial size at 25°C, as the substrate of the CIS system solar cell.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98116748

C07C 17/00 (2006.01)

※申請日：98.5.20

※IPC 分類：C07C 5/38 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 17/00 (2006.01)

芳香族聚醯亞胺膜、疊層體及太陽電池

B22B 15/38 (2006.01)

AROMATIC POLYIMIDE FILM, LAMINATED MATERIAL

AND SOLAR CELL

H01L 31/42 (2014.01.01)

二、中文發明摘要：

將由芳香族四羧酸成分與芳香族二胺成分所得到，於 25°C 至 500°C 之尺寸變化率，以起始之於 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3% ~ +0.6% 之範圍內之聚醯亞胺膜，作為 CIS 系太陽電池之基板使用。

三、英文發明摘要：

This invention is characterized by using a polyimide film, that is derived from an aromatic tetracarboxylic acid component and an aromatic diamine component, and changes its size from 25°C to 500°C within the range of -0.3%~+0.6% of its initial size at 25 °C, as the substrate of the CIS system solar cell.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1(c)) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 聚醯亞胺基板
- 2 電極層
- 3 薄膜層
- 8 保護層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於尤適於作為 CIS 系太陽電池之基板之耐受於 500°C 以上高溫之熱處理之具極高耐熱性及尺寸安定性的聚醯亞胺膜。又，本發明係關於使用該聚醯亞胺膜之疊層體及具有高變換效率之 CIS 系太陽電池。

【先前技術】

近年來，就高光電變換效率之太陽電池而言，使用 CuInSe_2 、或於其中固溶有 Ga 之 $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ 等黃銅礦構造半導體層之太陽電池(CIS 系太陽電池)受到注目。CIS 系太陽電池一般而言，具有以下構成：於基板上設置背面電極層，並於其上設置作為光吸收層之黃銅礦構造半導體層、緩衝層、透明電極層、抽出電極。

以往，CIS 系太陽電池之基板係使用玻璃(鈉鈣玻璃)，設置於基板上之背面電極使用 Mo。又，也有人提案基板使用可撓性膜之 CIS 系太陽電池(專利文獻 1 等)。使用可撓性基板之太陽電池，由其柔軟性及輕質性，相較於使用習知玻璃基板之太陽電池，能使應用範圍加廣。又，使用可撓性基板之另一優點在於，能以量產性優異之整捲連續製造方式製造太陽電池。

然而，可撓性基板例如使用聚醯亞胺基板之 CIS 系太陽電池，相較於使用玻璃基板者，有變換效率減低的傾向。此係為了形成缺陷少之高品質 CIS 系半導體薄膜，需於 450°C 以上，較佳為 500°C 以上之高溫進行熱處理，但即使是高耐熱性樹脂聚醯亞胺，耐熱溫度亦約 450°C，於加熱到更高度有其困難的原故。

就製造使用了聚醯亞胺基板之高變換效率 CIS 系太陽電池之方法而言，專利文獻 2 揭示一方法，係於聚醯亞胺基板上形成電極膜，其次於電極膜之上方(亦即，直接的或間接的於電極膜上)形成包含 Cu 與 In 及/或 Ga 與 Se 及/或 S 之薄膜後，將該薄膜急速升溫後，保持 450°C 以上，更佳為於 500°C ~ 600°C 保持 10 秒 ~ 300 秒鐘，藉此形成黃銅礦構造半導體膜之方法，及於聚醯亞胺基板

上形成電極膜，其次於電極膜之上方形形成包含 Cu 與 In 及/或 Ga 之薄膜後，將該薄膜於含有 Se 及/或 S 之氣體環境中急速升溫後，於 450°C 以上，更佳為於 500°C~600°C 保持 10 秒~300 秒鐘，藉此形成黃銅礦構造半導體膜。該製造方法中，將形成半導體膜之前驅體薄膜之步驟與將該前驅體薄膜熱處理之步驟分離，並於加熱前驅體薄膜使結晶成長之階段急速升溫，藉此短時間保持在 500°C 以上之高溫，可得適用於太陽電池之光吸收層之黃銅礦構造半導體薄膜。然而，雖然係短時間，但需於高溫進行熱處理，故該方法在習知聚醯亞胺膜有時會於聚醯亞胺基板產生翹曲，或於電極膜或半導體膜產生裂紋。

專利文獻 3 揭示一種太陽電池，係於基板膜上疊層至少電極層及黃銅礦構造半導體薄膜而形成，特徵在於：基板膜係將芳香族二胺類與芳香族四羧酸酐類縮聚而成之聚醯亞胺膜，膜厚為 3~200 μ m、至 300°C 為止之平均線膨脹係數為 1~10ppm/°C、長邊方向之拉伸斷裂強度為 300MPa 以上，就較佳基板膜而言，記載將具有苯并呋唑構造之芳香族二胺類與芳香族四羧酸酐類縮聚成之聚醯亞胺苯并呋唑膜。又，於實施例 8 也記載一種 CIS 系太陽電池，係將從 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐及對苯二胺以熱醯亞胺化得到之聚醯亞胺膜作為基板使用。然而，專利文獻 3 記載之聚醯亞胺膜，雖然考慮到至 300°C 為止之升溫過程的尺寸變化，但是未考慮更高溫區域(~500°C 以上)或降溫過程中之尺寸變化，因此，不具有作為 CIS 系太陽電池之基板的充分特性。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【專利文獻 1】國際公開第 98/50962 號小冊

【專利文獻 2】日本特開 2003-179238 號公報

【專利文獻 3】日本特開 2007-317834 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之問題)

本發明之目的在於提供一種聚醯亞胺膜，具有能達成可撓性且高變換效率之 CIS 系太陽電池，具體而言，提供一種聚醯亞胺膜，耐受於 500°C 以上之高溫熱處理，具極高耐熱性及尺寸安定性。又，提供一種疊層體，係於該聚醯亞胺膜上，形成有成為 CIS 系太陽電池之電極的導電層。

(解決問題之方式)

本案發明人等經過努力探討之結果，發現不僅在升溫過程，包含降溫過程製程全體中，減小聚醯亞胺膜與金屬層之尺寸變化差異，對於抑制高溫處理中之金屬層之裂紋及剝離、基板翹曲為有用，乃完成本發明。

本發明係關於以下事項。

1.一種聚醯亞胺膜，係從芳香族四羧酸成分及芳香族二胺成分得到之聚醯亞胺膜，特徵在於：

從 25°C 至 500°C 之尺寸變化率，以起始之 25°C 之尺寸為基準，於 -0.3%~+0.6% 之範圍內。

2.如上述 1.之聚醯亞胺膜，其中，於 500°C 進行 20 分鐘熱處理後之重量減少率為 1 質量%以下。

3.如上述 1.或 2.之聚醯亞胺膜，其中，25~500°C 之線膨脹係數為 1~10ppm/°C。

4.如上述 1.~3.中任一項之聚醯亞胺膜，其中，係由以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐為主成分之芳香族四羧酸成分及以對苯二胺為主成分之芳香族二胺成分得到。

5.如上述 1.~4.中任一項之聚醯亞胺膜，其中，厚度為 5~100μm。

6.一種聚醯亞胺膜之製造方法，係製造上述 1.~5.中任一項之聚醯亞胺膜，包含：

於對於由芳香族四羧酸成分及芳香族二胺成分得到之聚醯亞胺膜實質不施加應力之狀態，於 500°C 以上進行加熱處理之步驟。

7.一種聚醯亞胺膜之製造方法，係製造上述 1.~5.中任一項之聚醯亞胺膜，

包含以下步驟：

將由芳香族四羧酸成分及芳香族二胺成分得到之聚醯亞胺前驅體之溶液流延塗佈於支持體上，加熱並製造聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜；

