



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102725865 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 10

(21) 申请号 201180007036. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 01. 26

H01L 31/042 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B29C 65/48 (2006. 01)

2010-014125 2010. 01. 26 JP

C08K 5/5435 (2006. 01)

2010-226213 2010. 10. 06 JP

C08L 23/26 (2006. 01)

C09K 3/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/051529 2011. 01. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02011/093351 JA 2011. 08. 04

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 平池宏至 飞鸟政宏 石居正裕

郭嘉谟 上町清巳 泽田贵彦

野村高弘

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 张涛

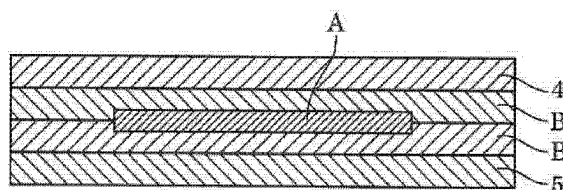
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 3 页

(54) 发明名称

太阳能电池用密封材料、太阳能电池保护片
以及太阳能电池组件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种太阳能电池用密封材料,其在制造太阳能电池组件时可以在短时间内密封太阳能电池的太阳能电池元件,从而有效地制造太阳能电池组件。本发明的太阳能电池用密封材料含有:丁烯含量为1~25重量%的丁烯-乙烯共聚物被马来酸酐接枝改性而得到、且马来酸酐的总含量为0.1~3重量%的改性丁烯类树脂100重量份;和具有环氧基的硅烷化合物0.1~15重量份。

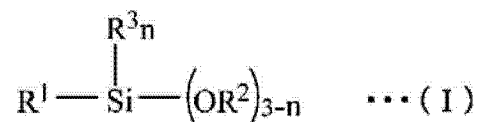


1. 一种太阳能电池用密封材料,其含有:

丁烯含量为 1~25 重量 % 的丁烯-乙烯共聚物被马来酸酐接枝改性而得到、且马来酸酐的总含量为 0.1~3 重量 % 的改性丁烯类树脂 100 重量份;和

具有环氧基的硅烷化合物 0.1~15 重量份。

2. 根据权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料,其中,硅烷化合物为下述通式 (I) 表示的硅烷化合物,



式中, R^1 表示 3-环氧丙氧基丙基或 2-(3,4-环氧环己基)乙基, R^2 表示碳原子数为 1~3 的烷基, R^3 表示碳原子数为 1~3 的烷基,并且 n 为 0 或 1。

3. 一种太阳能电池保护片,其是在权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化氟树脂片而形成的。

4. 一种太阳能电池组件的制造方法,其具备:

叠层工序,通过在太阳能电池的上面隔着权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料叠层透明的上侧保护材料、并在太阳能电池的下面隔着权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料叠层下侧保护材料,来制造叠层体;和

密封工序,一边在所述叠层体的厚度方向上挤压该叠层体一边对其进行加热,从而利用所述太阳能电池用密封材料密封所述太阳能电池。

5. 根据权利要求 4 所述的太阳能电池组件的制造方法,其中,叠层工序中,在太阳能电池的上面叠层第一太阳能电池保护片,并在所述太阳能电池的下面叠层第二太阳能电池保护片,从而制造叠层体,

所述第一太阳能电池保护片是在权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化作为透明的上侧保护材料的氟树脂片而形成的,并且,在所述太阳能电池的上面叠层所述第一太阳能电池保护片时,以使所述太阳能电池和所述太阳能电池用密封材料相对的状态叠层;

所述第二太阳能电池保护片是在权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化作为下侧保护材料的氟树脂片而形成的,并且,在所述太阳能电池的下面叠层所述第二太阳能电池保护片时,以使所述太阳能电池和所述太阳能电池用密封材料相对的状态叠层。

6. 一种太阳能电池组件的制造方法,其具备:

叠层工序,在太阳能电池中的太阳能电池元件上连续地叠层权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料,来制造叠层片,其中,所述太阳能电池是在具有柔性的长条状基板上以薄膜状形成所述太阳能电池元件而得到的;和

密封工序,一边在所述叠层片的厚度方向上对该叠层片施加挤压力一边对其进行加热,从而利用所述太阳能电池用密封材料密封所述太阳能电池的太阳能电池元件。

7. 根据权利要求 6 所述的太阳能电池组件的制造方法,其中,叠层工序中,在太阳能电池中的太阳能电池元件上叠层太阳能电池保护片来制造叠层片,

所述太阳能电池是在具有柔性的长条状基板上以薄膜状形成所述太阳能电池元件而

得到的，

所述太阳能电池保护片是在权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化氟树脂片而形成的，并且，在所述太阳能电池中的所述太阳能电池元件上叠层所述太阳能电池保护片时，以使所述太阳能电池元件和所述太阳能电池用密封材料相对的状态叠层。

8. 根据权利要求 6 所述的太阳能电池组件的制造方法，其中，

叠层工序中，在基板上进一步连续地叠层权利要求 1 所述的太阳能电池用密封材料来制造叠层片，

并且，密封工序中，利用叠层在太阳能电池元件上的太阳能电池用密封材料和叠层在基板上的太阳能电池用密封材料来密封太阳能电池。

太阳能电池用密封材料、太阳能电池保护片以及太阳能电池组件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种太阳能电池密封材料、太阳能电池保护片以及太阳能电池组件的制造方法。

背景技术

[0002] 由硅或硒的半导体晶片制成的太阳能电池组件通过如下方法来制造,即,在使用互连线将具有在光照时产生电流的功能的硅半导体元件或硒半导体元件的晶片直接或并联连接而成的太阳能电池元件的上下面叠层太阳能电池用密封材料,并在该太阳能电池用密封材料的上面叠合透明的上侧保护材料、在下面叠合下侧保护材料,从而得到叠层体,对该叠层体,一边在减压下脱气一边进行加热,从而在太阳能电池元件的上下面隔着太阳能电池用密封材料使保护材料叠层一体化。另外,在包含使由硅或化合物半导体等构成的太阳能电池元件以薄膜状叠层在基板上而形成的结构的太阳能电池中,为了密封太阳能电池元件,也使用同样的太阳能电池用密封材料。

[0003] 作为用于这类太阳能电池组件的太阳能电池用密封材料,例如,在专利文献 1 中提出了一种太阳能电池组件用保护片,其是由含有有机过氧化物的乙烯共聚物形成的太阳能电池组件用保护片,其中,作为有机过氧化物,使用将二烷基过氧化物 (A) 和选自过氧化烷基酯及过氧化缩酮中的至少一种过氧化物 (B) 以 (A)/(B) 的重量比为 10/90~90/10 的比例配合而成的有机过氧化物。

[0004] 上述太阳能电池组件用保护片由乙烯共聚物形成,为了赋予耐热性而含有有机过氧化物,在太阳能电池元件上叠合太阳能电池组件用保护片而形成叠层片或叠层体后,通过对该叠层片或叠层体进行真空层压,一边在厚度方向上施加挤压一边进行加热,由此使太阳能电池组件用保护片中的有机过氧化物分解,乙烯共聚物发生交联,从而赋予耐热性,同时使太阳能电池元件和太阳能电池组件用保护片发生一体化,从而制造太阳能电池组件。

[0005] 这样一来,当太阳能电池组件用保护片的交联不均匀时,会导致太阳能电池组件用保护片的耐热性局部不足,进而引发所得太阳能电池组件的耐久性下降的问题。

[0006] 为了防止上述问题的发生,需要进行如下所述的交联工序,即,不在搬运状态下对在太阳能电池元件上叠合太阳能电池组件用保护片的状态的叠层片或叠层体进行加热,而是在预先将叠层片或叠层体切割为所需形状之后,将叠层片或叠层体在静止状态下通过真空层压在厚度方向上施加压力数分钟~十数分钟以进行预粘接,然后再加热至有机过氧化物发生分解的温度数十分钟~1 小时以进行正式粘接(本接着)。但进行如上所述的交联工序会引发太阳能电池组件的制造效率低的问题。

[0007] 另外,对于上述太阳能电池组件用保护片而言,为了赋予耐热性而利用有机过氧化物进行交联,但是会产生在制造太阳能电池组件用保护片时有机过氧化物分解、太阳能电池组件用保护片无法进行制膜或者太阳能电池组件用保护片的粘接性下降的问题,或在

粘接界面产生源于有机过氧化物的分解产物,从而引发太阳能电池组件用保护片的粘接性下降的问题。

[0008] 即,由于太阳能电池元件为精密部件,因此,在制造或使用太阳能电池组件时,存在产生下述问题的隐患:由太阳能电池组件用保护片产生源于有机过氧化物的分解产物的气体,导致太阳能电池的电池性能下降。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1:日本特开平 11-26791 号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明提供太阳能电池用密封材料及使用该密封材料的太阳能电池保护片以及太阳能电池组件的制造方法,所述太阳能电池用密封材料在制造太阳能电池组件时,可以在短时间内密封太阳能电池的太阳能电池元件,从而有效地制造太阳能电池组件。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 本发明的太阳能电池用密封材料含有改性丁烯类树脂 100 重量份和具有环氧基的硅烷化合物 0.1~15 重量份,所述改性丁烯类树脂由丁烯含量为 1~25 重量%的丁烯-乙烯共聚物被马来酸酐接枝改性而得到,且马来酸酐的总含量为 0.1~3 重量%。

