(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-195561
(P2012-195561A)
(43)公開日　平成24年10月11日(2012.10.11)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 31/042	(2006.01)	H01L	31/04	R	4H017
C08L 23/04	(2006.01)	C08L	23/04		4J002
C08K 5/548	(2006.01)	C08K	5/548		5F151
C08K 5/5435	(2006.01)	C08K	5/5435		
C09K 3/10	(2006.01)	C09K	3/10	Z	

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 21 頁）

(21)出願番号　特願2011-279496 (P2011-279496)
(22)出願日　平成23年12月21日 (2011.12.21)
(31)優先権主張番号　特願2011-44410 (P2011-44410)
(32)優先日　平成23年3月1日 (2011.3.1)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

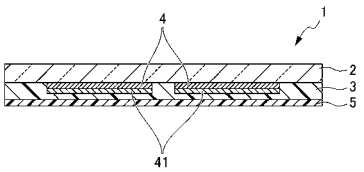
(71)出願人　000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(74)代理人　100120891
弁理士　林　一好
(72)発明者　佐伯　康佑
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内
(72)発明者　米田　伸也
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内

Ｆターム(参考)　4H017 AA04　AA31　AB07　AC07　AC17
AE05

最終頁に続く

(54)【発明の名称】太陽電池モジュール用封止材シート

(57)【要約】
【課題】ポリエチレン系樹脂を使用しながら、太陽電池モジュール用封止材シートに金属及びガラスの両方に対する良好な密着性を付与することのできる太陽電池モジュール用封止材組成物及びそれを用いた太陽電池モジュール用封止材シートを提供する。
【解決手段】本発明は、密度０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下のポリエチレン系樹脂からなる太陽電池モジュール用封止材組成物で及び太陽電池モジュール用封止材シートである。この封止材組成物を構成するポリエチレン系樹脂は、少なくともα－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをコモノマーとして共重合してなる共重合体を含有し、又、エポキシ基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤を含有する。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
密度０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下のポリエチレン系樹脂と、
エポキシ基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤と、を含有する太陽電池モジュール用封止材組成物であって、
前記ポリエチレン系樹脂は、少なくともα－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをコモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含有することを、特徴とする太陽電池モジュール用封止材組成物。
【請求項２】
前記シランカップリング剤を、０．１質量％以上１０．０質量％以下含有する請求項１に記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。
【請求項３】
前記シラン共重合体を、該シラン共重合体の重合シラン量が組成物中に２０００ｐｐｍ以上１５０００ｐｐｍ以下となるように含有する請求項１又は２に記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。
【請求項４】
架橋剤を０．０２質量％以上０．５質量％以下含有する請求項１から３いずれかに記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。
【請求項５】
前記ポリエチレン系樹脂がメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレンである請求項１から４いずれかに記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。
【請求項６】
請求項１から５いずれかに記載の太陽電池モジュール用封止材組成物によって構成される単層の封止材シート、又は、該組成物によって構成される密着強化層を備える多層の封止材シートであって、
前記多層の封止材シートの場合に、前記密着強化層が少なくとも一方の最外層に設けられている太陽電池モジュール用封止材シート。
【請求項７】
請求項６に記載の単層の封止材シート又は請求項６に記載の多層の封止材シートと、
前記単層の封止材シート又は前記多層の封止材シートの密着強化層に積層されたガラス基板と、
前記単層の封止材シート又は前記多層の封止材シートの密着強化層に積層された太陽電池素子とを、備える太陽電池モジュール。
【請求項８】
請求項７に記載の太陽電池モジュールであって、
前記単層の封止材シートと、前記ガラス基板及び前記太陽電池素子とが、該封止材シートの同一面に密着しているか、又は、前記多層の封止材シートにおける密着強化層と、前記ガラス基板及び前記太陽電池素子とが、該密着強化層の同一面に密着していることを特徴とする太陽電池モジュール。
【請求項９】
請求項６に記載の単層の封止材シート又は請求項６に記載の多層の封止材シートと、
前記単層の封止材シート又は前記多層の封止材シートの密着強化層に積層された裏面保護シートとを、備え、
前記裏面保護シートは、前記封止材シートが積層される側の表面にポリアミド系樹脂層が配置されていることを特徴とする太陽電池モジュール。
【請求項１０】
前記太陽電池素子が薄膜系太陽電池素子である請求項７又は８に記載の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、太陽電池モジュール用封止材組成物、太陽電池モジュール用封止材シート、及びそれらを用いた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、クリーンなエネルギー源としての太陽電池が注目されている。太陽電池を構成する太陽電池モジュールには、太陽電池素子が含まれ、この太陽電池素子が太陽光等の光エネルギーを電気エネルギーに変換する役割を担う。
【０００３】
太陽電池素子には、単結晶シリコン基板や多結晶シリコン基板を用いて作製する結晶シリコン太陽電池の他、アモルファスシリコンや微結晶シリコンをガラス等の基板上に１μｍ程度若しくはそれ以下の極薄のシリコン膜を形成して作成する薄膜系太陽電池がある。薄膜系太陽電池には、上記シリコンの代わりに、カルコパイライト系の化合物等を用いる化合物系の太陽電池もある。いずれの太陽電池素子も、物理的衝撃に弱く、又長期間に渡る屋外での使用が想定されるため、それらの太陽電池素子を含む太陽電池モジュールには、高い耐候性、耐久性が求められる。
【０００４】
太陽電池モジュール内に充填され、太陽電池素子を外部衝撃から保護し、又太陽電池モジュール内への水分の侵出を防止するために使用される封止材として、エチレン－酢酸ビニル共重合体樹脂（ＥＶＡ）が最も一般的なものとして使用されてきた。しかしながら、ＥＶＡ樹脂は、長期間の使用に伴って徐々に分解する傾向があり、太陽電池モジュールの内部で劣化して強度が低下したり、太陽電池素子に影響を与える酢酸ガスを発生させたりする可能性がある。この問題を解決するものとして、ＥＶＡ樹脂の代わりに、ポリオレフィン系の樹脂を使用した太陽電池モジュール用封止材が提案されている（特許文献１参照）。ポリオレフィン系の封止材は、ＥＶＡ樹脂の封止材と同等以上の耐候性、耐久性を備えるものとして、太陽電池モジュール用封止材として好適に用いることができるものである。
【０００５】
一方、太陽電池モジュール用封止材には、太陽電池モジュール内において上下に積層される他の部材との高い密着性も要求される。しかし、前記のポリオレフィン系の封止材においても、特に酸化亜鉛等の金属からなる太陽電池素子の電極部分との密着性という点については更なる改善の余地があった。そのような課題を解決しうるものとして、特許文献２には、エポキシ系のシランカップリング剤を添加した硬質透明樹脂層を太陽電池素子上に設けた太陽電池モジュールが開示されている。
【０００６】
特許文献２に記載の太陽電池モジュールによれば、金属密着性を向上させた硬質透明樹脂層を太陽電池素子上に配することで上記課題を解決している。該太陽電池モジュールにおいては、高い金属密着性を備える硬質透明樹脂層の上に少なくとも一層の有機高分子樹脂層を別途積層することにより、樹脂等からなる表面フィルムとの間の密着性を確保している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２０００－９１６１１号公報
【特許文献２】特開平１０－５６１９１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
近年、需要が増大しつつある薄膜系太陽電池素子を含む太陽電池モジュール（以下、薄膜型太陽電池モジュールともいう）においては、太陽電池素子として、ガラス基板上に極

