

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5732381号

(P5732381)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 17/10 (2006. 01)	B 3 2 B 17/10
C 0 3 C 8/16 (2006. 01)	C 0 3 C 8/16
H 0 1 L 31/048 (2014. 01)	H 0 1 L 31/04 5 6 O
H 0 5 B 33/04 (2006. 01)	H 0 5 B 33/04

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-282621 (P2011-282621)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成23年12月26日 (2011. 12. 26)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2013-132756 (P2013-132756A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成25年7月8日 (2013. 7. 8)	(74) 代理人	100100310
審査請求日	平成25年8月29日 (2013. 8. 29)		弁理士 井上 学
		(74) 代理人	100098660
			弁理士 戸田 裕二
		(74) 代理人	100091720
			弁理士 岩崎 重美
		(72) 発明者	沢井 裕一
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
			株式会社 日立製作
			所 日立研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 積層体及びこれを用いた有機EL素子、窓、太陽電池モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂またはゴムを含む基材と、前記基材の少なくとも一面に形成された酸化物ガラスとを備えた積層体において、前記酸化物ガラスが、 Ag_2O と、 V_2O_5 と、 TeO_2 と、残部とからなり、前記残部が P_2O_5 、 BaO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、および Sb_2O_3 から選ばれる1種以上であり、 Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 との合計含有率が75質量%以上であり、320以下で軟化流動し、前記基材へ接着されていることを特徴とする積層体。

【請求項 2】

請求項1において、前記酸化物ガラスが、10～60質量%の Ag_2O と、5～65質量%の V_2O_5 と、15～50質量%の TeO_2 とを含有することを特徴とする積層体。

【請求項 3】

請求項2において、前記酸化物ガラスの Ag_2O 含有率が V_2O_5 含有率の2.6倍以下であることを特徴とする積層体。

【請求項 4】

請求項2において、前記酸化物ガラスの Ag_2O 含有率と V_2O_5 含有率との和が40～80質量%であることを特徴とする積層体。

【請求項 5】

請求項1において、前記酸化物ガラスがレーザ照射により軟化流動し、前記基材へ接着されていることを特徴とする積層体。

【請求項 6】

10

20

請求項 1 に記載の積層体を封止用シートとした有機 E L 素子。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の積層体を用いた窓。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の積層体を封止用シートとした太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体及びこれを用いた有機 E L 素子、窓、太陽電池モジュールに関する。

【背景技術】

10

【0002】

有機化合物は多種多様で、他の材料に比べ、機能や物理的特性などを目的にあわせて調整しやすく、軽量であり、比較的低温で成形しやすい特徴があるが、機械的強度が弱いなどの欠点を有する。一方、ガラスは有機化合物に比べて機械的強度や化学的安定性に優れ、様々な機能を付与することが可能であるが、衝撃に弱く壊れやすい欠点を有する。このため、相互の欠点を補うように、有機化合物とガラスを組み合わせた様々な複合材料が発明されている。

【0003】

ガラス、酸化物あるいは窒化物と有機高分子との積層体（例えばガスバリア性シート）は、ポリエステル類やポリアミド類などの有機高分子フィルム上に、スパッタリング、蒸着、CVD、あるいはゾルゲル法などの手法で酸化物や窒化物の薄膜を形成したものが多く提案されている。

20

【0004】

特許文献 1 では、高分子フィルムの少なくとも一方の面に、金属または無機化合物からなるバリア層と有機化合物からなる有機層とを順次積層し、バリア層が真空蒸着法を用いて成膜されたガスバリア性積層体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008 - 265255 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述した蒸着法、スパッタリング法及び CVD 法で積層体を作製する場合は、一般に数十 nm 程度の厚さしか成膜できず、完全に緻密ではないため、依然として微量のガスが透過し得るという課題がある。

【0007】

本発明の目的は、ガスバリア性を向上させることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

40

上記目的を達成するために、本発明は、樹脂またはゴムを含む基材と、前記基材の少なくとも一面に形成された酸化物ガラスとを備えた積層体において、前記酸化物ガラスが、 Ag_2O 、 V_2O_5 、 TeO_2 を含有し、残部が P_2O_5 、 BaO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、および Sb_2O_3 から選ばれる 1 種以上であり、 Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 との合計含有率が 75 質量% 以上であり、320 以下で軟化流動し、前記基材へ接着されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ガスバリア性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 0 】

【図 1】ガラスの D T A 曲線。

【図 2】ポリイミドフィルム上に酸化物層を形成する工程イメージ。

【図 3】積層体界面の S E M 像。

【図 4】実験で用いた有機 E L 素子構造模式図。

【図 5】各種ガスバリアフィルムを用いた有機 E L 素子の輝度の変化。

【図 6】樹脂窓のイメージ図。

【図 7】樹脂窓の A - A 断面図。

【図 8】樹脂窓の作製工程模式図。

【図 9】酸化物ガラス層の透過率。

【図 10】太陽電池モジュール構造。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明はガスバリア性の積層体に関するものであり、樹脂またはゴム（以下、樹脂等と称する）を含む基材の少なくとも一面に酸化物ガラスを層状かつ連続的に形成した積層体であって、酸化物ガラスが、樹脂等と同じ温度かそれよりも低い温度で軟化流動し、樹脂等へ接着されていることを特徴とする。また、この酸化物ガラスは、T e、P、Vの少なくとも2種とA gを含有する。T e、P、Vの少なくとも2種とA gを含有するガラスの軟化点は一般に低いからである。

【 0 0 1 2 】

基材がシート状である場合は、少なくとも片面に酸化物ガラス層を形成すればガスバリア性を持たせることができる。基材に厚みがある場合でも本発明は適用でき、要するにガスの通過を遮る面に酸化物ガラス層を形成すればよい。

【 0 0 1 3 】

本発明の積層体は、T e、P、Vの少なくとも2種とA gを含有する酸化物ガラスの粒子を樹脂等を含む基材上に載せてから、ガラス軟化点以上樹脂等の軟化点以下の温度で積層体を加熱して、ガラス粒子を軟化流動（溶融）させて基材をコーティングする。T e、P、Vのいずれかの2種以上とA gを含有する組成の酸化物ガラスとすることで、P bやB i等の環境に有害な元素を用いなくても軟化点を下げることができるからである。