[0016] 构成本发明的太阳能电池用密封材料的改性丁烯类树脂是用马来酸酐对丁烯-乙烯共聚物进行接枝改性而得到的,但所述丁烯-乙烯共聚物中的丁烯的含量少时,太阳能电池用密封材料的柔软性下降,使用太阳能电池用密封材料的太阳能电池元件的密封需要高温加热,所述丁烯-乙烯共聚物中的丁烯的含量多时,太阳能电池用密封材料的结晶性或流动性变得不均匀,太阳能电池用密封材料会产生变形,其结果,太阳能电池用密封材料的粘接性下降,因此限定所述丁烯-乙烯共聚物中丁烯的含量为 1~25 重量%,优选 10~20 重量%。

[0017] 另外,丁烯-乙烯共聚物中丁烯的含量可以如下地算出:使丁烯-乙烯共聚物溶解在氘代氯仿中,测定其 ^{13}C -NMR 谱(核磁共振谱),由来自 1-丁烯结构的波谱积分值和来自乙烯结构的波谱积分值,计算出丁烯-乙烯共聚物中丁烯的含量。需要说明的是,来自 1-丁烯结构的波谱通常在 10.9ppm 附近、26.1ppm 附近、39.1ppm 附近得到,来自乙烯结构的波谱通常在 26.9ppm 附近、29.7ppm 附近、30.2ppm 附近、33.4ppm 附近得到。另外,就 ^{13}C -NMR 谱的归属而言,可以使用高分子分析手册(高分子分析ハンドブック)[日本分析化学会编、朝仓书店发行、(2008 年)、第 1101 页~第 1109 页)]作为参考。

[0018] 另外,改性丁烯类树脂中的马来酸酐的总含量少时,太阳能电池用密封材料的粘接性下降,改性丁烯类树脂中的马来酸酐的总含量多时,改性丁烯类树脂发生交联,反而会导致太阳能电池用密封材料的粘接性下降或者太阳能电池用密封材料的挤出成形性下降,因此限定为 0.1~3 重量%,优选 0.15~1.5 重量%,更优选 0.15 重量%以上且低于 1.0 重量%。

[0019] 需要说明的是,改性丁烯类树脂中的马来酸酐的总含量可以如下地算出:由构成太阳能电池用密封材料的改性丁烯类树脂制作试验膜,测定该试验膜的红外吸收光谱,由 1790cm^{-1} 附近的吸收强度计算出改性丁烯类树脂中马来酸酐的总含量。具体而言,改性丁

烯类树脂中的马来酸酐的总含量例如可以使用 FT-IR(傅里叶变换红外分光装置 Nicolet 6700FT-IR),通过高分子分析手册[日本分析化学会编、朝仓书店发行、(2008 年)、第 152 页~第 154 页)]中记载的方法进行测定。

[0020] 改性丁烯类树脂是用马来酸酐对具有规定的丁烯含量的丁烯-乙烯共聚物进行接枝改性而得到的,该接枝改性的方法可采用通用的要点,例如,可以举出:(1)将丁烯-乙烯共聚物、马来酸酐及自由基聚合引发剂供给至挤出机,进行熔融混炼,使马来酸酐接枝聚合于丁烯-乙烯共聚物的熔融改性法;(2)使丁烯-乙烯共聚物溶解在溶剂中制作溶解液,在该溶解液中添加马来酸酐以及自由基聚合引发剂,使马来酸酐接枝聚合于丁烯-乙烯共聚物的溶液改性法等,优选上述(1)的熔融改性法。

[0021] 另外,利用与上述熔融改性法或上述溶液改性法同样的要点制造出马来酸酐的总含量高于 3 重量%的改性丁烯-乙烯共聚物时,为了调节该改性丁烯-乙烯共聚物的马来酸酐的总含量,也可以通过在改性丁烯-乙烯共聚物中添加未用马来酸酐改性的丁烯-乙烯共聚物并进行混合,从而调节马来酸酐的总含量,制造马来酸酐的总含量为 0.1~3 重量%的改性丁烯类树脂。

[0022] 作为自由基聚合引发剂,只要是以以往用于自由基聚合的自由基聚合引发剂则没有特别限制,可以举出例如:过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化新癸酸异丙苯酯、过氧化辛酸异丙苯酯、偶氮二异丁腈等。

[0023] 另外,通过差示扫描量热分析测定的改性丁烯类树脂的吸热曲线的最大峰值温度(T_m)低时,太阳能电池用密封材料的耐热性下降,其最大峰值温度(T_m)较高时,在利用太阳能电池用密封材料密封太阳能电池元件来制造太阳能电池组件时,太阳能电池用密封材料的加热时间变长,导致太阳能电池组件的生产性下降,或者因太阳能电池用密封材料的加热不足而导致太阳能电池元件的密封变得不充分,因此,其最大峰值温度(T_m)优选为 80~125℃,更优选为 83~110℃。在本发明中,合成树脂的通过差示扫描量热分析得到的吸热曲线基于 JIS K7121 中规定的测定方法进行测定。

[0024] 此外,改性丁烯类树脂的熔体流动速率低时,可能导致太阳能电池用密封材料的挤出成形性下降,其熔体流动速率高时,可能导致太阳能电池用密封材料的挤出成形性下降,进而太阳能电池用密封材料的厚度精度下降,因此,其熔体流动速率优选为 0.5~29g/10 分钟,更优选为 2~10g/10 分钟。需要说明的是,改性丁烯类树脂的熔体流动速率是基于 ASTM D1238 在负载 2.16kg 下测定得到的值。

[0025] 改性丁烯类树脂的 30℃ 下的粘弹性储能模量高时,太阳能电池用密封材料的柔软性下降,操作性降低,或者,在利用太阳能电池用密封材料密封太阳能电池元件来制造太阳能电池组件时,有时需要急剧加热太阳能电池用密封材料,因此,其优选为 2×10^8 Pa 以下,粘弹性储能模量低时,有时太阳能电池用密封材料在室温下显示粘结性,导致太阳能电池用密封材料的操作性下降,因此,30℃ 下的粘弹性储能模量更优选为 $1 \times 10^7 \sim 1.5 \times 10^8$ Pa。

[0026] 此外,改性丁烯类树脂的 100℃ 下的粘弹性储能模量高时,可能导致太阳能电池用密封材料的粘接性下降,因此优选为 5×10^6 Pa 以下,粘弹性储能模量过低时,在利用太阳能电池用密封材料密封太阳能电池元件来制造太阳能电池组件时,太阳能电池用密封材料可能在挤压力作用下发生大规模流动,进而导致太阳能电池用密封材料的厚度不均匀化变大,因此,更优选为 $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$ Pa。

[0027] 需要说明的是,在本发明中,改性丁烯类树脂的粘弹性储能模量是通过基于 JIS K6394 的动态特性试验方法测定的值。

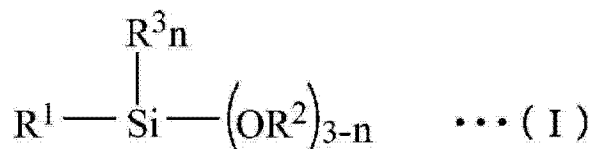
[0028] 另外,太阳能电池用密封材料中含有具有环氧基的硅烷化合物。用于太阳能电池组件的太阳能电池用密封材料含有未用于接枝改性的马来酸酐、马来酸时,存在下述隐患:马来酸酐、马来酸对太阳能电池组件内部所含的电极、导线等构件造成腐蚀,导致太阳能电池组件的发电性能降低。特别是在使用太阳能电池用密封材料而得到的太阳能电池组件被长期放置在高温高湿度环境中的情况下,可能因太阳能电池用密封材料中所含的改性丁烯类树脂发生水解而产生马来酸酐、马来酸。

[0029] 但是,在具有环氧基的硅烷化合物存在下,通过硅烷化合物的环氧基与马来酸酐或马来酸之间的加成反应,可捕获马来酸酐,由此还能够高度抑制由马来酸酐或马来酸引起的电极、导线等构件的腐蚀。

[0030] 硅烷化合物只要在分子中具有至少一个脂肪族环氧基、脂环式环氧基等环氧基即可。作为具有环氧基的硅烷化合物,可优选举出下述通式(I)表示的硅烷化合物。

[0031] [化学式 2]

[0032]

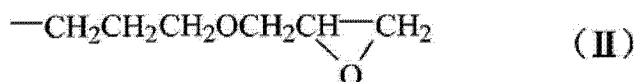


[0033] (式中, R^1 表示 3-环氧丙氧基丙基或 2-(3,4-环氧环己基)乙基, R^2 表示碳原子数为 1~3 的烷基, R^3 表示碳原子数为 1~3 的烷基,并且 n 为 0 或 1。)

[0034] 上述 R^1 表示下述化学式(II)表示的 3-环氧丙氧基丙基或下述化学式(III)表示的 2-(3,4-环氧环己基)乙基。

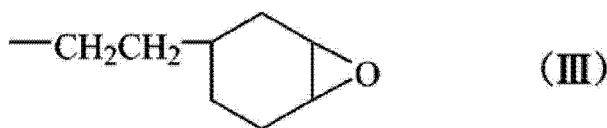
[0035] [化学式 3]

[0036]



[0037] [化学式 4]

[0038]



[0039] 作为上述 R^2 ,只要是碳原子数为 1~3 的烷基即可,没有特别限制,可以举出例如:甲基、乙基、丙基,优选甲基以及乙基,更优选甲基。

[0040] 作为上述 R^3 ,只要是碳原子数为 1~3 的烷基即可,没有特别限制,可以举出例如:甲基、乙基、丙基,优选甲基。

[0041] 作为上述通式(I)表示的硅烷化合物,可以举出例如:3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三丙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基

三丙氧基硅烷等。

[0042] 在上述通式(I)中,优选n为0。作为硅烷化合物,特别优选举出3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0043] 太阳能电池用密封材料中的所述硅烷化合物的含量少时,太阳能电池用密封材料的粘接性下降,其含量多时,太阳能电池用密封材料的粘接性反而降低,因此,相对于改性丁烯类树脂100重量份,太阳能电池用密封材料中的所述硅烷化合物的含量限定为0.1~15重量份、优选为0.1~1.5重量份。