薄のシリコン膜が形成されている。そのような薄膜型太陽電池モジュールにおいては、その構造上、封止材シートの同一面において、太陽電池素子の金属部分及びガラス基板の両方に対する高い密着性が求められる。しかし、金属とガラスの両方に対して、同一面において十分な密着性を備える封止材シートは未だ存在せず、そのような物性を備える太陽電池モジュール用封止材シートが求められていた。

【０００９】

本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、太陽電池モジュール用封止材シートに求められる透明性と耐久性を備えつつ、ガラスと金属の両方に対して高い密着性を備える太陽電池モジュール用封止材シートであり、特に、薄膜系太陽電池素子を含む太陽電池モジュールに好適に用いることのできる太陽電池モジュール用封止材シートを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定の共重合体を含有する低密度のポリエチレン系樹脂に、特定のシランカップリング剤を添加してなる組成物を用いることにより、太陽電池モジュール用封止材シートに求められる透明性等の好ましい物性を備えつつ、封止材シートの同一面において、ガラスと金属の両方に対して、十分に高い密着性を備える太陽電池モジュール用封止材シートを製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

【００１１】

（１）　密度０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下のポリエチレン系樹脂と、エポキシ基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤と、を含有する太陽電池モジュール用封止材組成物であって、前記ポリエチレン系樹脂は、少なくともα－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをコモノマーとして共重合してなる共重合体を含有することを、特徴とする太陽電池モジュール用封止材組成物。

【００１２】

（２）　前記シランカップリング剤を、０．１質量％以上１０．０質量％以下含有する（１）に記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。

【００１３】

（３）　前記シラン共重合体を、該シラン共重合体の重合シラン量が組成物中に２０００ｐｐｍ以上１５０００ｐｐｍ以下となるように含有する（１）又は（２）に記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。

【００１４】

（４）　架橋剤を０．０２質量％以上０．５質量％以下含有する（１）から（３）いずれかに記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。

【００１５】

（５）　前記ポリエチレン系樹脂がメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレンである（１）から（４）いずれかに記載の太陽電池モジュール用封止材組成物。

【００１６】

（６）　（１）から（５）いずれかに記載の太陽電池モジュール用封止材組成物によって構成される単層の封止材シート、又は、該組成物によって構成される密着強化層を備える多層の封止材シートであって、前記多層の封止材シートの場合に、前記密着強化層が少なくとも一方の最外層に設けられている太陽電池モジュール用封止材シート。

【００１７】

（７）　（６）に記載の単層の封止材シート又は（６）に記載の多層の封止材シートと、
前記単層の封止材シート又は前記多層の封止材シートの密着強化層に積層されたガラス基板と、前記単層の封止材シート又は前記多層の封止材シートの密着強化層に積層された太陽電池素子とを、備える太陽電池モジュール。

【００１８】

（８）　（７）に記載の太陽電池モジュールであって、前記単層の封止材シートと、前記ガラス基板及び前記太陽電池素子とが、該封止材シートの同一面に密着しているか、又は、前記多層の封止材シートにおける密着強化層と、前記ガラス基板及び前記太陽電池素子とが、該密着強化層の同一面に密着していることを特徴とする太陽電池モジュール。

【００１９】

（９）　（６）に記載の単層の封止材シート又は（６）に記載の多層の封止材シートと、前記単層の封止材シート又は前記多層の封止材シートの密着強化層に積層された裏面保護シートとを、備え、前記裏面保護シートは、前記封止材シートが積層される側の表面にポリアミド系樹脂層が配置されていることを特徴とする太陽電池モジュール。

【００２０】

（１０）　前記太陽電池素子が薄膜系太陽電池素子である（７）又は（８）に記載の太陽電池モジュール。

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、太陽電池モジュール用封止材シートに好適に用いることのできる透明性と耐久性を備えたポリエチレン系の樹脂を用いて、それらの有する好ましい物性を備えつつ、更にガラスと金属の両方に対する密着性をも備える太陽電池モジュール用封止材シートを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【００２２】

【図１】本発明の一実施形態である薄膜型太陽電池モジュールの層構成の一例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２３】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【００２４】

＜太陽電池モジュール用封止材組成物＞

太陽電池モジュール用封止材組成物の説明をする上で、まず、図１を参照しながら、本発明の一実施形態である薄膜型太陽電池モジュール１を例として、本発明に係る太陽電池モジュールの全体構造について簡単に説明する。薄膜型太陽電池モジュール１は、ガラス基板２と、ガラス基板２上に形成された薄膜系太陽電池素子４と、ガラス基板２と裏面保護シート５の間に充填される封止材シート３とからなる。又、必要に応じて適宜この他の部材を積層してもよい。図１に示す通り、封止材シート３はガラス基板２側の一面において、ガラス基板２及び薄膜系太陽電池素子４の表面を覆って形成される電極面４１と接している。電極面４１は例えば酸化亜鉛等の金属からなるものである。よって封止材シート３には、金属とガラスのいずれに対しても同時に高い密着性を備えることが要求される。本発明の太陽電池モジュール用封止材組成物を用いた太陽電池モジュール用封止材シートは、そのような要求を満たす物性を備えるものである。

【００２５】

本発明の太陽電池モジュール用封止材シート（以下、単に、封止材シートともいう。）は、この太陽電池モジュール用封止材組成物（以下、単に、封止材組成物ともいう。）をシート状又はフィルム状に成形加工したものである。尚、本発明におけるシート状とはフィルム状も含む意味であり両者に差異はない。

【００２６】

封止材組成物は、密度が０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下のポリエチレン系樹脂と、エポキシ基又はメルカプト基を有するシランカップリング剤と、を必須成分として含有し、又、該ポリエチレン系樹脂は、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをコモノマーとして共重合してなる共重合体を含有するものであることを特徴とする。以下、これらの

必須成分について説明した後、その他の樹脂、その他の成分について説明する。

【００２７】

［ポリエチレン系樹脂］

ベース樹脂として、本発明においては密度が０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下の低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、好ましくは直鎖低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）を用いる。直鎖低密度ポリエチレンはエチレンとα－オレフィンとの共重合体であり、本発明においては、その密度が０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下、好ましくは０．８７０～０．８９０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲である。この範囲であれば、シート加工性を維持しつつ良好な透明性と耐熱性を付与することができる。

【００２８】

本発明においてはメタロセン系直鎖低密度ポリエチレンを用いることが好ましい。メタロセン系直鎖低密度ポリエチレンは、シングルサイト触媒であるメタロセン触媒を用いて合成されるものである。このようなポリエチレンは側鎖の分岐が少なく、コモノマーの分布が均一である。このため、分子量分布が狭く、上記のような超低密度にすることが可能である。又、結晶性分布が狭く、結晶サイズが揃っているので、結晶サイズの大きいものが存在しないばかりでなく、低密度であるために結晶性自体が低い。このため、シート状に加工した際の透明性に優れ、発電効率の向上に寄与しうる。

【００２９】

直鎖低密度ポリエチレンのα－オレフィンとしては、好ましくは分枝を有しないα－オレフィンが好ましく使用され、これらの中でも、炭素数が６～８のα－オレフィンである１－ヘキセン、１－ヘプテン又は１－オクテンが特に好ましく使用される。α－オレフィンの炭素数が６以上８以下であることにより、太陽電池モジュール用封止材シートに良好な柔軟性を付与することができるとともに良好な強度を付与することができる。その結果、例えば図１に示す薄膜型太陽電池モジュール１において、封止材シート３とガラス基板２及び裏面保護シート５との密着性が高まり、薄膜型太陽電池モジュール１内への水分の浸入を抑えることができる。

