

(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
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/018378 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004949
- (22) 国際出願日: 2012 年 8 月 3 日(03.08.2012)
- (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 2011-170505 2011 年 8 月 3 日(03.08.2011) JP
特願 2012-096935 2012 年 4 月 20 日(20.04.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳澤 誠 (YANAGISAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 山口 浩史 (YAMAGUCHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1048377 東

京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 前田 諭志 (MAEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号東洋モートン株式会社内 Tokyo (JP). 柳沼 昌希 (YAGINUMA, Masaki) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 松戸 和規 (MATSUDO, Kazunori) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 号トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 家入 健 (IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 アサヒビルディング 10 階響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

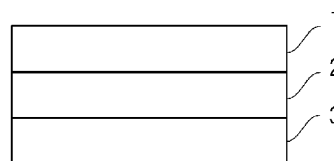
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) Title: SOLAR CELL REAR SURFACE PROTECTIVE SHEET AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池裏面保護シートならびに太陽電池モジュール

[図2A]



(57) Abstract: Provided is an inexpensive solar cell rear surface protective sheet having flame-retardant properties that satisfy the UL-1703 spread of flame test, and excellent long-term resistance to moist heat and long-term resistance to outdoor weather. This solar cell rear surface protective sheet is equipped with a film-thickness (t), weather-resistant, flame-retardant resin layer (1), a plastic film (2), and an easy-adhesion layer (3). Therein, the weather-resistant, flame-retardant resin layer (1) comprises the surface on one side of the solar cell rear surface protective sheet, while the easy-adhesion layer (3) comprises the surface on the other side thereof. The weather-resistant, flame-retardant resin layer (1) contains: a phosphorous-based flame retardant (A) selected from a group consisting of a phosphazene compound, a phosphinic acid compound, and a melamine (poly)phosphate; and a weather-resistant resin (B) selected from a group consisting of a fluorine resin, a urethane resin, and a polyester resin. The film thickness (t) of the weather-resistant, flame-retardant resin layer (1) is set at 2.5-20% of the total thickness, while the total phosphorous concentration deriving from the phosphorous-based flame retardant (A) contained in the weather-resistant, flame-retardant resin layer (1) is set at 2.1-14.2 wt%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/018378 A1



QA, RO, RS, RU, RW, 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.

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, 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,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

UL-1703に規定される火炎伝播試験の特性を満足する難燃性を有し、長期耐湿熱性および長期屋外耐候性に優れ、さらに安価な太陽電池裏面保護シートを提供する。本発明の太陽電池裏面保護シートは、膜厚 t の耐候性難燃樹脂層 (1)、プラスチックフィルム (2) 及び易接着剤層 (3) を具備してなり、太陽電池裏面保護シートの一方向の面を耐候性難燃樹脂層 (1)、他方の面を易接着剤層 (3) が構成する。耐候性難燃樹脂層 (1) が、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、及び (ポリ) リン酸メラミンからなる群より選ばれるリン系難燃剤 (A) と、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる耐候性樹脂 (B) とを含有する。耐候性難燃樹脂層 (1) の膜厚 t は総膜厚の 2.5 ~ 20% とし、かつ、耐候性難燃樹脂層 (1) 中のリン系難燃剤 (A) 由来の総リン濃度を 2.1 ~ 14.2 重量% とする。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池裏面保護シートならびに太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、耐候性難燃樹脂層、易接着剤層およびプラスチックフィルムを具備する太陽電池裏面保護シートに関する。さらに本発明は、前記太陽電池裏面保護シートを用いてなる太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題に対する意識の高まりから、環境汚染がなくクリーンなエネルギー源として太陽電池が注目され、有用なエネルギー資源としての太陽エネルギー利用の面から鋭意研究され実用化が進んでいる。太陽電池素子には様々な形態があり、その代表的なものとして、結晶シリコン太陽電池素子、多結晶シリコン太陽電池素子、非晶質シリコン太陽電池素子、銅インジウムセレナイド太陽電池素子、化合物半導体太陽電池素子等が知られている。

[0003] 太陽電池モジュールのうち、単純なものは、太陽電池素子の両面に充填剤、ガラス板を、順に積層した構成形態を呈する。ガラス板は、透明性、耐候性、耐擦傷性に優れることから、太陽の受光面側の封止シートとして、現在も一般的に用いられている。しかし、透明性を必要としない非受光面側においては、コストや安全性、加工性の面から、ガラス板以外の太陽電池裏面保護シート（以下、「裏面保護シート」ともいう）が各社により開発され、ガラス板に置き換わりつつある。

[0004] 裏面保護シートとしては、ポリエステルフィルム等の単層フィルムや、ポリエステルフィルム等に金属酸化物や非金属酸化物の蒸着層を設けたシートや、ポリエステルフィルム、フッ素系フィルム、オレフィンフィルム、アルミニウム箔などのフィルムを積層した多層フィルムが挙げられる（特許文献1～3）。

[0005] 寸法安定性を高めるために、特許文献4においては、厚さ30 μm 以下の特

定の構造を有するフッ素系樹脂シートからなる裏面保護シートが提案されている。また、水蒸気バリア性が高く、耐屈曲性を得るために、特許文献5には、基材シートに窒化ケイ素からなるガスバリア層、フッ素樹脂層を積層した裏面保護シートが提案されている。フッ素系樹脂シートを用いる他の例としては、特定構造のフッ素含有樹脂と、フッ素非含有樹脂から成形されたフィルムにアジニジリル基を含有した接着性樹脂層を形成させて得られるシートが特許文献6に開示されている。また、特許文献7には、耐候性、耐熱性、保色性、層と封入材との接着性、耐引掻正を実現するために、アモルファスフルオロポリマーを用いた裏面保護シートが提案されている。

[0006] 特許文献8には、プラスチックフィルム基材と、接着剤層と、水蒸気バリア層と、ビニル系共重合体(A)、ポリイソシアネート化合物(B)、ポリエステル(C)を含む樹脂組成物から形成された耐光性樹脂層とが積層されてなる裏面保護シートが提案されている。さらに、特許文献9には、外層シート(裏面保護シート、又はフロントシート)と、封止樹脂層を積層一体化した積層シートが提案されている。外層シートとしてポリフェニレンエーテル系樹脂層を用いることにより、耐久性、難燃性、及び寸法安定性に優れ、かつ、封止樹脂層との接着力を良好に保ち、さらにハンドリング性を向上できることが記載されている。

[0007] また、難燃性を有さない熱可塑性樹脂フィルムにリン系や無機系の難燃剤を含有したコーティング層を設けることで、米国UNDERWRITERS LABORATORIES社規格(以下、ULと略す)のUL-94に規定されたHB、V-2相当の難燃レベルを有する積層フィルムが提案され、太陽電池という用途も提案されている(特許文献10~14)。

[0008] 特許文献15には、建築基準法施行令109条の第1号の記載の難燃性を満足する発電素子と裏面保護シートの間に配設される封止材の構成が開示されている。具体的には、ポリオレフィン樹脂と、0.1重量%から10重量%の範囲の難燃性の粒子とを含有する封止材料組成物を用いて形成する封止材が開示されている。また、特許文献16には、UL-94 HB規格を満た

す構成として、エチレン酢酸ビニル共重合体、及び有機過酸化物を含む太陽電池封止膜に、所定の構造を有するホスファゼン化合物をエチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して0.1～30質量部含む構成が開示されている。さらに、特許文献17には、建築基準法の防火・防災規定に基づく難燃性を満たす構成として、絶縁体層、絶縁性中間層、太陽電池、被覆材である有機樹脂中間層がこの順に積層され、絶縁性中間層、太陽電池、有機樹脂中間層を被覆するフッ素樹脂層がさらに積層された太陽電池モジュールが開示されている。そして、被覆材をフッ素樹脂に比べて可燃性である有機樹脂中に溶剤可溶性フッ素樹脂を配合した材料で構成し、ホスファゼン化合物を配合する例が開示されている。

[0009] なお、優先権の基礎となる先の出願後に公開された特許文献であるが、太陽電池裏面保護シートに難燃性を付与するためのコーティング剤として、フッ素系樹脂に、無機顔料及び難燃剤を含有するコーティング剤が提案され、UL-94のHB規格を満たすことが記載されている（特許文献18）。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2004-200322号公報
特許文献2：特開2004-223925号公報
特許文献3：特開2001-119051号公報
特許文献4：特開2003-347570号公報
特許文献5：特開2010-219196号公報
特許文献6：特開2004-352966号公報
特許文献7：特表2010-519742号公報
特許文献8：特開2008-098592号公報
特許文献9：特開2011-146671号公報
特許文献10：特開2009-179037号公報
特許文献11：特開2010-89334号公報
特許文献12：特開2010-120321号公報

特許文献13：特開2010-149447号公報

特許文献14：特開2010-234741号公報

特許文献15：特開2011-134986号公報

特許文献16：特開2011-114118号公報

特許文献17：特開平06-196742号公報

特許文献18：特開2011-162598号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 太陽電池モジュールの高性能化を目指し、これまで種々の提案がなされてきた。難燃化を実現するアプローチとして、封止材や裏面保護シート等の部材にフッ素系樹脂を用いる方法や、熱可塑性樹脂フィルムに難燃剤を含有させたフィルムが提案されてきた。
- [0012] 一般的な高分子材料の燃焼性は、上述したUL-94に定められたHB試験またはV（VTM）試験により、着火後から消炎するまでの時間により評価を行っている。上記従来例においても、UL-94の規定によるHB、V-2相当の難燃性レベルを満たす積層フィルムが提案されている。しかしながら、太陽電池モジュール並びに太陽電池裏面保護シートの燃焼性の規格は、太陽電池の基準規格となるIEC61730-1、IEC61730-2及びUL-1703に定められており、中でも太陽電池裏面保護シートについては、UL-1703に規定される火炎伝播試験（ラジアントパネル試験、ASTM E162）を満たすことが市場から要求されている。火炎伝播試験は、（i）燃焼温度（≒熱放出係数）、（ii）燃焼速度（≒炎拡散係数）とから求められる火炎の伝わりかた、つまり火炎伝播係数を評価の基準とするものであり、着火後から消炎するまでの時間により評価するHB試験やV（VTM）試験とは異なるものである。
- [0013] 難燃性を高めるためには、裏面保護部材としてガラス板を用いる方法が有効であるが、前述したように、コスト性、安全性、加工性の面からガラス板以外の材料に置き換わりつつある。そこで、太陽電池裏面保護シートにおい

てUL-1703を満たす裏面保護シートを提供することが重要な課題となっている。また、太陽電池モジュールにおいては、難燃性の他にも、屋外の過酷な条件下に耐え得る長期耐湿熱性および長期屋外耐候性に優れることが求められる。さらに、太陽電池モジュールの普及を加速化させるためには、安価で提供することが重要となる。