將該自支撐膜醯亞胺化而製造聚醯亞胺膜；

於對於得到之聚醯亞胺膜實質不施加應力之狀態，於 500°C 以上進行加熱處理。

8.如上述 6.或 7.之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，進行加熱處理之聚醯亞胺膜，係從以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐為主成分之芳香族四羧酸成分及以對苯二胺為主成分之芳香族二胺成分進行化學醯亞胺化，或將聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜延伸後，或一面延伸一面熱醯亞胺化得到，於 25~500°C 之線膨脹係數為 1~10ppm/°C 之聚醯亞胺膜。

9.如上述 6.~8.中任一項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，於加熱前述聚醯亞胺膜之步驟中，於對於聚醯亞胺膜實質上不施加應力之狀態，於 500°C 以上 550°C 以下加熱 30 秒~10 分鐘。

10.一種疊層體，係於上述 1.~5.中任一項之聚醯亞胺膜上形成金屬層而成。

11.如上述 10.之疊層體，其中，前述金屬層為含鉬之層。

12.如上述 10.或 11.之疊層體，其中，前述金屬層藉由濺鍍或蒸鍍形成。

13.一種 CIS 系太陽電池，係在由上述 1.~5.中任一項之聚醯亞胺膜所構成之基板上，至少包含具導電性之金屬層，及黃銅礦構造半導體層。

14.一種 CIS 系太陽電池之製造方法，特徵在於：係使用上述 1.~5.中任一項之聚醯亞胺膜或上述 10.~12.中任一項之疊層體。

25°C 至 500°C 之尺寸變化率，較佳為 MD 方向之尺寸變化率及 TD 方向之尺寸變化率之最大值及最小值，以起始之 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3%~+0.6%，又較佳為 -0.2%~+0.6%，尤佳為 0%~+0.6%之範圍內。

在此，25°C 至 500°C 之尺寸變化率，係關於測定對象之聚醯亞胺膜，利用熱機械性分析裝置(TMA)，於以下條件，測定於 25°C 至 500°C 之升溫過程及接續之 500°C 至 25°C 之降溫過程的各溫度，相對於 MD 方向(連續製膜方向；膜之長邊方向)及 TD 方向(垂直於 MD 方向之方向；膜之寬度方向)之起始值(升溫前於 25°C 之尺寸)的尺寸變化率，並求其最大值及最小值者。

測定模式：拉伸模式、荷重 2g、

試料長度：15mm、

試料寬度：4mm、

升溫開始溫度：25°C、

升溫終了溫度：500°C(於 500°C 無保持時間)、

降溫終了溫度：25°C、

升溫及降溫速度：20°C/min、

測定氣體環境：氮氣

亦即，25°C 至 500°C 之尺寸變化率為 $-0.3\% \sim +0.6\%$ 之範圍內，係指於 25°C 至 500°C 之升溫時及 500°C 至 25°C 之降溫時，MD 方向之尺寸變化率及 TD 方向之尺寸變化率經常處於 $-0.3\% \sim +0.6\%$ 之範圍內。

又，尺寸變化率以下式(1)定義。

惟，尺寸變化率之最大值(%), 係以升溫過程及降溫過程中得到之最大尺寸為式(1)之 L ，尺寸變化率之最小值(%), 係以降溫過程得到之最小尺寸為式(1)之 L 求得。

$$\text{尺寸變化率}(\%) = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (1)$$

(惟， L 為於測定溫度之長度、 L_0 為升溫前於 25°C 之長度。)

於 500°C 進行 20 分鐘熱處理後之重量減少率，係對於測定對象之聚醯亞胺膜，於室溫至 500°C 以 50°C/分升溫，於到達 500°C 之時點及之後於 500°C 保持 20 分鐘後，測定聚醯亞胺膜之重量，並從下式(2)求得者。

$$\text{重量減少率}(\%) = (W_0 - W) / W_0 \times 100 \quad (2)$$

(惟， W_0 為剛升溫到 500°C 後之重量， W 為於 500°C 保持 20

分鐘後之重量。)

由於水分或殘留溶劑等揮發成分於到達 500°C 前揮發，因此該重量減少率成為聚醯亞胺之分解・熱劣化之指標，值愈大則劣化程度愈大。

25~500°C 之線膨脹係數，係從上述 25°C 至 500°C 之尺寸變化率之測定中於升溫過程之 MD 方向及 TD 方向之尺寸變化，以下式(3)求得之 MD 方向與 TD 方向之平均線膨脹係數。

$$\text{線膨脹係數(ppm/°C)} = (L - L_0) / \{ L_0 \times (T - T_0) \} \times 10^6 \quad (3)$$

(惟，L 為於 500°C 之長度， L_0 為升溫前於 25°C 之長度，T 為 500°C、 T_0 為 25°C。)

上述尺寸變化率及重量減少率之測定中，溫度均測定聚醯亞胺膜表面之溫度。

(發明之效果)

如前所述，為了製造高變換效率之 CIS 系太陽電池，需於 500°C 以上之高溫進行熱處理，因此。需使用能耐受於該高溫熱處理之聚醯亞胺膜作為基板。藉由使用於 25°C 至 500°C 之升溫過程中，及接續之降溫過程中，其尺寸變化率，MD 及 TD 均為，以起始(升溫前)於 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3%~+0.6% 之範圍內，更佳為 -0.1%~+0.5% 之範圍內之聚醯亞胺膜為基板，能防止成為電極之金屬層或半導體層發生裂紋，防止從基板剝離，能製造高變換效率、高品質之 CIS 系太陽電池。作為基板使用之聚醯亞胺膜，從耐熱性之觀點，500°C、20 分鐘熱處理後之重量減少率以 1 質量%以下為佳，0.5 質量%以下更佳。

於如此 500°C 以上之高溫熱處理仍具高尺寸安定性之聚醯亞胺膜為以往所無，能藉由將聚合芳香族四羧酸成分與芳香族二胺成分得到之聚醯亞胺膜於實質不受應力之狀態，於 500°C 以上，較佳為 500°C 以上 550°C 以下，更佳為 500°C 以上 520°C 以下，較佳為 30 秒~10 分鐘，更佳為 1 分~5 分鐘熱處理，抑制於高溫區域中之熱收縮，可得該聚醯亞胺膜。

使用聚醯亞胺膜不特別限定，例如，於 500°C 以上之高溫熱處

理仍不會分解・劣化，或分解・劣化極少、具高耐熱性者，例如 3,3',4,4'—聯苯四羧酸二酐與對苯二胺為主成分得到之聚醯亞胺膜。

又，若基板之線膨脹係數與成為電極之金屬層(通常，為 Mo 層或 W 層)之線膨脹係數或黃銅礦構造半導體層之線膨脹係數差異大，則即使抑制於高溫區域之熱收縮，仍會與成為電極之金屬層或半導體層之尺寸變化率發生大差異。因此，作為 CIS 系太陽電池之基板使用之聚醯亞胺膜，25~500°C 之線膨脹係數於 MD 及 TD 均以 1~10ppm/°C 為佳，1~8ppm/°C 尤佳。

藉由將以 3,3',4,4'—聯苯四羧酸二酐及對苯二胺為主成分進行化學醯亞胺化製造聚醯亞胺，可得即使於 500°C 以上之高溫熱處理仍不會分解・劣化，或分解・劣化極少、具高耐熱性，且線膨脹係數為上述範圍內之聚醯亞胺。又，將以 3,3',4,4'—聯苯四羧酸二酐及對苯二胺為主成分得到之聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜延伸後，或一面延伸一面進行熱醯亞胺化而製造聚醯亞胺，仍能得到具有上述範圍之線膨脹係數之聚醯亞胺膜。