【００３０】

ポリエチレン系樹脂のメルトマスフローレート（ＭＦＲ）は、１９０℃において１．０ｇ／１０分以上４０ｇ／１０分以下である必要があり、２ｇ／１０分以上４０ｇ／１０分以下であることが好ましい。ＭＦＲが上記の範囲であることにより、製膜時の加工適性に優れる。

【００３１】

本発明におけるポリエチレン系樹脂には、エチレンを重合して得られる通常のポリエチレンのみならず、α－オレフィン等のようなエチレン性の不飽和結合を有する化合物を重合して得られた樹脂、エチレン性不飽和結合を有する複数の異なる化合物を共重合させた樹脂、及びこれらの樹脂に別の化学種をグラフトして得られる変性樹脂等が含まれる。

【００３２】

本発明の封止材組成物を構成するポリエチレン系樹脂は、前記の種々のポリエチレン系樹脂のうち、少なくとも、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをコモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含有するものである。

【００３３】

シラン共重合体は、例えば、特開２００３－４６１０５号公報に記載されているものである。当該共重合体を封止材組成物の成分として使用することにより、強度、耐久性等に優れ、且つ、耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性、耐風圧性、耐降雹性、その他の諸特性に優れ、更に、太陽電池モジュールを製造する加熱圧着等の製造条件に影響を受けることなく極めて優れた熱融着性を有する太陽電池モジュールを製造し得る。

【００３４】

又、当該共重合体を、封止材組成物の成分として使用し、且つ、後に説明する特定のシランカップリング剤を更に添加することにより、封止材シートの金属とガラスに対する密着性を同時に高めることができる。本発明の封止材シートは、そのような物性を備えるた

め、図１に示す薄膜型太陽電池モジュール１の封止材シート３として用いることにより、前記諸特性に優れ、且つ、ガラスと金属からなる部材が同一面上に配置される場合においても、積層された各部材間の密着性に優れた太陽電池モジュールを製造することができる。

【００３５】

又、上記組成による封止材組成物により、従来、オレフィン系の封止材によっては充分な密着性を得ることができなかったポリアミド系樹脂に対する密着性をも高めることもできる。本発明の封止材シートは、そのような物性をも備えるため、例えば、ポリアミド系の樹脂層が表面に配置された裏面保護シートを備える太陽電池モジュールの封止材シートとして用いることにより、積層された各部材間の密着性に優れた太陽電池モジュールを製造することができる。

【００３６】

シラン共重合体は、少なくともα－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物をコモノマーとし、必要に応じて更にその他の不飽和モノマーをコモノマーとして共重合して得られる共重合体であり、該共重合体の変性体ないし縮合体も含むものである。

【００３７】

具体的には、例えば、α－オレフィンの１種ないし２種以上と、エチレン性不飽和シラン化合物の１種ないし２種以上と、必要ならば、その他の不飽和モノマーの１種ないし２種以上とを、所望の反応容器を使用し、例えば、圧力５００～４０００Ｋｇ／ｃｍ^{2}位、好ましくは、１０００～４０００Ｋｇ／ｃｍ^{2}位、温度１００～４００℃位、好ましくは、１５０～３５０℃位の条件下で、ラジカル重合開始剤及び必要ならば連鎖移動剤の存在下で、同時に或いは段階的にランダム共重合させ、更には、必要に応じて、その共重合によって生成するランダム共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させて、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体又はその変性ないし縮合体を製造することができる。

【００３８】

又、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体又はその変性ないし縮合体としては、例えば、α－オレフィンの１種ないし２種以上と、必要ならば、その他の不飽和モノマーの１種ないし２種以上とを、所望の反応容器を使用し、上記と同様に、ラジカル重合開始剤及び必要ならば連鎖移動剤の存在下で、同時に或いは段階的に重合させ、次いで、その重合によって生成するポリオレフィン系重合体に、エチレン性不飽和シラン化合物の１種ないし２種以上をグラフト共重合させ、更には、必要に応じて、その共重合体によって生成するグラフト共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させて、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体又はその変性ないし縮合体を製造することができる。

【００３９】

α－オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレン、１－ペンテン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンより選択される１種以上を使用することができる。

【００４０】

エチレン性不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリペンチロキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリベンジルオキシシラン、ビニルトリメチレンジオキシシラン、ビニルトリエチレンジオキシシラン、ビニルプロピオニルオキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリカルボキシシランより選択される１種以上を使用することができる。

【００４１】

その他の不飽和モノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ビニルアルコールよ

り選択される１種以上を使用することができる。

【００４２】

ラジカル重合開始剤としては、例えば、ラウロイルパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ｔ－ブチルヒドロパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物、分子状酸素、アゾビスイソブチロニトリルアゾイソブチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。

【００４３】

連鎖移動剤としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン等のパラフィン系炭化水素、プロピレン、１－ブテン、１－ヘキセン等のα－オレフィン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ｎ－ブチルアルデヒド等のアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、芳香族炭化水素、塩素化炭化水素等を使用することができる。

【００４４】

ランダム共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させる方法、或いは、グラフト共重合体を構成するシラン化合物の部分を変性ないし縮合させる方法としては、例えば、錫、亜鉛、鉄、鉛、コバルト等の金属のカルボン酸塩、チタン酸エステル及びキレート化物等の有機金属化合物、有機塩基、無機酸、及び、有機酸等のシラノール縮合触媒等を使用し、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とのランダム共重合体或いはグラフト共重合体を構成するシラン化合物の部分のシラノール間の脱水縮合反応等を行うことにより、α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体の変性ないし縮合体を製造する方法が挙げられる。

【００４５】

シラン共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、及びグラフト共重合体のいずれであっても好ましく使用することができるが、グラフト共重合体であることがより好ましく、重合用ポリエチレンを主鎖とし、エチレン性不飽和シラン化合物が側鎖として重合したグラフト共重合体が更に好ましい。このようなグラフト共重合体は、接着力に寄与するシラノール基の自由度が高くなるため、太陽電池モジュールにおける他の部材、特にガラス基板等への封止材シートの密着性を向上することができる。

【００４６】

シラン共重合体を構成する際のエチレン性不飽和シラン化合物の含量としては、全共重合体質量に対して、例えば、０．００１～１５質量％位、好ましくは、０．０１～５質量％位、特に好ましくは、０．０５～２質量％位が望ましいものである。α－オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物との共重合体を構成するエチレン性不飽和シラン化合物の含量が上記範囲である場合には、特に封止材シートのガラスとの密着性が顕著に向上する。シラン化合物の含量が上記範囲を超えると、封止材シートの引っ張り伸び及び熱融着性等が劣る傾向にあるため好ましくない。

【００４７】

又、シラン共重合体の重合シラン量は、組成物の質量比で２０００ｐｐｍ以上１５０００ｐｐｍ以下である。２０００ｐｐｍ以上であれば、特に封止材シートのガラスとの密着性が顕著に向上する。１５０００ｐｐｍ以下にするのは、それ以上存在しても封止材シートとガラス基板との密着性が向上しないという理由からである。尚、重合シラン量とは、例えば、ＩＣＰ発光分析等で元素を定量することによって、組成物中の存在量を特定することができる。

【００４８】

封止材組成物に含まれる密度が０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下のポリエチレン系樹脂の含有量は、組成物中で好ましくは１０質量％以上９９質量％以下、より好ましくは５０質量％以上９９％質量以下であり、更に好ましくは９０質量％以上９９％質量以下である。逆に言えばこの範囲内であればその他の樹脂を含んでいてもよい。例えば０．９００ｇ／ｃｍ^{3}を超える他のポリエチレン系樹脂等が例示できる。これらは、例えば添加用樹脂として