[0044] 需要说明的是,在太阳能电池用密封材料中,在不损害其物性的范围内,也可以含有光稳定剂、紫外线吸收剂、热稳定剂等添加剂。

[0045] 另外,也可以在太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化氟树脂片而制成太阳能电池保护片使用。作为构成这样的氟树脂片的氟树脂,可以举出:聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、全氟烷氧基氟树脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物等,优选聚偏氟乙烯。

[0046] 以下,对所述太阳能电池用密封材料的制造方法进行说明。太阳能电池用密封材料的制造方法没有特别限制,例如,可以举出下述方法:将改性丁烯类树脂、具有环氧基的硅烷化合物、以及根据需要添加的添加剂以规定的重量比例供给至挤出机中进行熔融、混炼,由挤出机挤出成片状,从而制造太阳能电池用密封材料。

[0047] 在上述方法中,在使用根据需要添加的添加剂的情况下,所述添加剂也可以以含有该添加剂的母炼胶的形式使用。例如,可以在聚烯烃类树脂中以高浓度添加添加剂以制作母炼胶,并以规定的重量比例将该母炼胶、改性丁烯类树脂以及具有环氧基的硅烷化合物供给至挤出机中进行熔融、混炼,由挤出机挤出成片状,从而制造太阳能电池用密封材料。通过这样地使用母炼胶,可以提供高分散有添加剂的太阳能电池用密封材料。

[0048] 作为用于上述母炼胶的聚烯烃类树脂,可以举出:低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、以及直链状低密度聚乙烯等含有超过50重量%乙烯的乙烯- α -烯烃共聚物等聚乙烯类树脂;均聚丙烯、含有超过50重量%丙烯的丙烯- α -烯烃共聚物等聚丙烯类树脂等。作为可与乙烯共聚的 α -烯烃,可以举出例如:丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。作为可与丙烯共聚的 α -烯烃,可以举出例如:乙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等。其中,聚烯烃类树脂优选为聚乙烯类树脂,更优选为低密度聚乙烯,进一步优选为直链状低密度聚乙烯。

[0049] 低密度聚乙烯的密度优选为 $0.80\sim 0.93\text{g/cm}^3$,更优选为 $0.89\sim 0.925\text{g/cm}^3$ 。需要说明的是,在本发明中,低密度聚乙烯的密度是指基于JIS K7112测定得到的值。

[0050] 此外,作为在太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化氟树脂片的方法,没有特别限制,可以举出例如:将氟树脂片挤出层压在太阳能电池用密封材料的一面上的方法、将太阳能电池用密封材料和氟树脂片共挤出的方法等。

[0051] 接下来,对使用所述太阳能电池用密封材料制造太阳能电池组件的要点进行说明。本发明的太阳能电池用密封材料不同于传统的太阳能电池用密封材料,无需为了使有机过氧化物分解而进行加热、为了使树脂交联而确保必要的时间,可以在短时间内密封太阳能电池元件。

[0052] 特别是,可以以卷对卷(roll-to-roll)的方式进行太阳能电池的太阳能电池元

件的密封,从而能够提高太阳能电池组件的制造效率,所述太阳能电池是在具有柔性的长条状基板上形成由硅或化合物半导体等构成的薄膜状太阳能电池元件而得到的。

[0053] 具体而言,如图 1 所示,准备在具有柔性的长条状基板 1 上形成有会在光照下产生电的薄膜状太阳能电池元件 2 的太阳能电池 A。需要说明的是,作为具有柔性的长条状基板 1,没有特别限制,可以举出例如:由聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜等耐热性树脂形成的片材。另外,薄膜状的太阳能电池元件 2 由单晶硅、单晶锗、多晶硅、微晶硅等结晶类半导体、非晶硅等非晶类半导体、GaAs、InP、AlGaAs、CdS、CdTe、Cu₂S、CuInSe₂、CuInS₂ 等化合物半导体、酞菁、聚乙炔等有机半导体等通过通用的要点形成。另外,可以在薄膜状的太阳能电池元件的上面及下面形成由二氧化硅等氧化硅层、氧化铟锡(ITO)层、以及氧化锌(ZnO)层等构成的电极。

[0054] 如图 2 所示,长条状的太阳能电池 A 被卷绕成卷状,另一方面,上述长条状的太阳能电池用密封材料 B 也被卷绕成卷状,将太阳能电池 A 及太阳能电池用密封材料 B 开卷,在太阳能电池 A 的基板 1 上叠层太阳能电池用密封材料 B、并使太阳能电池用密封材料 B 与太阳能电池元件 2 呈相对的状态,制成叠层片 C,然后将该叠层片 C 供给到加热至规定温度的一对辊 D、D 之间,一边对叠层片 C 在其厚度方向上进行挤压一边对叠层片 C 进行加热,从而使太阳能电池用密封材料 B 在太阳能电池 A 的基板 1 上粘接一体化,由此可以密封太阳能电池元件 2,进而连续地制造太阳能电池组件 E。

[0055] 在使用在太阳能电池用密封材料 B 的一面上叠层一体化有氟树脂片 B1 的太阳能电池保护片 B'的情况下,可以通过在太阳能电池 A 的太阳能电池元件 2 上叠层太阳能电池保护片 B'、并使该太阳能电池保护片 B'的太阳能电池用密封材料 B 与太阳能电池元件 2 呈相对的状态,来制造太阳能电池组件 E,由于在太阳能电池组件的最外层叠层一体化有阻气性优异的氟树脂片 B1 作为保护材料,因此,可以得到能够长期稳定地进行发电的太阳能电池组件(参照图 3)。

[0056] 这样,本发明的太阳能电池用密封材料 B 即使不经过使用有机过氧化物的交联,也具有优异的耐热性,因此,无需严密地控制太阳能电池用密封材料 B 的加热,如上所述,通过在太阳能电池 A 的太阳能电池元件 2 上叠合太阳能电池用密封材料 B 并在加热状态下使其压合的简单的工序,可以利用太阳能电池用密封材料 B 将太阳能电池元件 2 切实地密封,从而制造出长期稳定的太阳能电池组件。

[0057] 上述针对用太阳能电池用密封材料 B 仅对太阳能电池 A 的基板 1 的太阳能电池元件 2 形成面进行密封来制造太阳能电池组件的情况进行了说明,但如图 4 所示,也可以利用太阳能电池用密封材料 B、B 从太阳能电池 A 的上下面对太阳能电池 A 进行密封来制造太阳能电池组件。

[0058] 具体而言,准备卷绕成卷状的长条状太阳能电池 A,另一方面,准备两个卷绕成卷状的长条状太阳能电池用密封材料 B。然后,分别将长条状的太阳能电池用密封材料 B、B 开卷,并同时长条状的太阳能电池 A 开卷,使所述太阳能电池用密封材料 B、B 之间隔着太阳能电池 A 叠合,制成叠层片 C,然后将该叠层片 C 供给到加热至规定温度的一对辊 D、D 间,一边对叠层片 C 在其厚度方向上进行挤压一边对叠层片 C 进行加热,从而使太阳能电池用密封材料 B、B 彼此粘接一体化,由此可利用太阳能电池用密封材料 B、B 密封太阳能电池 A,进而连续地制造太阳能电池组件 E。也可以在使太阳能电池用密封材料 B、B 之间隔着太阳能

电池 A 叠合而形成叠层片 C 的同时,一边对叠层片 C 在其厚度方向上进行挤压一边对叠层片 C 进行加热。需要说明的是,在使用在太阳能电池用密封材料 B 的一面上叠层一体化有氟树脂片 B1 的太阳能电池保护片 B' 的情况下,在上述制造方法中,使用太阳能电池保护片 B' 代替太阳能电池用密封材料 B,并将太阳能电池保护片 B'、B' 彼此叠合、并使这些太阳能电池保护片 B'、B' 的太阳能电池用密封材料 B、B 彼此呈相对的状态即可。在该情况下,太阳能电池保护片 B'、B' 中的任一个太阳能电池保护片 B' 的氟树脂片 B1 成为透明的上侧保护材料,另一个太阳能电池保护片 B' 的氟树脂片 B1 成为下侧保护材料。

[0059] 另外,上述针对一边将长条状的太阳能电池 A 开卷一边连续地制造太阳能电池组件的情况进行了说明,但是,太阳能电池 A 无需为长条状,也可以是在矩形状等片状的具有柔性的基板 1 上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件 2 的太阳能电池 A。在使用这样的太阳能电池 A 的情况下,如图 5 所示,准备两个卷绕成卷状的长条状的太阳能电池用密封材料 B。然后,分别将长条状的太阳能电池用密封材料 B、B 开卷,每隔规定的时间间隔向太阳能电池用密封材料 B、B 间供给太阳能电池 A,从而使太阳能电池用密封材料 B、B 之间隔着太阳能电池 A 叠合而形成叠层片 C,然后,将该叠层片 C 供给到加热至规定温度的一对辊 D、D 间,一边对叠层片 C 在其厚度方向上进行挤压一边对叠层片 C 进行加热,从而使太阳能电池用密封材料 B、B 彼此粘接一体化,由此可利用太阳能电池用密封材料 B、B 密封太阳能电池 A,进而连续地制造太阳能电池组件 E。需要说明的是,在使用在太阳能电池用密封材料 B 的一面上叠层一体化有氟树脂片 B1 的太阳能电池保护片 B' 的情况下,在上述制造方法中,使用太阳能电池保护片 B' 代替太阳能电池用密封材料 B,并将太阳能电池保护片 B'、B' 彼此叠合、并使这些太阳能电池保护片 B'、B' 的太阳能电池用密封材料 B、B 彼此呈相对的状态即可。在该情况下,太阳能电池保护片 B'、B' 中的任一个太阳能电池保护片 B' 的氟树脂片 B1 成为透明的上侧保护材料,另一个太阳能电池保护片 B' 的氟树脂片 B1 成为下侧保护材料。