如以上，依照本發明，即使基板使用聚醯亞胺膜，製造時於 500°C 以上之高溫進行熱處理，仍不會使聚醯亞胺膜發生翹曲、成為電極之金屬層或半導體層不生裂紋或剝離，也不會發生機械特性顯著降低之事態，因此，可得具有高變換效率之 CIS 系太陽電池。

【實施方式】

(實施發明之最佳形態)

如前所述，作為 CIS 系太陽電池之基板使用之聚醯亞胺膜，於 25°C 至 500°C 之尺寸變化率，以起始於 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3%~+0.6% 之範圍內，於 500°C 進行 20 分鐘熱處理後之重量減少率為 1 質量%以下，25~500°C 之線膨脹係數為 1~10ppm/°C 為佳。

又，聚醯亞胺膜之拉伸斷裂強度以 300MPa 以上為佳。

如此之聚醯亞胺膜，可藉由使芳香族四羧酸成分與芳香族二胺成分反應合成聚醯亞胺前驅體(聚醯胺酸)，並將得到之聚醯亞胺前驅體之溶液流延塗佈在支持體上，加熱製造聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜，將該自支撐膜醯亞胺化而製造。醯亞胺化，可進行熱醯亞胺化也可進行化學醯亞胺化。

聚醯亞胺膜，可例如以下列方式，以熱醯亞胺化製造。

首先，製造聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜。聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜，係於提供聚醯亞胺之聚醯亞胺前驅體之有機溶劑溶液，視需要，加入醯亞胺化觸媒、有機磷化合物或無機微粒後，流延塗佈於支持體上，並加熱直到成為自支撐性之程度(意指通常硬化步驟前之階段)為止而製造。

聚醯亞胺前驅體，由芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺製造較佳。

其中，較佳為由以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下有時簡稱為 s-BPDA。)為主成分之芳香族四羧酸成分及以對苯二胺(以下有時簡稱為 PPD。)為主成分之芳香族二胺成分製造之聚醯亞胺前驅體。具體而言，以含 s-BPDA75 莫耳%以上、更佳為 80 莫耳%以上、尤佳為 90 莫耳%以上，又較佳為 95 莫耳%以上之芳香族四羧酸成分為佳，以含 PPD75 莫耳%以上、更佳為 80 莫耳%以上、尤佳為 90 莫耳%以上、又較佳為 95 莫耳%以上之芳香族二胺成分較佳。

又，在不損及本發明之特性之範圍，也可使用其他四羧酸及二胺。

本發明中，可與 3,3',4,4'-聯苯四羧酸成分併用之芳香族四羧酸成分，例如：焦蜜石酸二酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯基酮四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二無水物、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)丙烷二無水物、雙(3,4-二羧基苯基)醚二無水物、雙(2,3-二羧基苯基)醚二無水物、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-

六氟丙烷二無水物、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二無水物等。又，可與對苯二胺併用之芳香族二胺成分，例如：間苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基聯苯、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二氨基聯苯、4,4'-二氨基二苯基酮、3,3'-二氨基二苯基酮、4,4'-雙(4-氨基苯基)硫、4,4'-二氨基二苯基碲、4,4'-二氨基苯甲醯苯胺、1,4-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,3-雙(3-氨基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-氨基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-氨基苯氧基)聯苯、2,2-雙(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]碲、雙[4-(3-氨基苯氧基)苯基]碲、2,2-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷等，尤以具有 1 個或 2 個苯核之二胺較佳。

聚醯亞胺前驅體之合成，可藉由於有機溶劑中將大致等莫耳之芳香族四羧酸二酐與芳香族二胺進行無規聚合或嵌段聚合而達成。又，也可預先合成其中之一成分為過量之 2 種以上聚醯亞胺前驅體，將各聚醯亞胺前驅體溶液合併後，於反應條件下混合。以此方式將得到之聚醯亞胺前驅體溶液以維持其狀態或視需要將溶劑除去或加入，可使用於自支撐膜之製造。

聚醯亞胺前驅體溶液之有機溶劑，例如 N-甲基-2-吡咯酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺等。該等有機溶劑可單獨使用也可併用 2 種以上。

於聚醯亞胺前驅體溶液，視需要可添加醯亞胺化觸媒、有機含磷化合物、無機微粒等。

醯亞胺化觸媒，例如：取代或非取代之含氮雜環化合物、該含氮雜環化合物之 N-氧化化合物、取代或非取代之胺基酸化合物、具羥基之芳香族烴化合物或芳香族雜環化合物，尤佳為：1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、5-甲基苯并咪唑等低級烷基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑等苯并咪唑、異喹啉、3,5-二甲基吡

啉、3,4-二甲基吡啉、2,5-二甲基吡啉、2,4-二甲基吡啉、4-正丙基吡啉等取代吡啉等。鹽亞胺化觸媒之使用量，相對於聚鹽胺酸之鹽胺酸單位，使用 0.01—2 倍當量，尤其約 0.02—1 倍當量為佳。藉由使用鹽亞胺化觸媒，能提高得到之聚鹽亞胺膜之物性，尤其伸長或撕裂強度。

有機含磷化合物，例如：單己鹽基磷酸酯、單辛基磷酸酯、單月桂基磷酸酯、單肉豆蔻基磷酸酯、單鯨蠟基磷酸酯、單硬脂基磷酸酯、三乙二醇單十三烷醚之單磷酸酯、四乙二醇單月桂醚之單磷酸酯、二乙二醇單硬脂基醚之單磷酸酯、二己鹽基磷酸酯、二辛基磷酸酯(dioctyl phosphate ester)、二辛基磷酸酯(dicapryl phosphate ester)、二月桂基磷酸酯、二肉豆蔻基磷酸酯、二鯨蠟基磷酸酯、二硬脂基磷酸酯、四乙二醇單新戊醚之二磷酸酯、三乙二醇單十三烷醚之二磷酸酯、四乙二醇單月桂醚之二磷酸酯、二乙二醇單硬脂基醚之二磷酸酯等磷酸酯，或該等磷酸酯之胺鹽。胺，例如：氨、單甲胺、單乙胺、單丙胺、單丁胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。

無機微粒，例如：微粒狀二氧化鈦粉末、二氧化矽(silica)粉末、氧化鎂粉末、氧化鋁(alumina)粉末、氧化鋅粉末等無機氧化物粉末、微粒狀氮化矽粉末、氮化鈦粉末等無機氮化物粉末、碳化矽粉末等無機碳化物粉末，及微粒狀碳酸鈣粉末、硫酸鈣粉末、硫酸鋇粉末等無機鹽粉末。該等無機微粒也可組合二種以上使用。為了使該等無機微粒均勻分散，可應用本身公知之方法。

聚鹽亞胺前驅體溶液之自支撐膜，可將如上述聚鹽亞胺前驅體之有機溶劑溶液、或於其中加入有鹽亞胺化觸媒、有機含磷化合物、無機微粒等之聚鹽亞胺前驅體溶液組成物流延塗佈於支持體上，加熱至成為自支撐性之程度(意指通常之硬化步驟前之階段)，例如能從支持體上剝離之程度而製造。

聚鹽亞胺前驅體溶液，以含有聚鹽亞胺前驅體約 10~30 質量%較佳。又，聚鹽亞胺前驅體溶液以聚合物濃度為約 8~25 質量%

較佳。

此時之加熱溫度及加熱時間可適當決定，例如於溫度 100～180℃加熱約 3～60 分鐘即可。

支持體以使用平滑基材為佳，例如不銹鋼基板、不銹鋼帶等。為了連續生產，使用無端傳送帶等無端基材較佳。

自支撐膜，若其加熱減量處於 20～50 質量%之範圍，甚至加熱減量為 20～50 質量%之範圍且醯亞胺化率為 8～55%之範圍，則自支撐膜之力學性質充分，為較佳。又，當自支撐膜之頂面塗佈偶聯劑之溶液時，能容易勻整塗佈偶聯劑溶液，醯亞胺化後得到之聚醯亞胺膜不會觀察到發泡、龜裂、裂紋、裂痕、裂隙等產生，故較佳。