【 0 0 1 4 】

軟化前のガラス粒子を基材に付着させる方法や加熱方法としては特に問わず、基材にガラス粒子を接触させた状態の積層体を加熱するものであればよい。これにより、樹脂等の基材にも、一度溶融したガラスでコーティングできるので、ガラスの緻密性が増して積層体のガスバリア性を向上することができる。また、蒸着法等と異なり、ガラス粒子を軟化させるだけで基材をコートできるので、ガラス粒子を多めに堆積させた状態で軟化させれば基材を厚くコーティングすることができる。これによっても積層体のガスバリア性を更に向上することができる。例えば、ガラスの粒子をスラリに加工して基材に噴霧したり、ペースト状に加工して基材に印刷して加熱処理をすると、積層体の酸化物層の厚みは、噴霧または印刷した際の膜厚に相当する500nm～50μm程度となる。また、ペーストを塗布した場合の酸化物層の厚みは、塗布した際の膜厚に相当する50μm～300μm程度となる。

【 0 0 1 5 】

基材には、加熱中に分解しない樹脂等を用いる。例えば樹脂が非晶質樹脂の場合は、非晶質樹脂と酸化物ガラスのガラス転移温度の差が概ね100以内が好ましい。樹脂が結晶質樹脂の場合は、結晶質樹脂の融点と酸化物ガラスのガラス転移温度の差が100以内であることが好ましい。ガラスの軟化点が樹脂等の軟化点よりも低く、その温度差が大きいと、ガラスだけを軟化させ樹脂等を変質させずに積層体を形成することができる。ガラスの軟化点が樹脂等の軟化点と同じだったり温度差が小さいと、加熱中に樹脂等が分解する可能性がある。その場合でも、ガラスの軟化点が十分低ければ、ガラスの軟化時にガラスと接触している部分の樹脂等が溶けてガラスと固着し、密着性を高めることができる

10

20

30

40

50

。但し加熱時間を長くしすぎないように調整が必要である。樹脂としては、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等の合成樹脂を主に用いる。ゴムとしては、天然ゴムや合成ゴムのような有機分子を主成分とする弾性材料を用いる。樹脂とゴムの何れの場合でも、ガラスの軟化温度付近の温度域にて分解しにくいものであればよい。

【0016】

また、積層体における酸化物ガラスは、 Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 とを少なくとも含有し、 Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 との合計含有率が75質量%以上であると良い。 Ag_2O と TeO_2 が軟化点の低温化に寄与する成分であり、本発明のガラスの軟化点は、 Ag_2O と TeO_2 との含有率におおむね対応する。 V_2O_5 は、ガラス中の Ag_2O からの金属 Ag の析出を抑制し、ガラスの熱的安定性の向上に寄与する。このような組成範囲にすることによりガラスの軟化点（DTAにおける昇温過程の第2吸熱ピークのピーク温度）を320以下に低温化することができると共に、十分な熱的安定性を確保することができる。

10

【0017】

酸化物ガラスの具体的な組成として、10～60質量%の Ag_2O と、5～65質量%の V_2O_5 と、15～50質量%の TeO_2 とを含有すると良い。なお、本発明において例えば10～60質量%と記載される場合は、10質量%以上60質量%以下を示す。 V_2O_5 の添加によって Ag_2O からの金属 Ag の析出が抑制されることから、 Ag_2O を増量することが可能となり軟化点がより低温化すると共に、ガラスの化学的安定性（例えば、耐湿性）が向上する。このような組成範囲にすることにより、従来の低融点無鉛ガラスよりも良好な耐湿性を確保することができる。

20

【0018】

Ag_2O 含有率が V_2O_5 含有率の2.6倍よりも大きくなると、それ以上 Ag_2O を加えても軟化点 T_s はそれほど低温化しなくなり、しかもガラスが結晶化し易くなる。そのため、 Ag_2O 含有率が V_2O_5 含有率の2.6倍以下とするのが良い。

【0019】

また、酸化物ガラスは、10～60質量%の Ag_2O と、5～65質量%の V_2O_5 と、15～50質量%の TeO_2 とを含有し、 Ag_2O と V_2O_5 と TeO_2 との合計含有率が75質量%以上であり、 Ag_2O 含有率と V_2O_5 含有率との和が40～80質量%とすれば、特に耐湿性に優れる。

【0020】

30

以上のような組成範囲のガラスの軟化点は、樹脂等が分解する温度以下にすることができるので、耐熱性の高い樹脂等を含む基材にコートし加熱することでガラスを軟化流動させ、緻密で連続的な膜にすることができ、樹脂等とガラスが複合化したガスバリア性の高い積層体が得られる。

【0021】

本発明の酸化物ガラスの作製方法としては、特に制限されるものではないが、原料となる各酸化物を配合・混合した原料を白金ルツボに入れ、電気炉で5～10 /分の昇温速度で900～950 まで加熱し、数時間保持することで作製することができる。保持中は均一なガラスとするために攪拌することが望ましい。ルツボを電気炉から取り出す際には、酸化物ガラス表面への水分吸着を防止するために予め150 程度に加熱しておいた黒鉛鑄型やステンレス板上に流し込むことが望ましい。

40

【0022】

本発明における樹脂またはゴムは特に制限されるところではなく、結晶質あるいは非晶質どちらでも良く、また1種類でなく数種類組み合わせで使用することも可能である。例えばポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、AS樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、ポリエーテルエーテルケトン、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリビニルエステル、フッ素ゴム、シリ

50

コーンゴム、アクリルゴム等が使用できる。ただし、樹脂またはゴムの耐熱温度はできる限り高い方が好ましい。

【0023】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいてより詳細に説明する。ただし、本発明は、ここで取り上げた実施例に限定されることはなく、そのバリエーションを含む。また、以下のような改良や変更を加えることができる。

【0024】

本発明の積層体は、電気電子部品や、有機EL素子、有機薄膜太陽電池、有機トランジスタ等にも用いることができる。

【実施例1】

10

【0025】

本実施例においては、種々の組成を有するガラスを作製し、該ガラスの軟化点と耐湿性とを調査した。

【0026】

(ガラスの作製)

