

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-335517

(P2004-335517A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl.⁷
H01L 31/04F I
H01L 31/04

M

テーマコード (参考)
5F051

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2003-124982 (P2003-124982)
(22) 出願日 平成15年4月30日 (2003.4.30)(71) 出願人 301020226
帝人デュポンフィルム株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目1番1号
(74) 代理人 100099678
弁理士 三原 秀子
(72) 発明者 古谷 幸治
神奈川県相模原市小山3丁目37番19号
帝人デュポンフィルム株式会社相模原研
究センター内
Fターム(参考) 5F051 AA05 GA05

(54) 【発明の名称】 太陽電池用ベースフィルム

(57) 【要約】

【課題】フレキシブルタイプの太陽電池の基材として用いた際の優れた加工性に優れ、さらには太陽電池の性能低下が小さい太陽電池用ベースフィルムを得ることを目的とする。

【解決手段】ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの主たる成分としてなる二軸配向フィルムである。ポリマーの末端カルボキシ基濃度 ≤ 45 当量/10⁶g。フィルムを200℃で10分間処理した際のフィルムの連続製膜方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値 $\leq 0.8\%$ 。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエチレンー 2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの主たる成分としてなる二軸配向フィルムであって、ポリマーの末端カルボキシル基濃度が 45 当量 / 10^6 g 以下であり、フィルムを 200 °C で 10 分間処理した際のフィルムの連続製膜方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が 0.8 % 以下であることを特徴とする太陽電池用ベースフィルム。

【請求項 2】

フィルムの厚み方向の屈折率が 1.500 以上 1.515 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池用ベースフィルム。

10

【請求項 3】

フィルムのスティフネスが 2.3 g 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載の太陽電池用ベースフィルム。

【請求項 4】

フィルムの動摩擦係数が 0.5 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の太陽電池用ベースフィルム。

【請求項 5】

フィルムの厚みが 40 μ m 以上 150 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の太陽電池用ベースフィルム。

【請求項 6】

フィルムがアモルファスシリコンを用いたフレキシブルタイプの太陽電池の基材として用いられることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の太陽電池用ベースフィルム。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエチレンー 2, 6-ナフタレンジカルボキシレートの主たる成分としてなる二軸配向ベースフィルムに関し、さらに詳しくは、フレキシブルタイプの太陽電池の基材として用いた際の優れた加工性さらには太陽電池の性能低下が小さい太陽電池用ベースフィルムとして有用なフィルムに関する。

【0002】

30

【従来の技術】

太陽電池には、一般的にガラスを基板材料とするリジットタイプのものと、フィルムを基板材料とするフレキシブルタイプがある。そうした中で最近では、時計あるいは携帯電話や携帯端末のような移動体通信機器の補助電源として、フレキシブルタイプの太陽電池が多く活用されるようになってきた。従来のリジットタイプは、フレキシブルタイプに比べると太陽電池セルでのエネルギーの変換効率は高いが、機器の薄型化や軽量化に限界があり、また衝撃を受けた場合には太陽電池モジュールが破損するケースも考えられる。

【0003】

このため、フレキシブルタイプの有用性は以前から注目されてきた。例えば特開平 1-198081 号公報では、高分子フィルム基板上にアモルファスシリコン層を電極層で挟んだ構造の薄膜太陽電池が開示されており、その中でポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンナフタレートフィルム、ポリイミドフィルム等が例示されている。この他にも特開平 2-260577 号公報、特公平 6-5782 号公報、特開平 6-350117 号公報では、可撓性基板を用いた太陽電池モジュールが開示されている。

40

【0004】

【特許文献 1】

特開平 1-198081 号公報

【特許文献 2】

特開平 2-260577 号公報

【特許文献 3】

50

特公平 6-5782 号公報

【特許文献 4】

特開平 6-350117 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら前述の文献から得られる情報は、太陽電池のエネルギー変換素子あるいは太陽電池モジュール全体に関する技術であり、そのベースフィルムに関する明確な技術開示がこれまでなされていなかった。一方、最近ではアモルファスシリコンを変換素子として用いたフレキシブルタイプの太陽電池の利用が増加する中で、ベースフィルム上に形成される変換素子の改良が先行して進んでおり、最近ではこれらの新タイプの変換素子と従来のベースフィルムとの組合せでは太陽電池の加工や太陽電気の使用において課題が発生してきており、新タイプの変換素子に適したベースフィルムの設計が求められてきた。