又，上述自支撐膜之加熱減量，係從自支撐膜之質量 W1 與硬化後之膜之質量 W2，以次式求出之值。

$$\text{加熱減量(質量\%)} = \{(W1 - W2)/W1\} \times 100$$

又，上述自撐性膜之醯亞胺化率，可利用 IR(ATR)測定，並利用膜與全硬化品之振動帶峰部面積或高度之比值，計算醯亞胺化率。振動帶峰部，可係利用醯亞胺羰基之對稱伸縮振動帶或苯環骨架伸縮振動帶等。又，關於醯亞胺化率，可利用日本特開平 9-316199 記載之使用卡爾費雪水分計之手法。

本發明中，也可在如此方式得到之自支撐膜之單面或兩面，視需要塗佈偶聯劑或螯合劑等表面處理劑之溶液。

表面處理劑，例如：矽烷偶聯劑、硼烷偶聯劑、鋁系偶聯劑、鋁系螯合劑、鈦酸酯系偶聯劑、鐵偶聯劑、銅偶聯劑等各種偶聯劑或螯合劑等使接著性或密著性提升之處理劑。尤其表面處理劑，使用矽烷偶聯劑等偶聯劑時可得優異之效果。

矽烷系偶聯劑，例如：γ-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-環氧丙氧基丙基二乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧矽烷系、乙基三氯矽烷、乙基三參(β-甲氧基乙氧基)矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷等乙基矽烷系、γ-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷等丙烯酸基矽烷系、

N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷系、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷等。又，鈦酸酯系偶聯劑，例如：異丙基三異硬脂醯基鈦酸酯、異丙基十三烷基苯磺醯基鈦酸酯、異丙基參(二辛基焦磷酸酯)鈦酸酯、四異丙基雙(二辛基亞磷酸酯)鈦酸酯、四(2,2-二烯丙基氧基甲基-1-丁基)雙(二-十三烷基)亞磷酸酯鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)氧基乙酸鹽鈦酸酯、雙(二辛基焦磷酸酯)乙烯鈦酸酯、異丙基三辛醯基鈦酸酯、異丙基三苄基苯基鈦酸酯等。

偶聯劑，例如矽烷系偶聯劑，尤佳為： γ -胺基丙基-三乙氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基-三乙氧基矽烷、N-(胺基羰基)- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-[β -(苯基胺基)-乙基]- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等胺基矽烷偶聯劑為適當，其中尤以N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷較佳。

作為偶聯劑或螯合劑等表面處理劑之溶液之溶劑，例如可與聚醯亞胺前驅體溶液之有機溶劑(自支撐膜所含有之溶劑)相同者。有機溶劑，以相溶於聚醯亞胺前驅體溶液之溶劑為佳，較佳為與聚醯亞胺前驅體溶液之有機溶劑相同者。有機溶劑可為2種以上之混合物。

偶聯劑或螯合劑等表面處理劑之有機溶劑溶液，為表面處理劑之含量為0.5質量%以上，更佳為1~100質量%，尤佳為3~60質量%，更佳為5~55質量%者較佳。又，水分含量以20質量%以下，更佳為10質量%以下，尤以5質量%以下為佳。表面處理劑之有機溶劑溶液之旋轉黏度(於測定溫度25°C以旋轉黏度計測定之溶液黏度)，以0.8~50000厘泊為佳。

表面處理劑之有機溶劑溶液，尤以表面處理劑為0.5質量%以上，更佳為1~60質量%，又較佳為3~55質量%之濃度均勻溶解於醯胺系溶劑之低黏度(尤其，旋轉黏度0.8~5000厘泊)者較佳。

表面處理劑溶液之塗佈量可適當決定，例如以 $1\sim 50\text{g/m}^2$ 為佳， $2\sim 30\text{g/m}^2$ 更佳， $3\sim 20\text{g/m}^2$ 尤佳。塗佈量，可於雙面相同也可不同。

表面處理劑溶液之塗佈，可使用公知方法，例如照相凹版塗佈法、旋塗法、絹網法、浸塗法、噴塗法、棒塗法、刀塗法、輥塗法、刮刀塗佈法、壓鑄模塗佈法等公知之塗佈方法。

本發明中，其次視需要將塗有表面處理劑溶液之自支撐膜加熱・醃亞胺化，得聚醃亞胺膜。

加熱處理，最初於約 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 之溫度進行聚合物之醃亞胺化及溶劑之蒸發・除去約 $0.05\sim 5$ 小時，尤以 $0.1\sim 3$ 小時緩慢進行為適當。尤其，該加熱處理以分階段，於約 $100\sim 170^\circ\text{C}$ 之較低溫度進行約 $0.5\sim 30$ 分鐘第一次加熱處理，其次於 $170\sim 220^\circ\text{C}$ 之溫度進行約 $0.5\sim 30$ 分鐘第二次加熱處理，之後，於 $220\sim 400^\circ\text{C}$ 之高溫進行約 $0.5\sim 30$ 分鐘第三次加熱處理為佳。視需要，可於 $400\sim 550^\circ\text{C}$ 之高溫進行第四次高溫加熱處理。

又，於硬化爐中，宜以針梳拉幅機、夾具或框架來固定至少垂直於長形固化膜的長邊方向，即膜之寬度方向的兩端緣，並且假使需要時，可在寬度方向伸展或收縮而進行加熱處理。

本發明中，於如上述熱醃亞胺化時，視需要，於醃亞胺化前或醃亞胺化時，將自支撐膜往膜之長邊方向及寬度方向延伸，並控制得到之聚醃亞胺膜之線膨脹係數($25\sim 500^\circ\text{C}$)為 $1\sim 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 之範圍。延伸倍率不特別限定，可適當選擇使能得到所望之線膨脹係數。延伸可為逐次雙軸延伸或同時雙軸延伸任一者，又，只要能得到既定之線膨脹係數，可於膜之長邊方向或寬度方向進行單軸延伸。

本發明中，聚醃亞胺膜可利用化學醃亞胺化、或併用熱醃亞胺化與化學醃亞胺化之方法製造。以化學醃亞胺化製造聚醃亞胺膜時，即使膜不延伸仍能得到線膨脹係數較低之聚醃亞胺膜。

化學醃亞胺化可依公知方法進行。例如，與熱醃亞胺化時以同樣方式，合成聚醃亞胺前驅體，製備為聚醃亞胺前驅體溶液之

聚醯胺酸溶液，並於其中加入脫水劑及觸媒。視需要，也可將如熱醯亞胺化記載之無機微粒等加入聚醯胺酸溶液。又，可將該溶液於適當支持體(例如金屬傳送帶等)上流延塗佈形成為膜狀物，將該膜狀物利用熱風、紅外線等熱源，於 200°C 以下之溫度，較佳為 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之溫度加熱直到成為自支撐性而製造自支撐膜(也稱為凝膠化膜)。又，可將得到之凝膠化膜於 300°C 以上，較佳為 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行熱處理。醯亞胺化，得到聚醯亞胺膜。該加熱處理也可分階段進行。

脫水劑，例如有機酸酐，例如：脂肪族酸酐、芳香族酸酐、脂環式酸酐、雜環酸酐、或該等二種以上之混合物。該有機酸酐之具體例，例如：乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、甲酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、鄰苯二甲酸酐、苯甲酸酐、吡啶甲酸酐等，乙酸酐較佳。

