

(21)申請案號：099125448

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. :

H01L31/048 (2006.01)

B32B27/36 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/30 日本

2009-178298

(71)申請人：三菱樹脂股份有限公司 (日本) MITSUBISHI PLASTICS, INC. (JP)  
日本

(72)發明人：大川原千春 OKAWARA, CHIHARU (JP)；吉田重信 YOSHIDA, SHIGENOBU (JP)；蜂須賀亨 HACHISUKA, TOORU (JP)；渡邊展 WATANABE, HIROMU (JP)

(74)代理人：林志剛

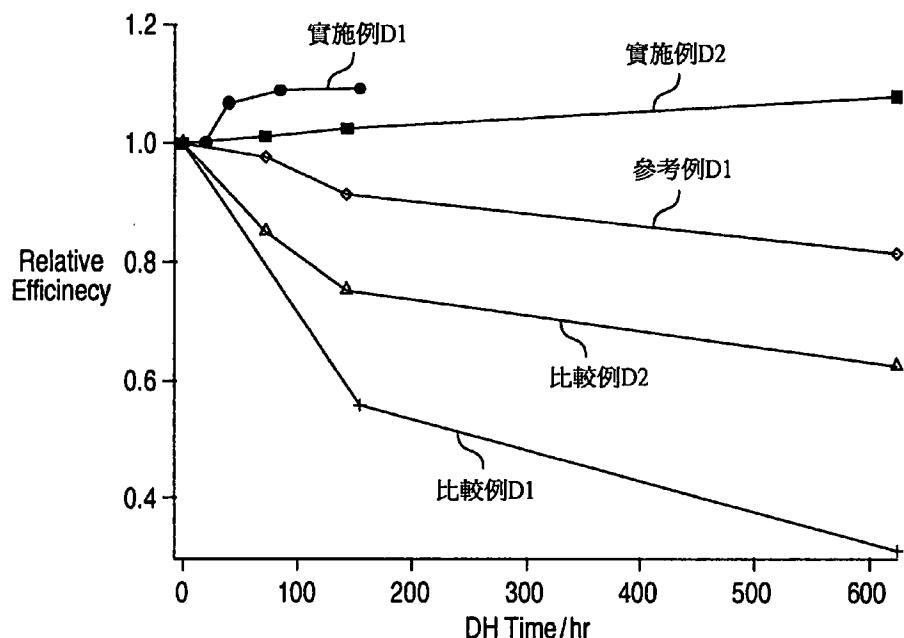
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 100 頁

(54)名稱

太陽電池模組

(57)摘要

本發明係提供一種受新的氣體阻隔膜所保護、具有薄膜太陽電池元件之太陽電池模組。該太陽電池模組係含有一層合體，該層合體係將氣體阻隔膜層合於至少含有太陽電池元件之層所得者。氣體阻隔膜係藉由至少層合基材膜、耐候性被覆層、無機薄膜層而構成。耐候性被覆層係(a)、(b)、(c)之中的至少 1 個：(a)改性聚乙烯基醇經交聯者、(b)聚己內酯多元醇經交聯者及/或聚碳酸酯多元醇經交聯者、(c)具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少 1 個基之丙烯酸系聚合物。再者，太陽電池元件係薄膜太陽電池元件。



(21)申請案號：099125448

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. :

H01L31/048 (2006.01)

B32B27/36 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/30 日本

2009-178298

(71)申請人：三菱樹脂股份有限公司 (日本) MITSUBISHI PLASTICS, INC. (JP)  
日本

(72)發明人：大川原千春 OKAWARA, CHIHARU (JP)；吉田重信 YOSHIDA, SHIGENOBU (JP)；蜂須賀亨 HACHISUKA, TOORU (JP)；渡邊展 WATANABE, HIROMU (JP)

(74)代理人：林志剛

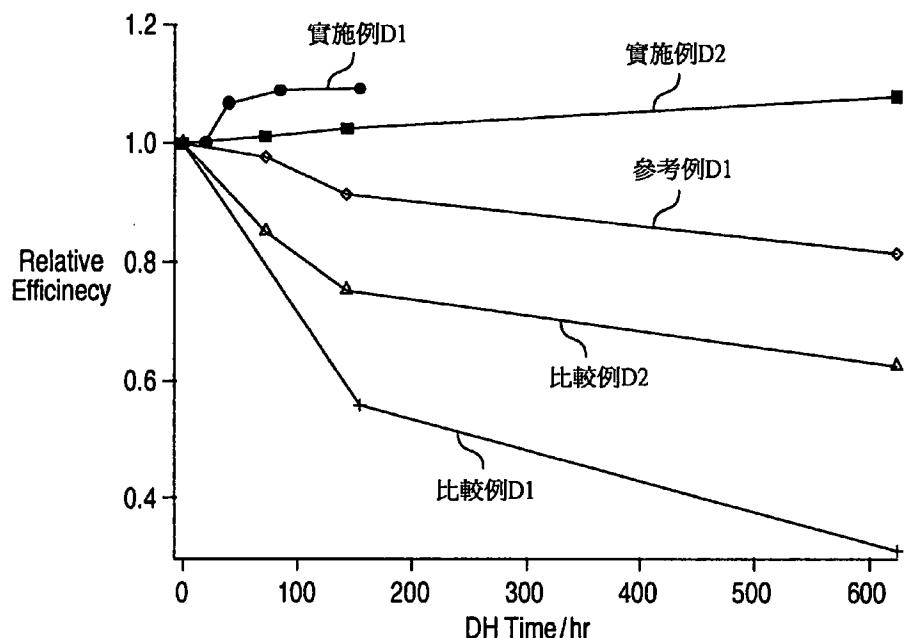
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 100 頁

(54)名稱

太陽電池模組

(57)摘要

本發明係提供一種受新的氣體阻隔膜所保護、具有薄膜太陽電池元件之太陽電池模組。該太陽電池模組係含有一層合體，該層合體係將氣體阻隔膜層合於至少含有太陽電池元件之層所得者。氣體阻隔膜係藉由至少層合基材膜、耐候性被覆層、無機薄膜層而構成。耐候性被覆層係(a)、(b)、(c)之中的至少 1 個：(a)改性聚乙烯基醇經交聯者、(b)聚己內酯多元醇經交聯者及/或聚碳酸酯多元醇經交聯者、(c)具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少 1 個基之丙烯酸系聚合物。再者，太陽電池元件係薄膜太陽電池元件。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於太陽電池模組者。

### 【先前技術】

過去以來，為了從環境中保護太陽電池，係提案有以某種膜覆蓋太陽電池之技術。但是，太陽電池元件因特別容易受水分或氧導致劣化，而雖有以防護性能更高的膜來防護太陽電池模組，仍期望太陽電池模組更具耐環境性及長壽命化。

現在，特別是具有在輕型、不易裂、曲面上可利用之特性的薄膜太陽電池備受矚目。將太陽電池薄膜化時，重要的是使太陽電池元件薄膜化，特別是使太陽電池元件中的發電層薄膜化。以往的單結晶矽難以薄膜化，而含有非晶質矽、CIGS 半導體之化合物半導體、有機半導體等則適於用為發電層中之光吸收層。但是已知，此等之半導體特別是化合物半導體及有機半導體，特別對水分、氧或是熱及由構成構件所產生之有機物的耐受力差，故為長壽命化，必須極力排除此等之影響。

非專利文獻 1 中，在使與丙烯酸系之聚合物膜藉由濺鍍法所成之無機氧化物薄膜之交互層合作為障壁塗膜時，係揭示有 CIGS 太陽電池元件之高溫高濕條件下的防劣化方法。

[先前技術文獻]

非專利文獻

非專利文獻 1 : Olsen, L.; Kundu, S.; Bonham, C.; Gross, M. In Barrier coatings for CIGSS and CdTe cells, Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 2005; pp 327-330.