表1に示す組成を有するガラス(SPL-01~25)を作製した。表中の組成は、各成分の酸化物換算における質量比率で表示してある。出発原料としては、(株)高純度化学研究所製の酸化物粉末(純度99.9%)を用いた。一部の試料においては、Ba源およびP源としてBa(P₃)₂(リン酸バリウム、ラサ工業(株)製)を用いた。

【0027】

20

表1に示した質量比で各出発原料粉末を混合し、白金るつぼに入れた。原料中のAg₂Oの比率が40質量%以上の場合にはアルミナるつぼを用いた。混合にあたっては、原料粉末への余分な吸湿を避けることを考慮して、金属製スプーンを用いて、るつぼ内で混合した。

【0028】

原料混合粉末が入ったるつぼをガラス溶融炉内に設置し、加熱・融解した。10 /minの昇温速度で昇温し、設定温度(700~900)で、融解しているガラスを攪拌しながら1時間保持した。その後、るつぼをガラス溶融炉から取り出し、あらかじめ150

に加熱しておいた黒鉛鑄型にガラスを鑄込んだ。次に、鑄込まれたガラスを、あらかじめ歪取り温度に加熱しておいた歪取り炉に移動し、1時間保持により歪を除去した後、1 /minの速度で室温まで冷却した。室温まで冷却したガラスを粉砕し、表に示した組成を有するガラスの粉末を作製した。

30

【0029】

(軟化点の評価)

上記で得られた各ガラス粉末に対して、示差熱分析(DTA)により軟化点T_sを測定した。DTA測定は、参照試料(α-アルミナ)および測定試料の質量をそれぞれ650mgとし、大気中5 /minの昇温速度で行い、第2吸熱ピークのピーク温度を軟化点T_sとして求めた(図1参照)。結果を表1に併記する。

【0030】

【表 1】

表 1

試料番号	ガラス組成(質量%)								ガラス特性温度			備考
	V ₂ O ₅	Ag ₂ O	TeO ₂	P ₂ O ₅	BaO	WO ₃	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	ガラス転移点	屈服点	ガラス軟化点	
SPL-01	30.0	30	30.0	4.8	5.2				222	246	277	
SPL-02	30.0	30	30.0	5.0		5			230	246	284	
SPL-03	25.0	30	30.0	4.8	5.2	5			223	245	285	
SPL-04	25.0	30	30.0	7.2	7.8				228	251	295	
SPL-05	30.0	25	30.0	4.8	5.2	5			236	262	295	
SPL-06	25	50	25						204	228	273	
SPL-07	30.0	30	30.0	5.0			5		235	262	300	
SPL-08	25.0	30	30.0	10.0			5		266	291	320	
SPL-09	25.0	30	30.0	5.0		5	5		249	272	315	
SPL-10	25.0	30	30.0	5.0		10			236	253	294	
SPL-11	30.0	25	30.0	4.8	5.2	5			237	257	296	
SPL-12	20.0	35	30.0	4.8	5.2	5			204	225	269	SYC-12
SPL-13	17.0	38	30.0	4.8	5.2	5			197	214	260	SYC-14
SPL-14	17.0	43	30.0		5.0	5			177	192	233	SYC-15
SPL-15	20.0	45	35.0						163	172	208	SYC-16
SPL-16	17.0	43	40.0						169	180	213	
SPL-17	40.0	20	40.0						218	233	266	
SPL-18	20.0	45	30.0			5			169	182	216	
SPL-19	45.0	20	30.0			5			224	232	262	
SPL-20	40.0	25	35.0						212	224	259	
SPL-21	18.0	43	34.0		5.0				167	183	221	SYC-24
SPL-22	40.0	35	25.0						235	255	300	
SPL-23	30	45	25						216	236	281	
SPL-24	0.0	40	40.0	20.0					221	240	270	Ag-Te-P

【実施例 2】

【0031】

実施例 1 で得られたガラスを用いて以下の手順で積層体を作製した。実施例 1 で作製したガラスの中から、最も軟化点の低い SPL-15 を粉砕し、平均粒子径 0.5 μm 以下に粉砕した後、樹脂バインダーと溶剤とを混合し、スプレー噴霧用のスラリーを作製した。樹脂バインダーとしてはニトロセルロースを用い、溶剤としてはブチルカルビトールアセ

10

20

30

40

50

テートを用いた。

【0032】

ポリイミドフィルム上に酸化物層を形成する工程イメージを図2に示す。上記で得たスラリを厚さ12 μm のポリイミドフィルム1上にスプレー3で噴霧成膜し、炉にて250 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し10分保持した後、自然冷却をしてポリイミドフィルム1上に酸化物ガラス層2を形成した。該酸化物ガラス層2の厚みは1.2 μm であった。

【0033】

比較例として、PETフィルムおよび、PETフィルム上に真空蒸着法により SiO_x 膜(x は2以下)を50nm蒸着により無機材料蒸着層を形成し、ガス透過性評価試料とした。得られた積層フィルムの酸素透過度及び水蒸気透過度を評価した。

10

【0034】

(1) 酸素透過度の測定

上述のように作製したガスバリア性フィルムを使用し、温度30 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度90%RHの条件で、米国モコン(MOCON)株式会社製の酸素透過度測定装置(OX-TRAN(R)2/20)を使用し、圧力差0.1MPaの条件で酸素透過度を測定した。装置の測定限界は0.01 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ である。

【0035】

(2) 水蒸気透過度の測定

上述のように作製したガスバリア性フィルムを使用し、温度30 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度90%RHの条件で、米国モコン(MOCON)株式会社製の透湿度測定装置(PERMATRAN(R)2/20)を使用し、圧力差0.1MPaの条件で水蒸気透過度を測定した。装置の測定限界は0.01 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ である。

20

【0036】

測定結果を表2に示す。本発明の積層体の酸素透過率および水蒸気透過率は装置の測定限界以下であった。一方、PET基材の酸素透過度及び水蒸気透過度は非常に高く、PET基材上に SiO_x 蒸着膜を形成することによりガスバリア性は大幅に改善されるが、微量のガスは透過することが測定結果から示された。これは SiO_x 等の無機材料層の厚みが薄いためである。本発明の積層体はスプレー噴霧した厚膜の焼成により得られるもので、その酸化物層の厚みは1.2 μm と厚いため、優れたガスバリア性を発揮することが示された。