用いてもよく、後述のその他の成分をマスターバッチ化するために使用できる。

【００４９】

［シランカップリング剤］

本発明の太陽電池モジュール用封止材組成物には、エポキシ基を有するシランカップリング剤（以下、エポキシ系シランカップリング剤ともいう。）又はメルカプト基を有するシランカップリング（以下、メルカプト系シランカップリング剤ともいう。）が添加されている。これらのシランカップリング剤の含有量は、封止材組成物中に０．１質量％以上１０．０質量％以下であり、上限は好ましくは５．０質量％以下、以下である。シランカップリング剤の含有量が上記範囲にあり、且つ、封止材組成物を構成するポリオレフィン系の樹脂に適量のエチレン性不飽和シラン化合物の含量されているときには、金属密着性が好ましい範囲へと向上する。この範囲未満であると太陽電池モジュールを構成する部材への密着性、特に金属密着性が好ましい範囲にまで向上しない。又、この範囲を超えると、製膜性が低下したり、又、シランカップリング剤が経時により凝集固化し封止材表面で粉化する、いわゆるブリードアウトが発生する場合があり好ましくない。

【００５０】

エポキシ系シランカップリング剤又はメルカプト系シランカップリング剤については、いずれを用いても、太陽電池モジュール用封止材シートのガラス、金属、及びポリアミド系樹脂への密着性を同時に高めることができる。この目的を達成するために、いずれのシランカップリング剤も好適に用いることができる。

【００５１】

封止材組成物から封止材シートを成形する過程において適切な架橋反応を進めて、より耐熱性の高い太陽電池モジュール用封止材シートを得るためには、特にエポキシ系のシランカップリング剤を用いることがより好ましい。

【００５２】

エポキシ系シランカップリング剤とは、一般式［Ｒ３－Ｓｉ－Ｒ４$^{(3-m)}$Ｒ５^{m}］（ｍは１～３の整数を表し、Ｒ３はエポキシ基を表し、Ｒ４はアルキル基を表し、Ｒ５はアルコキシ基を表す）で表されるものであり、例としては、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独又は２種以上使用してもよい。尚、エポキシ系のシランカップリング剤は特に限定されず、公知のシランカップリング剤を好適に用いることができる。例えば、「ＫＢＭ３０３」、「ＫＢＭ－４０３」（いずれも「信越シリコーン株式会社」製）があり、市場から容易に入手できる。

【００５３】

メルカプト系シランカップリング剤とは、一般式［Ｒ１－Ｓｉ（ＯＲ２）^{3}］（Ｒ１はメルカプトアルキル基を、Ｒ２はアルキル基をそれぞれ表わす）で表されるものであり、例としては、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトメチルトリメトキシシラン及びγ－メルカプトエチルトリメトキシシラン等があげられる。尚、メルカプト系のシランカップリング剤は特に限定されず、公知のシランカップリング剤を好適に用いることができる。例えば、「ＫＢＭ８０２」（信越シリコーン株式会社製）があり、市場から容易に入手できる。

【００５４】

封止材シートの金属との密着性については、上述した通り、主として、シランカップリング剤の添加によって向上するが、その際、シラン共重合体が封止材組成物中に含有されていないと、ガラス密着性が向上しないばかりでなく、シランカップリング剤を添加しても金属密着性が十分には向上しない。すなわち、封止材組成物中における、シラン共重合体と特定のシランカップリング剤の適切な組み合わせによって、金属とガラスに対する密着性を同時に好ましい範囲に向上することを可能とした点が本発明の特徴である。

【００５５】

［架橋剤］

架橋剤については、従来知られている太陽電池モジュール用封止材組成物の一般的な架橋処理を行う場合とは異なり、封止材組成物に対する架橋剤の含有量が、一般的な架橋処理の場合よりも少ない特定の範囲の含有量となるように使用することが好ましい。架橋剤の含有量は、太陽電池モジュール用封止材組成物中に０．０２質量％以上０．５質量％未満であり、上限は好ましくは０．２質量％以下、より好ましくは０．１質量％以下である。この範囲未満であると上記ポリエチレン系樹脂の架橋が必要な程度まで進まず封止材シートとしての耐熱性が不足する。又、この範囲を超えると、成形中にゲルが発生する等して製膜性が低下し、透明性も低下する。

【００５６】

架橋剤は公知のものが使用でき特に限定されず、例えば公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、２，５‐ジメチル‐２，５‐ジ（ヒドロパーオキシ）ヘキサン等のヒドロパーオキサイド類；ジ‐ｔ‐ブチルパーオキサイド、ｔ‐ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、２，５‐ジメチル‐２，５‐ジ（ｔ‐ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５‐ジメチル‐２，５‐ジ（ｔ‐パーオキシ）ヘキシン‐３等のジアルキルパーオキサイド類；ビス‐３，５，５‐トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｏ‐メチルベンゾイルパーオキサイド、２，４‐ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ｔ‐ブチルパーオキシアセテート、ｔ‐ブチルｔ‐‐エチルヘキサノエート、ｔ‐ブチルパーオキシピバレート、ｔ‐ブチルパーオキシオクトエート、ｔ‐ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔ‐ブチルパーオキシベンゾエート、ジ‐ｔ‐ブチルパーオキシフタレート、２，５‐ジメチル‐２，５‐ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、２，５‐ジメチル‐２，５‐ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキシン‐３、ｔ‐ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルカーボネート等のパーオキシエステル類；メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；ｔ－アミル－パーオキシ－２－エチルヘキシルカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルカーボネート等のパーオキシカーボネート類、等の有機過酸化物、又は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２，４‐ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジクミルパーオキサイド、といったシラノール縮合触媒等を挙げることができる。

【００５７】

上記のなかでも、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキシルカーボネート、２，５-ジメチル-２，５-ジ（ｔ-ブチルパーオキシ）ヘキサン等が好ましく使用できる。これらは、活性酸素量が５％以上と高く、又重合開始剤の１分間半減期温度が１６０から１９０℃であり成形時点で消費され成形後に残留して余分な後架橋の進行を抑制できるので好ましい。１分間半減期温度が１６０℃未満であると成形中に重合開始剤を十分に分散させてから架橋反応を進行させることが困難である点から好ましくない。

【００５８】

［架橋助剤］

本発明においては、一般的な架橋処理とは異なり、架橋助剤の添加は必須ではない。架橋助剤を添加しないことにより、架橋の程度を弱めで分子量を増加した状態（以後、いわゆる弱架橋ともいう）を新規に形成でき、更に、成形中の加熱によって、製膜性を維持しながらこの弱架橋反応を進行させることができる。そのような弱架橋処理を行うことにより、太陽電池モジュール用封止材シートの透明性と耐久性を十分に向上させることができる。

【００５９】

又、架橋助剤を添加してもよいが、その場合は、２官能モノマー及び／又は３官能モノマーからなる架橋助剤を添加することが好ましい。そのような架橋助剤を添加した組成物を成形後、架橋処理することによっても、太陽電池モジュール用封止材シートの透明性と