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

但是，以太陽電池模組之用途來看，在重量、強度、易變形性等的點，其最適合的氣體阻隔膜並不相同。開發與非專利文獻 1 之障壁塗膜不同且具有耐環境性之氣體阻隔膜的太陽電池模組，係與使太陽電池模組的選擇幅度變廣，特別是薄膜太陽電池模組的選擇幅度變廣息息相關。

本發明係提供一受新的氣體阻隔膜保護、具有薄膜太陽電池元件之太陽電池模組。

[解決課題之方法]

為了達成本發明之目的，例如本發明之太陽電池模組係具備有以下的構成。意即，一太陽電池模組，其係含有層合體，該層合體係將氣體阻隔膜層合於至少含太陽電池元件之層所得，而前述氣體阻隔膜係藉由至少層合基材膜、耐候性被覆層、無機薄膜層所構成；前述耐候性被覆層係 (a) 、(b) 、(c) 之中至少 1 個：(a) 改性聚

乙 烯 基 醇 經 交 聯 者 、 ( b ) 聚 己 內 酯 多 元 醇 經 交 聯 者 及 / 或  
聚 碳 酸 酯 多 元 醇 經 交 聯 者 、 ( c ) 具 有 由 紫 外 線 安 定 性 基  
、 紫 外 線 吸 收 性 基 及 環 烷 基 所 成 之 群 選 出 的 至 少 1 個 基 之  
丙 烯 酸 系 聚 合 物 ； 且 前 述 太 陽 電 池 元 件 為 薄 膜 。

### [發明之效果]

本 發 明 係 提 供 一 種 受 新 的 氣 體 阻 隔 膜 保 護 之 具 有 薄 膜  
太 陽 電 池 元 件 的 太 陽 電 池 模 組 。

本 發 明 之 其 他 特 徵 及 優 點 ， 係 藉 由 以 下 的 說 明 以 所 附  
圖 式 作 參 考 。 此 外 ， 所 附 圖 式 中 ， 在 相 同 或 者 是 同 樣 的 構  
成 上 ， 會 附 有 相 同 參 照 編 號 。

### 【實施方式】

#### [實施發明之形態]

以 下 ， 關 於 本 發 明 係 顯 示 實 施 形 態 及 例 示 物 等 以 詳 細  
地 進 行 說 明 ， 但 本 發 明 非 受 限 於 以 下 之 實 施 形 態 及 例 示 物  
等 ， 且 在 不 脫 離 本 發 明 之 要 旨 的 範 圍 下 ， 係 可 任 意 地 變 更  
而 實 施 。

本 發 明 之 太 陽 電 池 模 組 ， 對 任 意 的 含 太 陽 電 池 元 件 之  
層 而 言 ， 若 為 含 有 層 合 以 下 詳 細 說 明 之 氣 體 阻 隔 膜 之 層 所  
得 之 層 合 體 者 皆 可 。 意 即 ， 本 發 明 之 太 陽 電 池 模 組 至 少 具  
有 太 陽 電 池 元 件 ( A ) 與 氣 體 阻 隔 膜 ( B ) 即 可 。 本 發 明  
中 ， 氣 體 阻 隔 膜 ( B ) 係 配 置 用 來 防 護 太 陽 電 池 元 件 ( A )  
以 避 免 來 自 水 蒸 氣 、 氧 等 之 氣 體 的 傷 害 。 配 置 的 方 法 自

由，可使用 2 層以上的氣體阻隔膜，來將太陽電池元件封在氣體阻隔膜間。又，亦可以氣體阻隔膜以及具有玻璃基板等之氣體阻隔作用之其他要素，挾著含太陽電池元件之層。

當氣體阻隔膜具有依序層合基材膜、耐候性被覆層及無機薄膜層之構造時，係可以在氣體阻隔膜之基材膜側放置太陽電池元件來配置太陽電池元件（A）與氣體阻隔膜（B）。又，亦可以在氣體阻隔膜之無機薄膜層側放置太陽電池元件來配置太陽電池元件（A）與氣體阻隔膜（B）。但是，藉由依序配置太陽電池元件、基材膜、耐候性被覆層及無機薄膜層，係使氣體阻隔膜（B）中的基材膜本身可藉由無機薄膜層防護來自水蒸氣等之傷害。再者，亦可使用複數的氣體阻隔膜以更強力地防護太陽電池元件，特別是太陽電池薄膜元件，避免來自水蒸氣等的傷害。關於基材膜、耐候性被覆層及無機薄膜層係詳述於後。

#### [ A 太陽電池元件 ]

本發明中，太陽電池元件方面，可使用例如薄膜多結晶矽太陽電池元件、非晶質矽系太陽電池元件、化合物半導體系太陽電池元件及有機太陽電池元件等。實例方面，下述雖記載有關化合物半導體系太陽電池元件及有機薄膜太陽電池元件（本說明書也單稱為太陽電池元件），在無明顯損及本發明下，並不排除其他太陽電池元件。再者，化合物半導體系太陽電池元件及有機薄膜太陽電池元件亦

不受限於以下說明之例。

本發明中，太陽電池元件係薄膜太陽電池元件。當太陽電池元件為薄膜時，具體而言，意指在太陽電池元件中接受光而產生電的部分為薄膜。圖 1 中係顯示 CIGS 系太陽電池元件之構造為例。圖 1 之例中，ZnO（氧化鋅）層、CdS（硫化鎘）層、CIGS 層、及 Mo（鉬）層之各層係接受而產生電之部分，稱為發電層。本發明中，發電層之厚度較佳為  $100\mu\text{m}$  以下、更佳為  $20\mu\text{m}$  以下、再更佳為  $10\mu\text{m}$  以下、特別佳為  $5\mu\text{m}$  以下。發電層愈薄，太陽電池元件全體也愈可能施以薄膜化。又本發明中，若考慮發電層之耐久性，則發電層之厚度以  $0.1\mu\text{m}$  以上者為佳、 $0.5\mu\text{m}$  以上者更佳、 $1\mu\text{m}$  以上者又更佳、 $3.5\mu\text{m}$  以上者特別佳。

為了使發電層變薄，使吸收光的部分之光吸收層變薄也很重要。若以圖 1 為例，CIGS 層係光吸收層。本發明中，光吸收層之厚度較佳為  $50\mu\text{m}$  以下、更佳為  $10\mu\text{m}$  以下、再更佳為  $5\mu\text{m}$  以下、特別佳為  $2.5\mu\text{m}$  以下。又本發明中，若考慮光吸收層之耐久性，則光吸收層之厚度以  $0.1\mu\text{m}$  以上者為佳、 $0.5\mu\text{m}$  以上者更佳、 $1\mu\text{m}$  以上者又更佳、 $2\mu\text{m}$  以上者特別佳。

#### [ A-1 化合物半導體系太陽電池元件 ]

首先，就本發明所適用之化合物半導體系太陽電池元件進行說明。化合物半導體系太陽電池元件方面，較佳係

可使用含 S、Se、Te 等硫屬元素之硫屬 (chalcogenide) 系太陽電池元件，其中更以 I-III-VI<sub>2</sub> 族半導體系 (黃銅礦系) 太陽電池元件為佳，特別是用 Cu 作為 I 族元素之 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體系太陽電池元件，係較 Si 結晶型太陽電池理論上具有更高的光電變換效率而較佳。

Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體系太陽電池元件係指具有 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體來作為構成材料之太陽電池元件。所謂 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體係指由以 1：1：2 之比例含有 Cu 與 III 族元素及 VI 族元素之化合物所成的半導體，可舉例如 CuInSe<sub>2</sub>、CuGaSe<sub>2</sub>、Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>、Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)S<sub>2</sub>、CuInTe<sub>2</sub>、CuGaTe<sub>2</sub>、Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Te<sub>2</sub>。亦可為混合此等 2 種以上之混合物。其中，特別是以 CIS 系太陽電池元件及 CIGS 系太陽電池元件為佳。

所謂 CIS 系太陽電池元件，係指具有 CIS 系半導體作為構成材料之太陽電池，而所謂 CIS 系半導體意指 CuIn(Se<sub>1-y</sub>Sy)<sub>2</sub>。此外，y 表示 0 以上 1 以下之數。意即，CuInSe<sub>2</sub>、CuInS<sub>2</sub> 或此等呈混合狀態者。若使用 S 來取代 Se 的話，安全性會變高而較佳。

又，所謂 CIGS 系太陽電池元件係指具有 CIGS 系半導體作為構成材料之太陽電池。在此，CIGS 系半導體意指 Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)(Se<sub>1-y</sub>Sy)<sub>2</sub>。此外，x 表示大於 0 且小於 1 之數、y 表示 0 以上且 1 以下之數。又 Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> 一般指 CuInSe<sub>2</sub> 與 CuGaSe<sub>2</sub> 之混晶。此外，x 之範圍通常大於 0，較佳為大於 0.05、更佳為大於 0.1，又通常小於 0.8

，較佳為小於 0.5、更佳為小於 0.4。

前述之 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體通常作用為 p 型半導體。在此，就 p 型及 n 型之半導體進行說明。半導體中，輸送電荷的載體係存在電子與電洞 2 種類，其密度大者稱為多數載體。多數載體通常依半導體之種類或摻雜狀態所決定。又，半導體的形式方面，多數載體為電子時稱為 n 型、為電洞時稱為 p 型、兩個平均者稱為 i 型。