[0060] 上述针对使用在具有柔性的基板 1 上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件 2 的太阳能电池作为太阳能电池的情况进行了说明,但是本发明的太阳能电池用密封材料也可以用作具有如上所述的结构以外的结构的太阳能电池、太阳能电池组件的密封材料。作为这样的太阳能电池,可以举出例如:(1) 在玻璃板等不具有柔性的基板上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池;(2) 使用互连线将太阳能电池元件直接或并联连接而成的太阳能电池,所述太阳能电池元件由具有在光照时产生电流的功能的硅半导体元件或硒半导体元件形成;等等。

[0061] 对于具有上述 (1) 的结构 of 太阳能电池的情况,欲利用太阳能电池用密封材料仅对太阳能电池的基板的太阳能电池元件形成面进行密封来制造太阳能电池组件时,与在具有柔性的基板上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池的情况同样,可以在将太阳能电池用密封材料叠层在太阳能电池上、并使太阳能电池用密封材料与半导体元件呈相对的状态而制成叠层片的基础上,将叠层片供给至一对辊间,一边进行加热一边在其厚度方向上进行挤压,从而使太阳能电池用密封材料在太阳能电池的基板的一面上叠层一体化,由此来密封太阳能电池元件,进而制造出太阳能电池组件。

[0062] 另外,对于具有上述 (1) 的结构 of 太阳能电池的情况,欲利用太阳能电池用密封材料从太阳能电池的上下面对该太阳能电池进行密封来制造太阳能电池组件时,与在具有

柔性的基板上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池的情况同样,可以在向太阳能电池用密封材料间供给太阳能电池而制成叠层片的基础上,将叠层片供给至一对辊间,一边进行加热一边在其厚度方向上进行挤压,从而使太阳能电池用密封材料彼此粘接一体化,由此可利用太阳能电池用密封材料从太阳能电池的上下方向密封该太阳能电池,进而制造出太阳能电池组件。

[0063] 另外,对于具有上述(2)的结构太阳能电池的情况,也可以通过如下方法来制造太阳能电池组件(参照图6),即,在太阳能电池3的上面隔着太阳能电池用密封材料B叠层透明的上侧保护材料4,在太阳能电池3的下面隔着太阳能电池用密封材料B叠层下侧保护材料5,从而制造叠层体,优选在减压下一边对上述叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热,从而利用太阳能电池用密封材料B、B密封太阳能电池3。

[0064] 作为上述透明的上侧保护材料4,可以举出例如硅酸盐玻璃等玻璃基板、以及氟树脂片。作为下侧保护材料5,可以举出例如:氟树脂片、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)片、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)片、聚对苯二甲酸丁二醇酯片等塑料片。作为氟树脂片,可以举出和上述用于太阳能电池保护片的氟树脂片同样的片材。其中,作为透明的上侧保护材料4及下侧保护材料5,优选使用氟树脂片,更优选使用聚偏氟乙烯片。

[0065] 另外,在上述方法中,使用在太阳能电池用密封材料B的一面上叠层一体化有氟树脂片的太阳能电池保护片的情况下,可以通过如下方法制造太阳能电池组件,即,在太阳能电池的上面叠层第一太阳能电池保护片、并在上述太阳能电池的下面叠层第二太阳能电池保护片,来制造叠层体,其中,所述第一太阳能电池保护片是在太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化作为透明的上侧保护材料的氟树脂片而形成的,并且,在所述太阳能电池的上面叠层所述第一太阳能电池保护片时,以使所述太阳能电池和所述太阳能电池用密封材料相对的状态叠层,另外,所述第二太阳能电池保护片是在太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化作为下侧保护材料的氟树脂片而形成的,并且,在所述太阳能电池的下面叠层所述第二太阳能电池保护片时,以使所述太阳能电池和所述太阳能电池用密封材料相对的状态叠层,优选在减压下一边对上述叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热,从而利用太阳能电池用密封材料B、B密封太阳能电池3。

[0066] 优选在一边对叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热之前,实施通过将叠层体预先加热至规定的温度来除去叠层体内含有的气体的脱气工序。需要说明的是,在脱气工序中,在加热叠层体时,无需对叠层体在其厚度方向上施加挤压力。

[0067] 在脱气工序中,优选将叠层体加热至40℃以上且低于100℃、更优选加热至80℃以上且低于100℃。脱气工序中的叠层体的加热温度过高时,可能无法充分除去叠层体中含有的气体,加热温度过低时,可能导致在脱气工序中为了从叠层体中充分除去气体而需要的时间延长。

[0068] 脱气工序中的叠层体的加热时间优选为1~10分钟,更优选为2~5分钟。脱气工序中的叠层体的加热时间短时,可能无法充分除去叠层体中含有的气体,加热时间过长时,可能导致在脱气工序中为了从叠层体中充分除去气体而需要的时间延长。

[0069] 接着,在一边对叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热时,优选将叠层体加热至100~130℃、更优选加热至100~120℃。另外,一边对叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热的时间优选为1~10分钟、更优选为2~5分钟。

[0070] 一边对叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热的工序优选在 1000Pa 以下的减压气氛中进行,更优选在 80~1000Pa 的减压气氛中进行。通过在这样的减压气氛中对叠层体进行加热,可以在不使所得太阳能电池组件产生翘曲、或太阳能电池用密封材料产生皱纹、气泡的情况下得到太阳能电池组件。

[0071] 需要说明的是,对于将叠层体预先加热至规定的温度的脱气工序以及一边对叠层体在其厚度方向上施加挤压力一边进行加热的工序,可以使用真空层压机等以往公知的装置进行。

[0072] 在对在太阳能电池 3 的两面配置太阳能电池用密封材料 B 而成的叠层体一边进行加压一边进行加热来制造太阳能电池组件的上述方法中,即使缩短叠层体的加热时间,也能够利用太阳能电池用密封材料 B 切实地密封太阳能电池 3。因而,根据上述方法,可以缩短利用太阳能电池用密封材料 B 密封太阳能电池 3 的密封工序所需要的时间,进而能够有效地制造可以长期稳定地发挥发电性能的太阳能电池组件。另外,在上述方法中,由于太阳能电池用密封材料 B 不包含有机过氧化物,因此,也无需严密控制叠层体的加热温度,即使降低叠层体的加热温度,也能够利用太阳能电池用密封材料 B 切实地密封太阳能电池 3。进而,即使在减压下对叠层体进行加热,也可以抑制太阳能电池用密封材料 B 因发生熔融并流动而从叠层体的侧面渗出,因此,也不存在上述太阳能电池用密封材料 B 使太阳能电池组件的外观特性或发电性能下降的隐患。

[0073] 上述对使用具有上述 (2) 的结构太阳能电池作为太阳能电池来制造太阳能电池组件的情况进行了说明,但也可以使用在矩形状等片状且具有柔性的基板上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池 A、或者在矩形状等片状不具有柔性的基板上形成有会在光照下产生电的薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池 A 来代替具有上述 (2) 的结构太阳能电池(参照图 7)。

[0074] 发明的效果

[0075] 本发明的太阳能电池用密封材料具有如上所述的构成,无需含有有机过氧化物,在密封太阳能电池元件制造太阳能电池组件时,无需为了控制有机过氧化物的分解而严密控制太阳能电池用密封材料的加热,通过使太阳能电池用密封材料在加热的状态下压合在太阳能电池元件上,或者使配置于太阳能电池的上下面的太阳能电池用密封材料彼此密合,可以切实且简单地进行太阳能电池元件的密封。

[0076] 特别是,在对在具有柔性的基板上形成有薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池的太阳能电池元件进行密封的情况下,将卷绕成卷状的太阳能电池开卷,另一方面,将卷绕成卷状的太阳能电池用密封材料开卷,在太阳能电池的基体材料的太阳能电池元件形成面上叠层太阳能电池用密封材料,制成叠层片,然后将该叠层片供给至一对辊间,一边进行加热一边在厚度方向上进行压合,根据如此简单的要点,即可以进行太阳能电池元件的密封,从而以卷对卷的方式简单且有效地制造太阳能电池组件。

[0077] 另外,通过对在太阳能电池的上面以及下面叠层有太阳能电池用密封材料的叠层体进行真空层压,从而利用太阳能电池用密封材料密封太阳能电池以制造太阳能电池组件时,也可以缩短该密封工序所需要的时间,也无需严密控制叠层体的加热。因而,通过上述方法也可以有效地制造太阳能电池组件。进而,即使在减压下进行叠层体的加热,也可以高度抑制太阳能电池用密封材料从叠层体的侧面渗出。

[0078] 另外,对于本发明的太阳能电池用密封材料而言,如上所述,由于不含有有机过氧化物,因此,在制造时也可以谋求挤出速度的高速化来提高制造效率,并且,即使在设置于太阳能电池组件之后,也不存在从太阳能电池用密封材料中产生起因于有机过氧化物的气体的隐患。进而,本发明的太阳能电池用密封材料通过含有具有环氧基的硅烷化合物,太阳能电池用密封材料即使含有未用于接枝改性的游离的马来酸酐或马来酸,也可以高度抑制由马来酸酐或马来酸引起的太阳能电池组件内部的电极、导线等构件的腐蚀。因而,本发明的太阳能电池用密封材料可以长期高度保持太阳能电池组件的电池性能。

