明　細　書

発明の名称 ：

太陽電池封止材用樹脂組成物、太陽電池封止材用マスターバッチおよび太陽電池封止材

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池封止材の製造に使用する太陽電池封止材用樹脂組成物および太陽電池封止材用マスターバッチに関する。また、太陽電池封止材および太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] エコロジーの観点から太陽光発電システム（以下、太陽電池ともいう）は、クリーンなエネルギー源として幅広く使用されており、太陽電池のさらなる高効率化、長寿命化などを目指した技術開発が推進されている。

[0003] 太陽電池は、複数の太陽電池モジュールを組み合わせたものであるが、太陽電池モジュールに組み込む発電素子は、シリコン等の半導体を用いて太陽光エネルギーを直接電気エネルギーに変換することで発電している。しかし、前記半導体は直接外気と接触すると発電機能が低下するため、発電素子を太陽電池封止材（以下、封止材ともいう）で被覆することで保護している。前記封止材として、現在では架橋エチレン・酢酸ビニル樹脂（以下、ＥＶＡともいう）が低コスト、透明性および発電素子への接着性等の観点から使用されている。しかし、ＥＶＡは、高絶縁性を有していないため、発電時に発生する漏れ電流や各種イオンが前記半導体まで移動し、半導体に悪影響を及ぼすことが問題となっている。

[0004] また、近年ではメガソーラなどの大規模太陽光発電システムが各地に設置されているが、発電した電流の伝達損失を下げる目的で、システム電圧を６００～１０００Ｖ程度に上げて送電する高電圧化が進んでいる。前記高電圧化により、太陽電池モジュール内のフレームと半導体との電位差が大きくなる。また、受光面側保護ガラスは、封止材に比べて体積抵抗率が低いことか

ら、発電素子と受光面側保護ガラスの間でもその電位差が大きくなり、半導体素子へと電流が伝わりやすい環境が構築される。加えて、高電圧化により、ガラスに含まれるＮａ成分がNa^+イオンとして解離する。そして、前記Na^+イオンがガラス内、ガラス／封止材および封止材／半導体素子へと移動し、経時的に発電素子表面にNa^+イオンが集積し、半導体素子の電子の移動を妨げる劣化現象が起きる。また、移動の際に各界面で析出し、封止材等の保護部材表面が剥離してしまう劣化現象も起きる。上述の太陽電池モジュールの高電圧化により、太陽電池モジュール及び半導体素子が劣化し、変換効率を低下させる現象をＰＩＤ(PotentIal Induced DegradatIon)現象という。

[0005] ＰＩＤ現象の改善を直接の目的とはしていないが、封止材の体積抵抗率を増やす検討がされている。特許文献１では、珪素原子に直接結合する官能基の炭素原子数が４以下のシランカップリング剤を配合した封止材が開示されている。また、特許文献２および３では、ＥＶＡに代えてエチレン-αオレフィン共重合体等のポリオレフィン樹脂を使用した封止材が開示されている。また、特許文献４では、カオリナイトを焼成したメタカオリンを配合した封止材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１１－５４７６６号公報

特許文献2：特開２００６－２１０９０６号公報

特許文献3：国際公開第２０１２／０４６４５６号

特許文献4：特開２０１３－６４１１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、ポリオレフィン樹脂を用いると、体積抵抗率は高いが、製造時に配合される添加剤の作用により耐ＰＩＤ性が低くなり、メタカオリンを配合した封止材は、透明性が不足するという問題があった。このため、透明性に

優れ、且つ耐ＰＩＤ性が良好で、更に密着性に優れる封止材が求められていた。

[0008] 本発明は、上記背景に鑑みて成されたものであり、透明性が良好で、長期間使用した場合でも受光面側保護ガラスとの密着性の低下を抑制し、耐ＰＩＤ性が良好な太陽電池封止材を成形できる太陽電池封止材用樹脂組成物および太陽電池封止材用マスターバッチ、並びに太陽電池封止材の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、以下の態様において上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

［１］ エチレン共重合体および無機イオン捕集剤を含み、前記無機イオン捕集剤が、五価金属の酸化物、六価金属の酸化物、七価金属の酸化物、リン酸金属塩からなる群より選択する１種以上を含み、前記エチレン共重合体１００重量部に対して、前記無機イオン捕集剤を０．０１～０．５重量部を含む、太陽電池封止材用樹脂組成物。

［２］ 前記無機イオン捕集剤の平均粒子径が０．０１～１００μｍである、［１］に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

［３］ 前記五価金属がアンチモンである、［１］または［２］に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

［４］ 前記リン酸金属塩に用いる金属が、ジルコニウム、ビスマス、チタン、スズおよびタンタルから選択される少なくとも一種である［１］～［３］のいずれかに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