惟，p 型、n 型並非藉由半導體之種類而能絕對地決定的。例如即使組合同型的半導體，也會因其能階 (HOMO 能階、LUMO 能階、費米能階) 或摻雜狀態之關係，而有一者作用為 p 型、另一者作用為 n 型之情形。

顯示半導體之半導體特性的左右，在載體移動度之值上，通常為  $10-7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上，較佳為  $10-5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  以上。因導電度係以載體移動度 × 載體密度來定義的，若為具有某個左右大小的載體移動度之材料，例如若藉由熱、摻雜、電極的注入等使載體存在於該材料內的話，其材料係可輸送電荷。此外，半導體之載體移動度愈大愈好。

前述之 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體，通常含於構成太陽電池元件之層中的至少 1 個，太陽電池元件係於含有該半導體之層吸收光來產生電。化合物半導體系太陽電池元件的具體構成係舉例如下來進行說明，但本發明之化合物半導體系太陽電池元件並非受限於以下所說明之例子。

例如 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體系太陽電池元件係由至少在一對的電極間具備有光吸收層與緩衝層所構成。如此之構

成的太陽電池元件，其光吸收層中，光被吸收而產生電，已產生之電則由電極取出。

#### <A-1-1 電極>

電極係可藉由具有導電性之任意的材料來形成。若舉出電極之材料的例子，可有白金、金、銀、鋁、鉻、鎳、銅、鈦、鎂、鈣、鋇、鈉等的金屬或是該等之合金；氧化銅或氧化錫等的金屬氧化物、或是其合金（ITO）；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等的導電性高分子；於前述導電性高分子中，使其含有鹽酸、硫酸、磷酸等的酸、 $\text{FeCl}_3$  等的路易士酸、碘等的鹵素原子、鈉、鉀等的金屬原子等之摻雜物者；將金屬粒子、碳黑、全碳分子、奈米碳管等的導電性粒子分散於聚合物黏合劑等的基質中所成的導電性之複合材料等。此外，電極之材料係可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。

又，太陽電池元件中，電極至少設有一對（2 個）。此時，一對電極之中，至少受光面側的電極，為了發電而要令光透過之故，以透明為佳。惟，與發電層之面積相比而電極的面積小等，即使電極不透明也不會對其發電性能有顯著地不良影響時，未必要透明。透明的電極材料方面，可舉例如 ITO、氧化銅鋅（IZO）等的氧化物；金屬薄膜等。又，此時，光的透過率之具體範圍並無限制，但考慮到太陽電池元件的發電效率，係以 80% 以上為佳。此外，光的透過率可以一般的分光光度計進行測定。

電極係具有藉由光吸收而捕集所產生之電洞及電子之機能者。因此，電極係以使用適合捕集電洞及電子之電極材料為佳。適合捕集電洞之電極材料方面，可舉例如 Au、ITO 等的具有高功函數之材料。另一方面，適合捕集電子之電極材料方面，可舉例如 Al 之具有低功函數之材料。

此外，電極之形成方法並無限制。例如可藉由真空蒸鍍、濺鍍等的乾式製程來形成。又，例如可藉由使用導電性油墨等之濕式製程來形成。此時，導電性油墨方面，可使用任意者，例如可使用導電性高分子、金屬粒子分散液等。

再者，電極可層合 2 層以上，亦可改良表面處理所致之特性（電特性或潤濕特性等）。

#### < A - 1 - 2 光吸收層 >

光吸收層係含有上述 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體之層。通常，Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體因作用為 p 型半導體，故藉由使後述之緩衝層以 n 型半導體形成，可吸收光而使電產生。此外，Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體可形成各 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。又，組合 CIS 系半導體與 CIGS 系半導體亦可。

通常，光吸收層可僅藉由 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體來形成，但在無明顯地損及本發明之效果下，亦可含有其他成分。可舉例如 Ag 等的添加劑等。此外，其他成分可含有 1

種，亦可以任意之組合及比率含有 2 種以上。

光吸收層的形成方法上並無限制。例如可藉由真空蒸鍍、濺鍍等來形成。再者，光吸收層通常僅形成 1 層，但亦可層合 2 層以上。

#### [ A-1-3 緩衝層 ]

緩衝層係與光吸收層相接所層合之層，若具有光吸收層之半導體為 p 型，則是藉由 n 型半導體所形成，若具有光吸收層之半導體為 n 型則是藉由 p 型半導體所形成。通常，因 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體為 p 型半導體之故，在 Cu-III-VI<sub>2</sub> 族半導體系太陽電池元件中，緩衝層是藉由 n 型半導體所形成。

形成緩衝層之半導體的具體例，可舉出有 CdS、Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O ( $0 < x < 0.8$ )、ZnS(O,OH)、InS 等。又，前述之 CuInS<sub>2</sub> 因依製作條件以不符合化學量論比之組成而可形成為 n 型半導體層之故，可以此作為緩衝層。此外，形成緩衝層之半導體係可為 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。

緩衝層之形成方法並無限制。例如可藉由真空蒸鍍、濺鍍等來形成。再者，緩衝層通常僅形成 1 層，但亦可層合 2 層以上。

#### [ A-2 有機薄膜太陽電池元件 ]

其次，就本發明中所適用之有機薄膜太陽電池元件來

進行說明。有機薄膜太陽電池元件係由至少含有設置於一對電極之間的有機半導體之有機半導體層所構成。在該有機半導體層吸收光而產生電力，且可使已產生之電力由電極取出。

#### [ A - 2 - 1 有機半導體層 ]

有機半導體層係可藉由任意的有機半導體來形成。有機半導體依半導體特性而可區分為 p 型、n 型。p 型半導體之例方面，可舉出四苯并卟啉、四苯并銅卟啉、四苯并鋅卟啉等的卟啉化合物；酞青素、銅酞青素、鋅酞青素等的酞青素化合物；萘酞青素化合物；稠四苯或稠五苯之多并苯；六聯噻吩等的寡聚噻吩及含有此等化合物為骨架之衍生物。再者，可例示如含聚（3-烷基噻吩）等之聚噻吩、聚茀、聚對苯乙炔、聚三烯丙基胺、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等的高分子等。

n 型半導體之例方面，可舉出全碳分子（C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>）；八偶氮卟啉；上述 p 型半導體之全氟體；萘四羧酸酐、萘四羧酸二醯亞胺、苊四羧酸酐、苊四羧酸二醯亞胺等的芳香族羧酸酐或其醯亞胺化物；以及含有此等化合物為骨架之衍生物等。

若至少含有 p 型之半導體及 n 型之半導體，有機半導體層之具體構成可任意。可僅以單層之膜構成，亦可以 2 以上的層合膜構成。例如也可使 n 型之半導體與 p 型之半導體含於個別的膜中，亦可使 n 型之半導體與 p 型之半導

體含於相同的膜中。又，n 型之半導體及 p 型之半導體各自可使用 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。

有機半導體層之具體的構成例方面，可舉出具有 p 型半導體與 n 型半導體在層內呈相分離之層（i 層）的塊材異質接合型、含 p 型半導體之層（p 層）與含 n 型半導體之層（p 層）各自存在於界面之層合型（異質 pn 接合型）、蕭特基（Schottky）型及該等之組合。此等之中，更以塊材異質接合型及組合了塊材異質接合型與層合型之（p-i-n 接合型）顯示出高性能而較佳。

有機半導體層之 p 層、i 層、n 層各層的厚度方面並無限制，但通常為 3 nm 以上，其中更以 10 nm 以上為佳，且通常為 200 nm 以下，其中更以 100 nm 以下為佳。使層厚變厚可提高膜的均一性，而使其變薄則透過率會向上提升而串聯電阻會降低。

#### [ A-2-2 電極 ]

電極方面，可藉由具有導電性之任意材料來形成。電極材料之例方面，可舉出白金、金、銀、鋁、鉻、鎳、銅、鈦、鎂、鈣、銀、鈉等的金屬或是該等之合金；氧化銦或氧化錫等的金屬氧化物、或是其合金（ITO）；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔等的導電性高分子；於前述導電性高分子中，含有鹽酸、硫酸、礦酸等的酸、 $\text{FeCl}_3$  等的路易士酸、碘等的鹵素原子、鈉、鉀等的金屬原子等之

摻雜物者；將金屬粒子、碳黑、全碳分子、奈米碳管等的導電性粒子分散於聚合物黏合劑等的基質之導電性複合材料等。其中，補集電洞之電極方面，係以具有 Au、ITO 等具有高深功函數之材料為佳。另一方面，補集電子之電極方面，係以具有如 Al 之低淺功函數之材料為佳。藉由令功函數最適化，而具有優異地補集因光吸收所生成之電洞及電子的優點。