附图说明

[0079] 图 1 为纵向剖面图,示出了太阳能电池的一例。

[0080] 图 2 为示意图,示出的是使用了本发明的太阳能电池用密封材料的太阳能电池组件的制造要点的一例。

[0081] 图 3 为纵向剖面示意图,示出的是使用了本发明的太阳能电池用密封材料的太阳能电池组件的一例。

[0082] 图 4 为示意图,示出的是使用了本发明的太阳能电池用密封材料的太阳能电池组件的制造要点的一例。

[0083] 图 5 为示意图,示出的是使用了本发明的太阳能电池用密封材料的太阳能电池组件的制造要点的一例。

[0084] 图 6 为纵向剖面示意图,示出的是使用了本发明的太阳能电池用密封材料的太阳能电池组件的另一例。

[0085] 图 7 为纵向剖面示意图,示出的是使用了本发明的太阳能电池用密封材料的太阳能电池组件的另一例。

[0086] 符号说明

[0087] 1 基体材料

[0088] 2 太阳能电池元件

[0089] A 太阳能电池

[0090] B 太阳能电池用密封材料

[0091] B' 太阳能电池保护片

[0092] C 叠层片

[0093] D 辊

[0094] E 太阳能电池组件

具体实施方式

[0095] 下面举出实施例进一步详细地说明本发明的实施方式,但是本发明并不限定于这些实施例。

[0096] (实施例 1~16、比较例 1、2、6~7 及 10~14)

[0097] 将太阳能电池用密封材料用组合物供给至第一挤出机,在 230℃下进行熔融混炼,上述太阳能电池用密封材料用组合物含有用马来酸酐对具有表 1~4 所示的规定量的丁烯含量及乙烯含量的丁烯-乙烯共聚物进行接枝改性而成的改性丁烯类树脂 100 重量份、和

作为硅烷化合物的表 1~4 所示的规定量的 3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷 (Toray Dow Corning 公司制商品名 “Z-6040”) 或 3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业公司制商品名 “KBM-5103”), 另一方面, 将聚偏氟乙烯 (Arkema 公司制商品名 “Kynar 720”) 供给至第二挤出机, 在 230℃ 下进行熔融混炼, 将太阳能电池用密封材料用组合物及聚偏氟乙烯供给至同时与第一挤出机和第二挤出机连接的合流模使其进行合流, 从与合流模连接的 T 型模头挤出成片状, 得到在由太阳能电池用密封材料用组合物构成的厚度为 0.2mm 的太阳能电池用密封材料的一面上叠层一体化有厚度为 0.03mm 的聚偏氟乙烯片的长条状且具有一定宽度的太阳能电池保护片。需要说明的是, 改性丁烯类树脂的熔体流动速率、通过差示扫描量热分析而测定的吸热曲线的最大峰值温度 (Tm)、以及 30℃ 及 100℃ 下的粘弹性储能模量示于表 1~4 中。将改性丁烯类树脂中的马来酸酐的总含量也记载于表 1~4 中。

[0098] 实施例 1 及比较例 1、2、7 中使用的改性丁烯类树脂由三井化学公司以商品名 “Admer XE070” 市售。

[0099] (比较例 3)

[0100] 使用聚乙烯代替改性丁烯类树脂, 除此以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到太阳能电池保护片。

[0101] (比较例 4 及 8)

[0102] 使用利用表 3 及 4 所示的规定量的马来酸酐进行接枝改性而得到的改性聚乙烯代替改性丁烯类树脂, 并使用了表 4 所示的规定量的 3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷, 除此以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到太阳能电池保护片。

[0103] (比较例 5)

[0104] 使用具有表 3 及 4 所示的规定量的丁烯含量及乙烯含量但未用马来酸酐进行接枝改性的丁烯-乙烯共聚物代替改性丁烯类树脂, 除此以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到太阳能电池保护片。

[0105] (比较例 9)

[0106] 使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (乙酸乙烯酯含量: 28 重量%) 代替改性丁烯类树脂, 并使用了表 4 所示的规定量的 3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷, 除此以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到太阳能电池保护片。

[0107] (比较例 15)

[0108] 使用通过将乙烯 77.2 重量份、丙烯酸乙酯 20 重量份、以及马来酸酐 2.8 重量份进行自由基聚合而得到的三元共聚物 (Arkema 公司制 Lotader HX8140) 代替改性丁烯类树脂, 除此以外, 进行与实施例 1 同样的操作, 得到太阳能电池保护片。需要说明的是, 在后述的表 1~10 中, 将上述三元共聚物简称为 “EEAM” 来记载。

[0109] (比较例 16)

[0110] 将含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (乙酸乙烯酯含量: 28 重量%) 100 重量份、有机过氧化物 1 (叔丁基过氧化-2-乙基己基单碳酸酯) 0.35 质量份、交联助剂 (异氰脲酸三烯丙酯) 0.5 质量份、以及硅烷偶联剂 (3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷) 0.5 重量份的树脂组合物供给至挤出机中, 在 90℃ 下进行熔融混炼, 在 90℃ 下由安装在挤出机前端的 T 型模头挤出, 得到厚度 0.2mm 的太阳能电池用密封材料。

[0111] (太阳能电池组件的制作: 卷对卷)

[0112] 使用实施例 1~16、比较例 1~15 中制作的太阳能电池保护片,通过下述要点制作了太阳能电池组件 E。首先,准备如图 1 所示的在具有柔性的由聚酰亚胺膜构成的基板 1 上形成有薄膜状的太阳能电池元件 2 而得到、且卷绕成卷状的太阳能电池 A,另一方面,准备两个卷绕成卷状的太阳能电池保护片 B'。

[0113] 然后,如图 4 所示,将太阳能电池 A 及两个太阳能电池保护片 B'、B' 开卷,使太阳能电池保护片 B'、B' 彼此隔着太阳能电池 A 叠合,制成叠层片 C。需要说明的是,将太阳能电池保护片 B'、B' 叠合时,使这些太阳能电池保护片 B'、B' 的太阳能电池用密封材料呈彼此相对的状态。此后,在未进行加压及减压的大气压气氛中,将上述叠层片 C 供给到加热至 140℃的一对辊 D、D 间,一边对叠层片 C 在其厚度方向上进行挤压一边对叠层片 C 进行加热,从而使太阳能电池保护片 B'、B' 的太阳能电池用密封材料 B、B 彼此粘接一体化,由此利用太阳能电池保护片 B'、B' 密封太阳能电池元件 2 来连续地制造太阳能电池组件 E 并卷绕在未图示的卷轴上。

[0114] 就通过上述的卷对卷法得到的太阳能电池组件而言,通过下述要点对剥离强度及高温高湿耐久性进行了测定。另外,通过下述要点确认了上述太阳能电池组件中太阳能电池用密封材料的渗出的发生。将这些结果示于表 1~4 中。

[0115] (剥离强度<基板-太阳能电池保护片>)

[0116] 对于得到的太阳能电池组件,基于 JIS K6854 测定了从太阳能电池的基板上剥离叠层在太阳能电池元件侧的太阳能电池保护片时的剥离强度。需要说明的是,将太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行太阳能电池组件的剥离强度的评价的情况记作“—”。

[0117] (剥离强度<太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>)

[0118] 对于得到的太阳能电池组件,基于 JIS K6854 测定了从叠层在太阳能电池元件侧的太阳能电池保护片的太阳能电池用密封材料 B 上剥离聚偏氟乙烯片 B1 时的剥离强度。需要说明的是,将太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行太阳能电池组件的剥离强度的评价的情况记作“—”。

[0119] (高温高湿耐久性<粘接>)

[0120] 基于 JIS C8990 中记载的顺序,将得到的太阳能电池组件放置于 85℃、相对湿度 85% 的环境中,每隔 500 小时观察从放置太阳能电池组件开始直到叠层在太阳能电池元件侧的太阳能电池保护片从太阳能电池的基板上剥离为止的时间,测定了可确认剥离的时间。基于规定了太阳能电池组件的认证条件的 JIS C8990 求得 1000 小时以上的耐久性,在 1000 小时内可确认剥离的可以判断为粘接性不足。需要说明的是,在表 1~4 中,将太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行关于太阳能电池组件的粘接性的高温高湿耐久性的评价的情况记作“—”。

[0121] (高温高湿耐久性<发电特性>)

[0122] 基于 JIS C8990 中记载的顺序,将得到的太阳能电池组件放置于 85℃、相对湿度 85% 的环境中 1000 小时,计算出放置后的最大输出 $P_{\max}$ 相对于放置前的最大输出 $P_{\max 0}$ 的下降率 ($(P_{\max}/P_{\max 0} \times 100[\%])$)。需要说明的是,在输出测定中,使用了 Nissin Toa 株式会社制造的 1116N。在表 1~4 中,将 1000 小时后的最大输出的下降率为 95% 以上的太阳能电池组件记作“优”(excellent)、将低于 95% 的太阳能电池组件记作“不良”(bad)。另外,将

太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行关于太阳能电池组件的粘接性的高温高湿耐久性的评价的情况记作“—”。

[0123] (太阳能电池用密封材料的渗出的发生)

[0124] 对于刚制造完成的太阳能电池组件,通过目测确认太阳能电池用密封材料是否从太阳能电池组件的侧面渗出。将太阳能电池用密封材料未从太阳能电池组件的侧面渗出的情况评价为“优”(excellent),将太阳能电池用密封材料 B 从太阳能电池组件的侧面渗出的情况评价为“不良”(bad)。另外,将太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行关于太阳能电池用密封材料渗出的发生的评价的情况记作“—”。

[0125] (腐蚀抑制性 1)