【0006】

本発明の目的は、かかる従来技術の課題を解決して、フレキシブルタイプの太陽電池の基材として用いた際の優れた加工性さらには太陽電池の性能低下が小さい太陽電池用ベースフィルムとして有用なフィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の太陽電池用ベースフィルムは、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分としてなる二軸配向フィルムであって、ポリマーの末端カルボキシル基濃度が 45 当量/10⁶ g 以下であり、フィルムを 200℃で 10 分間処理した際のフィルムの連続製膜方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が 0.8%以下であることを特徴とする。

【0008】

〔PENフィルム〕

本発明において、太陽電池用ベースフィルムは、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを主たる成分としたフィルム、すなわち PEN フィルムである。このポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは、主たるジカルボン酸成分は、ナフタレンジカルボン酸であり、主たるグリコール成分は、エチレングリコールである。ここで、ナフタレンジカルボン酸としては、たとえば 2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができ、これらの中で 2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。また主たるとは、本発明のフィルムの成分であるポリマーの構成成分において全繰返し単位の少なくとも 80 mol% がエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートであることを意味する。更に好ましくは 90 mol% 以上、特に好ましくは 95 mol% 以上である。

【0009】

本発明のフィルムの成分であるポリマーの構成成分は、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを主成分とするコポリマー又は混合体でもよく、エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートが全繰返し単位の 80 mol% 以上であり、更に好ましくは 90 mol% 以上、特に好ましくは 95 mol% 以上であり、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートフィルム本来の特性を極端に失うことがなく、高温下の使用での寸法安定性、機械強度を確保できればよい。

【0010】

コポリマーである場合は、主たる成分のエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート以外のコポリマーを構成する共重合成分としては、分子内に 2 つのエステル形成性官能基を有する化合物を用いることができ、かかる化合物として例えば、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の如きジカルボン酸；p-オキシ安息

香酸、p-オキシエトキシ安息香酸等の如きオキシカルボン酸；或いはプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、ポリエチレンオキシドグリコール等の如き2価アルコール類等を好ましく用いることができる。

【0011】

これらの化合物は1種のみでなく2種以上を同時に用いることができる。またこれらの中で好ましくは酸成分としてはイソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、グリコール成分としてはトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物である。

10

【0012】

また、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートは例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって末端の水酸基および／またはカルボキシル基の一部または全部を封鎖したものであってもよく、或いは例えば極く少量のグリセリン、ペンタエリスリトール等の如き三官能以上のエステル形成性化合物で実質的に線状のポリマーが得られる範囲内で共重合したものであってもよい。

【0013】

さらに本発明の太陽電池用ベースフィルムは主たる成分のポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートのほかに、有機高分子を混合した混合体からなっても良い。

20

【0014】

かかる有機高分子としてポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレン-4,4'-テトラメチレンジフェニルジカルボキシレート、ポリエチレン-2,7-ナフタレンジカルボキシレート、ポリトリメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリネオペンチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリ(ビス(4-エチレンオキシフェニル)スルホン)-2,6-ナフタレンジカルボキシレート等を挙げることができ、これらの中でポリエチレンイソフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリトリメチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリ(ビス(4-エチレンオキシフェニル)スルホン)-2,6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましい。

30

【0015】

これらの有機高分子は1種のみならず2種以上を、本発明の太陽電池用ベースフィルムにおいて、高分子の繰返し単位で20mol%相当、好ましくは10mol%相当、特に好ましくは5mol%相当まで、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートと共に混合した混合体となるように使用できる。かかる混合体の製造は一般に知られたポリエステル組成物の製造方法によって実施できる。