耐熱性を十分に向上することができる。ここで、上記２官能モノマー又は３官能モノマーとは、モノマー中にアクリレート基、メタクリレート基、アリール基等の官能基を少なくとも２又は３つ有するモノマーをいう。上記官能モノマーは、２官能モノマー及び３官能モノマーのいずれか一方であってもよく、これらの混合物であってもよい。これらの官能基は、光、熱等のエネルギー照射により、ラジカル活性種を発生することができるものである。上記官能基より発生したラジカル活性種は、ベース樹脂である上記ポリエチレン系樹脂とグラフト反応し、ポリエチレン系樹脂を架橋することができる。上記官能モノマーは、モノマー中にアクリレート基、メタクリレート基、アリール基等の官能基を少なくとも２又は３つ有するので、ラジカル活性種が複数発生し、このラジカル活性種は、複数のポリエチレン系樹脂を架橋することができる。その結果、ベース樹脂である上記ポリエチレン系樹脂の分子量を増加させることができる。２官能モノマー又は３官能モノマーとしては、上記の官能基をモノマー中に、２又は３つ有するモノマーであればよく、２又は３つの官能基は、同一であっても異なっていてもよく、両末端に存在してもよいし、末端以外の炭素に結合するものであってもよい。これらの多官能モノマーの中でも、ポリエチレン系樹脂との反応性及び架橋性の観点より、２官能モノマーが好ましい。

【００６０】

２官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジメタクリレート、１，１０－デカンジオールジメタクリレート、１，１０－デカンジオールジアクリレート、２－ヒドロキシ－３－アクリオイロキシプロピルメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールＡジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート等を使用することができる。

【００６１】

又、３官能モノマーとしては、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）、トリアリルシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート（ＴＭＰＴ）、トリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）、トリメチロールプロパンエトキシトリアクリレート、ポリエーテルトリアクリレート、グリセリンプロポキシトリアクリレート等を使用することができる。尚、これらの架橋助剤は、単独でも２種類以上を組み合わせて使用してもよい。

【００６２】

この場合の架橋助剤の含有量は、太陽電池モジュール用封止材組成物中に０．０２質量％以上０．５質量％以下であり、好ましくは０．０５質量％以上０．２質量％以下であることが好ましい。０．０２質量％以上であると、ポリエチレン系樹脂との架橋反応が必要十分となり高い温度での耐熱性を付与することができるため好ましく、０．５質量％以下であると、弱架橋反応が適度に進行し、低温域においても充填材組成物に良好な製膜性を付与することができるため好ましい。

【００６３】

［その他の成分］

封止材組成物には、更にその他の成分を含有させることができる。例えば、本発明の封止材組成物から作製された封止材シートに耐候性を付与するための耐候性マスターバッチ、各種フィラー、光安定化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の成分が例示される。これらの含有量は、その粒子形状、密度等により異なるものではあるが、それぞれ封止材組成物中に０．００１～５質量％の範囲内であることが好ましい。封止材組成物にこれらの添加剤を含有させることにより、封止材シートに、長期に亘って安定した機械強度や、黄変やひ

び割れ等の防止効果等を付与することができる。

【００６４】

耐候性マスターバッチとは、光安定化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤及び上記の酸化防止剤等をポリエチレン等の樹脂に分散させたものであり、これを封止材組成物に添加することにより、封止材シートに良好な耐候性を付与することができる。耐候性マスターバッチは、適宜作製して使用してもよいし、市販品を使用してもよい。耐候性マスターバッチに使用される樹脂としては、本発明に用いる直鎖低密度ポリエチレンでもよく、上記のその他の樹脂であってもよい。

【００６５】

尚、これらの光安定化剤、紫外線吸収剤、熱安定剤及び酸化防止剤は、それぞれ１種単独でも２種以上を組み合わせて用いることもできる。

【００６６】

更に、本発明の封止材組成物に用いられる他の成分としては上記以外に、核剤、分散剤、レベリング剤、可塑剤、消泡剤、難燃剤等を挙げることができる。

【００６７】

＜太陽電池モジュール用封止材シート＞

本発明の封止材シートは、上記の封止材組成物を、従来公知の方法で成形加工する過程で、成形中に上記の架橋処理、好ましくは弱架橋処理を施すことにより得られるものであり、シート状又はフィルム状としたものである。

【００６８】

上記封止材組成物のシート化は、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、すなわち、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、回転成形等の各種成形法により行われる。ただし成形中に弱架橋反応を適切に促進させるために、成形温度は前記ポリエチレン系樹脂の融点＋５０℃以上が好ましい。具体的には１５０から２５０℃の高温とすることが好ましく、より好ましくは１９０から２３０℃の範囲である。このように、本発明においては、架橋剤の添加が少量であるため、ＭＦＲが低下するものの、その低下の程度が小さい。このため溶融成形中に弱架橋を進行させることができる。

【００６９】

このようにして弱架橋処理された本発明の封止材シートは、その物性面からは、ｉ）低密度を維持しつつ、ｉｉ）耐熱性が向上しているが充分な製膜性を有する、という特徴がある。ｉ）について、本発明の太陽電池モジュール用封止材シートの密度は、原料ポリエチレン系樹脂の密度とほぼ同等の０．９００ｇ／ｃｍ^{3}以下で増加せず、溶融成形前後の前記樹脂組成物の密度差が０．０５ｇ／ｃｍ^{3}以内である。このため、透明性は維持したままである。

【００７０】

封止材シートは、本発明の封止材組成物を、単層のシート状又はフィルム状としたものであってもよく、或いは、本発明の封止材組成物からなる封止材シートを含む異なる組成の封止材シートを積層してなる多層の封止材シートとしてもよい。単層の封止材シートとすればその両面が金属、ガラス、及びポリアミド系樹脂に対して高い密着性を有する封止材シートとなり、様々な層構成に対応可能となり好ましい。

【００７１】

多層の封止材シートの場合には、例えば封止材シートを２層構成として一方をコア層とし、他の一方の層のみに本発明の封止材組成物からなる封止材シートを密着強化層として配置してもよく、コア層を挟んで３層以上の構成として少なくとも一方の最外層に密着強化層を配置してもよい。最外層の少なくとも一方を本発明の封止材組成物からなる密着強化層とすることにより、密着強化層がガラス基板及び電極面と接することになるため、ガラスと金属が併存する界面と封止材シートとの密着性が十分に高まる。コア層に含まれる成分は特に限定されないが、上述のシラン共重合体、その他の樹脂、その他の成分を好ましく含有させることができる。そのような層構成とすることにより、封止材シート全体におけるシラン共重合体等の高価な成分の使用量を節約し製造コストを下げることも可能で

ある。尚、例えば、シラン共重合体等の高価な成分の濃度を積層面付近では高くし、内部では低くする等、特定の成分の濃度が、封止材シート内で変化するようにしたものも本発明の範囲である。

【００７２】

封止材シートの厚さは１００μｍ以上～８００以下が好ましい。１００μｍ未満であると、充分に衝撃を緩和することができず、８００μｍを超えてもそれ以上の効果が得られず、不経済であるので好ましくない。

【００７３】

＜太陽電池モジュール＞

次に、本発明の太陽電池モジュールの好ましい一実施形態について、図１を参照しながら説明する。図１は、本発明の一実施形態である薄膜型太陽電池モジュールについて、その層構成の一例を示す断面図である。薄膜型太陽電池モジュール１は、入射光の受光面側から、ガラス基板２、ガラス基板２上に成形された薄膜系太陽電池素子４、封止材シート３、及び裏面保護シート５が順に積層されている。本発明の薄膜型太陽電池モジュール１は、封止材シート３として、本発明の封止材シートを使用することにより、特にガラス基板２と薄膜系太陽電池素子４上の電極面４１によって構成される面と封止材シート３との密着性が顕著に改善されたものである。

【００７４】

加えて、本発明の薄膜型太陽電池モジュール１は、封止材シート３として、本発明の封止材シートを使用することにより、裏面保護シート５がポリアミド系樹脂をその積層側の表面に配置したシートである場合における封止材シート３と裏面保護シート５との密着性が顕著に改善されたものである。