[0014] 本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、UL-1703に規定される火炎伝播試験の特性を満足する難燃性を有し、かつ、長期耐湿熱性および長期屋外耐候性に優れ、さらに安価に提供可能な太陽電池裏面保護シート、及び該太陽電池裏面保護シートを用いてなる太陽電池モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 上記目的を達成すべく本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、以下の態様において、本発明の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の太陽電池裏面保護シートは、膜厚 t (μm)の耐候性難燃樹脂層(1)、プラスチックフィルム(2)及び易接着剤層(3)を具備してなる太陽電池裏面保護シートであって、前記太陽電池裏面保護シートの一方の面を前記耐候性難燃樹脂層(1)が構成し、前記太陽電池裏面保護シートの他方の面を前記易接着剤層(3)が構成する。そして、前記耐候性難燃樹脂層(1)が、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、及び(ポリ)リン酸メラミンからなる群より選ばれるリン系難燃剤(A)と、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる耐候性樹脂(B)とを含有し、前記耐候性難燃樹脂層(1)の膜厚 t が、太陽電池裏面保護シートの総膜厚の2.5～20%であり、前記耐候性難燃樹脂層(1)中の前記リン系難燃剤(A)由来の総リン濃度を2.1～14.2重量%とする。

[0016] 前記耐候性難燃樹脂層(1)中のリン系難燃剤(A)は、20～50重量%含むことが好ましい。前記耐候性難燃樹脂層(1)中の前記リン系難燃剤(A)由来の総リン濃度は3～10重量%とすることが好ましい。前記耐候

性樹脂（Ｂ）はフッ素系樹脂、又は固有粘度が 0.6 (dl/g) 以上で、かつ、環状三量体含有量が１重量％以下である低オリゴマーポリエステル系樹脂であることが好ましい。

[0017] 本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池の受光面側に位置する太陽電池表面封止シート（Ⅰ）、前記太陽電池の受光面側に位置する封止材層（ⅠⅠ）、太陽電池素子（ⅠⅠⅠ）、前記太陽電池の非受光面側に位置する封止剤層（ⅠⅤ）、及び前記非受光面側封止剤層（ⅠⅤ）に接してなる、上記太陽電池裏面保護シート（Ⅴ）を具備してなる太陽電池モジュールであって、前記太陽電池裏面保護シートを構成する耐候性難燃樹脂層（１）が、前記太陽電池表面封止シート（Ⅰ）から最も遠くに位置するものである。

発明の効果

[0018] 本発明により、UL-1703に規定される火炎伝播試験の特性を満足する難燃性を有し、かつ、長期耐湿熱性および長期屋外耐候性に優れ、さらに安価に提供可能な太陽電池裏面保護シート、及び該太陽電池裏面保護シートを用いてなる太陽電池モジュールを提供することができるという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の太陽電池用モジュールの断面を模式的に示す図である。

[図2A]本発明の太陽電池裏面保護シートの一例を示す模式的断面図である。

[図2B]本発明の太陽電池裏面保護シートの一例を示す模式的断面図である。

[図2C]本発明の太陽電池裏面保護シートの一例を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。また、本明細書において「任意の数A～任意の数B」なる記載は、数A及び数Aより大きい範囲であって、数B及び数Bより小さい範囲を意味する。

[0021] 太陽電池裏面保護シートは、前述したように、UL-1703に規定される火炎伝搬試験を満たすことが求められている。また、太陽電池モジュール

の寿命は、現在、15～25年の長期保証が求められており、太陽電池裏面保護シートにも長期耐候性、長期耐湿熱性が必要とされている。さらに、太陽電池裏面保護シートには、耐電圧性を満足することも求められている。

[0022] 耐電圧性を確保する観点からは、太陽電池裏面保護シートの膜厚は、構成する素材や封止材の厚みに応じて変動し得るが250 μm 以上とすることが好ましい。また、太陽電池裏面保護シートの柔軟性、生産性、コストの観点からは、400 μm 以下の厚さとすることが好ましい。また、太陽電池裏面保護シートを安価に提供することも重要となる。そこで、太陽電池裏面保護シートを構成する主たる部材であるプラスチックフィルム(2)の厚みの割合を多くしつつ、太陽電池裏面保護シート全体の燃焼拡大を防ぎ、防災性や消炎性を実現することが理想的である。当該観点から、太陽電池裏面保護シートの厚みを250～400 μm の範囲とした場合には、プラスチックフィルム(2)の厚みを125～250 μm の範囲とすることが好ましい。また、プラスチックフィルム(2)の素材は特に限定されないが、安価に提供する観点からポリエステル系フィルムやオレフィン系フィルムのような熱可塑性樹脂が好適である。

[0023] 本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、以下の(i)～(v)構成を全て満たすことにより、驚くべきことにUL-1703に規定される火炎伝播試験の特性を満足する難燃性を有し、かつ、長期耐湿熱性及び長期屋外耐候性に優れ、かつ、耐電圧性に優れ、さらに安価に提供可能な太陽電池裏面保護シートを提供することができることを突き止めた。

(i) 本発明の太陽電池裏面保護シートは、膜厚 t (μm)の耐候性難燃樹脂層(1)、プラスチックフィルム(2)及び易接着剤層(3)を具備してなるものとする。

(ii) 太陽電池裏面保護シートのうち、太陽電池素子側に配設される最外層を易接着剤層(3)、他方の最外層を耐候性難燃樹脂層(1)とする。

(iii) 耐候性難燃樹脂層(1)が、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、及び(ポリ)リン酸メラミンからなる群より選ばれるリン系難燃剤(

A) と、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる耐候性樹脂 (B) とを含有するものとする。

(iv) 耐候性難燃樹脂層 (1) の膜厚 t を太陽電池裏面保護シートの総膜厚の 2.5 ~ 20 % とする。

(v) 耐候性難燃樹脂層 (1) 中のリン系難燃剤 (A) 由来の総リン濃度が 2.1 ~ 14.2 重量% とする。

以下、上記 (i) ~ (v) について詳述する。

[0024] 本発明の太陽電池裏面保護シートにおいて、(i) ~ (iii) を満たすことにより、耐候性・難燃性を実現しつつ、安価に提供し、かつ、太陽電池モジュール内での密着性を良好に保つことができる。難燃性を付与する方法としては、太陽電池裏面保護シート全体に難燃剤を添加する方法や、難燃層と耐候性層を別々に設けたり、中間層に難燃剤を添加する方法も考えられるが、本発明は、太陽電池素子から最も離間した最外層に耐候性樹脂を配設し、これに難燃剤を添加する態様を採用する。耐候性難燃樹脂層 (1) は、太陽電池裏面保護シートの内部、さらには太陽電池モジュールを紫外線や物理的衝撃等の外的要因から保護する。これにより、太陽電池素子の出力劣化を抑制し、太陽電池裏面保護シートの内部層との密着性を高めることができる。その結果、難燃性の効果をより確かなものとすることができる。

[0025] ところで、一般的に用いられている難燃剤としては、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、ケイ素系難燃剤、無機系難燃剤などが挙げられる。

リン系難燃剤としては、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、リン酸グアニジン、ポリリン酸グアニジン、リン酸アンモニウム、ポリリン酸アンモニウム、リン酸アミドアンモニウム、ポリリン酸アミドアンモニウム、リン酸カルバメート、ポリリン酸カルバメートなどのリン酸塩系化合物やポリリン酸塩系化合物、赤リン、有機リン酸エステル化合物、ホスファゼン化合物、ホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、ホスフィンオキシド化合物、ホスホラン化合物、ホスホルアミド化合物などが挙げられる。

窒素系難燃剤としては、メラミン、メラム、メレム、メロン、メラミンシ

アヌレートなどのトリアジン系化合物、シアヌル酸化合物、イソシアヌル酸化合物、トリアゾール系化合物、テトラゾール化合物、ジアゾ化合物、尿素などが挙げられる。

ケイ素系難燃剤としては、シリコン化合物やシラン化合物などが挙げられる。

ハロゲン系難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノールA、ハロゲン化エポキシ化合物、ハロゲン化フェノキシ化合物などの低分子ハロゲン含有化合物、ハロゲン化されたオリゴマーやポリマーなど挙げられる。

無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物や、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化アンチモン、酸化ニッケル、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ホウ酸亜鉛、水和ガラスなどが挙げられる。

[0026] 上記一例に示したように難燃剤の種類は多数ある。多数の難燃剤の中で本発明者らが検討を重ねた結果、(i i i) のホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、(ポリ)リン酸メラミンのいずれかのリン系難燃剤(A)が有用であることがわかった。

[0027] まず、上記(i i i)以外の難燃剤が不適切な理由について説明する。窒素系難燃剤や無機系難燃剤は、難燃性効果を発揮させるためには難燃剤の添加量を多くする必要がある。それに伴って耐候性難燃樹脂層(1)の耐候性や耐湿熱性が大きく低下するという問題が生じる。また、ハロゲン系難燃剤は、耐湿熱試験や耐候性試験により、耐候性難燃樹脂層が大きく黄変するため外観上忌避される。また、耐候性試験で難燃剤が耐候性樹脂(B)の劣化を促進するという問題がある。

[0028] また、リン系難燃剤は、比較的少ない添加量で難燃性を発現できるという点で好適であるが、例えば、フレキシブルプリント基板等に用いられている(ポリ)リン酸アンモニウムや(ポリ)リン酸カルバメートは、耐湿熱試験

の時間の経過に伴い、徐々に分解して強酸であるリン酸を発生するため好ましくない。発生したリン酸は、耐候性樹脂（Ｂ）の加水分解の触媒となり、耐候性難燃樹脂層（１）を大きく劣化させる。従って、リン系難燃剤であっても耐湿熱試験において加水分解して酸を発生する難燃剤は好ましくない。

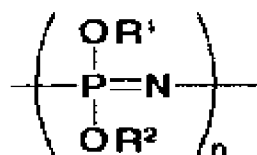
[0029] 本発明のリン系難燃剤（Ａ）は、耐候性や耐湿熱性に影響を及ぼさない程度の少ない添加量で効果的に難燃性を発現できる。また、加水分解により酸を発生しない点において優れている。また、リン系難燃剤（Ａ）自身が高い耐湿熱性を有しており、湿熱経時で加水分解することがほとんどない。そのため、耐候性難燃樹脂層（１）のプラスチックフィルム（２）等の内部層に対する密着性低下が生じることを効果的に防止できる。即ち、本発明のリン系難燃剤（Ａ）を用いることにより、耐候性樹脂（Ｂ）単体の時よりも耐湿熱性を高め、経時の密着性を良好に保つことで、難燃剤の効果に加えて、効果的に（ｉ）燃焼温度（≡熱放出係数）の低下、（ｉｉ）燃焼速度（≡炎拡散係数）の低下に寄与したものと考察している。

[0030] リン系難燃剤（Ａ）のうち特にホスファゼン化合物およびホスフィン酸化合物は、疎水性が極めて高いフィラー状の化合物であるため、これらの化合物を用いることにより、耐候性難燃樹脂層（１）の疎水性をより効果的に高めることができる。即ち、耐光性樹脂（Ｂ）単体の時よりもさらに高い耐湿熱性を発現できる。そのため、太陽電池裏面保護シート用の難燃剤として極めて適している。