[0126] 使用实施例 1~16、比较例 1~15 中制作的太阳能电池保护片,针对上述太阳能电池保护片的太阳能电池用密封材料的腐蚀抑制性,通过利用下述要点进行腐蚀促进试验而进行了评价。

[0127] 在平面长方形的玻璃基板(厚度 $0.7\ \mu\text{m}$)的第一面的整个面上,通过溅射法形成了由氧化锌(ZnO)制成的透明导电膜。然后,在玻璃基板的第二面上,涂布银电极浆料并进行干燥,从而形成了两条具有一定宽度的带状的集电电极,得到了模拟太阳能电池元件。在模拟太阳能电池元件中,集电电极分别以使集电电极的长度方向和玻璃基板的短边方向平行的方式形成,并且,所形成的集电电极贯穿玻璃基板的短边方向的全长。集电电极的长度方向的两端部延长形成至玻璃基板的第一面侧,包覆玻璃基板的短边方向的端面 and 与该端面连接的透明导电膜的两端部。另外,两条集电电极在玻璃基板的长边方向上互相隔出一定的间隔而形成。

[0128] 然后,在两片太阳能电池保护片之间设置模拟太阳能电池元件,并使太阳能电池保护片的太阳能电池用密封材料和模拟太阳能电池元件呈相对的状态,得到叠层体。需要说明的是,在两片太阳能电池保护片中,对于设置于模拟太阳能电池元件的玻璃基板的第二面上的太阳能电池保护片,通过预先在其中央部设置平面长方形的开口部,使其成为方形框状。以在模拟太阳能电池元件的玻璃基板的第二面上形成的两片集电电极通过上述太阳能电池保护片的开口部露出至外部的方式,将太阳能电池保护片设置在模拟太阳能电池元件的第二面上。另外,对于上述叠层体,通过使用真空层压机(SPIRE 公司制 SPI-LAMINATOR 350)在 80°C 下加热 2.5 分钟进行脱气后,在 120°C 下加热 5 分钟,从而制作了模拟太阳能电池组件。

[0129] 基于 JIS C8990 将模拟太阳能电池组件在 85°C 、相对湿度 85% 的气氛中放置 1000 小时。使用测试仪对放置前后的各模拟太阳能电池组件的两片集电电极间的电阻值进行了测定。将放置后的模拟太阳能电池组件的电阻值 $R_1(\Omega)$ 相对于放置前的模拟太阳能电池组件的电阻值 $R_0(25.5\ \Omega)$ 的比 (R_1/R_0) 示于表 1~4 中。需要说明的是,在表 1~4 中,将放置后的模拟太阳能电池组件中透明导电膜和太阳能电池用密封材料之间发生了剥离、无法进行评价的情况记作“—”。另外,随着透明导电膜被太阳能电池用密封材料腐蚀,模拟太阳能电池组件的电阻升高,电阻值比 (R_1/R_0) 升高。

[0130] (腐蚀抑制性 2)

[0131] 针对比较例 16 中制作的太阳能电池用密封材料的腐蚀抑制性,通过利用下述要点进行腐蚀促进试验而进行了评价。

[0132] 在平面长方形的玻璃基板（厚度 $0.7\ \mu\text{m}$ ）的第一面的整个面上，通过溅射法形成了由氧化锌（ZnO）制成的透明导电膜。然后，在玻璃基板的第二面上，涂布银电极浆料并进行干燥，从而形成了两条具有一定宽度的带状的集电电极，得到了模拟太阳能电池元件。在模拟太阳能电池元件中，集电电极分别以使集电电极的长度方向和玻璃基板的短边方向平行的方式形成，并且，所形成的集电电极贯穿玻璃基板的短边方向的全长。集电电极的长度方向的两端部延长形成至玻璃基板的第一面侧，包覆玻璃基板的短边方向的端面 and 与该端面连接的透明导电膜的两端部。另外，两条集电电极在玻璃基板的长边方向上互相隔出一定的间隔而形成。

[0133] 然后，在模拟太阳能电池元件的玻璃基板的第一面上，依次叠层太阳能电池用密封材料及厚度为 0.03mm 的聚偏氟乙烯片，并且，在模拟太阳能电池元件的玻璃基板的第二面上，依次叠层太阳能电池用密封材料及厚度为 0.03mm 的聚偏氟乙烯片，从而得到叠层体。需要说明的是，对于叠层在模拟太阳能电池元件的玻璃基板的第二面上的太阳能电池用密封材料及聚偏氟乙烯片，通过预先在它们的中央部设置平面长方形的开口部，使其成为方形框状。以在模拟太阳能电池元件的玻璃基板的第二面上形成的两片集电电极通过上述太阳能电池用密封材料的开口部露出至外部的的方式，在模拟太阳能电池元件的第二面上叠层了太阳能电池用密封材料及聚偏氟乙烯片。另外，对于上述叠层体，通过使用真空层压机（SPIRE 公司制 SPI-LAMINATOR 350）在 80°C 下加热 2.5 分钟进行脱气后，在 120°C 下加热 5 分钟，从而制作了模拟太阳能电池组件。

[0134] 基于 JIS C8990 将模拟太阳能电池组件在 85°C 、相对湿度 85% 的气氛中放置 1000 小时。使用测试仪对放置前后的各模拟太阳能电池组件的两片集电电极间的电阻值进行了测定。放置后的模拟太阳能电池组件的电阻值 $R_1\ (\Omega)$ 相对于放置前的模拟太阳能电池组件的电阻值 $R_0\ (25.5\ \Omega)$ 的比 (R_1/R_0) 为 14。随着透明导电膜被太阳能电池用密封材料腐蚀，模拟太阳能电池组件的电阻升高，电阻值比 (R_1/R_0) 升高。

[0135] （太阳能电池组件的制作：真空层压条件 1）

[0136] 使用实施例 1、2、6、10、12、14、16、比较例 1、2、4、5、13、15 中制作的太阳能电池保护片，通过下述要点制作了图 7 所示的太阳能电池组件。首先，准备太阳能电池保护片以及在具有柔性的由聚酰亚胺膜构成的基板上形成有薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池 A。在太阳能电池 A 的太阳能电池元件上叠层太阳能电池用保护片、并使太阳能电池元件和太阳能电池用密封材料 B 呈相对的状态，并且，在太阳能电池 A 的聚酰亚胺膜上叠层太阳能电池保护片、并使太阳能电池用密封材料 B 和聚酰亚胺膜呈相对的状态。由此，得到在太阳能电池 A 的太阳能电池元件 2 上隔着太阳能电池用密封膜 B 叠层有作为透明的上侧保护材料的聚偏氟乙烯片 4、在太阳能电池 A 的聚酰亚胺膜上隔着太阳能电池用密封膜 B 叠层有作为下侧保护材料的聚偏氟乙烯片 5 的叠层体。

[0137] 然后，对于叠层体，使用真空层压机（SPIRE 公司制 SPI-LAMINATOR350）在 80°C 下加热 2 分钟从而进行脱气后，在 133Pa 的减压气氛中，在 100°C 下加热 3 分钟，一边对叠层体在其厚度方向上进行挤压一边对叠层体进行加热，从而在利用太阳能电池用密封材料 B、B 密封太阳能电池 A 的同时，隔着太阳能电池用密封材料 B、B 将太阳能电池 A 及聚偏氟乙烯片 4、5 粘接一体化，制造了图 7 所示的太阳能电池组件。

[0138] （太阳能电池组件的制作：真空层压条件 1）

[0139] 使用比较例 16 中制作的太阳能电池用密封材料,通过下述要点制作了图 7 所示的太阳能电池组件。首先,准备太阳能电池用密封材料、厚度为 0.03mm 的聚偏氟乙烯片、以及在具有柔性的由聚酰亚胺膜构成的基板 1 上形成有薄膜状的太阳能电池元件 2 的太阳能电池 A。在太阳能电池 A 的太阳能电池元件上依次叠层太阳能电池用密封材料 B 以及作为透明的上侧保护材料的聚偏氟乙烯片 4,并且,在太阳能电池 A 的聚酰亚胺膜上依次叠层太阳能电池用密封材料 B 以及作为下侧保护材料的聚偏氟乙烯片 5,得到叠层体。

[0140] 然后,对于叠层体,使用真空层压机(SPIRE 公司制 SPI-LAMINATOR350)在 80℃下加热 2 分钟从而进行脱气后,在 133Pa 的减压气氛中,在 100℃下加热 3 分钟,一边对叠层体在其厚度方向上进行挤压一边对叠层体进行加热,从而利用太阳能电池用密封材料 B、B 密封太阳能电池 A,并隔着太阳能电池用密封材料 B、B 将太阳能电池 A 及聚偏氟乙烯片 4、5 粘接一体化,制造了图 7 所示的太阳能电池组件。

[0141] (太阳能电池组件的制作:真空层压条件 2)

[0142] 使用实施例 1、2、6、10、12、14、16、比较例 1、2、4、5、13、15 中制作的太阳能电池保护片,通过下述要点制作了图 7 所示的太阳能电池组件。首先,准备太阳能电池保护片以及在具有柔性的由聚酰亚胺膜构成的基板上形成有薄膜状的太阳能电池元件的太阳能电池 A。在太阳能电池 A 的太阳能电池元件上叠层太阳能电池用保护片、并使太阳能电池元件和太阳能电池用密封材料 B 呈相对的状态,并且,在太阳能电池 A 的聚酰亚胺膜上叠层太阳能电池保护片、并使太阳能电池用密封材料 B 和聚酰亚胺膜呈相对的状态。由此,得到在太阳能电池 A 的太阳能电池元件 2 上隔着太阳能电池用密封膜 B 叠层有作为透明的上侧保护材料的聚偏氟乙烯片 4、在太阳能电池 A 的聚酰亚胺膜上隔着太阳能电池用密封膜 B 叠层有作为下侧保护材料的聚偏氟乙烯片 5 的叠层体。