［５］ エチレン共重合体１００重量部に対して、無機イオン捕集剤を０．０１～０．５重量部を含む太陽電池封止材を成形するための太陽電池封止材用マスターバッチであって、エチレン共重合体および無機イオン捕集剤を含み、前記無機イオン捕集剤が、五価金属の酸化物、六価金属の酸化物、七価金属の酸化物、リン酸金属塩からなる群より選択する１種以上を含み、前記エチレン共重合体１００重量部に対して、前記無機イオン捕集剤を０．０１

～２０重量部を含む、太陽電池封止材用マスターバッチ。

［６］　ペレット状に形成された、［５］に記載の太陽電池封止材用マスターバッチ。

［７］　［１］～［４］に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物または［５］または［６］に記載の太陽電池封止材用マスターバッチを含む混合物を成形してなる太陽電池封止材。

［８］　本発明の太陽電池モジュールは、［７］記載の太陽電池封止材を備える。

発明の効果

[0010]　本発明に係る無機イオン捕集剤は、エチレン共重合体と分散性が良好であることから、本発明の太陽電池封止材は、透明性および密着性が良好である。また、太陽電池封止材は、無機イオン捕集剤の配合により陽イオンを捕捉し、陽イオンを固定化する作用が高いため、太陽電池封止材の絶縁性の向上と良好な耐ＰＩＤ性が得られた。

[0011]　本発明により、透明性が良好で、長期間使用した場合でも受光面側保護ガラスとの密着性の低下を抑制し、耐ＰＩＤ性が良好な太陽電池封止材を成形できる太陽電池封止材用樹脂組成物および太陽電池封止材用マスターバッチを提供できた。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]太陽電池モジュールの一例の断面を示した模式図である。

[図2]剥離強度試験の試料を説明した断面を示した模式図である。

[図3]耐ＰＩＤ性の試験に使用した試料の断面を示した模式図である。

[図4]耐ＰＩＤ性の試験のＩｓｃ値(短絡電流値)及びＰｍ値(最大出力)を示すためのＩ－Ｖ曲線の１例を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0013]　以下、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書において、「任意の数Ａ以上、任意の数Ｂ以下」及び「任意の数Ａ～任意の数Ｂ」の記載は、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。

[0014] 本発明の太陽電池封止材用樹脂組成物は、エチレン共重合体および無機イオン捕集剤を含む。太陽電池封止材用樹脂組成物（以下、樹脂組成物ともいう）は、シート状に成形して太陽電池封止材として使用することが好ましい。更に、発電素子を一対の太陽電池封止材により挟持し、封止（被覆）することで太陽電池モジュールを構成する太陽電池封止材として使用することが好ましい。

[0015] 〔エチレン共重合体〕

本発明においてエチレン共重合体は、二種類以上の単量体の混合物を重合した共重合体である。前記エチレン共重合体は、重合に使用する単量体の少なくとも一種類がエチレン単量体であればよく、ジエンモノマー、プロピレン、α－オレフィン等を共重合させてもよい。具体的には、エチレン・酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル共重合体、エチレン・酢酸ビニル系多元共重合体、エチレン・アクリル酸メチル系多元共重合体、エチレン・アクリル酸エチル系多元共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル系多元共重合体、エチレン・メタクリル酸エチル系多元共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・１－ブテン共重合体、エチレン・４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン・１－ヘキセン共重合体、エチレン・１－オクテン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・５－エチリデン－２－ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・１，６－ヘキサジエン共重合体などが挙げられる。これらの中でも、透明性、ラミネート性の面からＥＶＡが好ましく、酢酸ビニルを１５～４０重量％使用したＥＶＡがより好ましく、酢酸ビニルを２５～３５重量％使用したＥＶＡがより好ましい。

[0016] 前記エチレン共重合体は、成形性、機械的強度などを考慮すると、メルトフローレート（JIS K7210準拠）が０．１～６０ｇ／１０ｍｉｎであることが好ましく、０．５～４５ｇ／１０ｍｉｎがより好ましい。なおメルトフロー

レートはＭＦＲともいう。

[0017] 〔無機イオン捕集剤〕

本発明において無機イオン捕集剤を配合した封止材は、体積抵抗率が増加したことで絶縁性が向上する。更に前記無機イオン捕集剤は、絶縁性および耐ＰＩＤ性を低下させる導電性物質（イオンおよびラジカル等）を捕捉できることから、良好な耐ＰＩＤ性が得られる。前記導電性物質は、エチレン共重合中の加水分解物イオン（H^+）、ガラスの電気分解により発生するNa^+イオンや安定剤由来の金属イオン（例えばCa^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}）等の陽イオンが挙げられる。無機イオン捕集剤は、例えば、前記金属イオンを捕捉するとイオン交換反応により、直ちに難水溶性のリン酸金属塩や金属含有のオキソアニオン塩を生成するため、高い体積抵抗率および良好な耐ＰＩＤ性を有する封止材が得られる。