一對電極之中，至少受光面側的電極，為了發電而以具有透光性者為佳。惟，相較於發電層的面積，在電極的面積小等電極即使不是透明亦對發電性能未有顯著地壞影響時，並不需要非為透明不可。透明電極之材料方面，可舉例如 ITO、氧化銦鋅（IZO）等的氧化物；金屬薄膜等。又，此時，透光率之具體範圍並無限制，但考量太陽電池元件之發電效率，去除了在光學界面之部分反射所致漏失，係以 80% 以上為佳。

此外，電極之材料係可單獨使用 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。此外，電極之形成方法上並無限制。例如可藉由真空蒸鍍、濺鍍等的乾式製程來形成。又，例如可藉由使用導電性油墨等之濕式製程來形成。此時，導電性油墨方面，可使用任意的油墨，例如可使用導電性高分子、金屬粒子分散液等。

再者，電極可層合 2 層以上，亦可藉由表面處理來改良特性（電特性或潤濕特性等）。

## 〔 A-2-3 其他的層 〕

上述例子中所示之有機太陽電池元件，除了上述有機半導體層、電極以外，尚可具備其他的層。此外，形成其他層的位置在不阻礙太陽電池元件之發電下可任意為之。其他的層方面，可例示如緩衝層。

緩衝層係為了在面向有機半導體層側之電極界面改良電特性等而設的層。可舉例如聚（乙烯二氧基噁吩）：聚（苯乙烯磺酸）（PEDOT：PSS）、氧化鋁、氟化鋰、2,9二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉等。

## 〔 B 氣體阻隔膜 〕

本發明之氣體阻隔膜（B）係由環境特別是水分與氧之至少一方來保護內部的膜，且至少具有耐候性被覆層。耐候性被覆層方面，係可使用下述之中的至少1個，例如a.改性聚乙烯基醇經交聯者、b.聚己內酯多元醇/聚碳酸酯多元醇經交聯者、c.具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少1個基之丙烯酸系聚合物。以下，就各耐候性被覆層進行說明。

## 〔 B-1-1 使用改性聚乙烯基醇之耐候性被覆層 〕

構成本發明中之耐候性被覆層的樹脂方面，係可使用改性聚乙烯基醇。改性聚乙烯基醇方面，係可舉出將聚乙烯基醇之羥基改性為矽烷醇基、矽基、胺基、銨基、烷基、異氰酸酯基、噁唑啉基、甲羥基、腈基、乙酸乙醯基、

陽離子基、羧基、羰基、礦基、磷酸基、縮醛基、縮酮基、碳酸酯基、氰基乙基等之樹脂。其中更以乙醯縮醛化、丁醛化所致之改性因高溫高濕下之耐水性的點為佳。又，改性聚乙烯基醇因殘存有羥基之故，藉由使其羥基交聯，可進一步使耐水性向上提昇。

上述之丁醛化所成的改性體之聚乙烯基丁醛雖可以公知的方法製作，但從具有良好耐候性，同時使溶劑溶解性提昇，且得到均一的被覆層之點來看，希望為以丁醛化度 $50\sim 80\text{ mol\%}$ 為佳，更佳為 $60\sim 75\text{ mol\%}$ ，且以同排三單元(isotactic triads)型殘存羥基量較佳為 $1\text{ mol\%}$ 以下、更佳為 $0.5\text{ mol\%}$ 以下之聚乙烯基丁醛者。聚乙烯基丁醛之耐候性及溶劑溶解性係依賴丁醛化度，而雖以丁醛化度高者為佳，但卻無法使聚乙烯基醇 $100\text{ mol\%}$ 丁醛化，又使丁醛化度提高到極限對工業生產不利。又，依殘存羥基的種類，溶媒相溶性會改變，會有同排三單元(isotactic triads)型羥基多、有機溶劑的溶解性差之傾向。

又，上述因乙醯縮醛化所成之改性體的聚乙烯基乙醯縮醛，雖可以公知的方法來製作，但從耐熱性的點來看，係以縮醛化度高者為佳，較佳為縮醛化度 $50\sim 80\text{ mol\%}$ 、更佳為 $65\sim 80\text{ mol\%}$ ，而為了提昇溶劑溶解性並使均一的被覆層成膜，從獲得粒徑分布狹小的聚乙烯基乙醯縮醛樹脂來看，以適量地混合碳素3以上的醛，並於縮醛化物析出後保持於適溫下者為佳。

交聯性化合物方面，若為交聯硬化反應之官能基每1

分子含有 2 個以上之化合物或聚合物的話，並無特別限定，但因應具有上述改性聚乙烯基醇之官能基的種類，可使用 1 種或適當地選擇 2 種以上使用。例如使其與改性聚乙烯基醇的羥基交聯時，交聯性化合物方面可舉例如具有苯酚基、環氧基、三聚氰胺基、異氰酸酯基、二醛基之化合物或聚合物。從交聯反應性、適用期的點來看，係以含有環氧基、三聚氰胺基、異氰酸酯基之化合物或聚合物為佳，從適用期控制之點來看，特別以異氰酸酯基為佳。

當具有改性聚乙烯基醇之交聯性官能基為羧基或其無水物時，可舉出聚異氰酸酯化合物或其改性體、胺基塑料樹脂、環氧樹脂等的交聯性化合物；而當交聯性官能基為環氧基時，可舉出含有胺或羧酸、醯胺、N-甲羥基烷基醚等的化合物之交聯性化合物；當交聯性官能基為羥基或胺基時，可舉出聚異氰酸酯化合物或其改性體、環氧樹脂、胺基塑料樹脂等的交聯性化合物。此等之其中，在與具有活性氫之基的組合中，更以聚異氰酸酯化合物及/或環氧樹脂者為佳。本發明中，交聯性官能基為羥基，交聯性化合物為異氰酸酯化合物之組合係二液反應性塗佈劑方面，從成分之反應性及來自於其之耐候性、被覆層的硬度・柔軟性的點來看為佳。

聚異氰酸酯係可為二異氰酸酯、其二聚物（尿二酮（uretedione））、其三聚物（三聚異氰酸酯、三醇加成物、二縮脲）等的一種、或該等二種以上之混合物亦可。例如二異氰酸酯成分方面，可舉出 2,4-甲伸苯基二異氰酸酯

、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、四伸甲基二異氰酸酯、3,3'-二甲氨基-4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,6-萘二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯二苯基醚、1,5-二甲苯基二異氰酸酯、1,3-二異氰酸酯甲基環己烷、1,4-二異氰酸酯甲基環己烷、4,4'-二異氰酸酯環己烷、4,4'-二異氰酸酯環己基甲烷、異佛酮二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、降莰烯二異氰酸酯等。

又，從無黃變性的點來看，係以二甲苯二異氰酸酯(XDI)系、異佛酮二異氰酸酯(IPDI)系、六伸甲基二異氰酸酯(HDI)系等為佳。又，從堅牢性、氣體阻隔性、耐候性的點來看，以六伸甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、二縮脲體為佳。

環氧樹脂方面，若為1分子中具有2個以上環氧化合物的話，並無特別限定，例如山梨糖醇聚環氧丙基醚、去水山梨醇聚環氧丙基醚、聚甘油聚環氧丙基醚、季戊四醇聚環氧丙基醚、三環氧丙基、參(2-羥基乙基)三聚異氰酸酯、新戊基二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、乙二醇二環氧丙基醚、雙酚形式之環氧樹脂等。

上述交聯性化合物之使用量方面，並無特別限定，雖可依交聯性化合物的種類等來適當地決定，但從該改性聚乙烯基醇之交聯性基(例如羥基)與交聯性化合物之交聯基的反應基比率以羥基：交聯基=1：1~1：20為層內凝集

力、層間密著性的點來看為佳，再以 1：1~1：10 為佳。交聯基比率若為上述範圍，則從密著性、高溫高濕耐性、氣體阻隔性、耐結塊性等的點來看是有利的。又，上述交聯性化合物為了促進交聯反應，亦可添加 1 種或 2 種以上鹽類或無機物質、有機物質、酸物質、鹼物質等的交聯觸媒。例如使用聚異氰酸酯化合物作為交聯性化合物時，可例示添加 1 種或 2 種以上二丁基錫二月桂酸鹽、第 3 級胺等的公知之觸媒。又，可含有矽烷系耦合劑、鈦系耦合劑、光線遮斷劑、紫外線吸收劑、安定劑、潤滑劑、抗結塊劑、抗氧化劑等，或可使用使該等與上述樹脂共聚者。