[0143] 然后,对于叠层体,使用真空层压机(SPIRE 公司制 SPI-LAMINATOR350)在 80℃下加热 2 分钟从而进行脱气后,在 133Pa 的减压气氛中,在 120℃下加热 3 分钟,一边对叠层体在其厚度方向上进行挤压一边对叠层体进行加热,从而在利用太阳能电池用密封材料 B、B 密封太阳能电池 A 的同时,隔着太阳能电池用密封材料 B、B 将太阳能电池 A 及聚偏氟乙烯片 4、5 粘接一体化,制造了图 7 所示的太阳能电池组件。

[0144] (太阳能电池组件的制作:真空层压条件 2)

[0145] 使用比较例 16 中制作的太阳能电池用密封材料,通过下述要点制作了图 7 所示的太阳能电池组件。首先,准备太阳能电池用密封材料、厚度为 0.03mm 的聚偏氟乙烯片、以及在具有柔性的由聚酰亚胺膜构成的基板 1 上形成有薄膜状的太阳能电池元件 2 的太阳能电池 A。在太阳能电池 A 的太阳能电池元件上依次叠层太阳能电池用密封材料 B 以及作为透明的上侧保护材料的聚偏氟乙烯片 4,并且,在太阳能电池 A 的聚酰亚胺膜上依次叠层太阳能电池用密封材料 B 以及作为下侧保护材料的聚偏氟乙烯片 5,得到叠层体。

[0146] 然后,对于叠层体,使用真空层压机(SPIRE 公司制 SPI-LAMINATOR350)在 80℃下加热 2 分钟从而进行脱气后,在 133Pa 的减压气氛中,在 120℃下加热 3 分钟,一边对叠层体在其厚度方向上进行挤压一边对叠层体进行加热,从而利用太阳能电池用密封材料 B、B 密封太阳能电池 A,并隔着太阳能电池用密封材料 B、B 将太阳能电池 A 及聚偏氟乙烯片 4、5 粘接一体化,制造了图 7 所示的太阳能电池组件。

[0147] 对于上述通过真空层压而得到的太阳能电池组件,利用上述要点确认太阳能电池

用密封材料渗出的发生。此外,对于上述太阳能电池组件,利用下述要领测定了剥离强度<太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>,并利用下述要点确认了外观特性。将这些结果示于表 5 及 6 中。

[0148] (剥离强度<太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>)

[0149] 对于得到的太阳能电池组件中,基于 JIS K6854 测定了从太阳能电池用密封材料 B 上剥离聚偏氟乙烯片 4 时的剥离强度。需要说明的是,将太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行太阳能电池组件的剥离强度的评价的情况记作“-”。

[0150] (太阳能电池用密封材料的外观特性)

[0151] 通过目测确认得到的太阳能电池组件中的太阳能电池密封材料是否产生了气泡或皱纹。将太阳能电池用密封材料未产生气泡及皱纹的情况评价为“优”(excellent),将太阳能电池用密封材料未产生气泡但产生了皱纹的情况评价为“良”(good),将太阳能电池组件中太阳能电池用密封材料产生了气泡及皱纹的情况评价为“不良”(bad)。需要说明的是,将太阳能电池保护片发生剥离而无法制作太阳能电池组件、无法进行太阳能电池组件的外观特性的评价的情况记作“-”。

[0152]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
丁烯-乙烯共聚物	丁烯成分(重量%)	16	1	16	3	10	20	25	16
	乙烯成分(重量%)	84	99	84	97	90	80	75	84
改性丁烯树脂	马来酸酐总含量(重量%)	0.9	2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.6
	含量(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂物性	熔体流动速率(g/10 分钟)	3	2	3	3	3	3	3	5
	最大峰值温度(℃)	84	101	85	92	90	81	80	84
	粘性	2.5	7.8	2.4	3.6	2.7	2.2	2.0	2.3
	储能模量	6.7	10.1	6.6	7.6	6.9	6.4	6.0	6.5
	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(重量份)	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
剥离强度(N/cm)<基板-太阳能电池保护片>		70 以上	50 以上	70 以上	70 以上	70 以上	62 以上	62 以上	70 以上
<太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>		4	3.7	3.9	3.8	4.1	4.2	4.2	4.1
高温高湿耐久性<粘接>(小时)		3000 以上	3000 以上	3000 以上	2000	3000 以上	3000 以上	2000	3000 以上
高温高湿耐久性<发电特性>		优	优	优	优	优	优	优	优
太阳能电池用密封材料的渗出性		优	优	优	优	优	优	优	优
电阻值之比 R ₁ /R ₀		1.98	2.04	1.99	2.04	1.98	2.01	2.05	2.03

[0153]

[表 2]

		实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
丁烯-乙烯共聚物	丁烯成分(重量%)	16	16	16	16	16	16	16	16
	乙烯成分(重量%)	84	84	84	84	84	84	84	84
改性丁烯树脂	马来酸酐总含量(重量%)	0.2	0.1	1.5	3.0	0.9	0.6	0.6	0.6
	含量(重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100
树脂物性	熔体流动速率(g/10 分钟)	3	3	7	9	8	5	5	5
	最大峰值温度(℃)	85	85	83	81	84	85	85	85
	粘弹性	2.4	2.4	2.0	2.0	2.0	2.4	2.4	2.4
	储能模量	6.5	6.5	5.9	5.8	5.8	6.6	6.6	6.6
	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(重量份)	0.5	0.6	0.6	0.6	0.5	0.1	0.2	1.5
剥离强度(N/cm)<基板-太阳能电池保护片>		50 以上	25 以上	78 以上	78 以上	70 以上	50 以上	78 以上	78 以上
剥离强度(N/cm) <太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>		3.9	4.3	3.6	4.4	4.4	4.2	4.3	3.8
高温高湿耐久性<粘接>(小时)		3000 以上	2000	2000	1500	3000 以上	2000	3000 以上	3000 以上
高温高湿耐久性<发电特性>		优	优	优	优	优	优	优	优
太阳能电池用密封材料的渗出性		优	优	优	优	优	优	优	优
电阻值之比 R_t/R_0		2.00	1.99	2.04	2.02	2.03	2.01	2.01	1.99

[0154]

[表 3]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
丁烯-乙炔共聚物	丁烯成分(重量%)	16	16	-	-	16	90	16
	乙炔成分(重量%)	84	84	100	100	84	10	84
改性丁烯树脂	马来酸酐总含量(重量%)	0.9	0.9	0	1.0	0	8.0	0.9
	含量(重量份)	100	100	100	100	100	100	100
树脂物性	熔体流动速率(g/10 分钟)	3.0	3.0	3.0	0.5	67.0	0.1	3.0
	最大峰值温度(℃)	85	85	115	120	78	129	85
	粘弹性 30℃(×10 ⁷ Pa)	2.5	2.5	32	39	1.5	68	2.5
	储能模量 100℃(×10 ⁴ Pa)	6.7	6.7	21.2	31	5.5	95	6.7
3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(重量份)		0	0	0.6	0.6	0.6	0.6	20
3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(重量份)		0	0.6	0	0	0	0	0
剥离强度(N/cm)<基板-太阳能电池保护片>		20	20	-	-	-	-	-
剥离强度(N/cm) <太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>		0.2	0.3	1.3	4.4	0.9	3.8	4.1
高温高湿耐久性<粘接>(小时)		1000	1000	-	-	-	-	-
高温高湿耐久性<发电特性>		-	-	-	-	-	-	-
太阳能电池用密封材料的渗出性		不良	不良	不良	优	不良	优	不良
电阻值之比 R _t /R ₀		4.41	4.55	-	-	-	-	-

[0155]

[表 4]

		比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 13	比较例 14	比较例 15
丁烯-乙烯共聚物	丁烯成分(重量%)	-	EVA 100 重量份	16	16	16	30	16	EEAM 100 重量份
	乙烯成分(重量%)	100		84	84	84	70	84	
改性丁烯树脂	马来酸酐总含量(重量%)	0.01		0.01	0.3	5.0	0.3	0.3	
	含量(重量份)	100		100	100	100	100	100	
树脂物性	熔体流动速率(g/10 分钟)	0.5	30	3.0	3.0	9.0	4.0	3.0	20
	最大峰值温度(℃)	114	67	85	85	78	69	85	80
	粘弹性	34	1.04	2.5	2.4	1.6	1.5	2.4	1.7
	30℃(×10 ⁷ Pa)	20.1	130	6.7	6.6	5.0	5.1	87	5
	储能模量								
3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(重量份)		0.5	0.5	0.5	0.02	0.5	0.5	18	0.6
剥离强度(N/cm)<基板-太阳能电池保护片>		-	-	10 以上	5 以下	70 以上	70 以上	-	70 以上
<太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>		0.5	0.6	0.5	0.4	4.1	3.9	1.8	2.2
高温高湿耐久性<粘接>(小时)		-	-	1000	1000	3000 以上	1000	-	3000
高温高湿耐久性<发电特性>		-	-	-	-	不良	-	-	不良
太阳能电池用密封材料的渗出性		不良	不良	不良	不良	优	优	不良	不良
电阻值之比 R _t /R ₀		-	-	-	-	7.2	-	-	10.5

[0156]

[表 5]