觸媒，例如：有機第三級胺、例如脂肪族第三級胺、芳香族第三級胺、雜環第三級胺，或該等之二種以上之混合物。該有機第三級胺之具體例，例如，三甲胺、三乙胺、二甲基苯胺、吡啶、 β -甲基吡啶、異喹啉、喹啉等，以異喹啉較佳。

脫水劑之使用量，相對於溶液中之芳香族聚醯胺酸之醯胺酸鍵結 1 莫耳，以 0.5 莫耳以上為佳。觸媒之使用量，相對於溶液中之芳香族聚醯胺酸之醯胺酸鍵結 1 莫耳，以 0.1 莫耳以上為佳。

化學醯亞胺化之情形亦與熱醯亞胺化之情形相同，視需要可於醯亞胺化前，塗佈偶聯劑或螯合劑等表面處理劑之溶液於自支撐膜之單面或雙面。

為了控制得到之聚醯亞胺膜之線膨脹係數($25\sim 500^{\circ}\text{C}$)於 $1\sim 10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 之範圍，視需要可與熱醯亞胺化時以同方法延伸。

本發明中，係將以此方式得到之聚醯亞胺膜，較佳為線膨脹係數($25\sim 500^{\circ}\text{C}$) $1\sim 10\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 聚醯亞胺膜，於實質上不受應力之狀態，於 500°C 以上進行加熱處理。藉此，能於例如 500°C 以上高溫之熱處理得到尺寸變化率小，尤其降溫時膜之收縮小之聚醯亞胺膜。該熱處理，於 500°C 以上 550°C 以下，更佳為 500°C 以上 540°C

以下，又較佳為 500°C 以上 530°C 以下，尤佳為 500°C 以上 520°C 以下進行 30 秒~10 分鐘，更佳為 1 分~5 分鐘。

實質上不受應力之狀態，係指未施加外力(張力)之狀態，例如，聚醯亞胺膜之至少一端未固定之狀態，較佳為聚醯亞胺膜之兩端未固定之狀態。

該熱處理，可於用於醯亞胺化之加熱處理後接著進行，也可於醯亞胺化後將得到之聚醯亞胺膜冷卻後再度加熱。

又，熱處理後之冷卻亦以實質上不受應力之狀態進行為佳。

如此方式，於實質上未受應力之狀態加熱至 500°C 以上，較佳為選擇加熱溫度與加熱時間，於實質上不受應力之狀態加熱至 500°C 以上，可得 25°C 至 500°C 之尺寸變化率，以起始於 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3%~+0.6% 之範圍內，又，於 500°C 進行 20 分鐘熱處理後之重量減少率為 1 質量%以下，25~500°C 之線膨脹係數為 1~10ppm/°C 之聚醯亞胺膜。並且，藉使用此聚醯亞胺膜作為基板，可得高變換效率之 CIS 系太陽電池。

聚醯亞胺膜之厚度不特別限定，約 3~250 μ m，較佳為約 4~150 μ m，更佳為約 5~125 μ m，又較佳為約 5~100 μ m。

本發明得到之聚醯亞胺膜，接著性、濺鍍性或金屬蒸鍍性良好，藉由以濺鍍或金屬蒸鍍等金屬化法設置金屬層(也包含合金)，可得密著性優異，具有充分剝離強度之金屬疊層聚醯亞胺膜。金屬層之疊層可依照公知方法進行。

金屬層例如作為 CIS 系太陽電池等電極使用之導電層等。

CIS 系太陽電池之製造等使用之聚醯亞胺金屬疊層體，係在聚醯亞胺膜上形成成為電極之金屬層而成之疊層體，例如於聚醯亞胺膜上形成成為電極之含鈿或鎢之層等而成之疊層體。

本發明之疊層體，可於聚醯亞胺膜之雙面具有金屬層，於此情形，2 層金屬層，成為 CIS 系太陽電池之電極以及設置於基板背面之保護層。2 層金屬層可為相同也可不同，較佳為相同。

雖於後述，但本發明中，宜於自支撐膜之製造時與膜之支持體相接側之面(B 面)形成成為電極之金屬層。因此，本發明之疊層

體，當於聚醯亞胺膜單面具有金屬層時，宜在 B 面上具有成為電極之金屬層，較佳為含鉬或鎢之層，又較佳為含鉬之層。

金屬層，較佳為含鉬或鎢等之成為電極之金屬層，以濺鍍法或蒸鍍法等形式。又，製膜條件可依照公知方法適當決定。

金屬層，較佳為含鉬或鎢等之成為電極之金屬層厚度，視使用目的適當選擇，但較佳為約 50nm~500nm。

金屬層之層數，可視使用目的適當選擇，也可為 2 層以上之多層。

其次，說明本發明之 CIS 系太陽電池。本發明之 CIS 系太陽電池，特徵在於：於 25°C 至 500°C 之升溫過程，以及接續之降溫過程，尺寸變化率係 MD 及 TD 均為以起始(升溫前)之於 25°C 之尺寸為基準，為 -0.3%~+0.6% 之範圍內，於 500°C 進行 20 分鐘熱處理後之重量減少率較佳為 1 質量% 以下之聚醯亞胺膜為基板。

本發明之 CIS 系太陽電池，可依照公知方法例如日本特開 2003-179238 號公報等記載之方法製造。CIS 系太陽電池之製造方法之一例，使用圖 1~圖 2 說明之。

首先，如圖 1(a)所示，於係基板之聚醯亞胺膜 1 上形成電極層 2。電極層 2 可為導電性材料層，但通常係金屬層，較佳為 Mo 層。電極層 2 可藉由濺鍍法或蒸鍍法形成。

本發明中，自支撐膜之製造時與膜之支持體相接側之面(B 面)宜疊層電極層 2。B 面形成有電極層時，相較於在 B 面之相對側之面(A 面)形成電極層，有時能減少電極層或半導體層之裂紋之發生。

又，視需要可於為基板之聚醯亞胺膜 1 與電極層 2 之間設置基底金屬層。基底金屬層，可利用例如濺鍍法或蒸鍍法等金屬化法形成。

其次，如圖 1(b)所示，在聚醯亞胺基板 1 之背面形成保護層 8。保護層，於 25~500°C 之線膨脹係數宜為約 1~20ppm/°C，尤宜為約 1~10ppm/°C。藉由設置如此之保護層，更能抑制電極層或半導體層之裂紋之發生、基板翹曲。

保護層 8 不特別限定，以金屬層尤其與電極層 2 相同以 Mo 層為佳。保護層 8，可藉由濺鍍法或蒸鍍法形成。

保護層 8 視需要設置即可，當使用如上述具有極高耐熱性與尺寸安定性之聚醯亞胺膜時，即使不設置保護層，有時仍能充分抑制電極層或半導體層之裂紋之發生。

又，本發明中可於形成保護層 8 後形成電極層 2，但於形成電極層 2 後形成保護層 8 為佳。依電極層 2、保護層 8 之順序形成，換言之，將先疊層之金屬層(鉬層)作為電極使用，有時電極層或半導體層之裂紋之發生會較少。

如前所述，電極層形成於 B 面為佳。因此，本發明之太陽電池之製造方法，以於聚醯亞胺膜所構成之基板 B 面形成電極層後，於 A 面形成保護層尤佳。

其次，如圖 1(c)所示，於電極層 2 上，形成含有 Ib 族元素及 IIIb 族元素及 VIb 族元素之薄膜層 3。該薄膜層 3，典型上，係僅由 Ib 族元素與 IIIb 族元素與 VIb 族元素所構成之薄膜，由以後之熱處理成為太陽電池之光吸收層。Ib 族元素，使用 Cu 為佳。IIIb 族元素，使用擇自於 In 及 Ga 所構成之群中至少 1 種元素為佳。VIb 族元素，使用擇自於 Se 及 S 所構成之群中至少 1 種元素為佳。