#### [ B-1-2 使用聚己內酯多元醇與聚碳酸酯多元醇之至少一方所成之耐候性被覆層 ]

構成本發明之耐候性被覆層的樹脂方面，係可使用聚己內酯多元醇與聚碳酸酯多元醇之至少一方。被覆材料方面，聚酯多元醇雖容易水解，但聚己內酯多元醇相較於己二酸酯聚酯多元醇，其耐水性優異，又較聚醚多元醇，其耐候性、耐熱性佳。又，聚碳酸酯多元醇相較於聚酯多元醇或聚醚多元醇，其耐熱性、耐濕性、耐候性方面優異。另一方面，聚己內酯多元醇與聚碳酸酯多元醇相較於聚酯多元醇，雖有層間密著性差的缺點，但可藉由調整基材膜之電暈處理等表面處理度、僅先極薄地塗佈交聯劑等之密著成分、在被覆材料中增加交聯性化合物的搭配比等的方法來改善，藉此使被覆層的耐候性更加有效。

## &lt;聚己內酯多元醇&gt;

聚己內酯多元醇可依公知的方法，在以下述之多元醇作為起始劑之觸媒的存在下，藉由使  $\epsilon$ -己內酯開環聚合所製造。為  $\epsilon$ -己內酯之聚合起始劑之多元醇方面，可舉出乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,3-丁烷二醇、1,4-丁烷二醇、1,6-己二醇、新戊基二醇、三甲羥基丙烷、丙三醇、季戊四醇、聚四伸甲基醚二醇，以及，將此等之多元醇作為起始劑而使環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷開環聚合所成之聚合生成物或者共聚生成物等的脂肪族多元醇類；將環己烷二甲醇、環己二醇、氫化雙酚 A 及此等之二醇作為起始劑而使環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷開環聚合所成之聚合生成物或者共聚生成物等的含有環己基之多元醇類；將雙酚 A、對苯二酚雙(2-羥基乙基醚)、p-二甲苯基二醇、雙( $\beta$ -羥基乙基)對苯二甲酸酯及此等之二醇作為起始劑來使環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷加成所得之聚合生成物或者共聚生成物等的含有芳香族基之多元醇類；以及，亦可使用二甲羥基丙酸、雙酚酸等具有羧基之二醇、N-甲基二乙醇胺等的具有第3級胺之二醇等具有種種官能基之多元醇。市售品方面，可舉例如 DAICEL 化學工業（股）製「PLACCEL 200」編號各種、Union Carbide 公司製「TONE」各種等。

## &lt;聚碳酸酯多元醇&gt;

聚碳酸酯多元醇係可以公知的方法製作。聚碳酸酯二

醇方面，較佳係使用於 1,4-丁烷二醇、1,5-戊烷二醇、1,6-己二醇、1,8-辛烷二醇、1,10-癸烷二醇等之碳數 2~12 之脂肪族二醇或此等之混合物上使碳酸二苯基或者光氣作用而縮聚合所得之聚碳酸酯二醇為佳。從與有機溶劑或交聯性化合物之相溶性的點來看，係以使數平均分子量為 10,000 以下，較佳為 500~5,000 之聚烯烴基碳酸酯多元醇與數平均分子量為 5,000 以下之聚乙二醇單烷基醚反應而成、具有重複構造單位為 -[(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OC(O)O]- 或 -[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OC(O)O]- 之醚改性聚碳酸酯多元醇為佳。此外，數平均分子量係膠體滲透層析分析之聚苯乙烯換算值。又，從使聚碳酸酯多元醇與交聯性化合物之交聯反應均質地進行（控制使未部分性高分子量化等）的點來看，末端羥基指數係以 92.5~98.5 者為佳，更佳為 95.0~97.5。若末端羥基多，則在交聯反應中高分子量生成物易生成，而若末端羥基少，則交聯反應難以充分進行，易使生成物的分子量分布變廣、交聯後的耐水解性不足。此外，末端羥基指數係將多元醇的尖峰面積比率對以氣體層析分析之單元醇與多元醇的尖峰面積總和表記為 % 者。氣體層析係以 10 °C/min 自 40 °C 升溫至 220 °C 為止後保持 15 分鐘，且使用氬焰離子化檢出器（FID）進行分析。商品方面，可舉出日本聚胺基甲酸酯工業（股）製「Niporan」各種、旭化成化學公司製「PCDL」、DAICEL 化學工業（股）製「PLACCEL CD」各種等。

## &lt;交聯性化合物&gt;

交聯性化合物方面，若為使上述聚己內酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇所有之羥基與交聯硬化反應之官能基每1分子含有2個以上的化合物或聚合物的話，並無特別限定，可使用1種或適當地選擇2種以上使用。例如交聯性化合物方面，可例示具有苯酚基、環氧基、三聚氰胺基、異氰酸酯基、二醛基之化合物或聚合物。從交聯反應性、適用期的點來看，以含有環氧基、三聚氰胺基、異氰酸酯基之化合物或聚合物為佳，從適用期控制之點來看，特別以異氰酸酯基及/或環氧基為佳。更佳的是，異氰酸酯化合物在作為二液反應性塗佈劑上，從成分之反應性及來自此之耐候性、被覆層的硬度・柔軟性的點來看而較佳。

聚異氰酸酯可為二異氰酸酯、其二聚物（尿二酮（uretedione））、其三聚物（三聚異氰酸酯、三醇加成物、二縮脲）等的一種、或該等二種以上之混合物亦可。例如二異氰酸酯成分方面，可舉出2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、四伸甲基二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,6-萘二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯二苯基醚、1,5-二甲苯基二異氰酸酯、1,3-二異氰酸酯甲基環己烷、1,4-二異氰酸酯甲基環己烷、4,4'-二異氰酸酯環己烷、4,4'-二異氰酸酯環己基甲烷、異佛酮二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、降莰烯二異

氰酸酯等。又，從無黃變性的點來看，係以二甲苯二異氰酸酯（XDI）系、異佛酮二異氰酸酯（IPDI）系、六伸甲基二異氰酸酯（HDI）系等為佳。又，從堅牢性、氣體阻隔性、耐候性的點來看，係以六伸甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、二縮脲體為佳。

環氧樹脂方面，若為1分子中具有2個以上環氧化合物者，則並無特別限定，可舉例如山梨糖醇聚環氧丙基醚、去水山梨醇聚環氧丙基醚、聚甘油聚環氧丙基醚、季戊四醇聚環氧丙基醚、三環氧丙基、參（2-羥基乙基）三聚異氰酸酯、新戊基二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、乙二醇二環氧丙基醚、雙酚形式之環氧樹脂等。

上述交聯性化合物之使用量方面，並無特別限定，雖可依交聯性化合物的種類等來適當地決定，但以上述聚己內酯多元醇及/或聚碳酸酯多元醇的羥基與交聯性化合物之交聯基的反應基比率為羥基：交聯基=1：1~1：20係從層內凝集力、層間密著性的點來看較佳，再來，進一步以1：1~1：10為佳。交聯基比率若為上述範圍，則在密著性、高溫高濕耐性、氣體阻隔性、耐結塊性等的點有利。又，上述交聯性化合物為了促進交聯反應，係可添加1種或2種以上鹽類或無機物質、有機物質、酸物質、鹼物質等的交聯觸媒。例如使用聚異氰酸酯化合物作為交聯性化合物時，可例示添加1種或2種以上二丁基錫二月桂酸鹽、第3級胺等的公知之觸媒。又，可使用含有矽烷系耦合

劑、鈦系耦合劑、光線遮斷劑、紫外線吸收劑、安定劑、潤滑劑、抗結塊劑、抗氧化劑等，或將該等與上述樹脂共聚者。

#### [ B-1-3 使用丙烯酸系共聚物之耐候性被覆層 ]

本發明之氣體阻隔膜中，係可使用丙烯酸系共聚物作為耐候性被覆層。一般而言，塑膠會因熱、水、光、氧等，從聚合物鏈中拉除氫，自由基因而產生。產生之自由基與氧結合成為反應性高之過氧化物自由基，此過氧化物自由基再拉除其他聚合物鏈的氫，再產生自由基，同時，形成羥基過氧化物基。羥基過氧化物基會分解為羥基自由基與氧化物自由基，且此等會拉除其他聚合物鏈之氫，再產生自由基。如此之過程中塑膠發生劣化。因此，在防止塑膠的劣化上，有必要抑制熱、水、光等所致之自由基的產生，或是抑制分解過程。由上述觀點來看，構成耐候性被覆層之樹脂方面，係以使用本案記載之丙烯酸系共聚物為佳。