		实施例 1	实施例 2	实施例 6	实施例 10	实施例 12	实施例 14	实施例 16
丁烯-乙烯共聚物	丁烯成分(重量%)	16	1	20	16	16	16	16
	乙烯成分(重量%)	84	99	80	84	84	84	84
改性丁烯树脂	马来酸酐总含量(重量%)	0.9	2	0.3	0.1	3	0.6	0.6
	含量(重量份)	100	100	100	100	100	100	100
树脂物性	熔体流动速率(g/10 分钟)	3	2	3	3	9	5	5
	最大峰值温度(℃)	84	101	81	85	81	85	85
	粘弹性	2.5	7.8	2.2	2.4	2	2.4	2.4
	储能模量	6.7	10.1	6.4	6.5	5.8	6.6	6.6
3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(重量份)		0.6	0.5	0.5	0.6	0.6	0.1	1.5
太阳能电池组件 (真空层压条件 1)	太阳能電池用密封材料的渗出性	优	优	优	优	优	优	优
	剥离强度(N/cm) <太阳能電池用密封材料-聚偏氟乙烯片>	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上
	外观特性	优	优	优	优	优	优	优
太阳能电池组件 (真空层压条件 2)	太阳能電池用密封材料的渗出性	优	优	优	优	优	优	优
	剥离强度(N/cm) <太阳能電池用密封材料-聚偏氟乙烯片>	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上	70 以上
	外观特性	优	优	优	优	优	优	优

[0157]

[表 6]

		比较例 1	比较例 2	比较例 4	比较例 5	比较例 13	比较例 15	比较例 16
丁烯-乙烯共聚物	丁烯成分(重量%)	16	16	-	16	30	EEAM 100 重量份	EVA 100 重量份
	乙烯成分(重量%)	84	84	100	84	70		
改性丁烯树脂	马来酸酐总含量(重量%)	0.9	0.9	1	0	0.3		
	含量(重量份)	100	100	100	100	100		
树脂物性	熔体流动速率(g/10 分钟)	3	3	0.5	67	4	20	30
	最大峰值温度(℃)	85	85	120	78	69	80	67
	粘弹性 30℃(×10 ⁷ Pa)	2.5	2.5	39	1.5	1.5	1.7	1.04
	储能模量 100℃(×10 ⁴ Pa)	6.7	6.7	31	5.5	5.1	5	130
3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(重量份)		0	0	0.6	0.6	0.5	0.6	0
3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(重量份)		0	0.6	0	0	0	0	0
太阳能电池组件 (真空层压条件 1)	太阳能电池用密封材料的渗出性	不良	不良	-	不良	不良	不良	-
	剥离强度(N/cm) <太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>	40	40	-	40	70	70	-
	外观特性	优	优	-	优	优	优	-
	太阳能电池用密封材料的渗出性	不良	不良	优	不良	不良	不良	-
太阳能电池组件 (真空层压条件 2)	剥离强度(N/cm) <太阳能电池用密封材料-聚偏氟乙烯片>	40	40	10	40	70	70	-
	外观特性	优	优	优	优	良	良	-

[0158] 工业实用性

[0159] 根据本发明的太阳能电池用密封材料,可以有效地制造太阳能电池用组件,可以

提供一种可以长期高度保持电池性能的太阳能电池组件。

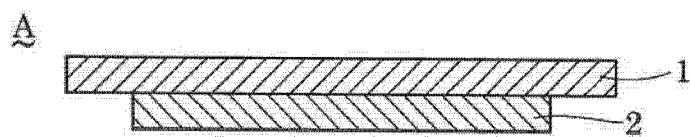


图 1

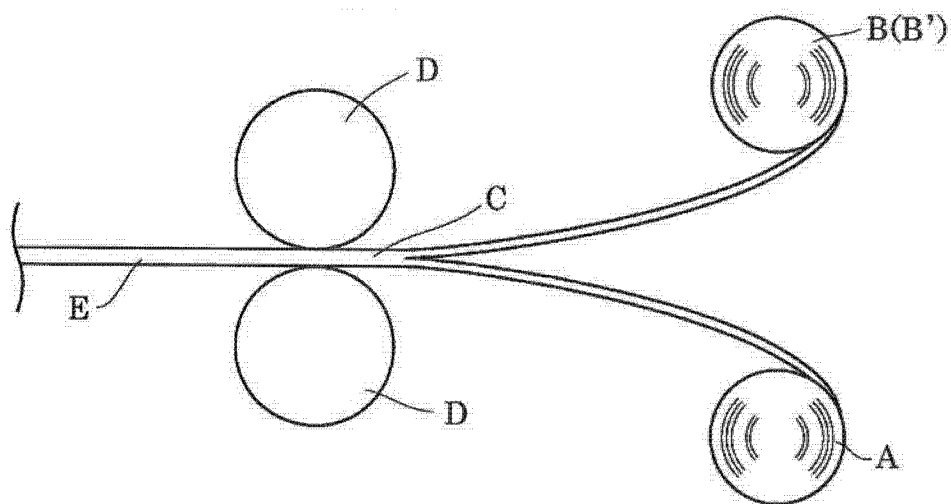


图 2

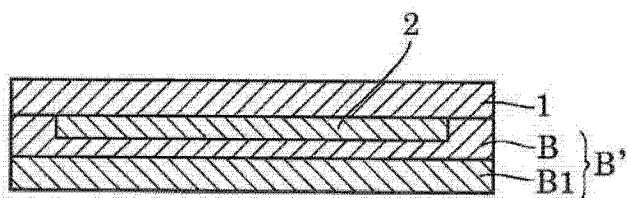


图 3

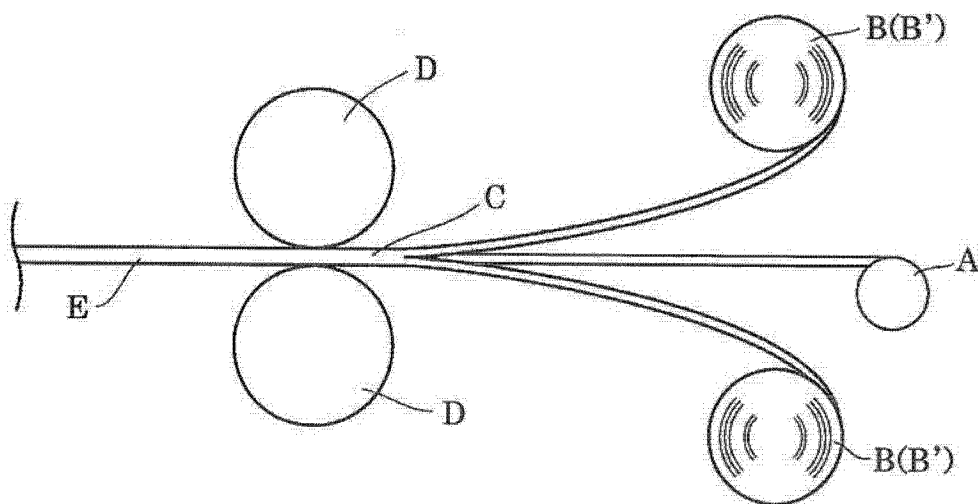


图 4

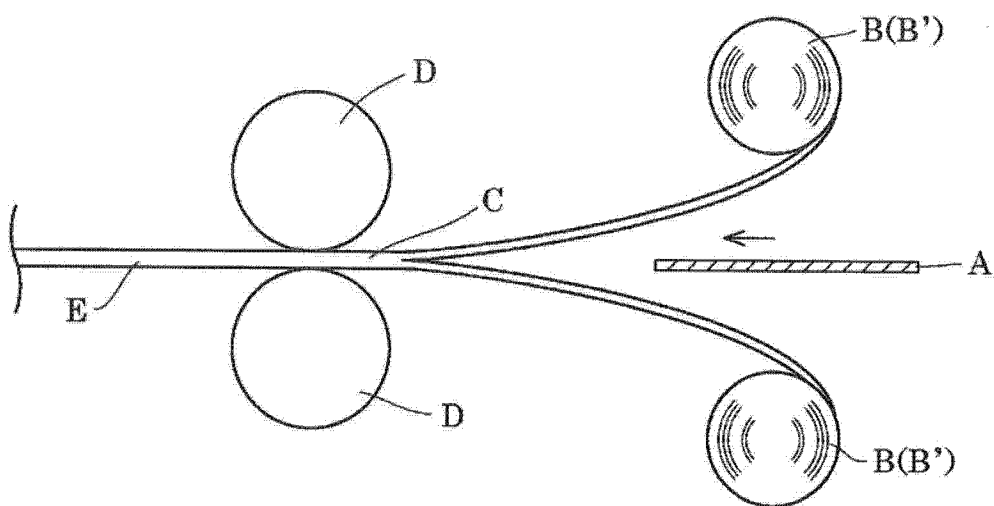


图 5

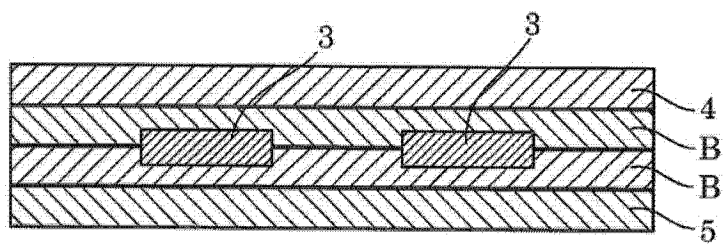


图 6

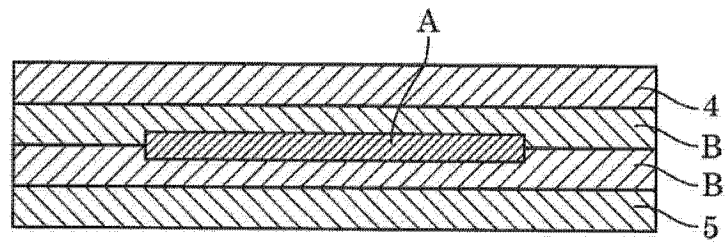


图 7