[0018] 前記無機イオン捕集剤は、水の存在下で陽イオン交換特性を示す不溶性無機化合物が好ましい。具体的には、五価金属の酸化物、六価金属の酸化物、七価金属の酸化物、リン酸金属塩からなる群より選択する１種以上の化合物である。なお五価金属の酸化物、六価金属の酸化物および七価金属の酸化物は、含水酸化物も含む。

前記五価金属の酸化物は、例えば五酸化バナジウム、含水五酸化バナジウム、バナジン酸チタン、バナジン酸アルミニウム、バナジン酸ジルコニウム、リンバナジン酸、バナジンモリブデン酸、フェロシアン化バナジウム、五酸化ニオブ、含水五酸化ニオブ、五酸化タンタル、含水五酸化タンタル、五酸化アンチモン、含水酸化アンチモン（Ｖ）が挙げられる。

前記六価金属の酸化物は、例えばアンチモンタングステン酸、アンチモン酸チタン、アンチモン酸ジルコニウム、アンチモン酸スズ、アンチモン酸鉄、アンチモン酸アルミニウム、アンチモン酸クロム、アンチモン酸タンタル、アンチモン酸マンガン、アンチモン酸ビスマス、リンアンチモン酸、アンチモンモリブデン酸が挙げられる。

前記七価金属の酸化物は、例えばアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金

属イオンを酸処理により溶出させて得られる過マンガン酸カリウム、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸アルミニウム等が挙げられる。

また、前記無機イオン捕集剤は、五価金属の酸化物、六価金属の酸化物または七価金属の酸化物を含有する鉱物も好ましい。具体例としては、自然アンチモン鉱およびバレンチン鉱等を砕いて、粉末化した形態が挙げられる。

前記リン酸金属塩は、例えばリン酸ジルコニウム、リン酸ビスマス、リン酸チタン、リン酸スズ、リン酸タンタル等が挙げられる。リン酸金属塩の金属としては、ジルコニウム、ビスマス、チタン、スズおよびタンタルから選択される少なくとも一種であることが好ましい。

無機イオン捕集剤は、１種単独または２種以上を併用して用いることができる。

[0019] 前記無機イオン捕集剤は、主として陰イオンを交換する化合物を含まない。陰イオンを交換する無機イオン捕集剤としては、例えば、ハイドロタルサイト、鉛ヒドロキシアパタイト、カドミウムヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、三酸化ビスマス、五酸化ビスマス、含水酸化ビスマス（ＩＩＩ）、含水酸化ビスマス（Ｖ）及び含水酸化硝酸ビスマス（ＩＩＩ）等が挙げられる。しかし、本発明の課題を解決できる範囲内であれば、前記化合物を併用することを妨げない。

[0020] 前記無機イオン捕集剤の平均粒子径は、０．１～１００μｍが好ましく、０．１～５０μｍがより好ましく、０．１～３０μｍが更に好ましい。０．１～１００μｍの範囲であることで導電性物質の捕捉効率および密着性がより高い封止材が得られる。なお平均粒子径は、電子顕微鏡の拡大写真（千倍～１万倍程度）から１０～２０個程度の粒子径を平均した数値である。

[0021] 前記無機イオン捕集剤は、エチレン共重合体１００重量部に対して０．０１～５重量部を配合することが好ましく、０．０１～１重量部がより好ましく、０．１～０．５重量部が更に好ましい。０．０１～５重量部で配合することで透明性と耐ＰＩＤ性を高い水準で両立し易くなり、密着性がより低下し難くなる。また、配合量を１重量部以下とすることにより透明性がより改

善し、更に、配合量を０．５重量部以下とすることにより特に優れた透明性を実現できる。また、樹脂組成物は、無機イオン捕集剤を高濃度に配合した太陽電池封止材用マスターバッチであってもよい。かかる場合、エチレン共重合体１００重量部に対して無機イオン捕集剤を１～２０重量部配合することが好ましく、１～１０重量部がより好ましい。樹脂組成物をマスターバッチとして製造し、それを用いて封止材を製造すると無機イオン捕集剤を封止材中により均一に分散できる。最終的に、封止材中の無機イオン捕集剤は、エチレン共重合体１００重量部に対して０．０１～１重量部程度であることが好ましい。

[0022] また、前記無機イオン捕集剤のＢＥＴ比表面積は、５～２００m^2／ｇが好ましく、１０～１００m^2／ｇがより好ましい。５～２００m^2／ｇの範囲にあることで導電性物質を更に捕捉できるため、透明性がより向上し、密着性がより低下し難くなる。

[0023] 〔太陽電池封止材用樹脂組成物〕

本発明の太陽電池封止材用樹脂組成物は、エチレン共重合体および無機イオン捕集剤に加えて、任意成分として架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、光拡散剤、波長変換剤、着色剤、分散剤、および難燃剤等の添加剤を配合することができる。また、前記任意成分は、封止材を製造する際に別途配合することもできる。