【0016】

本発明におけるポリエステルは従来公知の方法で、例えばジカルボン酸とグリコールの反応で直接低重合度ポリエステルを得る方法や、ジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコールとを従来公知のエステル交換触媒である、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、コバルトを含む化合物の一種または二種以上を用いて反応させた後、重合触媒の存在下で重合が行なわれる。重合触媒としては三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三塩化アンチモン、三臭化アンチモン、アンチモングリコレート、酢酸アンチモン等のアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウムで代表されるようなゲルマニウム化合物、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラフェニルチタネートまたはこれらの部分加水分解物、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルカリウム、チタントリスアセチルアセトネートのようなチタン化合物が挙げられる。

40

【0017】

50

上記の重合触媒のなかでも、ゲルマニウム化合物が特に好ましく用いられる。かかるゲルマニウム化合物を、例えばエステル化反応あるいはエステル交換反応完了前から重合反応開始直後の間に重縮合反応触媒として得られたエステル交換反応物に添加し、減圧状態で攪拌しながら加熱して重縮合反応を行なわせることが好ましい。本発明において重縮合反応触媒に用いるゲルマニウム化合物としては、例えば（イ）無定形酸化ゲルマニウム（ロ）微細な結晶性酸化ゲルマニウム（ハ）酸化ゲルマニウムを水に溶解した溶液等を好ましく用いることができる。これらの酸化ゲルマニウムのなかでも、結晶性二酸化ゲルマニウム、非晶性二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ n -ブトキシド等の如きゲルマニウム化合物を好ましく使用でき、特に結晶性二酸化ゲルマニウムおよび非晶性二酸化ゲルマニウムを好ましく使用できる。

10

【0018】

重縮合反応触媒に用いるゲルマニウム化合物の量は、あまり少ないと十分な重合反応の促進効果が得られず、また極端に多くすると得られるポリエステルの軟化点が低下したりすることがあるので、ポリエステル中に残存するゲルマニウムの金属元素として10～1000重量ppmであることが好ましく、10～500重量ppmであることがさらに好ましく、10～200重量ppmであることが特に好ましい。なお、金属元素含有濃度は、乾燥したサンプルを走査電子顕微鏡（SEM，日立計測機器サービスS570型）にセットし、それに連結したエネルギー分散型X線マイクロアナライザー（XMA，堀場EMA X-7000）にて定量分析を行った値である。

【0019】

エステル交換反応を経由して重合を行う場合は、重合反応前にエステル交換触媒を失活させる目的でリン化合物を含有することが好ましい。かかるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、ホスホネート化合物及びそれらの誘導体等があげられ、これらは単独で使用しても二種以上を併用してもよい。これらの中でも、リン化合物としては、下記式（I）で表されるホスホネート化合物が好ましい。

20



ここで、式中の、 R^1 および R^2 は炭素数原子数1～4のアルキル基、 X は $-CH_2-$ または $-CH(Y)-$ (Y は、ベンゼン環を示す。) であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ同一でも異なっても良い。

【0020】

特に好ましいリン化合物は、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロポキシメタンホスホン酸、カルボブトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシ-ホスホノーフェニル酢酸、カルボエトキシ-ホスホノーフェニル酢酸、カルボプロトキシ-ホスホノーフェニル酢酸およびカルボブトキシ-ホスホノーフェニル酢酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステルおよびジブチルエステルである。

30

【0021】

本発明において、これらのホスホネート化合物の好ましい理由は、通常安定剤として使用されリン化合物に比べ、金属化合物との反応が比較的緩やかに進行することから、重縮合反応中の金属化合物の触媒活性の持続時間が長く、結果としてポリエステルへの触媒の添加量を少なくでき、触媒に対して多量の安定剤を添加してもポリエステルの熱安定性を損なうにないためである。

40

【0022】

これらリン化合物の添加時期は、エステル交換反応が実質的に終了した後であればいつでもよく、例えば、重縮合反応を開始する以前の大気圧下、重縮合反応を開始した後の減圧下、重縮合反応の末期または重縮合反応の終了後すなわちポリマーを得た後に添加してもよい。

【0023】

本発明におけるポリエチレン-2，6-ナフタレンジカルボキシレートは、2，6-ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールを原料として用いたものでも、2，6-ジメチ