薄膜層 3 可藉由蒸鍍法或濺鍍法形成。形成薄膜層 3 時之基板溫度，例如室溫(約 20°C)~約 400°C 程度，較之後熱處理中之最高溫度為低。

薄膜層 3 可為多數之層所構成之多層膜。

電極層 2 與薄膜層 3 之間，可形成含有例如 Li、Na、K 等 Ia 族元素之層或其他之層。含 Ia 族元素之層，例如： Na_2S 、 NaF 、 Na_2O_2 、 Li_2S 或 LiF 所構成之層。該等之層，可藉由蒸鍍法或濺鍍法形成。

其次，藉由將薄膜層 3 進行熱處理，如圖 2(d)所示，形成含有 Ib 族元素與 IIIb 族元素與 VIb 族元素之半導體層(黃銅礦構造半導體層)3a。該半導體層 3a 作為太陽電池之光吸收層的功能。

薄膜層變換為半導體層之熱處理，於氮氣、氧氣或氫氣氣體

環境中進行為佳。或，於擇自於 Se 及 S 所構成之群中至少 1 種蒸氣氣體環境中進行為佳。

熱處理，係將薄膜層 3 較佳以 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 之範圍內之升溫速度，加熱至 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，較佳為 $500^{\circ}\text{C} \sim 540^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，又較佳為 $500^{\circ}\text{C} \sim 520^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之溫度後，保持於此範圍內之溫度較佳為 10 秒 $\sim$ 5 分鐘。之後，可將薄膜層 3 自然冷卻或使用加熱器以慢於自然冷卻之速度將薄膜層 3 冷卻。

該熱處理可分階段進行。例如，將薄膜層 3 加熱至 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之溫度，保持於該範圍內之溫度較佳為 10 秒 $\sim$ 10 分鐘後，較佳為 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒} \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 之範圍內之升溫速度，加熱至 $500^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，較佳為 $500^{\circ}\text{C} \sim 540^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，又較佳為 $500^{\circ}\text{C} \sim 520^{\circ}\text{C}$ 之範圍內之溫度，保持於該範圍內之溫度較佳為 10 秒 $\sim$ 5 分鐘。之後，將薄膜層 3 自然冷卻，或使用加熱器以慢於自然冷卻之速度將薄膜層 3 冷卻。

以此方式，形成成為光吸收層之 Ib 族元素與 IIIb 族元素與 VIb 族元素之半導體層 3a。形成之半導體層 3a，例如為 CuInSe_2 、 Cu(In,Ga)Se_2 ，或該等之 Se 的一部分取代為 S 之 CuIn(S,Se)_2 、 Cu(In,Ga)(S,Se)_2 半導體層。

半導體層 3a 可依如下方式形成。

於電極層 2 上形成不含 VIb 族元素、含 Ib 族元素及 IIIb 族元素之薄膜層 3，典型上為僅由 Ib 族元素及 IIIb 族元素所構成之薄膜。且，將該薄膜層變換為半導體層之熱處理，於含 VIb 族元素之氣體環境中，較佳為於擇自於 Se 及 S 所構成之群中至少 1 種蒸氣氣體環境中進行，可形成含有 Ib 族元素及 IIIb 族元素及 VIb 族元素之半導體層。又，薄膜層之形成方法及熱處理條件與上述同。

半導體層 3a 形成後，依照公知方法，例如圖 2(e)所示，依序疊層窗層(或緩衝層)4、上部電極層 5，形成抽出電極 6 及 7，製作為太陽電池。窗層 4 例如可使用 CdS 或 $\text{ZnO} \cdot \text{Zn(O,S)}$ 所構成之層。窗層可為 2 層以上。上部電極層 5，例如可使用 ITO 、 ZnO:Al 等透明電極。上部電極層 5 上可設置 MgF_2 等抗反射膜。

又，各層之構成或形成方法不特別限定，可適當選擇。

本發明中，使用可撓性聚醯亞胺基板，因此能以整捲連續製造方式製造 CIS 系太陽電池。

(實施例)

以下，以實施例更詳細說明本發明，但本發明不限於該等實施例。

聚醯亞胺膜之物性(25°C~500°C之尺寸變化率及線膨脹係數及 500°C、20 分鐘熱處理後之重量減少率)以上述方式求得。又，聚醯亞胺膜之 25°C~500°C之尺寸變化率及線膨脹係數之測定，使用 SII Technology 公司製 TMA/SS6100。

鈎疊層聚醯亞胺膜之裂紋之發生之評價方法如以下所述。

將於聚醯亞胺膜之雙面疊層有鈎層之疊層體於 500°C 進行 2.5 分鐘加熱處理後，冷卻至室溫，將 B 面側之鈎層表面以光學顯微鏡觀察，確認是否有裂紋。

[參考例 1]

(聚醯胺酸溶液之製備)

於聚合槽放入 N,N-二甲基乙醯胺 2470 質量份，其次，加入 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)294.33 質量份及對苯二胺(PPD)108.14 質量份，於 30°C 進行 10 小時聚合反應，得聚醯胺酸溶液(聚醯亞胺前驅體溶液)。得到之聚醯胺酸溶液之聚合物的對數黏度(測定溫度：30°C、濃度：0.5g/100ml 溶劑、溶劑：N,N-二甲基乙醯胺)為 2.66，溶液於 30°C 之旋轉黏度為 3100 泊。

[實施例 1]

(聚醯亞胺膜之製造)

於參考例 1 得到之聚醯胺酸溶液，以相對於聚醯胺酸 100 質量份為 0.1 質量份之比例添加單硬脂基磷酸酯三乙醇胺鹽，均勻混合得到聚醯胺酸溶液組成物。該聚醯胺酸溶液組成物於 30°C 之旋轉黏度為 3000 泊。

將該聚醯胺酸溶液組成物從 T 模具之狹縫連續擠出到澆鑄・乾燥爐之平滑支持體，於支持體上形成薄膜。將該薄膜於平均溫

度 141°C 加熱既定時間並乾燥，從支持體剝離得到固化膜(自支撐膜)。

其次，於該自支撐膜之長邊方向及寬度方向進行 1.1 倍延伸後，握持膜之寬度方向的兩端部，插入到連續加熱爐(硬化爐)，以從 150°C 至最高加熱溫度成為 480°C 之條件將該膜加熱、醃亞胺化，得到平均膜厚 35 μ m 之長尺狀聚醃亞胺膜。接著，於加熱爐內，不握持膜之寬度方向之兩端部，以實質不受應力之狀態(無應力狀態)，於 500°C 將聚醃亞胺膜進行 2.5 分鐘加熱處理。

(鉬疊層聚醃亞胺膜之製造)

以 RF 濺鍍機(功率：2.0kW/m²)進行前處理後，於該聚醃亞胺膜兩面，以下列條件以 DC 濺鍍機，依序在 B 面、A 面形成厚度 100nm 之 Mo 層，得鉬疊層聚醃亞胺膜。

(Mo 濺鍍機條件)

功率：40kW/m²(DC)、

濺鍍機氣體：Ar、

腔室氣壓：0.6Pa、

聚醃亞胺膜寬度：300mm、

運送速度：0.3m/分。

對於得到之聚醃亞胺膜與鉬疊層聚醃亞胺膜測定・評價之結果如表 1。

[實施例 2]

於參考例 1 得到之聚醃胺酸溶液，相對於聚醃胺酸之重複單位 1 莫耳添加 0.55 莫耳乙酸酐及 0.55 莫耳異喹啉，充分攪拌，製備為約 0°C 之製膜用調合液。