[0024] 前記架橋剤は、エチレン酢酸ビニル共重合体の高温使用下における熱変形を防止するために使用する。架橋剤は有機過酸化物が好ましい。具体的には、例えばｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルイソプロピルカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－ヘ

キシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－アミルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、メチルエチルケトンパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキシル－２，５－ジパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ｐ－クロルベンゾイルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｎ－ブチル－４，４－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、エチル－３，３－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブチレート、ヒドロキシヘプチルパーオキサイド、ジクロヘキサノンパーオキサイド、１，１－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－４，４－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、および２，２－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン等が挙げられる。

架橋剤は、エチレン共重合体１００重量部に対して、０．０５～３重量部配合するのが好ましい。

[0025] 前記架橋助剤は、架橋剤の架橋反応の効率的に進行させるために使用する。架橋助剤は、ポリアリル化合物やポリアクリロキシ化合物のような不飽和化合物が好ましい。具体的には、例えばトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、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、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、およびトリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる。

架橋助剤は、エチレン共重合体１００重量部に対して、０．０５～３重量部配合するのが好ましい。

[0026] 前記シランカップリング剤は、受光面側保護ガラスや発電素子等に対する密着性を向上させるために使用する。シランカップリング剤は、ビニル基、アクリロキシ基およびメタクリロキシ基等の官能基、ならびにアルコキシ基

のような加水分解性官能基を有する化合物である。具体的には、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（βメトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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メチルジエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、およびγ－クロロプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

シランカップリング剤は、エチレン共重合体と無機イオン捕集剤の合計１００重量部に対して、０．０５～３重量部配合するのが好ましい。

[0027] 前記紫外線吸収剤は、耐候性を向上さるために使用する。紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、サリチル酸エステル系化合物等が好ましい。具体例としては、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－２’－カルボキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－ドデシルオキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクタデシルオキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ベンジルオキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－５－スルホベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－５－クロロベンゾフェノン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－メチル－４－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ

－３－メチル－５－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）－５－メトキシベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－［４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン－２－イル］－５－（オクチルオキシ）フェノール、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（ヘキシルオキシ）フェノール、フェニルサリチレート、およびｐ－オクチルフェニルサリチレート等が挙げられる。

紫外線吸収剤は、エチレン共重合体１００重量に対して、０．０１～３重量部配合するのが好ましい。

[0028] 前記光安定剤は、耐候性を向上さるために使用し、紫外線吸収剤と併用すると耐候性が更に向上する。光安定剤は、ヒンダードアミン系化合物が好ましい。具体例としては、コハク酸ジメチル－１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ［｛６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル｝｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝ヘキサメチレン｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝］、Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン－２，４－ビス［Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ］－６－クロロ－１，３，５－トリアジン縮合物、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セパレート、および２－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）などが挙げられる。

光安定剤は、エチレン共重合体１００重量部に対して、０．０１～３重量部配合するのが好ましい。

[0029] 前記酸化防止剤は、高温下での安定性を向上させるために使用する。酸化防止剤は、モノフェノール系化合物、ビスフェノール系化合物、高分子型フェノール系化合物、硫黄系化合物、燐酸系化合物等が好ましい。具体例としては、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニゾール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〕５，５－ウンデカン、１，１，３－トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－｛メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート｝メタン、ビス｛（３，３’－ビス－４’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド｝グルコールエステル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、４，４’－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－ジ－トリデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）、トリスジフェニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイ

ド、１０－デシロキシ－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－メチルフェニル）ホスファイト、および２，２－メチレンビス（４，６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。

酸化防止剤は、エチレン共重合体１００重量部に対して、０．０５～３重量部配合するのが好ましい。

[0030] 本発明の太陽電池封止材用樹脂組成物は、エチレン共重合体と無機イオン捕集剤とを一般的な高速せん断型混合機であるヘンシェルミキサーまたはスーパーミキサー等に投入し混合した後、二本ロール、三本ロール、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、単軸混練押出し機または二軸混練押出し機等を用いて溶融混練を行い、ペレット状に押出し成形して得ることができる。また、前記溶融混錬後にシート状に加工した後、ペレット状に成形することもできる。

[0031] 本発明の太陽電池封止材は、前記太陽電池封止材用樹脂組成物または太陽電池封止材用マスターバッチをＴ－ダイ押出機、カレンダー成形機等の一般的な成形機を使用してシート状に成形することで製造できる。前記成形の際に、架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤および酸化防止剤を配合して成形することもできる。