[0031] ホスファゼン化合物としては、次の一般式（１）又は（２）に例示されるホスファゼンオリゴマーが挙げられる。

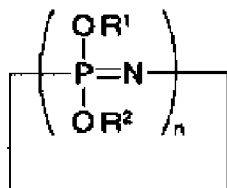
[化1]

一般式（１）



[化2]

一般式(2)



[0032] 但し、一般式(1)又は(2)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素原子であるか、又はハロゲンを含まない1価の有機基であり、 R^1 及び R^2 の1価の有機基は、フェニル基、アルキル基、アミノ基、アリル基を表わし、前記フェニル基等はそれぞれハロゲンを含まない置換基をさらに有することができる。置換基としては、水酸基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、からなる群より適宜選択することができる。 n は3～10の整数である。

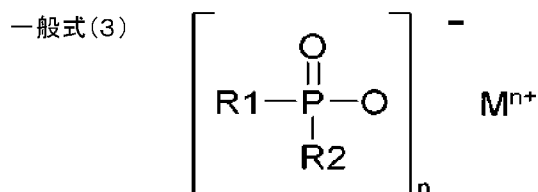
前記 R^1 や R^2 がフェニル基やアルキル基である、シクロホスファゼンが好ましく、シクロホスファゼンはトリシクロホスファゼンであることがより好ましい。具体的には、ヘキサアルコキシトリシクロホスファゼンやヘキサフェノキシトリシクロホスファゼンが挙げられ、ヘキサフェノキシトリシクロホスファゼンが好ましい。

ヘキサアルコキシトリシクロホスファゼンとしては、ヘキサメトキシトリシクロホスファゼン、ヘキサエトキシトリシクロホスファゼン、ヘキサプロポキシトリシクロホスファゼン等が挙げられる。

ヘキサフェノキシトリシクロホスファゼンとしては、無置換のヘキサフェノキシトリシクロホスファゼンの他、水酸基やシアノ基等の置換基を有するヘキサフェノキシトリシクロホスファゼンが挙げられる。

[0033] ホスフィン酸化合物としては、次の一般式(3)に例示されるホスフィン酸塩が挙げられる。

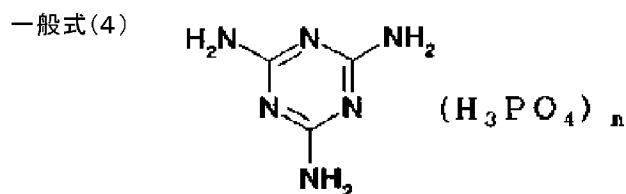
[化3]



[0034] 但し、一般式(3)において、R1、R2は、同一か又は異なり、直鎖状もしくは分枝状の炭素数1～6のアルキル基、又はアリール基を示し、Mは、Mg、Ca、Al、Sb、Sn、Ge、Ti、Zn、Fe、Zr、Ce、Bi、Sr、Mn、Li、Na、Kから成る群より選択される少なくとも一種の金属を示し、nは1～4の整数である。より好ましい化合物としては、MがMg、Ca、Alであるホスフィン酸塩が挙げられ、MがAlであるホスフィン酸アルミニウム塩が特に好ましい。具体的には、R1及びR2がアルキル基、n=3のトリスジアルキルホスフィン酸アルミニウム塩が好ましい。

[0035] (ポリ)リン酸メラミンとしては、次の一般式(4)に例示される、リン酸とメラミンが塩の状態を呈する化合物が挙げられる。下記一般式(4)においてnは1～10であることが好ましく、nが2以上の場合を「ポリリン酸メラミン」と称する。

[化4]



[0036] 上記のリン系難燃剤(A)は、単独で用いても、各化合物群内で複数を組み合わせても、複数の化合物群から任意に組み合わせてもよい。

[0037] 耐候性樹脂(B)は、紫外線や物理的衝撃等による劣化の影響を防ぎ、なおかつ、リン系難燃剤(A)が耐候性難燃樹脂層(1)中に凝集しないで均

ーに存在するためのバインダーとしての役割を担っている。

[0038] 耐候性樹脂（Ｂ）は、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれるものが適切である。ウレタン系樹脂には、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂や、前記ポリエステルポリウレタン樹脂以外のウレタン樹脂が挙げられる。前記した種々のウレタン樹脂にさらにウレア結合を有する、ウレタンウレア樹脂もウレタン樹脂として挙げることができる。耐候性を向上するため、耐候性樹脂（Ｂ）に紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等を結合してもよいし、耐候性樹脂（Ｂ）に紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤等を添加してもよい。

[0039] 耐候性樹脂（Ｂ）として好適なフッ素系樹脂は、主鎖の炭素に直結する部位にフッ素が結合されたモノマー（以下、フッ素含有モノマーともいう）成分を樹脂中に５０モル％以上、１００モル％以下含むものである。但し、フッ素含有モノマー成分が含まれていないブロックが存在するブロック共重合体は、フッ素含有モノマーが全体として５０モル％以上共重合されていたとしても好ましくない。換言すると、主鎖の炭素に直結する部位にフッ素が結合されたモノマーがランダム共重合されているもの、フッ素含有モノマーと非フッ素含有モノマーが交互共重合されたもの、若しくは、複数のフッ素含有モノマーの共重合体や、単一のフッ素含有モノマーの重合体が本発明のフッ素系樹脂に該当する。

[0040] フッ素含有モノマーの好ましい例としては、 $\text{CHF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CHF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CFCI}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 等が例示できる。

[0041] 耐候性樹脂（Ｂ）に好適なフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリクロロトリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリフッ化ビニル（ＰＶＦ）、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン・六フッ化プロピ

レン共重合体（F E P）、エチレン・四フッ化エチレン共重合体（E T F E）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）などが挙げられる。

[0042] フッ素系樹脂は、耐候性や耐薬品性にも優れており、耐候性樹脂（B）として好適である。前記フッ素含有モノマーからなるフッ素系樹脂は、主鎖に加水分解のおそれがあるウレタン結合やエステル結合等を有していないため、リン系難燃剤（A）から発生する微量の酸が触媒となって長期の間に加水分解を起こしたりすることがない。従って、ウレタン系樹脂やポリエステル系樹脂よりも好ましい。なお、ウレタン系樹脂やポリエステル系樹脂に対し、例えばリン酸アンモニウムを用いた場合、耐湿熱試験においてリン酸アンモニウムが分解し、強酸であるリン酸が発生する。そして、発生したリン酸がウレタン系樹脂やポリエステル系樹脂を分解してしまうので、リン酸アンモニウムのような難燃剤は太陽電池裏面保護シートには適しない。

[0043] 耐候性樹脂（B）に好適なポリエステル系樹脂は、カルボン酸基を有するカルボン酸成分と水酸基を有する水酸基成分を反応させてなるものである。

上記カルボン酸成分としては、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトレヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラクロル無水フタル酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、ε-カプロラクトン、脂肪酸が例示できる。

上記水酸基成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、3-メチルペンタジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等のジオール成分の他、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリ

トール、ジペンタエリスリトールなどの多官能アルコールが例示できる。

常法に従い、カルボン酸成分と水酸基成分とを重合させて所定のポリエステル樹脂としたものを耐候性樹脂（Ｂ）として使用できる。ポリエステル系樹脂は、燃焼試験（ＵＬ－１７０３、ＵＬ－９４）を満たす観点、耐候性、耐湿熱性の観点から、低オリゴマーポリエステル系樹脂であることがより好ましい。

[0044] 低オリゴマーポリエステル系樹脂は、固有粘度が 0.6 (dl/g) 以上で、かつ、環状三量体含有量が $1 \text{ 重量\%}$ 以下のものをいう。固有粘度は、 $0.6 \sim 1.2 \text{ (dl/g)}$ であることが好ましい。ポリエステル系樹脂の固有粘度は比粘度（ $\eta_{sp} = (\eta / \eta_0) - 1$ ）を溶媒中の樹脂の濃度 $c \text{ (g/mL)}$ で除した η_{sp} / c を、濃度 0 へ外挿することにより求められる。なお、 η_0 は溶媒の粘度、 $c \text{ (g/mL)}$ は溶媒中の樹脂の濃度、 η は $c \text{ (g/mL)}$ における樹脂溶液の粘度、 sp は樹脂溶液の粘度と溶媒の粘度の比である。

[0045] ポリエステル系樹脂の環状三量体含有量は、少なければ少ないほど良いが、 $0.5 \text{ 重量\%}$ 以下であることがより好ましい。ポリエステル系樹脂の環状三量体含有量は、ポリエステル系樹脂 100 mg をオルトクロロフェノール 2 mL に溶解し、液体クロマトグラフィーにて重量%を測定する方法で求められる。

[0046] 耐候性樹脂（Ｂ）に好適なウレタン系樹脂は、水酸基を有するポリエステル樹脂以外の水酸基成分とイソシアネート化合物を反応させてなるものである。

上記水酸基成分としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加したポリエーテル系ポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエン系ポリオールなどのポリマーポリオールなどが使用できる。

上記イソシアネート化合物としては、後述するポリイソシアネート化合物（Ｃ）と同様のものを例示できる。トリメチレンジイソシアネート（ＴＤＩ

）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、メチレンビス（4，1-フェニレン）=ジイソシアネート（MDI）、3-イソシアネートメチルー3，5，5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（IPDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）等のジイソシアネートや、これらジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、これらジイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート体、これらジイソシアネートのビュレット結合体、ポリメリックジイソシアネートなどが例示できる。

[0047] また、耐候性樹脂（B）により高い強靱性、耐候性、耐湿熱性を必要とする場合には、より高い架橋密度を得る為に、耐候性樹脂（B）の側鎖中に反応可能な官能基を導入し、一般的な架橋剤で架橋しても良い。架橋剤としては、ポリイソシアネート化合物、ポリグリシジル化合物、ポリアジリジル化合物などが挙げられる。

[0048] 耐久性や塗液安定性の点から、水酸基を有するポリエステル系またはウレタン系樹脂とイソシアネート水酸基と反応し得る官能基を有する硬化剤としては、イソシアネート化合物が好ましい。さらに耐久性の向上の点から、ポリイソシアネート化合物が好ましい。

[0049] ポリイソシアネート化合物は、耐候性樹脂（B）同士を互いに架橋させ、強靱で且つ伸張性、柔軟性、成形加工性、耐擦傷性、長期耐候性、長期耐湿熱性、耐薬品性を有する耐候性樹脂層を形成するために用いられる。得られる耐候性樹脂層が経時で黄色から褐色に変色することを防ぐために、脂環族または脂肪族の化合物のみを用いることが好ましい。

[0050] 脂環族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。

芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ジフェニルメタンジ

イソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、*o*-キシレンジイソシアネート、*m*-キシレンジイソシアネート、*p*-キシレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートなどが挙げられる。

[0051] ポリイソシアネート化合物としては、上記化合物とグリコール類またはジアミン類との反応生成物である両末端イソシアネートアダクト体、ビウレット変性体、イソシアヌレート変性体を用いても構わない。