50

ルナフタレートに代表される2,6-ナフタレンジカルボン酸のエステル形成性誘導体とエチレングリコールを原料として用いたものでもよい。エステル交換反応を経由する製造方法においてはエステル交換反応を0.05MPa以上0.20MPa以下の加圧下にて実施することで、金属化合物の添加量をさらに低減できる。なお、ポリエステルは熔融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素などの不活性気流中において固相重合することもできる。

【0024】

〔添加剤〕

本発明の太陽電池用ベースフィルムには、フィルムに滑り性を付与するために、不活性微粒子を少割合含有させることが好ましい。かかる不活性微粒子としては、例えば球状シリカ、多孔質シリカ、炭酸カルシウム、アルミナ、二酸化チタン、カオリンクレー、硫酸バリウム、ゼオライトの如き無機粒子、或いはシリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子の如き架橋高分子粒子、あるいは有機塩粒子を挙げることができる。

【0025】

無機粒子は、粒径が均一であること等の理由で、天然品よりも合成品であることが好ましく、あらゆる結晶形態、硬度、比重、色の無機粒子を使用することができる。無機粒子としては例えば、炭酸カルシウム、多孔質シリカ、球状シリカ、カオリン、タルク、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ化リチウム等を挙げることができる。

【0026】

有機塩粒子としては例えば蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩などが挙げられる。

【0027】

架橋高分子粒子としては例えば、ジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸のビニル系モノマの単独または共重合体等が挙げられ、この他、ポリテトラフルオロエチレン、シリコーン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、熱硬化エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性尿素樹脂、熱硬化性フェノール樹脂なども用いられる。架橋高分子粒子の中でもシリコーン樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子が特に好ましい。

【0028】

本発明の太陽電池用ベースフィルムは上記の例示の中で炭酸カルシウム粒子、球状シリカ粒子、多孔質シリカ粒子、板状珪酸アルミニウムを含有することがさらに好ましい。

【0029】

これらフィルム中に添加される不活性微粒子の粒子径は各々の種類の粒子について、平均粒径が0.05 μ m以上5 μ m以下であることが好ましく、0.08 μ m以上3.5 μ m以下であることがさらに好ましく、0.10 μ m以上3 μ m以下であることが特に好ましい。また、フィルム中に含まれる不活性微粒子の全添加量は0.05重量%以上3重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.08重量%以上2.0重量%以下であり、0.1重量%以上1.0重量%以下であることが特に好ましい。

【0030】

フィルムに添加する不活性微粒子は上記に例示した中から選ばれた単一成分でもよく、二成分あるいは三成分以上を含む多成分でもよい。また、単一成分の場合には平均粒径が異なった2種類以上の粒子を含有しても良い。

【0031】

なお、不活性微粒子の平均粒径は、島津制作所製CP-50型セントリフューグルパーティクルサイズアナライザー(Centrifugal Particle Sizer)を用いて測定し、得られる遠心沈降曲線を基に算出した各粒径の粒子とその存在量との積算曲線から、50重量%に相当する粒径を読み取った値である(「粒度測定技術」日刊工業新聞発行、1975年頁242~247参照)。

10

20

30

40

50

【0032】

本発明のフィルムは、平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下である炭酸カルシウム粒子を 0.05 重量%以上 0.4 重量%以下、および／または平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下である球状シリカ粒子を 0.03 重量%以上 0.5 重量%以下、および／または平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下であるシリコン粒子を 0.03 重量%以上 0.4 重量%以下の割合で含有することが特に好ましい。さらに、同じ種類の不活性微粒子で粒径が異なる粒子が同時に含まれていても良く、その場合は同じ種類の不活性微粒子全体の含有量が上記の範囲内になっていればよい。

【0033】

本発明のフィルムは、その用途に応じて結晶核剤、酸化防止剤、熱安定化剤、易滑剤、難燃剤、帯電防止剤、ポリシロキサン等を配合することができる。 10

【0034】

不活性微粒子やその他の添加剤の添加時期はポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを製膜するまでの段階であれば特に制限はなく、例えば重合段階で添加してもよく、また製膜の際に添加してもよい。均一分散の見地からは、エチレングリコール中に添加して重合時に高濃度添加し、マスターチップとし、無添加チップで希釈するのが好ましい。