前記封止材の厚みは、０．１～２ｍｍ程度が好ましい。

[0032] 本発明の太陽電池モジュールの構成の一例を、図１を用いて説明する。図１の太陽電池モジュールは、太陽側から受光面側保護ガラス１１、太陽電池封止材１２Ａ、発電素子１３、太陽電池封止材１２Ｂ、裏面保護部材１４の順に重ね、加熱・圧着することで製造できる。少なくとも太陽電池封止材１２Ａに本発明の太陽電池封止材を使用する。裏面保護部材１４は、ガラス、またはアルミニウムをフッ化ビニルフィルムで挟んだ構成のシートまたはアルミニウムを耐加水分解性ポリエチレンテレフタレートフィルムで挟んだ構

成のシート等が好ましい。また、加熱・加圧は、一般的には、真空ラミネーターを使用できる。なお本発明の太陽電池モジュールが図１の構成に限定されないことはいうまでも無い。

[0033] 前記発電素子は、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、ガリウム－砒素、銅－インジウム－セレン、カドミウム－テルルなどのＩ－Ｖ族やＩＩ－ＶＩ族化合物半導体系、有機薄膜半導体系等の各種太陽電池素子を用いることができる。

実施例

[0034] 次に本発明の実施例を示して更に詳細を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。例中、「部」とは「重量部」、「％」とは「重量％」をそれぞれ意味するものとする。

[0035] 実施例で使用した原料は、以下のとおりである。

[0036] ＜エチレン共重合体＞

（Ａ－１）ＥＶＡ（酢酸ビニル含有量：２８重量％、ＭＦＲ：２０ｇ／１０ｍｉｎ）

（Ａ－２）ＥＶＡ（酢酸ビニル含有量：３３重量％、ＭＦＲ：１４ｇ／１０ｍｉｎ）

＜フィラー＞

（Ｂ－１)無機イオン捕集剤（無機陽イオン交換剤、ＩＸＥ－１００（リン酸ジルコニウム塩）、東亞合成社製、平均粒子径：１．０μｍ）

（Ｂ－２）無機イオン捕集剤（無機陽イオン交換剤、ＩＸＥ－３００（酸化アンチモンとアンチモン酸金属塩の混合物）、東亞合成社製、平均粒子径：０．５μｍ）

（Ｂ－３)含水カオリン（はくとう土、ＡＳＰ－２００、東新化成社製、平均粒子径：０．４μｍ）

（Ｂ－４)ハイドロタルサイト（ＮＡＯＸ－９１Ｎ、戸田工業社製、平均粒子径：０．１５μｍ）

（Ｂ－５)イオン交換剤（無機陰イオン交換剤、ＩＸＥ－７００Ｆ、東亞合成

社製、平均粒子径：１．５μｍ）

（Ｂ－６)三酸化ビスマス（２０２８２７、シグマアルドリッチジャパン社製、平均粒子径：７．０μｍ）

[0037] （実施例１）

〔太陽電池封止材用マスターバッチの製造〕

（Ａ－１）ＥＶＡ　９５部および（Ｂ－１)無機イオン捕集剤　５部をスーパーミキサー（カワタ社製）に投入し、温度２５℃、時間３分間の条件で撹拌して混合物を得た。次いで前記混合物を二軸押出し機(日本プラコン社製)に投入し、押し出し、ペレタイザーでカットすることで太陽電池封止材用マスターバッチを得た。

別途、（Ａ－１）ＥＶＡ　９１．２５部、光安定剤８．７５部を使用して、上記同様の方法で安定化剤マスターバッチを得た。

また別途、（Ａ－１）ＥＶＡ　８５部、架橋剤５部、架橋助剤５部、シランカップリング剤を使用して、上記同様の方法で架橋剤マスターバッチを得た。

[0038] 〔太陽電池封止材の製造〕

得られた太陽電池封止材用マスターバッチ、安定化剤マスターバッチ、架橋剤マスターバッチ、および希釈用の（Ａ－１）ＥＶＡを用いて、（Ａ－１）ＥＶＡが９９．９部、（Ｂ－１)無機イオン捕集剤が０．１部の比率となるように調製して混合物を得た。次いで前記混合物をＴ－ダイ押出機に投入し、温度１１０℃でシート状に押出し成形することで厚さ０．５㎜の太陽電池封止材を作製した。なお、太陽電池封止材が含む原料は下記の通りであり、前記原料の配合量は、ＥＶＡ　１００重量部に対して、以下の量になるように配合している。

・原料

架橋剤：２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン　０．６部

架橋助剤：トリアリルイソシアヌレート　０．６部

シランカップリング剤：γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン　０．６部

光安定剤：Ｎ，Ｎ’－ビス（３－アミノプロピル）エチレンジアミン－２，４－ビス［Ｎ－ブチル－Ｎ－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）アミノ］－６－クロロ－１，３，５－トリアジン縮合物　０．４部