特に、ポリイソシアネート化合物がイソシアヌレート変性体、特にイソシアヌレート環含有トリイソシアネートを含む場合には、より強靱、且つ伸張性を有する耐候性樹脂層を得ることができるため好ましい。イソシアヌレート環含有トリイソシアネートとして具体的には、イソシアヌレート変性イソホロンジイソシアネート（例えば、住友バイエルウレタン社製のデスモジュールZ4470）、イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアネート（例えば、住友バイエルウレタン社製のスミジュールN3300）、イソシアヌレート変性トリレンジイソシアネート（例えば、住友バイエルウレタン社製のスミジュールFL-2、FL-3、FL-4、HLBA）が挙げられる。また、イソシアヌレート環をさらに反応可能な官能基を2個以上有するポリエステル（c）と反応させて、1分子中のイソシアネート基を増やしても良いし、生成したウレタン結合とさらに1当量のイソシアネート基を反応させてアロファネート化して、さらに1分子中のイソシアネート基を増やしても良い。イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するポリエステル（c）としては、周知のポリエステル樹脂を用いることができる。

[0052] また、上記ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基を、例えば、メタノール、エタノール、*n*-ペンタノール、エチレンクロルヒドリン、イソプロピルアルコール、フェノール、*p*-ニトロフェノール、*m*-クレゾール、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、 ϵ -カプロラクタムなどのブロック剤と反応させてブロック化した、ブロック変性体を用いても構わない。

[0053] 更に、ポリイソシアネート化合物として、イソシアネート基と反応可能な

官能基を2個以上有するポリエステル (d) と、両末端にイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物 (e) とを反応させてなる、両末端イソシアネートプレポリマーを用いても構わない。ポリイソシアネート化合物が上記両末端イソシアネートプレポリマーを含む場合には、少量で伸張性が得られ、塗膜の強靱性も損なわれない。ポリイソシアネート化合物は、1種、もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0054] イソシアネート基と反応可能な官能基を2個以上有するポリエステル (d) としては、周知のポリエステル樹脂を用いることができる。両末端にイソシアネート基を有するジイソシアネート化合物 (e) としては、例えば、トルイレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイレンイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0055] ポリイソシアネート化合物は、耐候性樹脂 (B) に対して、耐候性樹脂 (B) が有する官能基 (イソシアネート基と反応可能な官能基) の総数に対するポリイソシアネート化合物のイソシアネート基の数が0.1~5倍であることが好ましく、更には1~3倍であることが好ましい。0.1倍より少ないと、架橋密度が低すぎて、耐溶剤性、耐擦傷性、耐候性が十分でなく、5倍より多いとイソシアネートが余ってしまい、空気中の水分と反応して、季節により物性が変化する要因となる。

[0056] 硬化剤としては、上記ポリイソシアネート化合物の他に、周知のオキサゾリン化合物、例えば、2, 5-ジメチル-2-オキサゾリン、2, 2-(1, 4-ブチレン)-ビス(2-オキサゾリン) 又はヒドラジド化合物、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドを含むことができる。

- [0057] 耐候性樹脂（Ｂ）中の芳香環含有量は、最大でも５０重量％であり、１０重量％以下であることが好ましく、できるだけ芳香環は含有しないことが好ましい。耐候性樹脂（Ｂ）中の芳香環含有量が５０重量％を超えると、紫外線を吸収して、耐候性難燃樹脂層（１）の黄変および塗膜劣化の原因となり、耐候性が低下しやすい。
- [0058] また、耐候性難燃樹脂層（１）は、表面のすべり性やブロッキング性を向上させるために、無機微粒子や有機微粒子を添加しても良い。
- [0059] 上記無機微粒子の具体例としては、シリカ、ガラス繊維、ガラス粉末、ガラスビーズ、クレー、ワラスナイト、酸化鉄、酸化アンチモン、リトポン、軽石粉、硫酸アルミニウム、ケイ酸ジルコニウム、ドロマイト、砂鉄などを含有する無機系粒子が挙げられる。また、前記無機微粒子は、その特性を損なわない程度に不純物を含んでいてもよい。また、粒子の形状は、粉末状、粒状、顆粒状、真球状、平板状、繊維状など、どのような形状であってもよい。
- [0060] 上記有機系微粒子の具体例としては、ポリオレフィン系ワックス、ポリメチルメタアクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ナイロン樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、メタクリレート樹脂、アクリレート樹脂などのポリマー粒子、あるいは、セルロースパウダー、ニトロセルロースパウダー、木粉、古紙粉、粳穀粉、澱粉などが挙げられる。前記有機系微粒子は、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法、ソープフリー重合法、シード重合法、マイクロサスペンション重合法などの重合法により得ることができる。また、前記有機系粒子は、その特性を損なわない程度に不純物を含んでいてもよい。また、粒子の形状は、粉末状、粒状、顆粒状、平板状、繊維状など、どのような形状であってもよい。
- [0061] また、耐候性難燃樹脂層（１）には、得られる耐候性難燃樹脂層の強度を上げるために、本発明の効果を妨げない範囲で、耐候性樹脂（Ｂ）以外の各種の熱可塑性樹脂を含有させてもよい。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリイソブ

チレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、アイオノマー、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂、ポリアセタール、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0062] 上記の熱可塑性樹脂の添加量は、耐候性樹脂（Ｂ）の合計１００重量部に対して、５０重量部以下が好ましく、３０重量部以下が更に好ましい。５０重量部を超えると、他成分との相溶性が低下する場合がある。

[0063] 耐候性難燃樹脂層（１）には、着色する目的で顔料を添加しても良い。顔料としては、従来公知のものを用いることができ、カーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉛、硫化亜鉛、リトボンのような無機顔料や種々の有機顔料を用いることができる。

[0064] リン系難燃剤（Ａ）や、粒子、顔料は、分散樹脂、必要に応じて分散剤を混合したペーストを作製した後、耐光性樹脂（Ｂ）等と混合するのが好ましい。分散樹脂としては、耐候性樹脂（Ｂ）そのものを用いるのが好ましいが、特に限定はなく、顔料分散性に優れた極性基、例えば水酸基、カルボキシル基、チオール基、アミノ基、アミド基、ケトン基等を有する、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。分散剤としては、例えば、顔料誘導体、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、チタンカップリング剤、シランカップリング剤等が挙げられる。また、金属キレート、樹脂コートなどにより、顔料表面の改質を行うこともできる。

[0065] 本発明の耐候性難燃樹脂層（１）は、上記（iv）（v）を満たすものである。即ち、耐候性難燃樹脂層（１）の膜厚 t は太陽電池裏面保護シートの総膜厚の 2.5～20% とする。例えば、膜厚が 300 μm の太陽電池裏面保護シートの場合、耐候性難燃樹脂層（１）の膜厚 t は 7.5～60 μm の範囲とする。また、耐候性難燃樹脂層（１）中のリン系難燃剤（Ａ）由来の総リン濃度を 2.1～14.2 重量% とする。耐候性難燃樹脂層（１）の膜厚 t を上記範囲とし、かつ、総リン濃度を特定の範囲とすることによって、難

燃性、経済性に優れる太陽電池裏面保護シートを提供できる。

耐候性難燃樹脂層（１）の膜厚 t を太陽電池裏面保護シートの総膜厚の 2.5% 以上とすることにより、厚みの点で太陽電池裏面保護シートの主たる構成部材であるプラスチックフィルム（２）の燃焼を抑え、UL-1703 の火炎伝搬性試験を満たすことができる。一方、耐候性難燃樹脂層（１）の膜厚 t が太陽電池裏面保護シートの総膜厚が 20% 以上であると均一な層を形成することが困難となったり、コスト的なデメリットが大きくなったりする。

また、耐候性難燃樹脂層（１）中のリン系難燃剤（Ａ）由来の総リン濃度を 2.1% 以上とすることにより、塗膜自体の難燃性を良好に保つのみならず、十分な炭化被膜を形成し、プラスチックフィルム（２）等の燃焼を効果的に抑えることができる。その結果、火炎伝播試験の規格値を満たすことができる。また、総リン濃度を 14.2% 以下とすることにより、耐候性、耐湿熱性を良好に保つことができる。耐候性難燃樹脂層（１）中のリン系難燃剤（Ａ）由来の総リン濃度のより好ましい範囲は 3～10 重量% である。

[0066] 耐候性難燃樹脂層（１）中のリン系難燃剤（Ａ）の重量は、10 重量% 以上であることが好しく、15 重量% 以上であることがより好ましく、20 重量% 以上であることがさらに好ましい。また、耐候性難燃樹脂層（１）中のリン系難燃剤（Ａ）の重量は、60 重量% 以下であることが好ましく、50 重量% 以下であることがより好ましい。リン系難燃剤（Ａ）の量を 10 重量% 以上、60 重量% 以下の範囲に含めることによって、難燃性、耐候性、耐湿熱性をバランスよく満たすことができる。特に、20 重量% 以上とすることにより難燃性を効果的に高めることができる。また、50 重量% 以下とすることにより、耐候性樹脂（Ｂ）の配合量を適切に保ち、耐候性、耐湿熱性をより良好に保つことができる。

[0067] 本発明に用いられるホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物及び（ポリ）リン酸メラミンから選ばれるリン系難燃剤（Ａ）は、耐湿熱試験においてほとんど加水分解しない。しかし、わずかな加水分解の結果生じたごく微量

の酸でも、極めて長期の間にはその酸が触媒となり、耐候性樹脂（Ｂ）の加水分解を促進し、しいては耐候性難燃樹脂層（１）の劣化が進むおそれがある。そのため、耐候性樹脂（Ｂ）としては樹脂の主鎖に加水分解性の部位を含まないことが好ましい。

[0068] 次に、本発明に用いるプラスチックフィルム（２）に関して説明する。本発明で用いるプラスチックフィルム（２）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロペンタジエンなどのオレフィンフィルム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体フィルムなどのフッ素系フィルム、アクリルフィルム、トリアセチルセルロースフィルムを用いることができる。フィルム剛性、コストの観点からポリエステル系樹脂フィルムであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。プラスチックフィルム（２）は、１層でも、２層以上の複層構造でも構わない。

[0069] これらプラスチックフィルム（２）は無色であってもよいし、顔料もしくは染料などの着色成分が含有されていても良い。着色成分を含有させる方法としては、例えば、フィルムの製膜時にあらかじめ着色成分を練りこんでおく方法、無色透明フィルム基材上に着色成分を印刷する方法等がある。また、着色フィルムと無色透明フィルムとを貼り合わせて使用してもよい。

[0070] 次に、本発明に用いる易接着剤層（３）に関して説明する。本発明における易接着剤層（３）は、プラスチックフィルム（２）と非受光面側封止材（ＩＶ）との接着性を向上するための層として、太陽電池裏面保護シートの一方の側の最表面に設けられた樹脂層である。そして、太陽電池モジュールを形成する際、非受光面側封止材（ＩＶ）と本発明の太陽電池裏面保護シート（Ｖ）とを、易接着剤層（３）とが接するようにして貼着することによって、太陽電池モジュールに太陽電池裏面保護シートが装着される。

[0071] 本発明において用いられる易接着剤層（３）は、種々の樹脂を含有する一般的な接着剤から形成することができる。好適な例としては、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂が挙げられる。樹脂は単独または２種以上を使用できる。さらにこれらの樹脂が複合化したものも使用できる。