本發明中，所謂紫外線安定性基，係指會捕捉產生之自由基，具有不活性化之作用者，由上述之點來看，具體而言，較佳可舉出受阻胺基。意即，受阻胺基上產生之安定的硝醯自由基與活性的聚合物自由基結合後，本身回復到原本安定的硝醯自由基，將此重複。又，所謂紫外線吸收性基係指藉由吸收所照射之紫外線而抑制自由基之產生者，從此點來看，具體而言，較佳可舉出苯并三唑基及 /

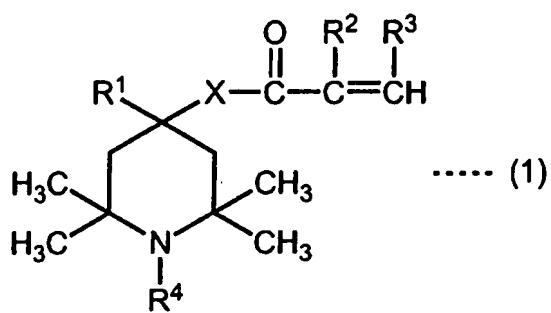
或二苯基酮基。環烷基係具有於構成耐候性被覆層之丙烯酸系共聚物等的樹脂上賦予耐水性及耐水蒸氣透過性之作用者。

因此，藉由使具有由紫外線安定性基、紫外線吸收基及環烷基所成之群選出的至少一種基之丙烯酸系共聚物等的樹脂使用於被覆層，可防止氣體阻隔膜之氣體阻隔性的劣化。本發明中，因兼具紫外線安定性基、紫外線吸收基及環烷基，從耐候性的點來看，可得相乘效果。上述丙烯酸系共聚物係使至少由聚合性紫外線安定性單體、聚合性紫外線吸收性單體及環烷基（甲基）丙烯酸酯所成之群選出的至少一種共聚而得。

#### <聚合性紫外線安定性單體>

聚合性紫外線安定性單體係以具有受阻胺基者為佳，更佳為受阻胺基與聚合性不飽和基各於分子內至少有 1 個者。聚合性紫外線安定性單體方面，較佳為下述式（1）或（2）所示之化合物。

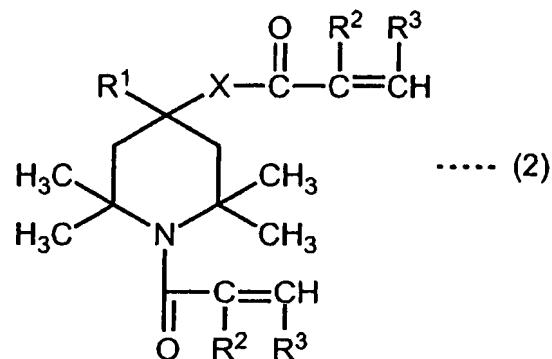
[化1]



（式中，R<sup>1</sup>表示氫原子或氰基、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>各自獨立地表示氫原子或碳數 1 或 2 之烴基、R<sup>4</sup>表示氫原子或碳數 1~18

之烴基、X 表示氧原子或亞胺基。)

[化2]



(式中，R<sup>1</sup> 表示氫原子或氟基、R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各自獨立地表示氫原子或碳數 1 或 2 之烴基、X 表示氧原子或亞胺基。)

一般式(1)或(2)所示之紫外線安定性單體中，R<sup>4</sup> 中所示之碳數 1~18 之烴基方面，具體而言，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、t-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基等的鏈式烴基；環丙基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等的脂環式烴基；苯基、甲苯基、二甲苯基、苯甲基、苯乙基等的芳香族烴基等。此等之中，本發明中，R<sup>4</sup> 方面，從光安定化反應性之點來看，係以氫原子或甲基為佳。R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各自所示之碳數 1 或 2 之烴基方面，可舉例如甲基、乙基等，較佳為甲基。

前述一般式(1)所示之紫外線安定性單體方面，具體而言，可舉出 4-(甲基)丙烯醯基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙烯醯基氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基

) 丙烯醯基胺基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-氟基-4-(甲基)  
 ) 丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆醯基氨基-  
 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-巴豆醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶  
 等，此等之中，本發明中，從光安定化反應性之點來看，  
 係以 4-(甲基)丙烯醯基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(  
 甲基)丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-(甲基)丙  
 烯醯基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-(甲基)丙烯醯基  
 胨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶為佳，4-甲基丙烯醯基氨基-  
 2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲基丙烯醯基氨基-1,2,2,6,6-五甲基  
 哌啶更佳。此等可僅使用一種，又可適當地混合二種以上  
 使用。當然一般式(1)之紫外線安定性單體並不受限為  
 此等化合物。

前述一般式(2)所示之紫外線安定性單體方面，具  
 體而言，可舉出 1-(甲基)丙烯醯基-4-(甲基)丙烯醯  
 基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(甲基)丙烯醯基-4-氟  
 基-4-(甲基)丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-巴豆  
 酸基-4-巴豆醯基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶等，此等之中，  
 本發明中，從原料泛用性之點來看，又以 1-丙烯醯基-4-  
 丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-甲基丙烯醯基-4-甲  
 基丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶為佳，1-甲基丙烯醯  
 基-4-甲基丙烯醯基胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶更佳。此等可  
 僅使用一種，又可適當地混合二種以上使用。此外，一般  
 式(2)之紫外線安定性單體並不受限於此等。

上述聚合性紫外線安定性單體，從得到丙烯酸系共聚

物用之全聚合性單體成分中光安定化性能之點來看，係以含有 0.1~50 質量 % 為佳、更佳為 0.2~10 質量 %、又更佳為使其含有 0.5~5 質量 % 之範圍內。含量若在上述範圍內，則耐候性可充分地發揮。

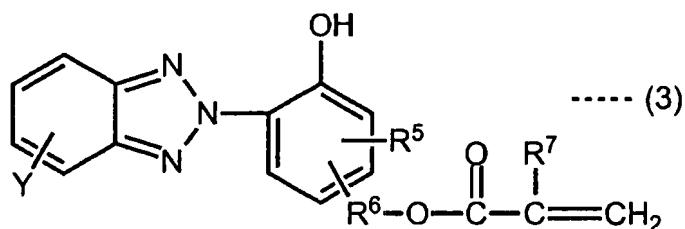
#### <聚合性紫外線吸收性單體>

本發明中所用之聚合性紫外線吸收性單體方面，較佳可舉出聚合性苯并三唑類及/或聚合性二苯基酮類。

#### <聚合性苯并三唑類>

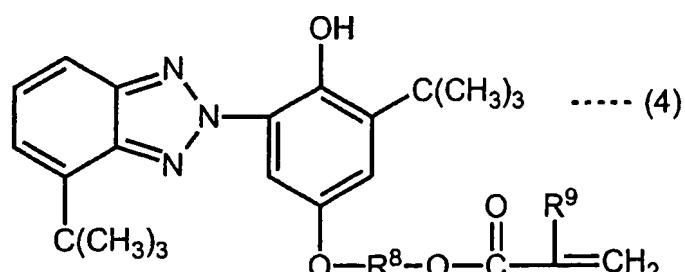
本發明中，聚合性苯并三唑類方面，具體而言，較佳可舉出下述式(3)所示之化合物。

[化3]



(式中，R<sup>5</sup>表示氫原子或碳數 1~8 之烴基、R<sup>6</sup>表示低級伸烷基、R<sup>7</sup>表示氫原子或甲基、Y表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~8 之烴基、低級烷氧基、氟基或硝基。)

[化4]



(式中， $R^8$  表示碳數 2 或 3 之伸烷基、 $R^9$  表示氫原子或甲基。)

上述式中， $R^5$  所示之碳數 1~8 之烴基，具體而言，可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*t*-丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之鏈式烴基；環丙基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等之脂環式烴基；苯基、甲苯基、二甲苯基、苯甲基、苯乙基等之芳香族烴基。 $R^5$  方面，較佳為氫原子或甲基。

$R^6$  所示之低級伸烷基方面，係以碳數 1~6 之伸烷基者為佳，具體而言，可舉出伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基等之直鏈狀伸烷基及伸異丙基、伸異丁基、*s*-伸丁基、*t*-伸丁基、伸異戊基、伸新戊基等之分枝鏈狀伸烷基，較佳為伸甲基、伸乙基、伸丙基。 $Y$  所示之取代基方面，可舉出氫；氟、氯、溴、碘等之鹵素； $R^5$  所示之碳數 1~8 之烴基；甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、庚氧基等碳數 1~8 之低級烷氧基；氰基；硝基，從反應性的點來看，較佳為氫原子、氯原子、甲氧基、*t*-丁基、氰基、硝基。

前述一般式(3)所示之紫外線吸收性單體方面，具體而言，可舉出 2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯基甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-3'-*t*-丁基-5'-(甲基丙烯醯基乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-*t*-丁基-3'-(甲基丙烯醯基乙基)苯基]-2H-苯并三