【0035】

本発明の太陽電池用ベースフィルムは2層以上の複数層からなってもよく、太陽電池用セルの形成面の平坦性およびベースフィルムの巻取り性を両立する上では好ましく用いられる。複数層を構成する手段としては、共押出し法、押出しラミネート法、コーティング法等を用いることができ特に限定はされないが、生産性の観点から上述したポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートをを使用して複数台の押出し機から各々樹脂を押し出す共押出し法で複数層を構成することが好ましい。 20

【0036】

[熱収縮率]

本発明の太陽電池用ベースフィルムは、 200°C で10分間加熱処理したときに、連続製膜方向(MD)の熱収縮率(SMD)と幅方向(TD)の熱収縮率(STD)の差の絶対値($|SMD-STD|$)が 0.80% 以下であることが必要である。この値は好ましくは 0.70% 以下、特に好ましくは 0.60% 以下である。この熱収縮率差の絶対値($|SMD-STD|$)が 0.80% を超えると、フィルムの寸法変化量の異方性が大きく太陽電池用ベースフィルムに太陽電池用セル積層した後にフィルムの平面性が悪化し、太陽電池としての品質が悪化するため好ましくない。さらに、本発明の太陽電池用ベースフィルムを 200°C で10分間加熱処理したときの、連続製膜方向および幅方向のそれぞれの熱収縮率は、 0% 以上 0.90% 以下であることが好ましく、 0% 以上 0.80% 以下であることがより好ましい。 30

【0037】

こうした熱収縮率についての物性値は、後述する「製造条件」の項目に記載のように延伸条件を調整することで達成できる。すなわち、連続製膜方向および幅方向のそれぞれの方向での延伸温度と倍率、および両方向での延伸倍率の比率を調整することで達成できる。 40

【0038】

[末端カルボキシル基濃度]

本発明の太陽電池用ベースフィルムを構成するポリマーの末端カルボキシル基濃度が45当量/ 10^6g 以下である必要がある。好ましくは40当量/ 10^6g 以下であり、より好ましくは35当量/ 10^6g 以下である。この末端カルボキシル基濃度が45当量/ 10^6g を超えると、太陽電池用ベースフィルム中のオリゴマー等の異物がフィルム表面に析出しやすくなり、透明電極層のスパッタや太陽電池のセル接続のPVDの際にフィルム表面が汚染されるため好ましくない。フィルムの末端カルボキシル基濃度を45当量/ 10^6g 以下にするには、従来公知の方法が用いられる。例えば、製膜時の溶融押出し工程での温度条件を調整して末端カルボキシル基の増加を抑制したり、固相重合によって予め 50

低下させておく方法が用いられる。また、ポリマーの末端カルボキシル基濃度は5当量／ 10^6 g以上35当量／ 10^6 g以下であることが特に好ましい。

【0039】

〔動摩擦係数〕

本発明の太陽電池用ベースフィルムのフィルム同士の動摩擦係数 (μd) は0.5以下であることが好ましい。動摩擦係数 (μd) が0.5を超えると、製膜工程中および太陽電池セルの形成でのハンドリング性が悪くなり、例えば工程内のロール上での走行中またはロール状に巻取る際にしわやスクラッチ等の欠点を生じる。

【0040】

〔スティフネス〕

本発明の太陽電池用ベースフィルムのスティフネスは2.3 g以上であることが好ましく、より好ましくは2.5 g以上である。フィルムのスティフネスが2.3 g未満であるとフィルムが太陽電池モジュールを支えきれないため好ましくない。また、スティフネスは2.5 g以上60 g以下であることが特に好ましい。

【0041】

〔厚み方向の屈折率〕

本発明の太陽電池用ベースフィルムの厚み方向の屈折率 (n_z) は1.500以上1.515以下であることが好ましく、より好ましくは1.502以上1.513以下であり、特に好ましくは1.503以上1.512以下である。厚み方向の屈折率が1.500未満であるとフィルムの耐デラミ性が悪化するため切粉が工程内を汚染したり、太陽電池のセルを形成した後に切断する場合は切断端面にバリが発生するため好ましくない。また、厚み方向の屈折率が1.515を超えるとフィルムが脆くなり、可撓性が失われるため好ましくない。