[0072] 易接着剤層（３）として好適なポリエステル系樹脂は、カルボン酸成分と水酸基成分とを反応（エステル化反応、エステル交換反応）させたポリエステル樹脂の他、水酸基を有するポリエステル樹脂にさらにイソシアネート化合物を反応させてなるポリエステルポリウレタン樹脂、さらにジアミン成分を反応させてなるポリエステルポリウレタンポリウレア樹脂などをも含む。

[0073] 易接着剤層（３）のポリエステル系樹脂を構成するカルボン酸成分としては、安息香酸、*p*-tert-ブチル安息香酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトレヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、テトラクロル無水フタル酸、１，４-シクロヘキサンジカルボン酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、 ϵ -カプロラクトン、脂肪酸が例示できる。

易接着剤層（３）のポリエステル系樹脂を構成する水酸基成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３-ブチレングリコール、１，６-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、３-メチルペンタンジオール、１，４-シクロヘキサンジメタノール等のジオール成分の他、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多官能アルコールが例示できる。

常法に従い、カルボン酸成分と水酸基成分とを重合させて所定のポリエステル樹脂としたものを易接着剤層（３）として使用できる。

[0074] 易接着剤層（３）のウレタン系樹脂は、水酸基を有するポリエステル樹脂

以外の水酸基成分とイソシアネート化合物を反応させてなるものである。

上記水酸基成分としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加したポリエーテル系ポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエン系ポリオールなどのポリマーポリオールなどが使用できる。

上記イソシアネート化合物としては、後述するポリイソシアネート化合物 (C) と同様のものを例示できる。トリメチレンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、メチレンビス (4, 1-フェニレン) = ジイソシアネート (MDI)、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (IPDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI) 等のジイソシアネートや、これらジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、これらジイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート体、これらジイソシアネートのビュレット結合体、ポリメリックジイソシアネートなどが例示できる。

- [0075] 易接着剤層 (3) のアクリル系樹脂を構成するモノマーとしては、一般式 (a) $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO}-\text{OR}_2$ (R_1 は水素原子、もしくはメチル基、 R_2 は水酸基もしくは炭素数 1 乃至 20 の置換基を有する炭化水素基を示す) で表されるアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 n -ヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル等が例示できる。更にはアクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリルニトリル、メタアクリルニトリル、 N -メチロールアクリルアミド、 N -アルキロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、アクロレイン、メタアクロレイン、グリシジルメタクリレートなども反応性

モノマーとして例示できる。常法に従いこれらのモノマーを共重合させて所定のアクリル樹脂としたものが本発明で利用できる。

[0076] 易接着剤層（３）の強靱性、伸縮性、耐熱性、耐湿熱性、耐候性を向上させるため、架橋剤を含む接着剤を用い、非受光面側封止材（ⅠⅤ）と本発明の太陽電池裏面保護シート（Ⅴ）とを重ね、貼り合わせて、太陽電池モジュールを形成する際、太陽電池裏面保護シート（Ⅴ）最表面の架橋剤含有の易接着剤層（３）を架橋させることが好ましい。例えば、先に例示したポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂を易接着剤層（３）に用いる場合、前記樹脂は、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、ホスフォニル基、イソシアナート基、エポキシ基などの反応点を持つことが好ましい。

[0077] 架橋剤としては、ポリイソシアナート化合物、ポリグリシジル化合物、ポリアジリジル化合物などが挙げられる。

[0078] 耐久性や塗液安定性の点から、水酸基を有するポリエステル系またはウレタン系樹脂とイソシアナート水酸基と反応し得る官能基を有する硬化剤としては、イソシアネート化合物が好ましい。さらに耐久性の向上の点から、ポリイソシアネート化合物が好ましい。また、ブロック化ポリイソシアネート化合物を用いても良い。ポリイソシアネート化合物としては、耐候性樹脂（Ｂ）の架橋剤として例示したポリイソシアネート化合物と同様のものを使うことができる。

[0079] 架橋剤としては、上記ポリイソシアネート化合物の他に、周知のオキサゾリン化合物、例えば、２，５－ジメチルー２－オキサゾリン、２，２－（１，４－ブチレン）－ビス（２－オキサゾリン）又はヒドラジド化合物、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドを含むことができる。

[0080] 太陽電池裏面保護シートは、防湿性を付与するために水蒸気バリア層を具備することができる。水蒸気バリア層としては、特に限定されないが、金属箔、あるいは金属酸化物もしくは非金属無機酸化物の蒸着層が挙げられる。

上記金属箔としては、アルミニウム箔、鉄箔、亜鉛合板などを使用するこ

とができ、これらの中でも、耐腐食性の観点から、アルミニウム箔が好ましく、厚みは $10\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、更に好ましくは $20\mu\text{m}$ から $50\mu\text{m}$ であることが好ましい。両者の積層には、従来公知の種々の接着剤を用いることができる。

上記蒸着層は、プラスチックフィルム（２）の一方の面に設けられる。層間接着剤層を介して片面蒸着ポリエステルフィルム同士を積層したものや、あるいは片面蒸着ポリエステルフィルムと他の蒸着フィルムとを層間接着剤層を介して積層したものも用いることができる。

蒸着される金属酸化物もしくは非金属無機酸化物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウムなどの酸化物が使用できる。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物なども使用することができる。これらは単独もしくは組み合わせて使用することができる。これらの金属酸化物もしくは非金属無機酸化物は、従来公知の真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどのPVD方式や、プラズマCVD、マイクロウェーブCVDなどのCVD方式を用いて蒸着することができる。

[0081] 水蒸気バリア層は、必要とされる電気絶縁性や水蒸気バリア性に応じて、上記バリア層を２層以上積層した積層体であってもよい。

[0082] 耐候性難燃樹脂層（１）又は易接着剤層（３）をプラスチックフィルム（２）や水蒸気バリア層上に設ける方法としては、ロールナイフコーター、ダイコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディッピング、ブレードコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、コンマコーターなどの従来公知のコーティング方式によって、耐候性難燃樹脂組成物（１'）又は易接着剤組成物（３'）をコーティングする方法や、耐候性難燃樹脂組成物（１'）又は易接着剤組成物（３'）から形成されるフィルムを、ドライラミネート、エクストルージョンラミネート、サーマルラミネート法など従来公知のラミネート方法でプ

ラスチックフィルム（２）あるいは水蒸気バリア層と貼り合わせる方法が挙げられる。

[0083] 次に、本発明の太陽電池裏面保護シートの製造方法について説明する。図 2 A は、耐候性難燃樹脂層（１）、プラスチックフィルム（２）、易接着剤層（３）が積層されてなる、本発明の太陽電池裏面保護シートの一例を示す模式的断面図である。本発明の太陽電池裏面保護シートは、その他に水蒸気バリア層（４）、層間接着剤層（５）等の層を有していてもよい。例えば、図 2 B は、耐候性難燃樹脂層（１）、水蒸気バリア層（４）、層間接着剤層（５）、プラスチックフィルム（２）、易接着剤層（３）が積層されてなる、本発明の太陽電池裏面保護シートの模式的断面図である。また、図 2 C は、耐候性難燃樹脂層（１）、プラスチックフィルム（２）、層間接着剤層（５）、水蒸気バリア層（４）、易接着剤層（３）が積層されてなる、本発明の太陽電池裏面保護シートの模式的断面図である。

[0084] 次に、本発明の太陽電池モジュールの製造方法について説明する。本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池の受光面側に位置する太陽電池表面封止シート（Ⅰ）と、太陽電池の受光面側に位置する封止材層（ⅠⅠ）、太陽電池素子（ⅠⅠⅠ）と、太陽電池の非受光面側に位置する封止材層（ⅠⅤ）と、詳述した本発明の太陽電池裏面保護シートを必須の構成層とし、本発明の太陽電池裏面保護シートを構成する耐候性難燃樹脂層（１）が、前記太陽電池表面封止シート（Ⅰ）から最も遠くに位置するように積層することによって、得ることができる。言い換えると、非受光面側封止材層（ⅠⅤ）に、本発明の太陽電池裏面保護シートを構成する易接着剤層（３）が接するように、太陽電池裏面封止シートを積層することによって、本発明の太陽電池モジュールを得ることができる。非受光面側封止材層（ⅠⅤ）と太陽電池裏面保護シートとを積層する際、減圧下に両者を接触させ、次いで加熱・加圧下で重ね合わせればよい。易接着剤層（３）が熱硬化性の場合、常圧に戻した後、さらに高温条件下に置いて、易接着剤層（３）の硬化を進行させることもできる。

[実施例]

[0085] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中、部は重量部を、%は重量%をそれぞれ示す。また、表中、各記号は以下の通りである。

リン系難燃剤 A 1 : E x o l i t O P 9 3 5 (トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、クラリアント社製)

リン系難燃剤 A 2 : E x o l i t O P 1 2 3 0 (トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、クラリアント社製)

リン系難燃剤 A 3 : E x o l i t O P 1 3 1 2 (トリスジエチルホスフィン酸アルミニウムとリン酸メラミンの混合物、クラリアント社製)

リン系難燃剤 A 4 : S P B - 1 0 0 (フェノキシシクロトリホスファゼン、大塚化学社製)

リン系難燃剤 A 5 : S P H - 1 0 0 (4-ヒドロキシフェノキシシクロトリホスファゼン、大塚化学社製)

リン系難燃剤 A 6 : F P - 3 0 0 (4-シアノフェノキシシクロトリホスファゼン、伏見製薬所社製)

リン系難燃剤 A 7 : ホスメル 1 0 0 (リン酸メラミン、日立化成社製)

リン系難燃剤 A 8 : ホスメル 2 0 0 (リン酸メラミン二量体、日立化成社製)

リン系難燃剤 A 9 : ポリリン酸アンモニウム

リン系難燃剤 A 1 0 : トリフェニルホスフェート (大八化学工業社製)

非リン系難燃剤 A 1 1 : S T A B I A C E M C - 5 5 (メラミンシアヌレート、堺化学工業社製)

非リン系難燃剤 A 1 2 : 水酸化アルミニウム

ハロゲン系難燃剤 A 1 3 : ファイアカット F C P - 8 3 D (デカブロモジフェニルオキサイド、鈴裕化学社製)

フッ素系樹脂 B 1 : P V D F エマルジョン溶液 (アルケマ社製)

フッ素系樹脂 B 2 : P V D F ペレット (アルケマ社製、K Y N A R)

ウレタン系樹脂 B 3 : ウレタン樹脂溶液 (三洋化成社製、サンプルン)

ポリエステル系樹脂 B 4 : ポリエステル樹脂ペレット (東洋紡社製、バイロン、固有粘度が 0.52 (dl/g)、環状三量体含有量が 1.5 重量%)

ポリエステル系樹脂 B 5 : ポリエステル樹脂ペレット (東洋紡社製、バイロン) をソックスレー抽出機で低オリゴマー成分を除去したもの (固有粘度が 0.67 (dl/g)、環状三量体含有量が 0.5 重量%)。