將得到之調合液以 T 模具連續流延塗佈在平滑的金屬製無端傳送帶上，一面使傳送帶旋轉一面進行熱風乾燥。此時傳送帶室之溫度條件，定為傳送帶溫度 120°C×2 分、冷卻帶輪溫度 85°C。乾燥後，從無端傳送帶剝離得凝膠膜。該凝膠膜之殘留揮發物量為 31%。

其次，將該凝膠膜於拉幅機室放置 200°C×30 秒，之後於 350

～500℃之範圍緩慢升溫，進行合計時間 120 秒熱處理，使醯亞胺化。之後，緩慢降低至室溫，得平均膜厚 35μm 之聚醯亞胺膜。之後，將得到之聚醯亞胺膜於實質上不受應力之狀態(無應力狀態)，於 500℃進行 2.5 分鐘熱處理。

又，使用該聚醯亞胺膜，與實施例 1 同樣進行，得鉬疊層聚醯亞胺膜。

對於得到之聚醯亞胺膜與鉬疊層聚醯亞胺膜測定・評價之結果，如表 1 所示。

[比較例 1]

不進行聚醯亞胺膜之於無應力狀態的熱處理，除此以外與實施例 1 同樣進行，得聚醯亞胺膜，又，使用該聚醯亞胺膜得到鉬疊層聚醯亞胺膜。

對於得到之聚醯亞胺膜與鉬疊層聚醯亞胺膜測定・評價之結果，如表 1 所示。

[比較例 2]

不進行聚醯亞胺膜之於無應力狀態的熱處理，除此以外與實施例 2 同樣進行，得聚醯亞胺膜，又，使用該聚醯亞胺膜得到鉬疊層聚醯亞胺膜。

對於得到之聚醯亞胺膜與鉬疊層聚醯亞胺膜測定・評價之結果，如表 1 所示。

[比較例 3]

使用市售聚醯亞胺膜(Kaneka(股)製、Apical NPI)，與實施例 1 同樣進行，得鉬疊層聚醯亞胺膜。

對於得到之聚醯亞胺膜與鉬疊層聚醯亞胺膜測定・評價之結果，如表 2 所示。

[比較例 4]

使用市售聚醯亞胺膜(Toray・Dupont(股)製、Kapton EN)，與實施例 1 同樣進行，得鉬疊層聚醯亞胺膜。

得到之聚醯亞胺膜與鉬疊層聚醯亞胺膜測定・評價之結果，如表 2 所示。

【表 1】

	實施例 1	實施例 2	比較例 1	比較例 2
聚醯亞胺膜	s-BPDA/PPD 熱醯亞胺化 + 延伸	s-BPDA/PPD 化學醯亞胺化	s-BPDA/PPD 熱醯亞胺化 + 延伸	s-BPDA/PPD 化學醯亞胺化
於無應力狀態之熱處理	有	有	無	無
25~500°C 之尺寸變化率(%)				
最大值(MD/TD)	0.50/0.40	0.55/0.45	0.40/0.30	0.35/0.15
最小值(MD/TD)	0.05/0.05	0.05/0.15	-0.40/-0.30	-1.70/-0.8
500°C、20 分熱處理後之 重量減少率(%)	0.311	0.351	—	—
25~500°C 之線膨脹係 數(ppm/°C)	9	7	7(有收縮)	-16(有收縮)
500°C、2.5 分熱處理後 之 Mo 層裂紋之發生	無	無	有	有

【表 2】

	比較例 3	比較例 4
聚醯亞胺膜	Apical NPI	Kapton EN
於無應力狀態之熱處理	無	無
25~500°C 之尺寸變化率(%)		
最大值(MD/TD)	0.55/0.70	0.50/0.50
最小值(MD/TD)	-0.90/-0.4	-0.5/-0.3
500°C、20 分熱處理後之重量減少率(%)	1.23	0.883
25~500°C 之線膨脹係數(ppm/°C)	5(有收縮)	10(有收縮)
500°C、2.5 分熱處理後之 Mo 層裂紋之發生	有	有

將由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與對苯二胺得到之聚醯亞胺膜(s-BPDA/PPD)，於實質上不受應力之狀態於 500°C 熱處理 2.5 分鐘之實施例 1 及實施例 2 之聚醯亞胺膜，於 25°C 至 500°C 之尺

寸變化率為 $-0.3\% \sim +0.6\%$ 之範圍內，於 500°C 、20分鐘熱處理後之重量減少率為1質量%以下。又，於該聚醯亞胺膜疊層有鉬層之疊層體，即使於 500°C 熱處理2.5分鐘，在鉬層也未觀察到裂紋之發生。

未進行於無應力狀態之熱處理之比較例1及比較例2之聚醯亞胺膜，於 25°C 至 500°C 之尺寸變化率之最小值不滿 -0.3% 。於該聚醯亞胺膜疊層有鉬層之疊層體，若於 500°C 熱處理2.5分鐘，則於鉬層會發生裂紋。

又，於比較例3及比較例4使用之市售聚醯亞胺膜，於 25°C 至 500°C 之尺寸變化率為 $-0.3\% \sim +0.6\%$ 之範圍外。且，於該聚醯亞胺膜疊層有鉬層之疊層體，若於 500°C 熱處理2.5分鐘，也於鉬層發生裂紋。又，相較於實施例1及實施例2，於 500°C 、熱處理20分鐘後之重量減少率大，暗示因為高溫處理所致熱劣化大。

(產業上利用性)

如以上，依照本發明藉由使用耐受於 500°C 以上之高溫熱處理之具有極高耐熱性及尺寸安定性之聚醯亞胺膜，可得具可撓性且變換效率高之CIS系太陽電池。

又，除了CIS系太陽電池以外，在高溫尤其需要於 500°C 以上之高溫進行熱處理之用途，可應用本發明之聚醯亞胺膜。

【圖式簡單說明】

圖1顯示本發明太陽電池之製造方法一例之第一步驟。

圖2顯示本發明太陽電池之製造方法一例之第二步驟。

【主要元件符號說明】

- 1 聚醯亞胺基板
- 2 電極層
- 3 薄膜層
- 3a 半導體層

- 4 窗層
- 5 上部電極層
- 6、7 抽出電極
- 8 保護層

七、申請專利範圍：

1.一種聚醯亞胺膜之製造方法，此製造方法包含以下步驟：

將由包含 95 莫耳%以上之 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐的芳香族四羧酸成分及包含 95 莫耳%以上之對苯二胺的芳香族二胺成分所製備之聚醯亞胺前驅體之溶液流延塗佈於支持體上，加熱而製造聚醯亞胺前驅體溶液之自支撐膜；

藉由在該自支撐膜於寬度方向的至少兩端緣被固定時加熱該自支撐膜而完成醯亞胺化，以將該自支撐膜醯亞胺化而製造聚醯亞胺膜；及

在該聚醯亞胺膜於寬度方向的一端緣或兩端緣不被固定時，將得到之該聚醯亞胺膜，在實質上不受應力之狀態，於 500°C 以上進行加熱處理，以製備以起始之 25°C 之尺寸為基準具有 0%~+0.6% 之範圍內之 25°C 至 500°C 之尺寸變化率的聚醯亞胺膜。

2.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，於將該聚醯亞胺膜加熱處理之步驟中被加熱的該聚醯亞胺膜係具有 1~10ppm/°C 範圍內之 25~500°C 的線膨脹係數，並且係藉由化學醯亞胺化而得到，或係藉由將該聚醯亞胺前驅體溶液之該自支撐膜延伸後，或一面延伸一面進行熱醯亞胺化而得到。

3.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，於將該聚醯亞胺膜加熱處理之步驟，係將聚醯亞胺膜在實質上不受應力之狀態於 500°C 以上 550°C 以下加熱 30 秒~10 分鐘。