唑、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-5-\text{氯}-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-5-\text{甲氧基}-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-5-\text{氰基}-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-t-\text{丁基}-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-5-\text{硝基}-2\text{H-苯并三唑}$ 等，從紫外線吸收性之點來看，較佳為 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基甲基})\text{苯基}]-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-3'-t-\text{丁基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-t-\text{丁基}-2\text{H-苯并三唑}$ ，更佳為 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基甲基})\text{苯基}]-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'-\text{羟基}-5'-(\text{甲基丙烯酰氧基乙基})\text{苯基}]-2\text{H-苯并三唑}$ 。一般式(3)所示之此等紫外線吸收性單體係可僅使用一種，亦可適當地混合二種以上來使用。

又前述一般式(4)所示之紫外線吸收性單體中，式中， $R^8$ 所示之碳素2或3之伸烷基方面，具體而言，可舉出伸乙基、三伸甲基、伸丙基等。前述一般式(4)所示之紫外線吸收性單體方面，可舉例如 $2-[2'\text{羟基}-5'-(\beta-\text{甲基丙烯酰氧基乙基})-3'-t-\text{丁基苯基}]-4-t-\text{丁基}-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'\text{羟基}-5'-(\beta-\text{丙烯酰基乙基})-3'-t-\text{丁基苯基}]-4-t-\text{丁基}-2\text{H-苯并三唑}$ 、 $2-[2'\text{羟基}-5'-(\beta-\text{甲基丙烯酰基乙基})-n-\text{丙基}-3'-t-\text{丁基苯基}]-4-t-\text{丁基}-2\text{H-苯并三唑}$ 。

2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-( $\beta$ -甲基丙烯醯氧基-i-丙氧基)-3'-t-丁基苯基]-4-t-丁基-2H-苯并三唑，從紫外線吸收性之點來看，較佳為2-[2'-羥基-5'-( $\beta$ -甲基丙烯醯氧基乙氧基)-3'-t-丁基苯基]-4-t-丁基-2H-苯并三唑。一般式(4)所示之此等紫外線吸收性單體係可僅使用一種，亦可適當地混合二種以上來使用。

#### <聚合性二苯基酮類>

作為聚合性紫外線吸收性單體所用之聚合性二苯基酮類方面，可舉例如使2,4-二羥基二苯基酮或2,2',4-三羥基二苯基酮，與環氧丙基丙烯酸酯或環氧丙基甲基丙烯酸酯反應所得之2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基-丙氧基)二苯基酮、2-羥基-4-(3-丙烯醯基氧基-2-羥基-丙氧基)二苯基酮、2,2'-二羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基-丙氧基)二苯基酮、2,2'-二羥基-4-(3-丙烯醯基氧基-2-羥基-丙氧基)二苯基酮等的單體。從原料泛用性的點來看，較佳為2-羥基-4-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基-丙氧基)二苯基酮。

聚合性紫外線吸收性單體係為了使含有所得之丙烯酸酯共聚物之被覆層的耐候性更加提昇所用者，全聚合性單體成分中的含有比例如下所述。在聚合性苯并三唑類的情況下，從充分的紫外線吸收性能及防止紫外線照射所致之著色的點來看，較佳為0.1~50質量%、更佳為0.5~40質量%、更佳為1~30質量%。在聚合性二苯基酮類的情況下

，從充分的紫外線吸收性能及相溶性良好之點來看，較佳為 0.1~10 質量 %、更佳為 0.2~5.0 質量 %。

#### <環烷基（甲基）丙烯酸酯>

本發明中所用之環烷基（甲基）丙烯酸酯，係使用所得之丙烯酸酯共聚物作為特別是二液胺基甲酸酯樹脂塗料用時，為了使塗膜之硬度、彈性、耐溶劑性、耐汽油性、耐候性向上提昇所用之成分。環烷基（甲基）丙烯酸酯方面，較佳可舉例如環己基（甲基）丙烯酸酯、甲基環己基（甲基）丙烯酸酯、*t*-丁基環己基（甲基）丙烯酸酯、環十二烷基（甲基）丙烯酸酯等。此等可使用 1 種或組合 2 種以上使用之。該環烷基（甲基）丙烯酸酯在聚合性單體成分中，係以較佳為 5~80 質量 %、更佳為 10~70 質量 %、更佳為 15~50 質量 % 之範圍來使用。使用量若在上述範圍內，塗膜之硬度、耐候性等的性能可充分地發揮，且兼具乾燥性及調平性而較佳。

#### <交聯性官能基>

上述耐候性被覆層，係丙烯酸系共聚物具有交聯性官能基，且藉由與交聯性化合物交聯而形成者為佳。藉此，上述丙烯酸系共聚物因具有交聯構造，被覆層的物性或耐候性會向上提昇，其結果係使優異的耐候性能可長時間維持。上述丙烯酸系共聚物所有的交聯性官能基方面，可舉例如羥基、氨基、羧基或其無水物、環氧化基、醯胺基等。

此等之交聯性官能基在丙烯酸系共聚物中可存在 1 種，亦可存在 2 種以上。本發明中，此等之交聯性官能基中，係以羥基、胺基、羧基等具有活性氫之基在安定性的點上較佳。

含有羥基之聚合性不飽和單體方面，可舉例如羥基乙基（甲基）丙烯酸酯、羥基丙基（甲基）丙烯酸酯、己內酯改性羥基（甲基）丙烯酸酯、由鄰苯二甲酸與丙二醇所得之聚酯二醇的單（甲基）丙烯酸酯等具有羥基之（甲基）丙烯酸酯單體等，較佳為羥基丙基丙烯酸酯、羥基乙基甲基丙烯酸酯。此等可使用 1 種或組合 2 種以上使用之。含有交聯性官能基之聚合性單體，當於所得之丙烯酸系共聚物上搭配以聚異氰酸酯為首之其他交聯性化合物而為熱硬化型塗料用樹脂組成物的情況下，在與該等交聯性化合物之反應係必要成分，以全聚合性單體成分中 2~35 質量%，較佳為 3.5~23 質量% 之範圍來使用。若在上述使用量範圍，則所得之丙烯酸系共聚物中的交聯性官能基量適合，該丙烯酸系共聚物與交聯性化合物之反應性可維持，且交聯密度充分，可得目的之塗膜性能。又，搭配交聯性化合物後的保存安定性亦佳。

#### <其他聚合性不飽和單體>

本發明中，可使用形成丙烯酸系共聚物用之其他聚合性不飽和單體。本發明中所用之其他聚合性不飽和單體方面，可舉例如甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯

酸酯、丙基（甲基）丙烯酸酯、異丙基（甲基）丙烯酸酯、丁基（甲基）丙烯酸酯、異丁基（甲基）丙烯酸酯、*t*-丁基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、月桂基（甲基）丙烯酸酯、硬脂基（甲基）丙烯酸酯等之（甲基）丙烯酸烷基酯；環氧丙基（甲基）丙烯酸酯等含環氧基之不飽和單體；（甲基）丙烯醯胺、N,N'-二甲基胺基乙基（甲基）丙烯酸酯、乙烯基吡啶、乙烯基咪唑等含氮之不飽和單體；氯化乙烯基、氯化亞乙烯等含鹵素之不飽和單體；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等之芳香族不飽和單體；乙酸乙烯基酯等之乙烯基酯；乙烯基醚；（甲基）丙烯腈等之不飽和氰基化合物等，可使用由此等之群選出的1種或2種以上。

又，從交聯反應時的內部觸媒作用之點來看，含有酸性官能基之聚合性不飽和單體亦可使用，可舉例如（甲基）丙烯酸、巴豆酸、伊康酸、馬來酸及無水馬來酸等含羧基之不飽和單體；乙烯基磺酸、苯乙烯磺酸及磺酸基乙基（甲基）丙烯酸酯等含磺酸基之不飽和單體；2-（甲基）丙烯醯基氧基乙基酸式磷酸酯、2-（甲基）丙烯醯基氧基丙基酸式磷酸酯、2-（甲基）丙烯醯基氧基-2-氯丙基酸式磷酸酯、2-甲基丙烯醯基乙基苯基磷酸等之酸性磷酸酯系不飽和單體等，可使用由此等之群選出的1種或2種以上。

上述其他聚合性單體，可視需要而在不損及本發明法中丙烯酸系共聚物之作用的範圍來使用，其使用量可為聚

合性單體成分中之 0~92.9 質量%。又，其他聚合性單體之中含有酸性官能基之聚合性單體，係作用為丙烯酸系共聚物與交聯性化合物進行交聯反應之際的內部觸媒，其量為聚合性單體成分中之 0~5 質量%，較佳為 0.1~3 質量%。