アクリル系樹脂 B 6 : ベンゾトリアゾール及び水酸基含有アクリル系樹脂 (日本触媒社製 ハルスハイブリッド UV-G 720 T 溶液、水酸基価 = 38)

タイペーク CR-97 : 石原産業社製 白色顔料用酸化チタン

[0086] <耐候性難燃フィルム (1~14、101~102、23、25~31) の作製>

リン系難燃剤 (A)、耐候性樹脂 (B)、顔料 (C) を表 1 A、表 1 C に示す固形分組成比で混合し、さらにトルエン/酢酸エチルの 50/50 混合溶剤に固形分 50% になるように溶解させた。さらに、ペイントシェーカーで分散した後、耐候性難燃樹脂溶液 (1~14、101~102、23、25~31) を得た。

剥離処理したポリエチレンテレフタレート (以下、セパ PET という) 上にアプリケーションによって、上記耐候性難燃樹脂溶液 (1~14、101~102、23、25~31) を塗布し、溶剤を揮散させて 30 μm の塗膜を得、セパ PET から剥がして耐候性難燃フィルムを作製した。

[0087] <耐候性難燃フィルム (15~22、103~108、32、34~39) の作製>

リン系難燃剤 (A)、耐候性樹脂 (B)、顔料 (C) を表 1 B、1 C に示す組成にて混合し、タンブラー (新栄工機産業社製、SKS50) を用いブレミックスした。次いで、二軸押出機 (日本プラコン社製) を用い、混練・押出した後、ペレタイザーでカットし、ペレット状の樹脂組成物を得た。こ

のようにして得られた樹脂組成物を、Ｔ－ダイ押出機を用いてシート状に押し出し成形し、厚さ 30 μ m の耐候性難燃フィルムを作製した。

[0088] <燃焼性測定：UL 試験>

厚さ 30 μ m の耐候性難燃フィルム（1～23、25～32、34～39、101～108）をUL-94に定められたHB規格またはV規格により、評価した。

<<HB規格>> 短冊状の試験片を水平に置いて、一方の端部にバーナー炎をあてて燃焼させ、その燃焼が進む速度で合否判定する試験である。厚さ 30 μ m の耐候性難燃フィルムの場合、燃焼速度が 40 mm/分以下、又は 75 mm/分以下をHB試験「合格」とする。

<<V規格>> 5本の試験片を用いる。垂直に支持した短冊状の試験片の下端にバーナー炎をあてて、10秒間保ち、その後バーナー炎を試験片から離し、炎が消えれば直ちにバーナー炎を更に10秒間あてたのちバーナー炎を離す。

1回目と2回目の接炎終了後の有炎燃焼持続時間、2回目の接炎終了後の有炎 燃焼持続時間及び無炎燃焼持続時間の合計、5本の試験片の有炎燃焼時間の合計、並びに燃焼滴下物（ドリップ）の有無で判定する。具体的には、

V-0：燃焼落下物（ドリップ）がなく、1回目、2回目ともに接炎終了後の有炎燃焼持続時間が10秒以内であり、更に2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼時間の合計が30秒以内。更に5本の試験片の有炎燃焼時間の合計が50秒以内。

V-1：燃焼落下物（ドリップ）がなく、1回目、2回目ともに接炎終了後の有炎燃焼持続時間が30秒以内であり、更に2回目の有炎燃焼持続時間と無炎燃焼時間の合計が60秒以内。更に5本の試験片の有炎燃焼時間の合計が250秒以内。

V-2：燃焼落下物（ドリップ）があることを除き、V-1と同様。

なお、HB規格とV規格とは異なる規格であるので、直接対比はできない

が、V規格の方がHB規格に比して厳しい規格であり、HB規格で合格しても、V規格のV-2レベルに満たないこともある。従って、難燃性の良し悪しの序列は以下のように、左に示すものほど良好となる。

>V-0>V-1>V-2>HB合格>HB不合格

その結果を表2に示す

[0089] <太陽電池裏面保護シート1の作製>

ポリエステルフィルム（帝人社製、テترونS、厚み188 μ m、以下「透明基材A」という）の両面にコロナ処理し、一方の面にポリエステル接着剤「ダイナレオVA-3020/HD-701」（東洋インキホールディングス社製、配合比100/7、以下同）をグラビアコーターによって塗布し、溶剤を乾燥させ、塗布量が10g/m²の層間接着剤層を設けた。この層間接着剤層に、蒸着PET（三菱樹脂社製、テックバリアLX、厚み12 μ m）の蒸着面を重ね合わせた。その後、50℃、4日間、エージング処理し、前記層間接着剤層を硬化させ、ポリエステルフィルム-蒸着PET積層体を作製した。なお、用いた蒸着PETは、シリカを真空蒸着で作製した蒸着PETである。

[0090] 次いで、ポリエステルフィルム-蒸着PET積層体のポリエステルフィルム面に、表1Aに記載される耐候性難燃樹脂溶液1を塗布し、溶剤を乾燥させ、膜厚が約15 μ mの耐候性難燃樹脂層を設けた。その後、40℃、3日間、エージング処理し、前記耐候性難燃樹脂層を硬化させ、耐候性難燃樹脂層-ポリエステルフィルム-蒸着PET積層体を作製した。そして、蒸着PET面にポリエステル接着剤「ダイナレオVA-3020/HD-701」をグラビアコーターによって塗布して溶剤を乾燥させ、塗布量が5g/m²（膜厚：5 μ m）の易接着剤層を設け、太陽電池裏面保護シート1を作製した。

[0091] <太陽電池裏面保護シート2～14、101～102、23、25～31の作製>

太陽電池裏面保護シート1と同様にして、表1A、表1Cに示す耐候性難

燃樹脂溶液 2～14、101～102、23、25～31 を用いて、太陽電池裏面保護シート 2～14、101～102、23、25～31 を作製した。

[0092] <太陽電池裏面保護シート 15 の作製>

太陽電池裏面保護シート 1 の場合と同様にして、まずポリエステルフィルムー蒸着 PET 積層体を作製した。

[0093] 次いで、ポリエステルフィルムー蒸着 PET 積層体のポリエステルフィルム面に、ポリエステル接着剤「ダイナレオ VA-3020/HD-701」をグラビアコーターによって塗布し、溶剤を乾燥させ、塗布量が 10 g/m^2 の層間接着剤層を設けた。この層間接着剤層に、表 1 B に記載される耐候性難燃フィルム（膜厚： $30 \mu\text{m}$ ）を重ね合わせた。その後、 50°C 、4 日間、エージング処理し、前記耐候性難燃樹脂層を硬化させ、耐候性難燃樹脂層ーポリエステルフィルムー蒸着 PET 積層体を作製した。そして、蒸着 PET 面にポリエステル接着剤「ダイナレオ VA-3020/HD-701」をグラビアコーターによって塗布し、溶剤を乾燥させ、塗布量が 5 g/m^2 （膜厚： $5 \mu\text{m}$ ）の易接着剤層を設け、太陽電池裏面保護シート 15 を作製した。

[0094] <太陽電池裏面保護シート 16～22、103～108、32、34～39 の作製>

太陽電池裏面保護シート 15 と同様にして、表 1 B、表 1 C に示す耐候性難燃フィルム 16～22、103～108、32、34～39 を用いて、太陽電池裏面保護シート 16～22、103～108、32、34～39 を作製した。

[0095] <太陽電池裏面保護シート 40 の作製>

耐候性難燃フィルム 15 と同様の作製方法、同じ組成で、膜厚が $5 \mu\text{m}$ の耐候性難燃フィルムを作製し、太陽電池裏面保護シート 15 と同様の作製方法で、耐候性難燃樹脂層、ポリエステルフィルムー蒸着 PETー易接着剤層の層構成となる太陽電池裏面保護シート 40 を作製した。

[0096] <太陽電池裏面保護シート 4 1 の作製>

耐候性難燃樹脂層を設けないことを除き、太陽電池裏面保護シート 1 5 と同様の作製方法で、ポリエステルフィルムー蒸着 P E Tー易接着剤層の層構成となる太陽電池裏面保護シート 4 1 を作製した。

[0097] [実施例 1]

太陽電池裏面保護シート 1 を用い、後述する方法でクロスカット密着性、燃焼性、耐湿熱性、耐候性の評価を行った。

[0098] <クロスカット密着性測定>

クロスカット密着性は、太陽電池裏面保護シート 1 の耐候性難燃樹脂層にカッターでクロス状に傷をつけ、セロハンテープ剥離試験を行い、セロハンテープ剥離後の残存塗膜の様子を目視で観察して、耐候性難燃樹脂層のポリエステルフィルムに対する密着性を評価した。

○：傷の周辺部分が剥がれない。

△：傷の周辺部分にやや剥離の傾向が見られる。

×：傷の周辺部分に明確な剥離が見られる。

[0099] <燃焼性測定：ラジアントパネル（R P）試験>

燃焼性は、A S T MーE 1 6 2 に準拠し、火炎伝播試験（ラジアントパネル試験）を行い、燃焼速度から炎拡散係数、燃焼温度から熱放出係数を算出し、その積を火炎伝播指数とした。

火炎伝播試験とは、6 0 0℃のラジアントパネル存在下で太陽電池裏面保護シートに着火させ、太陽電池裏面保護シートの燃焼速度から炎拡散係数を、燃焼温度から熱放出係数を求めて、火炎伝播指数を算出する評価方法である。U Lー1 7 0 3 の規格値は 1 0 0 以下であり、1 0 0 を超えると不合格となる。

○：5 0 未満

△：5 0 以上～1 0 0 未満

×：1 0 0 以上～1 5 0 未満

××：1 5 0 以上

[0100] <耐湿熱性試験>

耐湿熱性は、プレッシャークッカー試験機を用いて、温度 105℃、相対湿度 100%RH、2気圧の条件下で、96時間、192時間、288時間放置後のクロスカット密着性と黄変度と火炎伝播指数を測定した。クロスカット密着性は、前記と同様の方法、基準にて評価した。黄変度は、JIS-Z8722記載の方法に従って、色彩色差計CR-300（コニカミノルタ社製）を用いて、太陽電池裏面保護シート1の耐候性難燃樹脂層側から測定し、L*a*b*表色系で表したときのΔb値で評価した。

○：Δb値2未満

△：Δb値2以上4未満

×：Δb値4以上10未満

××：Δb値10以上

[0101] <耐候性試験>

耐候性は、アイスーパーUVテスター（岩崎電気社製）を用いて、以下の条件にて、10サイクル（即ち、120h後）のクロスカット密着性、黄変度、膜減りにて評価した。

（耐候性試験条件）

1）63℃ 70% 90mW/cm² 照射4h

2）70℃ 90% 静置4h

3）シャワー10秒→結露4h→シャワー10秒

4）上記1）、2）、3）を1サイクルとして10サイクル繰り返す（1サイクル、12時間。10サイクルで計120時間。）

<膜減り> 各試験片の耐候性難燃樹脂層の表面の一部を耐候テープで保護し、10サイクル後の前記保護部分と未保護の部分の段差を測定し、以下の基準にて評価した。

○：膜減りが1μm未満

△：膜減りが1μm以上5μm未満

×：膜減りが5μm以上10μm未満

××：膜減りが10 μ m以上

[0102] [実施例2～14、101、102]、[比較例1、3～9]