[0039]〔太陽電池モジュールの製造〕

得られた太陽電池封止材を使用して太陽電池封止材１２Ａおよび太陽電池封止材１２Ｂを準備した。次いで、太陽電池封止材１２Ａ、発電素子１３、太陽電池封止材１２Ｂの順に重ね、更に図１に示すように厚さ３ｍｍの受光面側保護ガラス１１および裏面保護部材１４を使用して積層した後、真空ラミネーターに投入し、真空下、１４５℃、１７分間の条件で加熱及び加圧し、封止材を架橋させることで太陽電池モジュールを作製した。なお、真空ラミネーターは、ＬＭ－５０×５０－Ｓ（エヌ・ピー・シー社製）を使用した。

[0040]（実施例２～８、比較例１～５）

実施例１のエチレン共重合体およびフィラーを表１および表２の原料と配合量に変更した以外は、実施例１と同様の条件で行うことにより実施例２～８および比較例１～５の太陽電池封止材、ならびに太陽電池モジュールを得た。なお、表１および表２に表記された配合量は、重量部である。

[0041]

[表1]

実施例	原料			
	A−1	A−2	B−1	B−2
1	99.9		0.1	
2	99.9			0.1
3	99.5		0.5	
4	99.5			0.5
5		99.9	0.1	
6		99.9		0.1
7		99.5	0.5	
8		99.5		0.5

[0042] [表2]

比較例	原料				
	A−1	B−3	B−4	B−5	B−6
1	100				
2	99.5	0.5			
3	99.5		0.5		
4	99.5			0.5	
5	99.5				0.5

[0043] 〔外観評価〕

得られた太陽電池封止材を、前記真空ラミネーターを使用して、上記同様の条件（１４５℃、１７分間）で加熱加圧することで封止材を架橋することで試料とした。得られた試料について、ヘーズメーター（BYK Gardner社製）を使用して全光線透過率およびＨＡＺＥを測定することで外観を評価した。

[0044] [剥離強度]

剥離強度を測定することで密着性を評価した。

まず測定試料の作製方法について図２を示して説明する。得られた太陽電池封止材を使用して太陽電池封止材２２を準備した。図２に示すように厚さ３ｍｍのガラス板２１、太陽電池封止材２２、剥離処理面を下面に向けた剥離性シート２３、および厚さ１００μｍのポリエチレンテレフタレートフィ

ルム２４を順次重ね積層体２０とした。前記真空ラミネーターを使用して積層体２０を、上記同様の条件（１４５℃、１７分間）で加熱加圧することで封止材を架橋した。なお、剥離性シートは積層体２０の全長の半分の長さであり、積層体２０の全長の６０％部分について、ポリエチレンテレフタレートフィルム２４は、太陽電池封止材２２と密着していない。

次いで、積層体２０を幅１ｃｍ幅の短冊状に切り取り試料とした。前記試料を温度２３℃、湿度５０％ＲＨ環境下に２４時間静置した後、剥離速度１００ｍｍ／ｍｉｎ、剥離角１８０°の条件で剥離強度を測定した。なお、図２の上側を上面、下側を下面とする。また、剥離強度の測定はＪＩＳ Ｋ ６８５４－２に準拠した。

[0045] 〔体積抵抗率〕

前記真空ラミネーターを使用して、得られた太陽電池封止材を上記同様の条件（１４５℃、１７分間）で加熱加圧することで封止材を架橋することにより試料とした。前記試料についてデジタル超高抵抗／微少電流計 Ｒ８３４０（アドバンテスト社製）を使用して、体積抵抗率を測定した。

[0046] 〔変換効率保持率〕

太陽電池モジュールについて、まずＩ－Ｖ特性を測定し、初期変換効率を算出した後、前記太陽電池モジュールを８５℃８５％ＲＨに設定した恒温恒湿試験機に投入し１０００時間静置し、前記の方法で変換効率を算出した。次いで、前記太陽電池モジュールを前記恒温恒湿試験機に投入し同条件でさら１０００時間静置し、前記の方法で変換効率を算出した。なお、変換効率は、入光エネルギーとＩ－Ｖ特性測定から算出した最大出力(Ｐｍ)と、発電素子の面積から算出した。評価は初期変換効率を１００とし、太陽電池モジュールの試験後の変換効率に対する初期変換効率の割合から変換効率保持率とした。Ｉ－Ｖ特性の測定には、ウシオスペックス社製太陽電池用ソーラシミュレータ MS-180AAA及びDENKEN社製太陽電池特性検査テスター DKPVT-30を使用した。また、Ｉ－Ｖ特性の測定で得られたＩｓｃ(短絡電流)は、図４に示したＩ－Ｖ特性のグラフにおける電圧が０Ｖ時の電流値を示す。またＶ