30

【0037】

以下に、本実施例の積層体と比較例のガスバリア性の違いについて、膜の微構造のSEM像を用いて説明する。上述のようにして作製した本実施例のガラスと基材の界面をSEM観察した。図3(a)(b)は本実施例の積層体、(c)は比較例の膜構造のSEM像である。(c)には酸化物ガラス層2の縦方向の欠陥が存在しているのに対し、本実施例ではそのような欠陥が見られない。(c)では膜の厚みに対する欠陥の大きさが数10~数100分の1程度であるためガスバリア性は完全ではなく、0.9~1.5 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 程度の酸素透過性を有する。一方本実施例の積層体は酸化物ガラス層2が軟化点の低いV、AgおよびTeを含有し、熔融状態を経ており緻密であるため、ガスが通過する欠陥を有さない。積層体の酸化物ガラス層2の厚みは、スラリやペーストの塗布方法で如何様にも調整できるが、スラリをスプレー噴霧した場合の膜厚は500nm~50 μm 程度であり、ペーストを印刷した場合の膜厚は、50 μm ~500 μm 程度である。比較例の膜厚に比べ圧倒的に厚みがあり、なおかつ膜構造が緻密であるため、ガスバリア性は格段によい。

40

【0038】

【表 2】

表 2

	膜厚	フィルム全厚み (μm)	酸素透過率 ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)
本発明	ポリイミド/SPL-22膜積層体	13.2	測定限界以下	測定限界以下
比較例1	PETフィルム	12	194	41
比較例2	PETフィルム/ SiO_x 蒸着膜	12.1	2	2.2

【実施例 3】

【0039】

実施例 2 で作製した積層体を用い簡単な構造の有機 EL 素子を作製した。本実験で用いた有機 EL 素子の一部を図 4 に示す。ガラス基板 4 上に金属カソード 5 / 有機 EL 層 6 (緑色) / ITO 電極層 7 を積層した。大気圧 (0.1 MPa) 窒素雰囲気中のグローブボックス内にて、有機 EL 素子 (15 mm × 20 mm) の ITO 電極上に、大きさ 40 mm × 50 mm に切り出した本発明の積層体 8 を接着剤にて貼り付けることにより有機 EL 素子を封止し、EL 素子 A とした。同様に表 2 の比較例 1 および 2 のフィルムで封止した有機 EL 素子を EL 素子 B および C とした。

【0040】

これらの有機 EL 素子を、気温 50 、相対湿度 90 % の湿潤空气中に設置し、100 V、400 Hz の交流電源に接続し、連続点灯してその輝度を測定した。実験開始直後の

10

20

30

40

50

輝度を100%とし、輝度の経時変化を測定した結果を図5に示す。比較用EL素子BおよびCに比べて、EL素子Aの輝度低下率は0であることが確認された。すなわち、有機EL素子の信頼性を向上させるには、封止用フィルム材料として本実施例の積層体を用いればよいことがわかる。

【実施例4】

【0041】

図6は、本実施例の樹脂窓を示す正面図である。図7は、図6のA-A'線における樹脂窓の断面図である。図6および7に示すように、本実施例の樹脂窓は、ポリカーボネート基材9と、室外側表面に設けられた酸化物ガラス層10とで構成される。

【0042】

本実施例による樹脂窓は以下の手順で作製する。まず、ポリカーボネート製の樹脂窓(100mm×100mm×厚さ4mm)を射出成形により成形する。次に図2に示すように、酸化物ガラス微粒子のスラリを樹脂窓にスプレー噴霧し、乾燥させて酸化物ガラスの微粒子層を形成する。酸化物ガラスとしては、SPL-12、SPL-15、SPL-21の3種とした。

【0043】

次に、酸化物ガラスの微粒子を軟化、流動させ、連続的な一層の酸化物ガラス層にするのであるが、ポリカーボネートの耐熱温度は180であるため、酸化物ガラス微粒子層と樹脂窓を電気炉にて同時に加熱することができない。このような場合、樹脂窓表面の酸化物ガラス微粒子層にレーザを照射し加熱することにより、樹脂窓を破損させることなく酸化物ガラスの微粒子を軟化、流動させ、連続的な一層の酸化物ガラス層にする。本実施例では、酸化物ガラス微粒子層に対して、波長808nmの半導体レーザ11を用いて出力20W、走査速度50mm/sの条件でレーザ照射を行い、連続的な一層の酸化物ガラス層にした。このようにして作製したSPL-12、SPL-15、SPL-21のいずれの酸化物ガラス膜の厚みも9μmであった。以上のような樹脂窓の作製工程を図8に示す。

【0044】

作製した樹脂窓の比重はほぼポリカーボネートの比重と同等であり、 1.2 g/cm^3 である。一般の窓ガラスの比重は 2.4 g/cm^3 であり、樹脂窓は約半分の重量である。

【0045】

作製した樹脂窓の酸化物ガラス層がどの程度の紫外線を遮断するかを検証するため、紫外・可視分光光度計((株)日立製作所製U-4100)を用いて透過率測定を行った。測定波長範囲は240~2600nmとし、スキャンスピードは300nm/minとした。図9は透過率の測定結果である。いずれの酸化物ガラス層の240~400nm域における透過率はほぼ0であり、非常に良好な紫外線遮断機能を有する。

【0046】

以上の構成からなる樹脂窓に太陽光を照射すると、酸化物ガラス層10の作用により波長が240~400nmの紫外線が遮断され、樹脂材料が紫外線より保護される。

【0047】

一般に、太陽分光帯の280~400nmでの波長域は各物質に対する影響が大きく、ポリカーボネート単体に太陽光を照射すると表面から結合主鎖が徐々に切断され、粉化現象(チョーキング)が継続的に起こり、深部まで進行する。ポリカーボネートのC-C結合の解離感度波長(nm)は280~310と言われており、この波長域の紫外線を遮断する酸化物ガラス層を設けることにより、ポリカーボネートによる樹脂窓が実現できる。