【００７５】

又、本発明の太陽電池モジュールの層構成は、上記実施形態によるものに限られない。本発明の封止材シートは、ガラスと金属の両方に対して密着性を有するため、その特性を生かして、ガラス基材と金属性の太陽電池モジュールを含む様々な構成の太陽電池モジュールに汎用的に使用することができる。例えば、太陽電池モジュールにおいて、封止材シートの一方の面が金属面と対向し、もう一方の面がガラス層と対向する構成となる場合においても、本発明の封止材シートを好適に用いることができる。

【００７６】

薄膜型太陽電池モジュール１は、例えば、薄膜系太陽電池素子４を形成したガラス基板２、封止材シート３、及び裏面保護シート５からなる部材を順次積層してから真空吸引等により一体化し、その後、ラミネーション法等の成形法により、上記の部材を一体成形体として加熱圧着成形して製造することができる。

【００７７】

又、薄膜型太陽電池モジュール１は、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、例えば、Ｔダイ押出成形等により薄膜系太陽電池素子４を形成したガラス基板２に、封止材シート３を溶融積層して、次いで、裏面保護シート５を順次積層し、次いで、これらを真空吸引等により一体化して加熱圧着する方法で製造してもよい。

【００７８】

本発明の薄膜型太陽電池モジュール１において、封止材シート３以外の部材であるガラス基板２、薄膜系太陽電池素子４は、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

【００７９】

尚、裏面保護シート５についても特に制限はないが、封止材シート３との積層側の表面にポリアミド系樹脂を配置した裏面保護シートを特に好ましく用いることができる。ポリアミド系樹脂は、裏面保護シートに求められる機械的強度、耐衝撃性、水蒸気等に対するガスバリア性等に優れており、具体例として、ポリアミド６、ポリアミド６６、ポリアミド６１０、ポリアミド６１２、ポリアミド１１、ポリアミド１２、ポリアミド４６、ポリアミドＭＸＤ６等、及びこれらの共重合体が挙げられる。

【００８０】
　又、本発明の薄膜型太陽電池モジュール１は、上記部材以外の部材を含んでもよい。尚、本発明の封止材シートは薄膜型太陽電池モジュールに限らず、その他のすべての太陽電池モジュールに適用できる。
【００８１】
　尚、アモルファスシリコン製の太陽電池素子に代表される薄膜系太陽電池素子を用いた薄膜型太陽電池モジュールは、モジュール内への僅かな水分の侵入によっても発電効率が低下しやすいことが知られている。しかし、本発明の薄膜型太陽電池モジュール１は、上記の通り薄膜型太陽電池モジュール１を構成するその他の各構成部材との密着性に極めて優れたものであるため、太陽電池モジュールとしての水蒸気等に対するガスバリア性も高いものとなっており、この点においても、薄膜型太陽電池モジュールとして好ましいものとなっている。
【実施例】
【００８２】
　以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。
【００８３】
　＜試験例１＞
　＜太陽電池モジュール用封止材シートの製造＞
　以下において説明する封止材組成物原料を下記表１の割合で混合し、それぞれ実施例１、参考例１の封止材シートの内層用及び外層用封止材シートを作成するための封止材組成物とした。それぞれの封止材組成物をφ３０ｍｍ押出し機、２００ｍｍ幅のＴダイを有するフィルム成形機を用いて、押出し温度２１０℃、引き取り速度１．１ｍ／ｍｉｎで内層用及び外層用封止材シートを作製し、これらの内層用及び外層用封止材シートを積層して、密着強化層を備える３層の太陽電池モジュール用封止材シート（実施例１、比較例１）とした。実施例１及び比較例１の封止材シートは、いずれも、厚さ６００μｍ、外層：内層：外層の厚さの比を１：５：１とした。尚、封止材組成物原料としては、以下の原料を使用した。
　［ポリエチレン系樹脂］
　メタロセン系直鎖低密度ポリエチレン（Ｍ－ＬＬＤＰＥ）：密度０．８８０ｇ／ｃｍ^3、１９０℃でのＭＦＲが３．５ｇ／１０分のメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレンをベース樹脂として用いた。
　シラン架橋性樹脂：密度０．８８１ｇ／ｃｍ^{3}であり、１９０℃でのＭＦＲが２ｇ／１０分であるメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（Ｍ－ＬＬＤＰＥ）９８質量部に対して、ビニルトリメトキシシラン２質量部と、ラジカル発生剤（反応触媒）としてのジクミルパーオキサイド０．１質量部とからなるシラン架橋性樹脂をベース樹脂に混合するシラン共重合体を含有する樹脂として用いた。この樹脂の密度は０．８８４ｇ／ｃｍ^3、１９０℃でのＭＦＲが１．８ｇ／１０分である。
　［シランカップリング剤１］
　密度０．８８０ｇ／ｃｍ^3、１９０℃でのＭＦＲが３．１ｇ／１０分のＭ－ＬＬＤＰＥペレット９８．５質量部に対して、エポキシ系のシランカップリング剤として、市販の「ＫＢＭ－４０３」（「信越シリコーン株式会社」製）を１．５質量部含浸させたコンパウンドペレットをシランカップリング剤マスターバッチ（ＭＢ）１として用いた。
　［シランカップリング剤２］
　密度０．８８０ｇ／ｃｍ^3、１９０℃でのＭＦＲが３．１ｇ／１０分のＭ－ＬＬＤＰＥペレット９８．５質量部に対して、メルカプト系のシランカップリング剤として、市販の「ＫＢＭ８０２」（「信越シリコーン株式会社」製）を１．５質量部含浸させたコンパウンドペレットをシランカップリング剤マスターバッチ（ＭＢ）２として用いた。
　［架橋剤］
　密度０．８８０ｇ／ｃｍ^3、１９０℃でのＭＦＲが３．１ｇ／１０分のＭ－ＬＬＤＰＥ

ペレット１００質量部に対して、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン０．５質量部を含浸させたコンパウンドペレットを架橋剤マスターバッチ（ＭＢ）として用いた。

［耐候剤］

耐候剤として、密度０．８８０ｇ／ｃｍ^{3}のチーグラー直鎖状低密度ポリエチレンを粉砕したパウダー１００質量部に対して、ベンゾフェノール系紫外線吸収剤３．８質量部とヒンダードアミン系光安定化剤５質量部と、リン系熱安定化剤０．５質量部とを混合して溶融、加工し、ペレット化したマスターバッチ（ＭＢ）を用いた。

【００８４】

【表１】

		Ｍ－LLDPE（質量部）	シラン架橋性樹脂（質量部）	シランカップリング剤MB1（質量部）	シランカップリング剤MB2（質量部）	架橋剤MB（質量部）	耐候剤（質量部）
実施例1	内層	86.5	3.0	－	－	8.0	8.0
	外層	38.0	20.0	33.0	－	6.0	8.0
実施例2	内層	86.5	3.0	－	－	8.0	8.0
	外層	38.0	20.0	－	33.0	6.0	8.0
参考例1	内層	86.5	3.0	－	－	8.0	8.0
	外層	71.5	20.0	－	－	5.0	8.0
（シランカップリング剤の封止材組成物中の含有量は、0.5 質量%である。）							