ｏｃ(開放電圧)は、電流値が０Ａ時の電圧値を示し、Ｐｍ(最大出力)は、電流値と電圧値の積の最大値を示している。

[0047] 〔耐ＰＩＤ性〕

ＰＩＤ試験を以下の方法で行い、耐ＰＩＤ性を評価した。まず、図３に示す太陽電池モジュールを作製した。具体的には、厚さ３ｍｍの受光面側保護ガラス３１、太陽電池封止材３２Ａ、発電素子３３、太陽電池封止材３２Ｂ、裏面保護部材３４の順に重ね、前記真空ラミネーターを使用して前記同様の条件で加熱圧着して太陽電池モジュールを得て、更に金属フレーム３５に固定した。次いで、図３の通りプラス出力端子及びマイナス出力端子を発電素子にマイナス極、金属フレーム３５をプラス極として配線することで試料を作製した。そして試験前の試料について初期としてＩ－Ｖ特性（ＩｓｃおよびＰｍ）ならびに漏れ電流を測定し、初期の漏れ電流は全ての実施例及び比較例において、０Ａであることを確認した。

なお、Ｉ－Ｖ特性は、太陽電池用ソーラシミュレータ　MS-180AAA（ウシオスペックス社製）及び太陽電池特性検査テスター　DKPVT-30（DENKEN社製）を使用して測定した。

また、漏れ電流は、発電素子をマイナス極、フレームをプラス極として出力端子を設置し、１０００Ｖの電圧を印加することでフレームから封止材を通り、発電素子へと流れる電流値を測定した。

次いで、前記試料を下記条件でＰＩＤ試験を行い試験後のＩ－Ｖ特性および漏れ電流を測定した。Ｐｍ保持率＝（初期のＰｍ値／試験後のＰｍ値）×１００

・耐ＰＩＤ試験条件

温度６０℃、湿度８５％ＲＨ環境下、印加電圧１０００Ｖで９６時間経時した。

なお、前記測定は、ＰＩＤ現象を促進させるために、受光面側保護ガラスを水で覆い、発電素子と受光面側保護ガラスとの電位差をより高くした上で行った。

[0048] [表3]

		全光線透過率[%]	HAZE[%]	剥離強度[N]	体積抵抗率[Ω・m]	変換効率保持率[%]	
						1000時間後	2000時間後
実施例	1	88.4	2.26	116.8	3.56E+15	100.2	99.9
	2	87	4.59	116.1	5.64E+15	99.9	99.9
	3	88.1	4.89	113.4	4.13E+15	100.0	99.8
	4	88	5.14	114.6	6.00E+15	99.9	100.0
	5	88.4	2.21	115.5	5.11E+15	100.0	100.1
	6	88.5	3.89	115.8	6.58E+15	100.0	99.9
	7	88.1	5.21	113.2	6.07E+15	99.8	99.8
	8	88.1	4.23	113.3	7.55E+15	99.9	99.9
比較例	1	88.6	1.06	118.3	8.93E+14	99.9	97.1
	2	85.8	14.3	109.0	3.13E+14	100.0	94.5
	3	88.1	7.43	105.2	5.01E+14	99.4	98.9
	4	87.2	4.9	101.3	5.25E+14	99.9	99.1
	5	86.3	12.9	100.2	5.01E+14	99.4	98.9

[0049] [表4]

		PID試験前初期評価		PID試験後評価			
		Isc[A]	Pm[W]	Isc[A]	Pm[W]	Pm保持率[%]	漏れ電流[μA]
実施例	1	8.92	3.905	8.88	3.866	99.0	0.22
	2	8.97	4.01	8.94	3.99	99.5	0.26
	3	8.89	3.89	8.88	3.87	99.5	0.18
	4	8.87	3.87	8.86	3.86	99.7	0.19
	5	8.99	3.94	8.98	3.921	99.5	0.21
	6	9.00	4.01	8.94	3.98	99.3	0.24
	7	8.97	3.91	8.93	3.98	101.8	0.17
	8	8.98	3.91	8.92	3.98	101.8	0.19
比較例	1	9.13	4.08	8.82	2.59	63.5	4.50
	2	8.89	3.87	8.61	2.54	65.6	4.15
	3	8.91	3.938	7.568	0.614	15.6	3.23
	4	8.92	3.91	7.43	0.56	14.2	2.67
	5	8.81	3.8	7.25	0.32	8.4	4.45

[0050] 表３より、本発明の実施例においては、体積抵抗率が３．５６×１０^{15}Ω

・ｍ以上の値が得られ、１０^{15}オーダーの高い体積抵抗率が得られることがわかった。一方、本発明の無機イオン捕集剤を添加しない比較例においては、体積抵抗率がいずれも１０^{14}オーダーであり、体積抵抗率が一桁低いことがわかった。

[0051] また、本実施例によれば、全光線透過率が８７％以上で、且つＨＡＺＥ値が５．２１％以下の値が得られ、透明性に優れていることがわかった。即ち、全光線透過率として８５％を超え、且つＨＡＺＥ値が５．５％未満の良好な結果が得られることがわかった。一方、本発明の無機イオン捕集剤を添加しない比較例においては、全光線透過率はいずれも８７％以上が得られているものの、ＨＡＺＥ値においては、比較例２，３，５において５．５％以上という結果であった。