【0048】

本実施例では、建築物の窓について記載したが、自動車のサイドやリアウインドウの樹脂製の窓、また自動車以外の各種の車体における樹脂製の窓にも適用できる。

【実施例5】

【0049】

実施例4の樹脂窓を前面ガラスの代替として使用した太陽電池モジュールの構造を図1

10

20

30

40

50

0 に示す。図 10 の太陽電池モジュールは、太陽光が入射する側に設置する本実施例の積層体である酸化物ガラス層付きの樹脂窓 12、バナジウム系ガラス組成物による封止材 13、太陽電池セル（太陽電池素子）14、バナジウム系ガラスを用いたアルミ電極 15 及びバックシート 16 を備える。樹脂窓 12 の太陽光が入射する側には凹凸を設けることができ、反射防止の効果がある。凹凸を設ける方法としてはナノインプリント法などがある。

【0050】

樹脂窓 12 は実施例 4 で作製した樹脂窓とまったく同一の製法で作製したものであり、基材がポリカーボネートであり、その外面に厚さ $9\ \mu\text{m}$ の酸化物ガラス層（SPL-15）を設けている。基材としてポリカーボネートを用いたが、その他アクリル、ポリエステル、フッ化ポリエチレンなど太陽光の入射を妨げないような透明基材であってもよい。これらは軽量カバーガラスとも言われるものである。

10

【0051】

太陽電池セル 14 としては、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、薄膜化合物半導体太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池等の様々な太陽電池素子を用いることができる。この太陽電池セル 14 は太陽電池モジュール内に 1 つ乃至複数配置されており、複数配置される場合はバナジウム系ガラスを用いたアルミ電極 15 を介し、電氣的にインターコネクタで接続されている。また、バックシート 16 としては耐候性、高絶縁性、及び強度を持たせるため、金属層及びプラスチックフィルム層とすることができる。

【0052】

20

多数の太陽電池セル 14 を直列に接続し、樹脂窓 12 とバックシート 16 の間に設置するとともに EVA シート 17 によって張り付けた。外周部をアルミニウム枠 13 によって固定し、太陽電池モジュールを作製した。

【0053】

樹脂窓の比重は約 $1.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ であり、一般のガラスの比重 $2.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ に比べて約半分の重量である。太陽電池モジュールにおいて、本実施例による酸化物ガラス層付き樹脂窓を用いることにより、40%の軽量化が達成できた。それによる架台費は 34%低減することができ、更に施工費の低減も可能となる。

【符号の説明】

【0054】

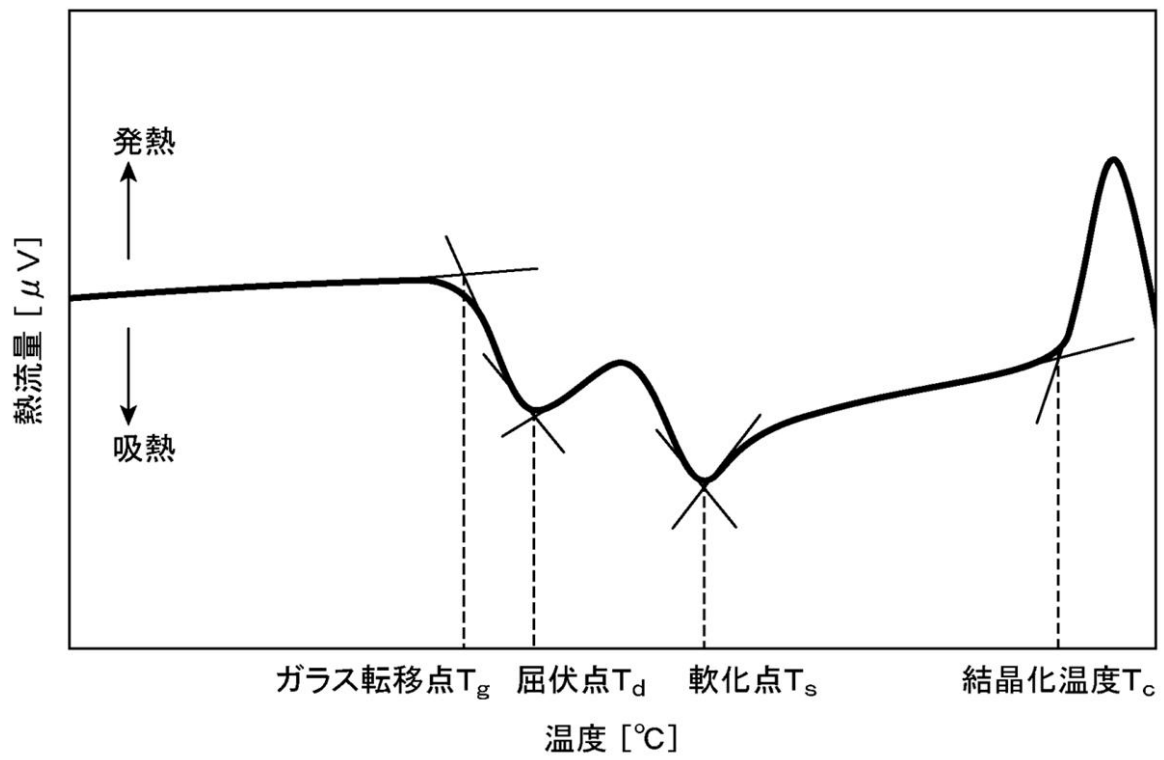
30

- 1 ポリイミドフィルム
- 2、10 酸化物ガラス層
- 3 スプレー
- 4 ガラス基板
- 5 金属カソード
- 6 有機 EL 層
- 7 ITO 電極
- 8 積層体
- 9 ポリカーボネート基材
- 11 半導体レーザ
- 12 樹脂窓
- 13 アルミニウム枠
- 14 太陽電池セル
- 15 アルミ電極
- 16 バックシート
- 17 EVA シート