【００８５】

＜評価例１＞

上記の方法で作製した実施例１及び２、参考例１の封止材シートについて、耐熱性、全光線透過率（ＪＩＳ　Ｋ７３６１、株式会社村上色彩研究所、ヘーズ・透過率系ＨＭ１５０により測定）、曇度（ＨＡＺＥ）（ＪＩＳ　Ｋ７１３６、株式会社村上色彩研究所、ヘーズ・透過率系ＨＭ１５０により測定）、黄色度（Ｙｉ）（ＪＩＳ　Ｋ７３７３、スガ試験機株式会社ＳＭカラーコンピューターにより測定）の値を評価した。尚、耐熱性については、以下の方法でズリ応力を測定することにより評価した。

（耐熱性試験）：２５０ｍｍ角の半強化ガラス上に上記実施例１及び２、参考例１の太陽電池モジュール用封止材を７５ｍｍ×５０ｍｍの大きさにカットしたものを２枚、７５ｍｍ×５０ｍｍの半強化ガラス１枚を順に積層した上で、太陽電池モジュールの製造用の真空ラミネータにて１５０℃で１５分間圧着し、上記ラミネートサンプルを垂直に立てた状態で１３０℃のオーブン中で１２時間静置し、半強化ガラスのずれた距離（ｍｍ）を測定した。

その結果を表２に示す。

【００８６】

【表２】

	耐熱性	光学特性		
	ズリ応力(mm)	全光線透過率(%)	HAZE(%)	Yi(%)
実施例1	3.3	88.2	3.9	3.1
実施例2	19.9	88.2	3.4	2.6
参考例1	3.2	88.2	3.3	2.1

【００８７】

耐熱性、光学特性について、太陽電池モジュール用封止材として好ましい物性を備えるポリエチレン系の樹脂からなる封止材シート（参考例１）と、該封止材シートを構成する封止材組成物に、更にシランカップリング剤を添加した封止材組成物を外層に用いて製造した封止材シート（実施例１）とを比較評価した。表２に示されている通り、実施例１は、参考例１と比較して各物性の値について僅かな低下は見られるが、各物性の値は依然として封止材シートとして好ましい範囲にある。実施例２については、実施例１よりも耐熱性は低下するが、封止材シートとして問題のない範囲であり、光学特性においては実施例１よりも更に好ましい特性を備えるものとなっている。本発明の封止材シートは、シランカップリング剤の添加を必須とするが、これにより、封止材シートの物性が、実用上において支障をきたすような好ましくない影響を受けることはないことが分かる。

【００８８】

＜評価例２＞

上記の方法で作製した実施例１の封止材シートについて、ガラスと金属、及びポリアミド系樹脂に対する密着性及び耐久密着性を評価した。実施例２については、ポリアミド系樹脂に対する密着性及び耐久密着性を評価した。又、参考例１の封止材シートについて、ポリアミド系樹脂に対する密着性及び耐久密着性を評価した。評価は以下の方法で測定した数値に基づいて行った。

（密着性試験）

実施例１及び２の封止材シートを、それぞれガラス板、酸化亜鉛板、又は、ポリアミド系樹脂基材上に積層し、太陽電池モジュールの製造用の真空ラミネータにて１５０℃で１５分間圧着して形成した後、１５ｍｍ幅に切断したサンプルを、評価用サンプルモジュールとして、剥離強度（Ｎ）を１８０度ピールにて密着性について初期値及び各耐久試験実施後の値を測定した。ポリアミド系樹脂基材としては、下記のものを用いた。

ポリアミド系樹脂基材：下記の３層を積層してなる基材。

第１層：厚さ約２５～２９μｍ。ポリアミド、Ｔｉを主成分とする微粒子

第２層：厚さ約３１５～３２０μｍ。ポリアミド＋ポリプロピレン、Ｔｉを主成分とする微粒子、Ｏ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｃａを主成分とする微粒子＋微量のＮａ，Ｍｇ

第３層：厚さ約２３～２９μｍ。ポリアミド、Ｔｉを主成分とする微粒子

測定には、剥離試験装置（「株式会社エー・アンド・デイ」社製、商品名「ＴＥＮＳＩＬＯＮ　ＲＴＡ-１１５０－Ｈ」）を用いて、１８０度ピールにて剥離条件５０ｍｍ／ｍｉｎで２３℃にて測定を行い、３回の測定の平均値を採用した。

（ダンプヒート（Ｄ．Ｈ．）試験）

ＪＩＳ　Ｃ８９１７に準拠し、試験槽内温度８５℃、湿度８５％の条件下で評価用サンプルモジュールの耐久性試験を５００時間行った。試験後の評価用サンプルモジュールについて密着性試験を実施した。

（ヒートサイクル（Ｈ．Ｃ．）試験）

ＪＩＳ　Ｃ８９１７に準拠し、試験槽内温度を－４０から９０℃まで２時間以内で昇温、降温を繰り返し、－４０℃及び９０℃到達後１時間保持し、昇温降温と温度保持の５時間のサイクルの条件下で、評価用サンプルモジュールの耐久試験を１００回（５００時間）行った。試験後の評価用サンプルモジュールについて密着性試験を実施した。

（高強度キセノン（Ｘｅ）照射試験）

ＪＩＳ　Ｃ８９１７に準拠し、ブラックパネル温度（ＢＰＴ）６３℃、湿度５０％の条件で上記評価用サンプルモジュールの耐久性試験を５００時間行った。試験後の評価用サンプルモジュールについて密着性試験を実施した。

測定の結果を表３に示す。

【００８９】

【表３】

		初期	D. H.	H. C.	Xe	40℃、90% 保存試験
			500h	500h	500h	1月
実施例1	ガラス密着(N)	38.2	38.2	46.5	48.6	51.5
	維持率（%）	100	100.0	121.7	127.2	134.8
	金属密着(N)	13.5	36.9	41.8	36.6	19.1
	維持率（%）	100	273.3	309.6	271.1	141.5
	ポリアミド密着(N)	57.9	＞140	>140	>140	
実施例2	ポリアミド密着(N)	＞139	＞136	>140	>140	
参考例1	ポリアミド密着(N)	34.1				
（＞は、基材破断）						

【００９０】

表３より、実施例１の封止材シートは、ガラス及び金属（酸化亜鉛）、更にポリアミド系樹脂に対して、初期の密着性、耐久密着性のいずれにおいても、十分に好ましい物性を備えていることが分かる。尚、上記密着性の値については、ガラス及び金属との密着性については、初期値及び耐久試験後における値がいずれも１０Ｎ以上であることが好ましく、本評価例においても、測定値が１０Ｎ以上であることをもって好ましい物性を備えているものと評価した。ポリアミド樹脂との密着性については、封止材と裏面保護シートとの間には特に高い密着性が要求されることより、５０Ｎ以上であることをもって好ましい物性を備えているものと評価した。実施例２の封止材シートは特にポリアミド樹脂との密着性に優れることが分かる。

【００９１】

＜評価例３＞

上記の方法で作製した実施例１、比較例１の封止材シートを、薄膜型太陽電池モジュールの封止材とした場合の太陽電池モジュールの発電効率を下記の方法により評価した。

（太陽電池モジュールの発電効率試験）

４００ｍｍ角の半強化ガラス上にアモルファスシリコン製の薄膜系太陽電池素子（厚さ０．３μｍ）を形成し、更にその上に、実施例１及び比較例１の太陽電池モジュール用封止材を４００ｍｍ×４００ｍｍの大きさにカットしたもの、４００ｍｍ角の半強化ガラスを、順に積層し、太陽電池モジュールの製造用の真空ラミネータにて１５０℃で１５分間圧着して、それぞれ実施例１、比較例１の太陽電池モジュールとした。この際、エッジシール等による封止は行わなかった。そして、これらの太陽電池モジュールを、８５℃、８５％の恒温恒湿槽に保管し、０時間の時点と、１５００時間経過後のＰｍａｘ値をそれぞれ測定し、０時間の時点のＰｍａｘ値に対する１５００時間経過後のＰｍａｘ値の維持率を、Ｐｍａｘ維持率（％）として算出した。尚、Ｐｍａｘ値とは、太陽電池の出力が最高となる動作点での最高出力値であり、ＪＩＳ－Ｃ８９３５－１９９５に基づき、環境試験前後のモジュールの発電出力を測定した。Ｐｍａｘ維持率（％）は、Ｐｍａｘ維持率＝１５００時間経過後のＰｍａｘ値／０時間の時点のＰｍａｘ値により算出した。