【0042】

〔フィルムの厚み〕

本発明の太陽電池用ベースフィルムの厚みは40 μm 以上150 μm 以下であることが好ましく、さらに好ましくは50 μm 以上130 μm 以下、特に好ましくは60 μm 以上125 μm 以下である。フィルムの厚み40 μm 未満であると、太陽電池の支持体としてのスティフネスが小さく太陽電池モジュールを支えきれないため好ましくない。一方、フィルムの厚みが150 μm を超えると太陽電池モジュールの厚みが厚くなり、可撓性が失われるようになるため好ましくない。

【0043】

〔製造条件〕

本発明の太陽電池用ベースフィルムの製造方法について、詳述する。本発明のポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートフィルムは、例えば通常の押出温度、すなわち融点 (以下 T_m と表わす) 以上 ($T_m + 45^\circ C$) 以下の温度で、樹脂を熔融押出して得られたフィルム状溶融物を、回転冷却ドラムの表面で急冷し、固有粘度が0.45~0.90 dl/gの未延伸フィルムを得る。この工程でフィルム状溶融物と回転冷却ドラムとの密着性を高める目的で、フィルム状溶融物に静電荷を付与する静電密着法が知られている。一般にポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは溶融物の電気抵抗が

【0044】

このようにして得られた未延伸フィルムは、120~170 $^\circ C$ 、より好ましくは130~160 $^\circ C$ の温度で、縦方向に2.8~3.4倍の延伸倍率で延伸され、次いで横方向に120~150 $^\circ C$ の温度で2.8~3.5倍の延伸倍率で延伸され、二軸配向フィルムとなる。なお、横延伸倍率は縦延伸倍率の0.92~1.10倍程度の倍率にすることがフィルムの熱収縮率の差を所望の範囲にする上で好ましい。また、これらの延伸は複数段階に

10

20

30

40

50

分割して行なわれる多段延伸であってもよい。

【0045】

このようにして得られた二軸配向フィルムは、235～255℃、より好ましくは240℃～250℃の温度で0.3～20秒間熱固定するのが好ましい。その後、熱収縮率を低下させる目的で、縦方向および／または横方向に、弛緩率0.5～15%の範囲で熱弛緩処理を行うのがさらに好ましい。なお、延伸機の機構から、一般に横方向の弛緩がやり易く、横方向の熱収縮率は0%に近づけることが容易であるが、縦方向の熱収縮率、特に200℃近辺の熱収縮率を小さくすることは難しい。この対策としては、前述のように、縦方向と横方向の延伸倍率および延伸温度を調整することが効果的である。

【0046】

また、本発明のポリエステルフィルムは、前記のような熱処理のほかに、巻き取った後に熱処理をしてもよい。巻き取った後の熱処理の方法は特定されないが、懸垂式の弛緩熱処理法が特に好ましい。懸垂式の弛緩熱処理法とは、処理するフィルムを上方に設置したローラーを経て下方に自重で垂下させ、その途中で加熱した後、下方のローラーで冷却しながらほぼ水平方向に向きを変え、ニップローラーで巻取り張力を遮断した上で巻き取るものが好ましく挙げられる。垂下距離は2～10m程度がよく、2m未満では自重が小さすぎて平面性が損われ易く、また、加熱範囲が短いので弛緩効果を得ることが非常に難しい。他方、垂下距離が10mを超えると、作業性が悪く、自重が重くなるので、加熱域の位置によっては所望の熱収縮率が得られないことがある。

【0047】

この製膜工程後の熱処理は、得られる二軸配向ポリエステルフィルムの200℃における熱収縮率が所望の範囲になるものならフィルムの製膜工程内（熱固定後の弛緩処理）で行われてもフィルムを製膜し一度巻き取った後の弛緩熱処理で行われても特にその処理方法は限定されない。好ましい加熱方式は、即時にフィルムを加熱できることから赤外線加熱である。また、好ましい弛緩熱処理などの温度は、フィルム温度が200～225℃となるように処理するものである。フィルム温度が200℃未満では200℃での熱収縮率を小さくすることが難しく、他方、フィルム温度が225℃を超えると平面性が悪化し易くなる。なお、フィルム温度は、非接触の赤外線式温度計（例えばバーンズ式輻射温度計）を用いて測定できる。これらの熱処理方法の中、よりフィルムの広範囲な範囲の熱収縮率を均一に抑えやすいことから、製膜工程での熱処理よりも懸垂式弛緩熱処理法が好ましい。