40

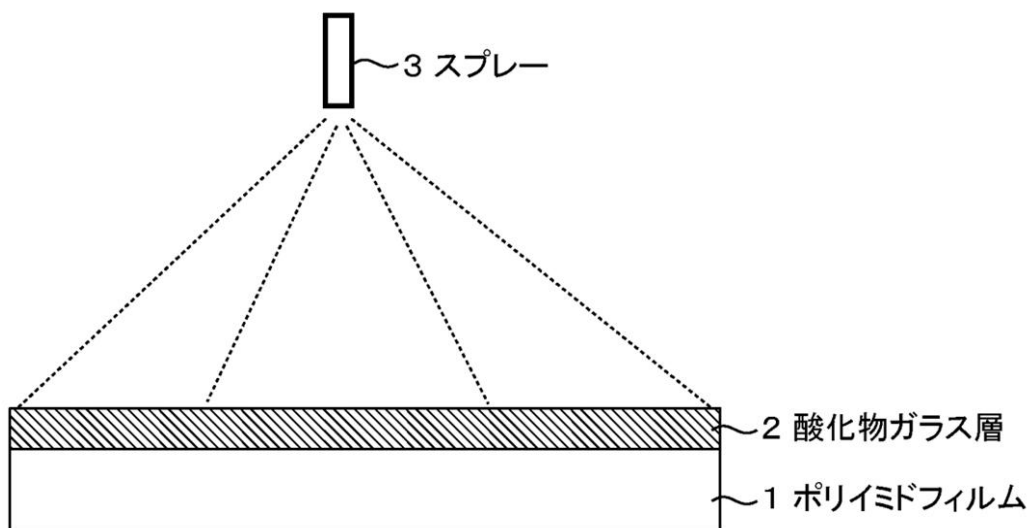
【図 1】

図 1



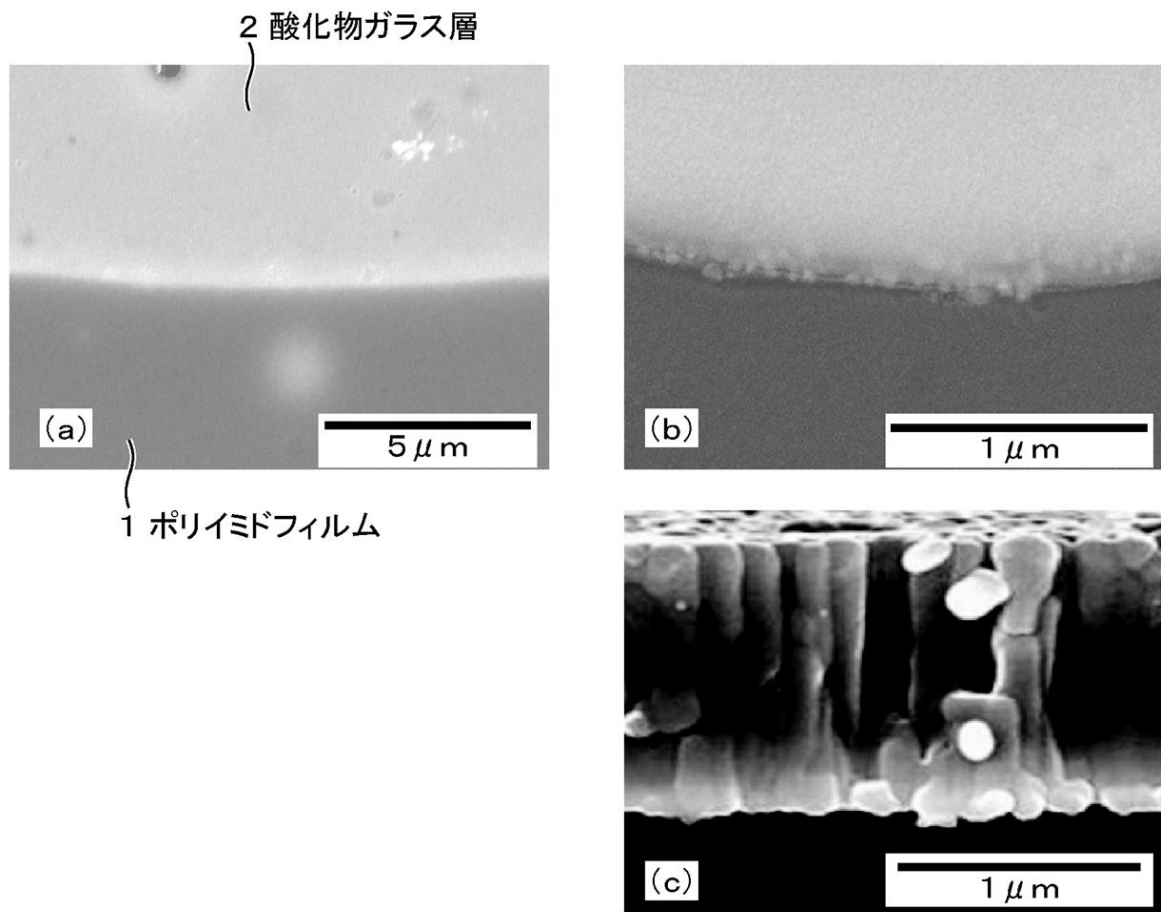
【図 2】

図 2



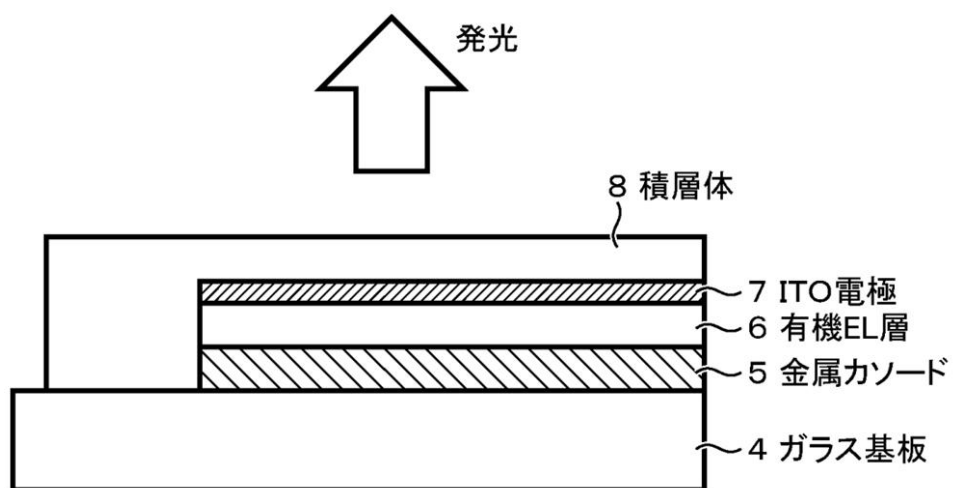
【図 3】