実施例1と同様にして、太陽電池裏面保護シート2～14、101、102及び23、25～31を用い、クロスカット密着性、燃焼性、耐湿熱性、耐候性の評価を行った。以上の結果を表3に示す。

[0103] [実施例15]

太陽電池裏面保護シート15を用い、実施例1と同様にして、燃焼性、耐湿熱性、耐候性の評価を行った。なお、耐候性難燃フィルムを用いた太陽電池裏面保護シート15は、クロスカット密着性の評価はできないので、代わりに後述する方法で耐候性樹脂層の強靱性の評価を行った。

[0104] <強靱性測定>

太陽電池裏面保護シート15を15mm幅の長方形にカットし、試験片とした。各試験片について、引っ張り試験機を用い、荷重速度100mm/minで、耐候性難燃樹脂層（即ち、耐候性難燃フィルム）とポリエステルフィルムとの間で、T字剥離試験を行い、前記耐候性難燃フィルムが破断する時の荷重で評価を行った。

○：3N/15mm以上

△：0.5N/15mm以上～3N/15mm未満

×：0.5N/15mm未満

××：耐候性難燃樹脂層（1）が脆化して、試験評価できず。

[0105] [実施例16～22]、[比較例10、12～19]

実施例15と同様にして、太陽電池裏面保護シート16～22及び32、34～41を用い、耐候性難燃樹脂層の強靱性・耐湿熱性・耐候性、太陽電池裏面保護シートの燃焼性の評価を行った。以上の結果を表4に示す。

[0106]

[表1A]

表 1A		実施例用															
		耐候性難燃樹脂溶液を塗工															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	101	102
耐候性難燃樹脂溶液または耐候性難燃フィルム																	
難燃剤(A)	リン濃度																
	リン系難燃剤A1(ホスフィン酸塩)	30							20			30				15	10
	リン系難燃剤A2(ホスフィン酸塩)		30														
	リン系難燃剤A3(ホスフィン酸塩混合物)			30													
	リン系難燃剤A4(ホスファゼン化合物)				30								30				
	リン系難燃剤A5(ホスファゼン化合物)					30											
	リン系難燃剤A6(ホスファゼン化合物)						30										
	リン系難燃剤A7(リン酸メラミン化合物)				30									30			
	リン系難燃剤A8(リン酸メラミン化合物)									20	60				30		
	リン系難燃剤A9(ポリリン酸アンモニウム)																
	リン系難燃剤A10(トリフェニルホスフェート)																
	非リン系難燃剤A11(メラミンシアヌレート)																
	非リン系難燃剤A12(水酸化アルミニウム)																
	ハロゲン系難燃剤A13																
総リン濃度 (%)		7.1	7.1	6.5	4.4	4.0	3.9	3.9	4.7	2.1	6.3	7.1	4.0	4.0	4.4	3.5	2.3
耐候性樹脂(B)																	
フッ素系樹脂B1		50	50	50	50	50	50	50	60	60	20					65	70
フッ素系樹脂B2																	
ウレタン系樹脂B3												50	50	50	50		
ポリエステル系樹脂B4																	
ポリエステル系樹脂B5																	
アクリル系樹脂B6																	
硬化剤:ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
白色顔料:タイペークCR-97(平均粒子径:350nm)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

[表1B]

表 1B		実施例用														
		耐候性難燃フィルムを積層														
		15	16	17	18	19	20	21	22	103	104	105	106	107	108	
耐候性難燃樹脂溶液または耐候性難燃フィルム		リン濃度														
難燃剤(A)																
リン系難燃剤A1(ホスフィン酸塩)					60	30				15	10	30				
リン系難燃剤A2(ホスフィン酸塩)			30													
リン系難燃剤A3(ホスフィン酸塩混合物)																
リン系難燃剤A4(ホスファゼン化合物)							30						30			
リン系難燃剤A5(ホスファゼン化合物)			30													
リン系難燃剤A6(ホスファゼン化合物)																
リン系難燃剤A7(リン酸メラミン化合物)				30				30						30		30
リン系難燃剤A8(リン酸メラミン化合物)																
リン系難燃剤A9(ポリリン酸アンモニウム)																
リン系難燃剤A10(トリフェニルホスフェート)																
非リン系難燃剤A11(メラミンシアヌレート)																
非リン系難燃剤A12(水酸化アルミニウム)																
ハロゲン系難燃剤A13																
総リン濃度(%)		3.9	7.1	4.4	14.2	7.1	4.0	4.0	4.4	3.5	2.3	7.1	4.0	4.0	4.4	
耐候性樹脂(B)																
フッ素系樹脂B1																
フッ素系樹脂B2		50	50	50	20					65	70					
ウレタン系樹脂B3																
ポリエステル系樹脂B4						50	50	50	50							
ポリエステル系樹脂B5												50	50	50	50	
アクリル系樹脂B6																
硬化剤:ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
白色顔料:タイペークOR-97(平均粒子径:350nm)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

[表1C]

表1C																	
比較例用																	
耐候性難燃樹脂溶液を塗工																	
耐候性難燃フィルムを積層																	
耐候性難燃樹脂溶液または耐候性難燃フィルム																	
難燃剤(A)等																	
リン濃度																	
23																	
リン系難燃剤A1(ホスフィン酸塩)																	
23.8%																	
リン系難燃剤A2(ホスフィン酸塩)																	
23.8%																	
リン系難燃剤A3(ホスフィン酸塩混合物)																	
21.7%																	
リン系難燃剤A4(ホスファゼン化合物)																	
13.3%																	
リン系難燃剤A5(ホスファゼン化合物)																	
13.1%																	
リン系難燃剤A6(ホスファゼン化合物)																	
13.1%																	
リン系難燃剤A7(リン酸メラミン化合物)																	
14.5%																	
リン系難燃剤A8(リン酸メラミン化合物)																	
10.6%																	
リン系難燃剤A9(ポリリン酸アンモニウム)																	
19.0%																	
リン系難燃剤A10(トリフェニルホスフェート)																	
4.6%																	
非リン系難燃剤A11(メラミンシアヌレート)																	
-																	
非リン系難燃剤A12(水酸化アルミニウム)																	
-																	
ハロゲン系難燃剤A13																	
-																	
総リン濃度(%)																	
0																	
耐候性樹脂(B)																	
フッ素系樹脂B1																	
80																	
フッ素系樹脂B2																	
80																	
ウレタン系樹脂B3																	
50																	
ポリエステル系樹脂B4																	
30																	
アクリル系樹脂B5																	
30																	
硬化剤:ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体																	
5																	
白色顔料:タイペークCR-97(平均粒子径:350nm)																	
15																	

[0109]

[表2]

セパPETに塗工・乾燥・剥離し、フィルム化				表 2 : 耐候性難燃フィルムのUL-94 燃焼性評価			
	耐候性難燃 フィルム	燃焼性 UL試験	Tダイで押出し、フィルム化		耐候性難燃 フィルム	燃焼性 UL試験	Tダイで押出し、フィルム化
実施例	1	V-0	1 5	実施例	3 2	V-0	比較例
	2	V-0	1 6		3 4	HB不合格	
	3	V-0	1 7		3 5	V-0	
	4	V-0	1 8		3 6	V-0	
	5	V-0	1 9		3 7	HB不合格	
	6	V-0	2 0		3 8	V-0	
	7	V-0	2 1		3 9	V-0	
	8	V-0	2 2				
	9	V-0	1 0 3				
	1 0	V-0	1 0 4				
	1 1	V-2	1 0 5				
	1 2	V-2	1 0 6				
比較例	1 3	V-2	1 0 7	比較例			
	1 4	V-2	1 0 8				
	1 0 1	V-2					
	1 0 2	V-2					
	2 3	V-0					
	2 5	HB不合格					
	2 6	V-0					
	2 7	V-0					
	2 8	V-2					
	2 9	V-0					
	3 0	V-0					
	3 1	V-2					

[0110]

[0112] 表3、表4に示されるように、実施例1～22、101～108（耐候性難燃樹脂溶液1～14、101～102又は耐候性難燃樹脂フィルム15～22、103～108を用いた場合）は、火炎伝播試験による燃焼性試験でも優れた難燃性を示した。即ち、本実施例によれば、太陽電池裏面保護シートの1/5以下の厚みの耐候性難燃樹脂層（1）が、主たる構成部材であるプラスチックフィルム（2）の燃焼（延焼）を抑え、太陽電池裏面保護シート全体として、UL-1703の規定を満たすことを確認した。また、耐湿熱性試験や耐候性試験の前後において優れた密着性を示し、耐湿熱性試験や耐候性試験を経ても黄変しにくく、耐候性試験を経ても塗膜やフィルムの厚みも減りにくい。即ち、実施例1～22等の太陽電池用裏面保護シートは、申し分のない太陽電池用裏面保護シートである。

特に、ホスフィン酸アルミニウム又はホスファゼンを用いた実施例1～3、5～8、15～16等は、耐候性難燃樹脂層（1）の疎水性が高まるため、リン系難燃剤（A）が全く添加されていない比較例1、3及び10、12（耐候性難燃樹脂溶液23、25又は耐候性難燃フィルム32、34を用いた場合）よりも、耐湿熱性において顕著な向上が見られる。

なお、表2に示されるように、実施例1～18、101～108に対応する耐候性樹脂フィルム1～18、101～108は、UL-94に定められた難燃性試験でも優れた結果を示す。

[0113] 一方、比較例1、3及び10、12は、リン系難燃剤を有していないので難燃性が悪く、UL-1703の規格を満たさない。特に、比較例1及び比較例10（耐候性難燃樹脂溶液23又は耐候性難燃フィルム32を使用）に対応する耐候性難燃樹脂フィルムは、表2に示すように一般的な難燃性の指標であるUL-94の試験においてV-0の結果を呈し、優れた結果となっている。しかし、耐候性難燃フィルムには、太陽電池用裏面保護シートを構成する他の層であるプラスチックフィルム（2）、即ち比較例におけるポリエステルフィルムの燃焼性を抑制する機能は無く、防災または消炎の効果が無い。その結果、表3、4に示すようにASTM E162に定める火炎伝

播試験にて、太陽電池裏面保護シートとしての燃焼性を評価した場合、UL-1703の規格を満たさない。

[0114] また、比較例4、6、14（耐候性難燃樹脂溶液26、28又は耐候性難燃フィルム36を使用）はリン系難燃剤としてポリリン酸アンモニウムを、比較例5、13、15（耐候性難燃樹脂溶液27又は耐候性難燃樹脂フィルム35、37を使用）はリン系難燃剤としてトリフェニルホスフェートを、それぞれ用いているため、火炎伝播試験による燃焼性評価では、難燃性の効果は見られる。しかし、湿熱試験において大きな劣化が見られる。即ち、湿熱試験時にポリリン酸アンモニウムやトリフェニルホスフェートが加水分解して発生した強酸であるリン酸が、耐候性難燃樹脂層（1）やプラスチックフィルム（2）を劣化、脆化させていることがわかる。