[0052] また、本実施例によれば、剥離強度が１１３．２Ｎ以上であり、１１０Ｎ越えの剥離強度が得られることがわかった。一方、本発明の無機イオン捕集剤を添加しない比較例においては、イオン捕捉能を有する添加剤を加えない比較例１を除き、いずれも剥離強度が１１０Ｎ以下という結果を得た。

[0053] 更に、本実施例によれば、２０００時間後の変換効率保持率が９９．８％以上であり、９９％越えの結果が得られることがわかった。一方、本発明の無機イオン捕集剤を添加しない比較例においては、２０００時間後の変換効率保持率がいずれも９０％台を保持しているものの、本実施例より全体的に低い値であった。

[0054] 表４より、本実施例は、優れた耐ＰＩＤ特性を有することがわかった。特にＰＩＤ試験後のＰｍ保持率および漏れ電流の評価において、比較例に比して優れた効果が得られた。具体的には、本実施例においては、ＰＩＤ試験後のＰｍ保持率が９９．０％以上であり、９５％越えのＰｍ保持率が得られた。これに対し、比較例においては、いずれもＰｍ保持率が９０％を下回っていた（例えば、比較例２はＰｍ保持率が６５．６％、比較例５はＰｍ保持率が８．４％）。

[0055] また、本実施例においては、ＰＩＤ試験後の漏れ電流が０．２６μＡ以下

であり、０．３μＡ未満の結果が得られた。これに対し、比較例においては、ＰＩＤ試験後の漏れ電流が、最も低い比較例４においても２，６７μＡであり、一桁以上高い漏れ電流があることがわかった。

[0056] イオン捕捉能を有する添加剤を加えない比較例１においては、表３に示すように、透明性・剥離強度は優れるものの、ＰＩＤ試験後評価において問題がある。また、本発明に含まれない比較例２～５の無機イオン捕集剤（陰イオン捕捉能を有する無機イオン捕集剤）を用いた場合においては、ＨＡＺＥ値が低下し、密着性も低下することがわかった。また、ＰＩＤ試験後評価においても、本願実施例に比して劣る結果が得られた。

[0057] 本願発明の無機イオン捕集剤を用いた太陽電池封止材用樹脂組成物および太陽電池封止材用マスターバッチを用いることにより、１）透明性、２）密着性、３）体積抵抗率、４）変換効率保持率、５）ＰＩＤ試験後評価の全てを満たす太陽電池封止材を提供できた。

[0058] この出願は、２０１４年１月２０日に出願された日本出願特願２０１４－００８０４５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

[0059] １１：受光面側保護ガラス

１２Ａ：（受光面側）太陽電池封止材

１２Ｂ：（裏面側）太陽電池封止材

１３：発電素子

１４：裏面保護部材

２０：積層体

２１：ガラス板

２２：太陽電池封止材

２３：剥離性シート

２４：ポリエチレンテレフタレートシート

３１：受光面側保護ガラス

３２Ａ：太陽電池封止材

３２Ｂ：太陽電池封止材

３３：発電素子

３４：裏面保護部材

３５：金属フレーム

４１：Ｉｓｃ（短絡電流）

４２：Ｖｏｃ（開放電圧）

４３：Ｐｍ（最大出力）

請求の範囲

[請求項1] エチレン共重合体および無機イオン捕集剤を含み、

前記無機イオン捕集剤が、五価金属の酸化物、六価金属の酸化物、七価金属の酸化物、リン酸金属塩からなる群より選択する１種以上を含み、

前記エチレン共重合体１００重量部に対して、前記無機イオン捕集剤を０．０１～０．５重量部を含む、太陽電池封止材用樹脂組成物。

[請求項2] 前記無機イオン捕集剤の平均粒子径が０．０１～１００μmである、請求項１記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

[請求項3] エチレン共重合体１００重量部に対して、無機イオン捕集剤を０．０１～０．５重量部を含む太陽電池封止材を成形するための太陽電池封止材用マスターバッチであって、

エチレン共重合体および無機イオン捕集剤を含み、

前記無機イオン捕集剤が、五価金属の酸化物、六価金属の酸化物、七価金属の酸化物、リン酸金属塩からなる群より選択する１種以上を含み、

前記エチレン共重合体１００重量部に対して、前記無機イオン捕集剤を０．０１～２０重量部を含む、太陽電池封止材用マスターバッチ。

[請求項4] 請求項１または２項に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物、または請求項３記載の太陽電池封止材用マスターバッチを含む混合物を成形してなる太陽電池封止材。

[請求項5] 請求項４記載の太陽電池封止材を備えた太陽電池モジュール。