図 3



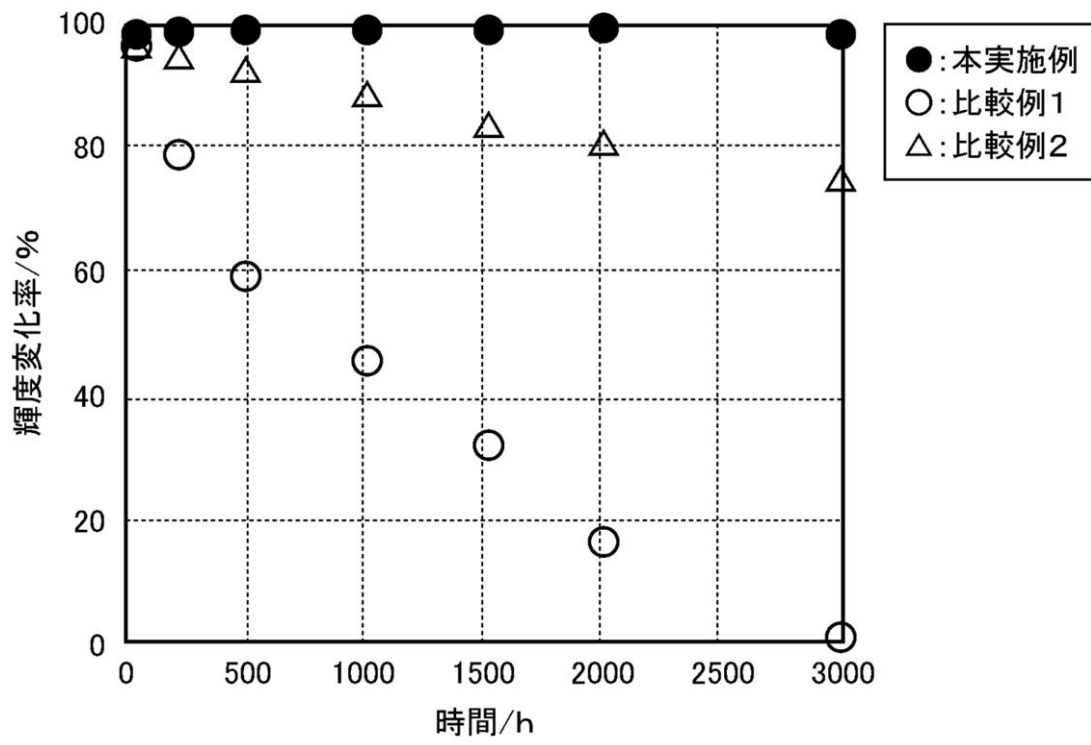
【図 4】

図 4



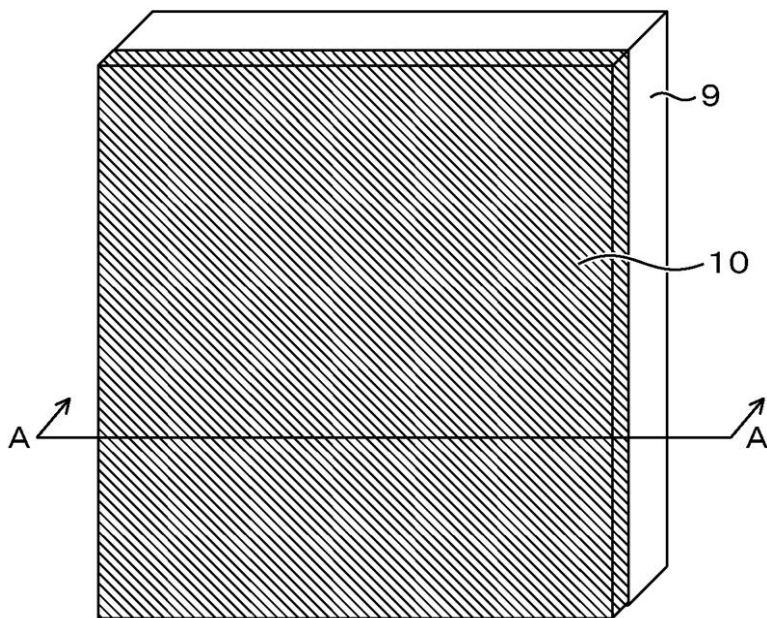
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