[0115] また、比較例7、8、16（耐候性難燃樹脂溶液29、30又は耐候性難燃フィルム38を使用）は、難燃剤としてメラミンシアヌレート又は水酸化アルミニウムを用いており、耐候性、耐湿熱性についてはそれほど大きな問題はない。しかし、リン系難燃剤が炭化被膜を形成して難燃性を発現するのとは異なり、メラミンシアヌレート及び水酸化アルミニウムは炭化被膜を形成しないので、難燃効果が不十分である。なお、難燃性を向上すべくこれら難燃剤の配合量を増やすと耐候性樹脂（1）が相対的に少なくなり、耐候性難燃樹脂層（1）自体の作製が困難になる他、耐候性、耐湿熱性などに大きな影響を及ぼすことが予測できる。

[0116] また、比較例9（耐候性難燃樹脂溶液31を使用）は、耐候性樹脂（B）としてベンゾトリアゾールを含有し、水酸基価＝38のアクリル系樹脂を用いているため、耐候性は優れており、なおかつ難燃性に優れたホスフィン酸塩を用いているので初期は優れた物性を示すが、湿熱試験後にプラスチックフィルム（2）からウキやハガレが生じるため、耐湿熱性に優れたホスフィン酸塩を用いていても耐候性難燃樹脂層（1）が剥離し、湿熱試験後の難燃性を保持することができない。

[0117] また、比較例17（耐候性難燃フィルム39を使用）は、難燃剤としてハ

ロゲン化難燃剤であるデカブロモジフェニルエーテルを用いており、難燃性については大きな問題はない。しかし、耐候試験や湿熱試験を経ると著しく黄変するので、太陽電池モジュールの部材として、常に光や湿熱に曝される用途には不向きである。

[0118] 比較例 18（耐候性難燃フィルム 40 を使用）は、耐候性難燃樹脂層（1）の膜厚 t が、太陽電池裏面保護シートの総膜厚と比較して薄すぎるため、難燃の効果が出ない。

[0119] 比較例 19（耐候性難燃樹脂フィルム 41 を使用）は、耐候性難燃樹脂層（1）を有していないため、プラスチックフィルム（2）が表面に露出し、耐候性が著しく劣る他、燃焼性も悪い。

[0120] なお、実施例 9（耐候性難燃樹脂溶液 9 を使用）は、総リン濃度が少ない為、火炎伝播試験での難燃性にやや劣り、実施例 10、18（耐候性難燃樹脂溶液 10 又は耐候性難燃フィルム 18 を使用）は、リン系難燃剤（A）の添加量が多く、相対的に耐候性樹脂（B）の総量が減少するため、耐候性や耐湿熱性に低下が見られる。また、実施例 101-104（耐候性難燃樹脂溶液 101-104 を使用）は、リン系難燃剤の添加量が少ない為、火炎伝播試験での難燃性にやや劣る。

[0121] また、実施例 11-14（耐候性難燃樹脂溶液 11-14 を使用）は耐候性樹脂（B）としてウレタン系樹脂を、実施例 19-22（耐候性難燃樹脂フィルム 19-22 を使用）はポリエステル系樹脂を用いているため、フッ素系樹脂を用いた時よりは、耐湿熱性や耐候性にやや劣る。しかしながら、ホスフィン酸アルミニウムやホスファゼンを用いた実施例 11、12、19、20 は、耐候性難燃樹脂層（1）の疎水性が高まるため、耐湿熱性において、リン酸メラミンを用いた実施例 13、14、21、22 よりも優れる。また、実施例 105-108（耐候性難燃樹脂フィルム 105-108 を使用）は、固有粘度が 0.67 (dl/g)、環状三量体含有量が 0.5 重量%のポリエステル系樹脂を用いているため、一般的なポリエステル系樹脂よりも耐候性、耐湿熱性に優れ、耐候性難燃樹脂層として優れている。

[0122] この出願は、2011年8月3日に出願された日本出願特願2011-170505、2012年4月20日に出願された日本出願特願2012-096935を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0123] I : 太陽電池の受光面側に位置する太陽電池表面封止シート
II : 太陽電池の受光面側に位置する封止材層
III : 太陽電池素子
IV : 太陽電池の非受光面側に位置する封止剤層
V : 太陽電池裏面保護シート
1 : 耐候性難燃樹脂層
2 : プラスチックフィルム
3 : 接着剤層
4 : 水蒸気バリア層
5 : 層間接着剤層

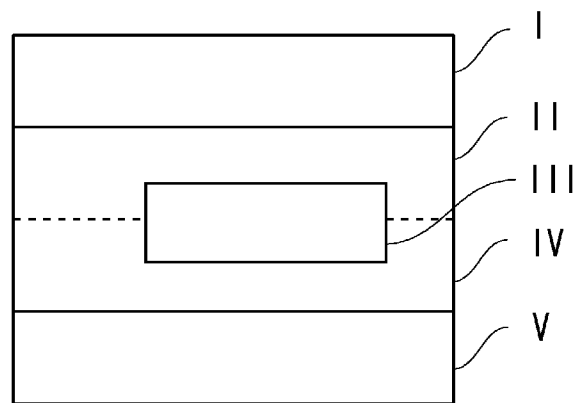
請求の範囲

- [請求項1] 膜厚 t (μm) の耐候性難燃樹脂層 (1)、プラスチックフィルム (2) 及び易接着剤層 (3) を具備してなる太陽電池裏面保護シートであって、
- 前記太陽電池裏面保護シートの一方向の面を前記耐候性難燃樹脂層 (1) が構成し、前記太陽電池裏面保護シートの他方向の面を前記易接着剤層 (3) が構成し、
- 前記耐候性難燃樹脂層 (1) が、ホスファゼン化合物、ホスフィン酸化合物、及び (ポリ) リン酸メラミンからなる群より選ばれるリン系難燃剤 (A) と、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリエステル系樹脂からなる群より選ばれる耐候性樹脂 (B) とを含有し、
- 前記耐候性難燃樹脂層 (1) の膜厚 t が、前記太陽電池裏面保護シートの総膜厚の 2.5 ~ 20% であり、
- 前記耐候性難燃樹脂層 (1) 中の前記リン系難燃剤 (A) 由来の総リン濃度が 2.1 ~ 14.2 重量% である太陽電池裏面保護シート。
- [請求項2] 前記耐候性難燃樹脂層 (1) が前記リン系難燃剤 (A) を 20 ~ 50 重量% 含むことを特徴とする請求項 1 記載の太陽電池裏面保護シート。
- [請求項3] 前記耐候性難燃樹脂層 (1) 中の前記リン系難燃剤 (A) 由来の総リン濃度が 3 ~ 10 重量% であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の太陽電池裏面保護シート。
- [請求項4] 前記耐候性樹脂 (B) がフッ素系樹脂、又は固有粘度が 0.6 (dl/g) 以上で、かつ、環状三量体含有量が 1 重量% 以下である低オリゴマーポリエステル系樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の太陽電池裏面保護シート。
- [請求項5] 太陽電池の受光面側に位置する太陽電池表面封止シート (I)、前記太陽電池の受光面側に位置する封止材層 (II)、太陽電池素子 (III)、前記太陽電池の非受光面側に位置する封止剤層 (IV)、

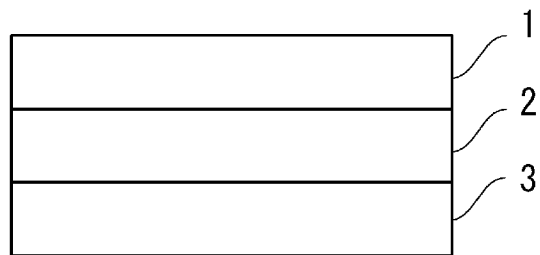
及び前記非受光面側封止剤層（ⅠⅤ）に接してなる請求項１乃至４いずれか記載の太陽電池裏面保護シート（Ⅴ）を具備してなる太陽電池モジュールであって、

前記太陽電池裏面保護シートを構成する耐候性難燃樹脂層（１）が、前記太陽電池表面封止シート（Ⅰ）から最も遠くに位置する太陽電池モジュール。

[図1]



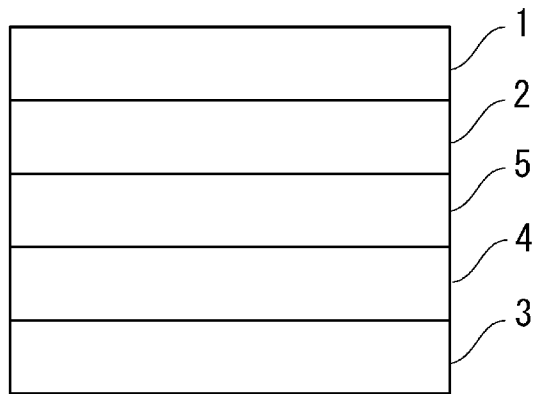
[図2A]



[図2B]



[図2C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01) i, B32B27/18(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)

H01L31/042, B32B27/18

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2010-219196 A (Lintec Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0040] to [0045]; fig. 3 (Family: none)	1-5
Y	JP 2011-146671 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 28 July 2011 (28.07.2011), paragraph [0071] & EP 2426730 A1 & WO 2010/126088 A1 & TW 201043460 A & KR 10-2012-0003004 A & CN 102414838 A	1-5
Y	JP 2010-149447 A (Toray Industries, Inc.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraph [0070] (Family: none)	1-5

☒ 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
22 October, 2012 (22.10.12)

Date of mailing of the international search report
30 October, 2012 (30.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-234741 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraph [0153] (Family: none)	1-5
Y	JP 2010-114118 A (Bridgestone Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0056] to [0063] (Family: none)	1-5
Y	JP 6-196742 A (Canon Inc.), 15 July 1994 (15.07.1994), paragraphs [0095] to [0120] (Family: none)	1-5
Y	JP 2011-134986 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), paragraph [0026] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L31/042 (2006.01) i, B32B27/18 (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（I P C））

Int.Cl. H01L31/042, B32B27/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y	JP 2010-219196 A（リンテック株式会社）2010.09.30, 【0040】－【0045】、【図3】 （ファミリーなし）	1－5
Y	JP 2011-146671 A（三菱樹脂株式会社）2011.07.28, 【0071】 & EP 2426730 A1 & WO 2010/126088 A1 & TW 201043460 A & KR 10-2012-0003004 A & CN 102414838 A	1－5

☒ 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

2 2 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 0 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
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）

森江 健蔵

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2 K

4 4 6 6

C (続き) . 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
Y	JP 2010-149447 A (東レ株式会社) 2010.07.08, 【0070】 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 2010-234741 A (テクノポリマー株式会社) 2010.10.21, 【0153】 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 2010-114118 A (株式会社ブリヂストン) 2010.05.20, 【0056】 - 【0063】 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 6-196742 A (キヤノン株式会社) 1994.07.15, 【0095】 - 【0120】 (ファミリーなし)	1 - 5
Y	JP 2011-134986 A (富士電機株式会社) 2011.07.07, 【0026】 (ファミリーなし)	1 - 5