【0048】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0049】

(1) エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートの成分量（主成分mol比、重合成分mol比）の算出

フィルムサンプルを測定溶媒（CDCl₃：CF₃COOD=1：1）に溶解後、¹H-NMR測定を行い、得られた各シグナルの積分比をもって算出する。

【0050】

(2) 末端カルボキシル基濃度（当量／10⁶g）

A. Conixの方法（Makromol. Chem. 26, 226（1958）参照）に準じて測定する。

【0051】

(3) 長手方向と幅方向の熱収縮率の差

200℃に温度設定されたオーブンの中に無緊張状態で10分間フィルムを保持し、フィルム連続製膜方向（MD）および幅方向（TD）について、熱処理前の標点間距離L₀と熱処理後の標点間距離Lを各々測定し、その寸法変化率を熱収縮率S（%）として下式により算出する。

10

20

30

40

50

$$S = ((L_0 - L) / L_0) \times 100$$

(4) 動摩擦係数 (μd)

75 mm (幅) × 100 mm (長さ) のカットフィルム (サンプル) を 2 枚重ねる。そして 23 °C、65 % RH で 24 時間調湿する。サンプルの上に重量 200 g f の荷重を乗せ、上側のフィルムを 150 mm / 分の速度で滑らせる。滑らせている時の力 $F d$ から動摩擦係数 μd ($= F d / 200$) を計算する。

評価基準

○: $\mu d \leq 0.5$ 良。

×: $\mu d > 0.5$ 不良。

【0052】

10

(5) スティフネス

フィルムの連続製膜方向および幅方向にサンプルを幅 10 mm × 長さ 180 mm の大きさで切り出した。これらのサンプルを用いてループの周長 100 mm でのループスティフネスをループスティフネステスター ((株) 東洋精機製作所製) を用いて測定した。

【0053】

(6) フィルムの厚み方向の屈折率 (n_z)

アツベの屈折率計 (株式会社アタゴ製) を使用して、25 °C にて Na-D 線を用いてフィルムの厚み方向 (z) の屈折率 n_z を求めた。

【0054】

(7) フィルム厚み

20

マイクロメーター (アンリツ (株) 製の K-402B 型) を用いて、フィルムの連続製膜方向および幅方向に各々 10 cm 間隔で測定を行い、全部で 300 ヶ所のフィルム厚みを測定する。得られた 300 ヶ所のフィルム厚みの平均値を算出してフィルム厚みとする。

【0055】

(8) 太陽電池の加工性

フィルム上に透明電極層として酸化インジウム・スズ (ITO) 層をスパッタリング法によって数十 nm 程度に堆積し、PEN // Al // SUS // 非晶質シリコン pin // パターン化したエポキシ樹脂層 / ITO 構造の非晶質薄膜太陽電池を作成し、ベースフィルムの熱寸法変化や末端カルボキシル基濃度の違いにより、太陽電池モジュールの変形や汚染が生じていないかを目視により評価した。

30

○: 変形や汚染が無く、加工性が良い。

×: 変形や汚染が有り、加工性が悪い。

【0056】

[ポリマーの作成]

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 100 部とエチレングリコール 60 部の混合物に、酢酸マンガン・4 水塩 0.03 部を添加し、150 °C から 240 °C に徐々に昇温しながらエステル交換反応を行った。途中、反応温度が 170 °C に達した時点で三酸化アンチモン 0.024 部を添加し、さらに平均粒径 0.25 μm 、粒径比 1.1 の球状シリカ粒子を 0.13 重量% 添加した。そして、反応温度が 220 °C に達した時点で 3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩 0.042 部 (2 mmol % に相当) を添加した。その後、引き続いてエステル交換反応を行い、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル 0.023 部を添加した。ついで、反応生成物を重合反応器に移し、290 °C まで昇温し、0.2 mmHg 以下の高真空下にて重縮合反応を行い、25 °C の α -クロロフェノール溶液で測定した固有粘度が 0.48 dl / g のポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートポリマー (ポリマー A) および固有粘度が 0.66 dl / g のポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートポリマー (ポリマー B) を得た。さらにポリマー A を固相重合し、固有粘度が 0.79 dl / g (ポリマー C) とした。