【図 7】

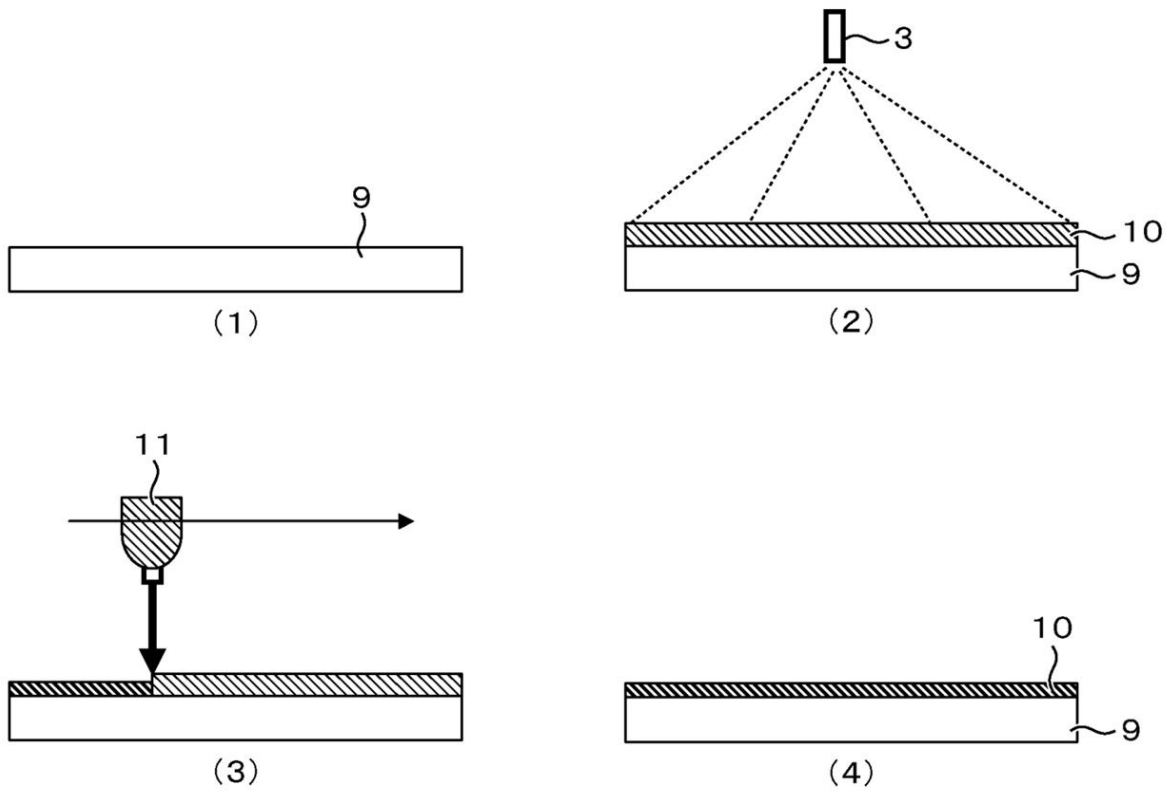
図 7

樹脂窓のA-A断面図



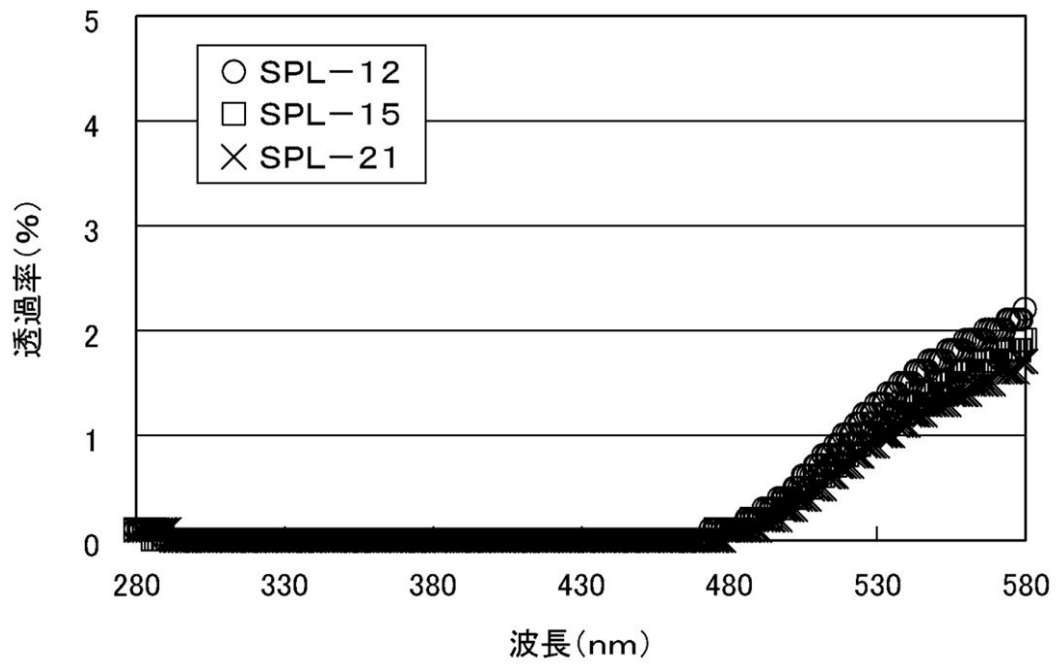
【図 8】

図 8



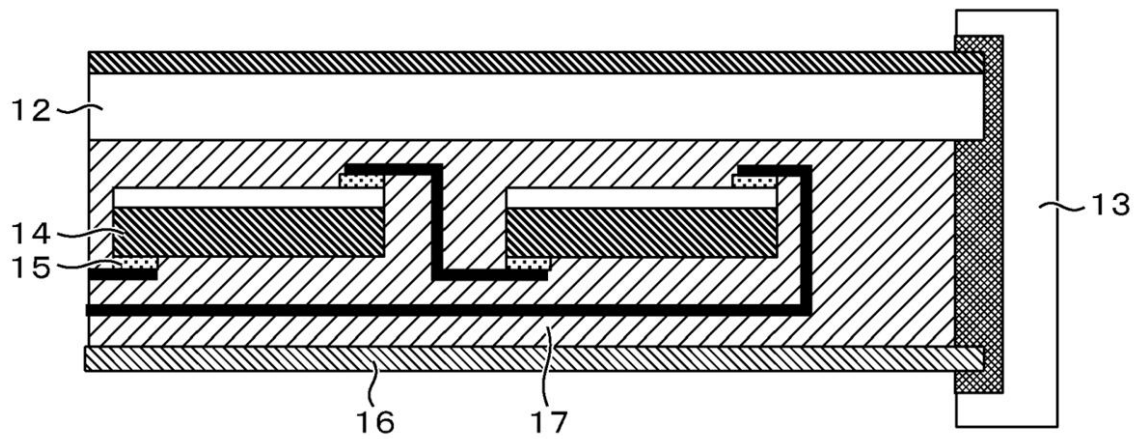
【図 9】

図 9



【図 10】

図 10



フロントページの続き

- (72)発明者 内藤 孝
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究
- (72)発明者 青柳 拓也
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究
- (72)発明者 藤枝 正
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究
- (72)発明者 村上 元
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究
- (72)発明者 吉田 博史
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究
- (72)発明者 荻野 雅彦
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究
- (72)発明者 宮内 昭浩
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
所内 株式会社 日立製作所 日立研究

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開2003-225970(JP,A)
特開平05-295140(JP,A)
特表平08-502468(JP,A)
特開平01-158794(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 ~ 43/00
C03C 1/00 ~ 14/00
H01L31/048
H05B33/04