4.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，所製造之該聚醯亞胺膜於 500°C 熱處理 20 分鐘後具有 0 質量%到 1 質量%範圍內的重量減少率。

5.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，所製造之該聚醯亞胺膜具有 1~10ppm/°C 範圍內之 25~500°C 的線膨脹係數。

6.如申請專利範圍第 1 項之聚醯亞胺膜之製造方法，其中，所製造之該聚醯亞胺膜具有 5~100μm 範圍內的厚度。

7.一種疊層體，包含由如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之

製造方法所製造之聚醯亞胺膜、以及形成在該聚醯亞胺膜上或上方之金屬層。

8.如申請專利範圍第 7 項之疊層體，其中，該金屬層為含鉬之層。

9.如申請專利範圍第 7 項之疊層體，其中，該金屬層係以濺鍍或蒸鍍方式形成者。

10.一種 CIS 系太陽電池，包含由申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之製造方法所製造之聚醯亞胺膜以作為基板，以及在該基板上或上方更至少包含：具導電性之金屬層及黃銅礦構造半導體層。

11.一種由申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之製造方法所製造之聚醯亞胺膜或申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之疊層體於製造 CIS 系太陽電池之應用。

八、圖式：

圖式

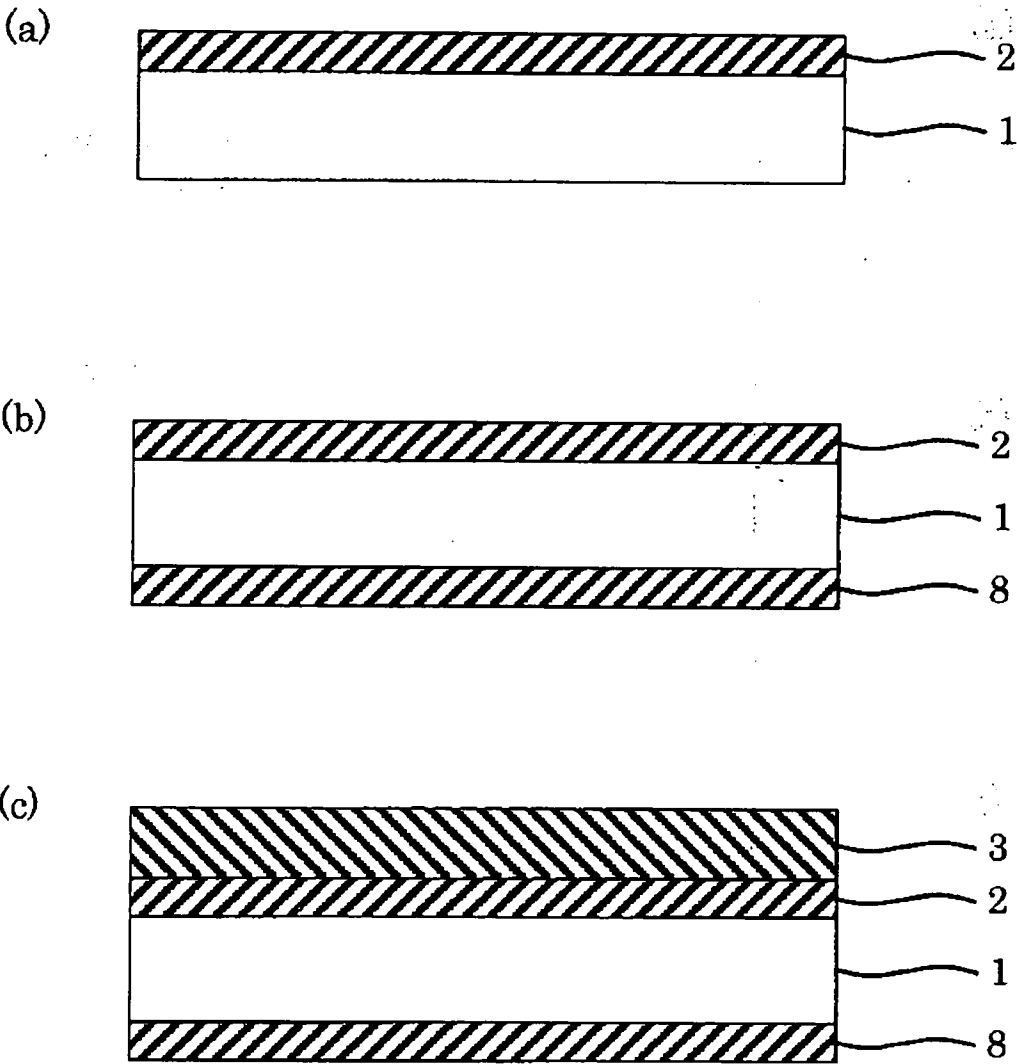


圖 1

圖式

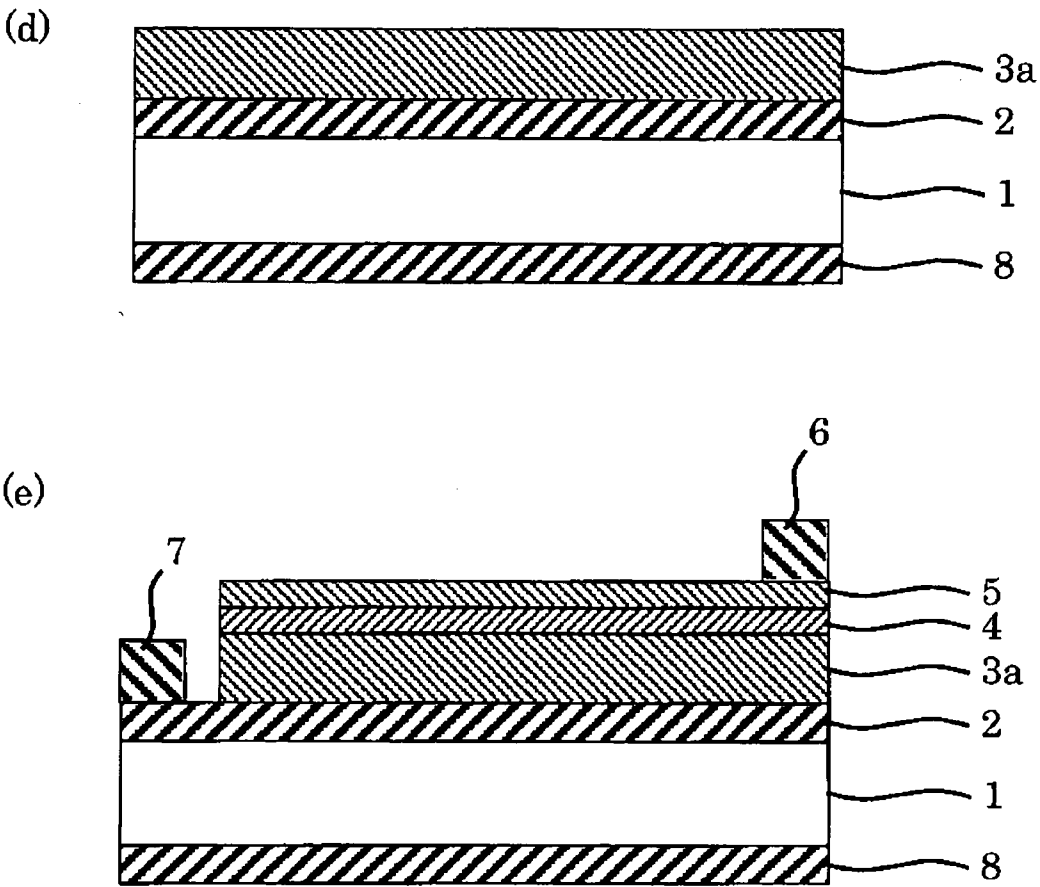


圖 2