40

【0057】

[実施例 1]

50

ポリマー B を 170℃ で 6 時間乾燥させた後、押出機に供給し、熔融温度 302℃ で熔融し、開度 1mm のスリット状ダイを通して、表面仕上げ 0.3S、表面温度 50℃ の回転ドラム上に押出し、未延伸フィルムを得た。こうして得られた未延伸フィルムを、140℃ で連続製膜方向に 3.1 倍に延伸し、次いで 140℃ で幅方向に 3.1 倍延伸し、さらに 244℃ で 5 秒間熱固定処理及び幅方向に 4% 収縮させ（トゥイン）、厚み 65μm、固有粘度 0.60dl/g の二軸配向 PEN フィルムを 1500mm 幅で 3000m のロール状に巻き取った。得られた二軸配向 PEN フィルムの特性を表 1 に示す。

【0058】

〔実施例 2〕

実施例 1 においてポリマー C を使用した以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返し、厚み 70μm の二軸配向 PEN フィルムを得た。得られた二軸配向 PEN フィルムの特性を表 1 に示す。 10

【0059】

〔実施例 3〕

実施例 1 において 140℃ で連続製膜方向に 3.2 倍に延伸し、次いで 140℃ で幅方向に 3.4 倍延伸した以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返し、厚み 120μm の二軸配向 PEN フィルムを得た。得られた二軸配向 PEN フィルムの特性を表 1 に示す。

【0060】

〔比較例 1〕

実施例 1 においてポリマー A を使用した以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返し、厚み 65μm の二軸配向 PEN フィルムを得た。得られた二軸配向 PEN フィルムの特性を表 1 に示す。 20

【0061】

〔比較例 2〕

実施例 1 においてフィルム中に含まれる不活性微粒子の量を 0.01 重量% とし、140℃ で連続製膜方向に 3.5 倍に延伸し、次いで 140℃ で幅方向に 3.1 倍延伸した以外は、実施例 1 と同様な操作を繰り返し、厚み 65μm の二軸配向 PEN フィルムを得た。得られた二軸配向 PEN フィルムの特性を表 1 に示す。

【0062】

〔表 1〕

30

ポリマー	種類		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
	固有粘度	dl/g	ポリマーB	ポリマーC	ポリマーB	ポリマーA	ポリマーB
滑剤	種類		球状シリカ	球状シリカ	球状シリカ	球状シリカ	球状シリカ
	粒径	μm	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	添加量	重量%	0.13	0.13	0.13	0.13	0.01
延伸倍率	MD	倍	3.1	3.1	3.2	3.1	3.5
	TD	倍	140	140	140	140	140
延伸温度	MD	$^{\circ}\text{C}$	3.1	3.1	3.4	3.1	3.1
	TD	$^{\circ}\text{C}$	140	140	140	140	140
熱固定温度		$^{\circ}\text{C}$	244	244	244	244	244
フィルム固有粘度		dl/g	0.60	0.68	0.60	0.40	0.60
フィルム厚み		μm	65	70	120	65	65
末端カルボキシル基濃度		当量/ 10^6g	30	15	30	50	30
厚み方向の屈折率(nz)			1.507	1.511	1.503	1.508	1.498
熱収縮率 200 $^{\circ}\text{C}$ 10分	MD	%	0.40	0.50	0.60	0.37	1.00
	TD	%	0.15	0.15	0.20	0.13	0.15
	差	%	0.25	0.35	0.40	0.24	0.85
動摩擦係数(μd)			○	○	○	○	×
ステイフネス		g	8	9	30	8	8
太陽電池の加工性			○	○	○	×	×

10

20

30

40

【0063】

【発明の効果】

本発明により、フレキシブルタイプの太陽電池の基材として用いた際の優れた加工性、さらには太陽電池の性能低下が小さい太陽電池用ベースフィルムとして有用なフィルムを得ることができる。