その結果を表４に示す。

【００９２】

【表４】

	Pmax 維持率
実施例1	78%
比較例1	67%

【００９３】

表４より、ガラスや金属等に対して優れた密着性を備える実施例１の封止材シートを用いた太陽電池モジュールは、端部からの水分進入が抑制される結果、発電効率維持率が高くなっている。これより、実施例１の封止材シートは、僅かな水分侵入によっても発電効率の低下を招きやすい薄膜系の太陽電池モジュールの封止材として、特に好ましく用いることができるものであることが分かる。

【００９４】

＜試験例２＞

試験例１において実施例１の封止材シートの材料とした封止材組成物と同じ組成の組成物に、１，６－ヘキサンジオールジアクリレートを架橋助剤として添加した組成物を試験例２におけるベース組成物とした。そして、該ベース組成物に更にシランカップリング剤を添加して、外層用の封止材シートを作成するための外層用組成物とした。外層用組成物に添加したシランカップリング剤の種類、添加量については、表４に示す通りである。尚、表４中のシランカップリング剤の添加量は、封止材組成物中の含有量を質量％で表したものである。上記のベース組成物及び外層用組成物を、実施例１と同じ製造方法でそれぞれ内層用及び外層用のシートとして成形し、実施例１の封止材シートと同じ層構成の多層の封止材シートとして実施例３～５及び比較例１～７の封止材シートを作成した。尚、架橋助剤については、封止材シート中の含有量が内層においては０．０２２質量％、外層においては０．０１４質量％となるようにそれぞれ適量を架橋剤ＭＢ中に添加した。そして、それぞれの実施例、比較例について評価例２と同じ試験方法で密着性試験を行い、又、評価例１と同じ試験方法で耐熱性試験を行い、黄色度（Ｙｉ）を測定した。

測定の結果を表５に示す。

【００９５】

【表５】

	シランカップリング剤			金属密着（N）	ガラス密着（N）	ズリ応力（mm）	Yi（%）
	商品名	添加量（質量%）	系統				
実施例3	KBM303	0.5	エポキシ系	10.8	36.5	2.53	2.76
実施例4	KBM403	0.5	エポキシ系	20.4	35.7	3.58	2.87
実施例5	KBM802	0.5	メルカプト系	19.8	43.4	19.85	未測定
比較例1	未添加	ー	ー	4.5	46.6	2.56	3.03
比較例2	KBE903	0.5	アミノ系	1.4	49.0	1.79	3.63
比較例3	KBM603	0.5	アミノ系	6.5	46.5	1.45	4.64
比較例4	KBM603	0.1	アミノ系	3.7	44.2	1.72	3.26
比較例5	KBM573	0.5	アミノ系	3.0	41.7	7.12	2.70
比較例6	KBE846	0.5	スルフィド系	4.9	49.2	20.32	2.82
比較例7	KBE503	0.5	メタクリロシキ系	6.5	45.1	18.08	未測定

【００９６】

表５より、実施例３及び４のエポキシ系のシランカップリング剤を添加した封止材シート、及び実施例５のメルカプト系のシランカップリング剤を添加した封止材シートはいず

れも、ガラス及び金属に対して、好ましい密着性を備え、透明度についてもいずれも好ましい範囲にあることが分かる。ただし、耐熱性という点では、添加するシランカップリング剤はエポキシ系のシランカップリング剤とすることがより好ましいことが分かる。又、シランカップリング剤未添加、或いは、エポキシ系又はメルカプト系以外のシランカップリング剤を添加した封止材組成物を用いた比較例１～７の封止材シートはいずれも、十分な金属密着性を備えていないことが分かる。

【００９７】

＜試験例３＞

試験例１において作成した実施例１の封止材シートにおいてその外層用に用いた封止材シートを実施例１－ａとし、組成物中のシランカップリング剤の含有量が０．７質量％となるようにしたこと以外は実施例１－ａを構成する組成物と同じ組成とした組成物からなる封止材シートを実施例１－ｂとした。又、試験例１において作成した参考例１の封止材シートの外層用に用いた封止材シートを比較例１－２とした。又、試験例１と同じＭ－ＬＬＤＰＥ樹脂、シラン架橋性樹脂、シランカップリング剤、架橋剤を用いて、それらの封止材組成物原料のシート成形後の封止材シート中の含有量が、それぞれ下記表６の通りになるように組成を調整した封止材組成物を、試験例１と同じ成形方法により成形して単層の封止材シートすることにより、それぞれ、実施例６、比較例８～１０の封止材シートを作成した。そして、それぞれの実施例、比較例について評価例２と同じ試験方法で密着性試験を行った。

【００９８】

【表６】

	Ｍ－LLDPE（質量％）	シラン架橋性樹脂（質量％）	シランカップリング剤（質量％）	架橋剤（質量％）	金属密着（N/15m m）	ガラス密着（N/15m m）
実施例 1-a	79.5	20	0.5	0.03	13.5	38.2
実施例 1-b	79.5	20	0.7	0.03	20.2	35.8
実施例 6	79.5	20	0.5		26.0	28.9
比較例 8	99.5		0.5		0.0	0.0
比較例 9	80.0	20			6.0	65.0
比較例 10	99.5		0.5	0.03	3.4	7.6
比較例 1-2	79.5	20		0.03	7.0	49.6

【００９９】

表６より、実施例１－ａ、１－ｂ、及び５のシラン架橋性樹脂及びエポキシ系のシランカップリング剤を含有する封止材シートは、いずれもガラス及び金属に対して好ましい密着性を備えていることが分かる。シランカップリング剤を含まない比較例１－２の封止材シートに、エポキシ系のシランカップリング剤を適量添加したものである実施例１－ａ又は１－ｂの封止材シートにおいては、金属密着性が飛躍的に向上している。しかし、比較例８及び１０の試験結果から分かる通り、シラン架橋性樹脂が封止材に含まれていない場合には、シランカップリング剤を添加しても金属密着性は全く向上しないか、或いは、不十分な向上しかみられない。この結果から、ガラス密着性を高めるシラン架橋性樹脂が、特定のシランカップリング剤との組み合わせにおいて、金属密着性の向上にも寄与していることが分かる。

【符号の説明】

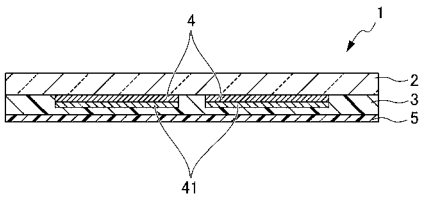
【０１００】

１　　薄膜型太陽電池モジュール

２　　ガラス基板

３　　封止材シート
４　　薄膜系太陽電池素子
４１　電極
５　　裏面保護シート

【図１】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J002 BB031 BB041 BB051 BB101 EX066 EX086 FD140 FD150 GQ00 GQ05
5F151 JA04