#### <丙烯酸系共聚物之聚合方法>

使用上述單體而得丙烯酸系共聚物之方法並無特別限定，可使用習知之聚合法。例如，當採用溶液聚合法時，可使用之溶劑方面，可舉例如甲苯、二甲苯或其他高沸點的芳香族系溶劑；乙酸乙基酯，乙酸丁基酯或乙氧基乙醇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之酯系溶劑；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之酮系溶劑；異丙醇、n-丁醇、異丁醇等之脂肪族醇類；丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、二乙二醇單乙基醚等之烷二醇單烷基醚類等，可使用此等之 1 種或 2 種以上的混合物。

又，聚合起始劑方面，可舉出 2,2'-偶氮雙-(2-甲基丁腈)、t-丁基過氧化-2-乙基己酸酯、2,2'-偶氮雙異丁腈、苯甲醯基過氧化物、二-t-丁基過氧化物等一般的自由基聚合起始劑。此等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。使用量並無特別限定，可依所期望之丙烯酸酯樹脂的特性來適當地設定。反應溫度或反應時間等之反應條件方面並無特別限定，例如反應溫度係室溫至 200°C 之範圍，較佳為 40~140°C 之範圍。反應時間係可因應單體成分之組成或聚合起始劑的種類適當地設定以使聚合反應完了。

## &lt;交聯性化合物&gt;

交聯性化合物方面，若為使上述與交聯性官能基進行交聯硬化反應之官能基在每1分子中含2個以上之化合物或聚合物，則並無特別限定，而因應上述丙烯酸系共聚物所有的官能基的種類，係可使用1種或適當地選擇2種以上使用。例如，若丙烯酸系共聚物所有的交聯性基為羥基的話，可例示如具有苯酚基、環氧基、三聚氰胺基、異氰酸酯基、二醛基之化合物或聚合物來作為交聯性化合物。從交聯反應性、適用期的點來看，係以含有環氧基、三聚氰胺基、異氰酸酯基之化合物或聚合物為佳，從適用期控制之點來看，特別以異氰酸酯基為佳。

當丙烯酸系共聚物所有的交聯性官能基為羧基或其無水物時，可舉出聚異氰酸酯化合物或其改性體、胺基塑料樹脂、環氧樹脂等的交聯性化合物；而當交聯性官能基為環氧基時，可舉出含胺或羧酸、醯胺、N-甲羥基烷基醚等的化合物之交聯性化合物；當交聯性官能基為羥基或胺基時，可舉出聚異氰酸酯化合物或其改性體、環氧樹脂、胺基塑料樹脂等的交聯性化合物。此等之中，在進一步與具活性氫之基的組合中，係以聚異氰酸酯化合物及/或環氧化合物者為佳。意即，以使用異氰酸酯化合物、環氧化合物或異氰酸酯化合物與環氧化合物之組合作為交聯性化合物為佳。本發明中，交聯性官能基為羥基、交聯性化合物為異氰酸酯化合物之組合在二液反應性塗佈劑方面，係從成分之反應性及來自其之耐候性、被覆層的硬度・柔軟性的

點來看較佳。

聚異氰酸酯係二異氰酸酯、其二聚物（尿二酮（uretedione））、其三聚物（三聚異氰酸酯、三醇加成物、二縮脲）等的一種或該等二種以上之混合物亦可。例如，二異氰酸酯成分方面，可舉出 2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、p-伸苯基二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、m-伸苯基二異氰酸酯、六伸甲基二異氰酸酯、四伸甲基二異氰酸酯、3,3'-二甲氨基-4,4'-伸聯苯基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、2,6-萘二異氰酸酯、4,4'-二異氰酸酯二苯基醚、1,5-二甲苯基二異氰酸酯、1,3-二異氰酸酯甲基環己烷、1,4-二異氰酸酯甲基環己烷、4,4'-二異氰酸酯環己烷、4,4'-二異氰酸酯環己基甲烷、異佛酮二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、降莰烯二異氰酸酯等。又，從無黃變性的點來看，係以二甲苯二異氰酸酯（XDI）系、異佛酮二異氰酸酯（IPDI）系、六伸甲基二異氰酸酯（HDI）系等為佳。又，從堅牢性、氣體阻隔性、耐候性的點來看，係以六伸甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體、二縮脲體為佳。

環氧樹脂方面，若為 1 分子中具有 2 個以上的環氧化合物則並無特別限定，可舉例如山梨糖醇聚環氧丙基醚、去水山梨醇聚環氧丙基醚、聚甘油聚環氧丙基醚、季戊四醇聚環氧丙基醚、三環氧丙基、參（2-羥基乙基）三聚異氰酸酯、新戊基二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、乙二醇二環氧丙基醚、雙酚形式之環氧樹脂等。

。

上述交聯性化合物之使用量方面，並無特別限定，雖可依交聯性化合物的種類等適當地決定，但該丙烯酸系共聚物之交聯性基（例如羥基）與交聯性化合物之交聯基的反應基比率為羥基：交聯基 = 1 : 1~1 : 20，從層內凝集力、層間密著性的點來看，更以 1 : 1~1 : 10 為佳。交聯基比率若在上述範圍則從密著性、高溫高濕耐性、氣體阻隔性、耐結塊性等的點為有利。又，上述交聯性化合物為促進交聯反應，亦可添加 1 種或 2 種以上之鹽類或無機物質、有機物質、酸物質、鹼物質等的交聯觸媒。例如，使用聚異氰酸酯化合物作為交聯性化合物時，可例示添加 1 種或 2 種以上之二丁基錫二月桂酸鹽、第 3 級胺等的公知之觸媒。又，可含有矽烷系耦合劑、鈦系耦合劑、光線遮斷劑、紫外線吸收劑、安定劑、潤滑劑、抗結塊劑、抗氧化劑等，且可使用將該等與上述樹脂共聚者。

#### [ B - 1 - 4 耐候性被覆層的形成方法 ]

以上說明之使用改性聚乙烯基醇之耐候性被覆層、使用聚己內酯多元醇與聚碳酸酯多元醇至少一方之耐候性被覆層、使用丙烯酸系共聚物之耐候性被覆層係可各自適當地選擇公知的塗佈方法來形成。例如可使用逆轉輶塗佈機、凹版塗佈機、棒塗佈機、氣刀塗佈機、噴墨或是刷毛之塗佈方法等之任一方法。又，可將蒸鍍膜浸漬於樹脂液中。塗佈後，可使用 80~200°C 左右之溫度的熱風乾燥、熱輶

乾燥等之加熱乾燥或紅外線乾燥等之公知的乾燥方法來使溶媒蒸發。又，為了提高耐水性、耐久性，係可施以電子線照射之交聯處理。

耐候性被覆層之厚度為 $0.005\sim 5\mu\text{m}$ 左右，更以 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 者為佳。若為上述 $5\mu\text{m}$ 以下之厚度，則滑動性良好，幾乎不會從基底塗佈（anchor coat）層本身之內部應力所致的基材膜剝離，又若為 $0.005\mu\text{m}$ 以上的厚度，則因可保持均一厚度而較佳。又，藉由耐候性被覆層所致之基材膜表面的平坦化，使形成無機薄膜的粒子可緻密地堆積，且因容易形成均一厚度，可得高氣體阻隔性。

#### [ B-2 氣體阻隔膜之其他的層 ]

本發明之氣體阻隔膜除了耐候性被覆層之外，尚可具有基材膜層、無機薄膜層、保護層及填充材。特別是本發明之氣體阻隔膜係以至少依序層合基材膜層、耐候性被覆層及無機薄膜層者為佳。

也就是說，氣體阻隔膜係以具有基材膜，在該基材膜的至少一側的面上所形成之耐候性被覆層、於此耐候性被覆層面所形成之無機薄膜層者為佳。以下，就耐候性被覆層以外之各層詳細地說明之。

#### [ B-2-1 基材膜 ]

本發明之氣體阻隔膜之基材膜方面，熱可塑性高分子膜為佳，其材料方面，若為一般的包裝材料可使用之樹脂

則無特別限制。具體而言，可舉出乙烯、丙烯、丁烯等的單獨聚合物或共聚物等之聚烯烴、環狀聚烯烴等的非晶質聚烯烴、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯-2,6-萘二甲酸酯等的聚酯、耐龍 6、耐龍 66、耐龍 12、共聚耐龍等的聚醯胺、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物部分水解物（EVOH）、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、聚碳酸酯、聚乙烯基丁醛、聚芳基纖維、氟樹脂、丙烯酸酯樹脂、生分解性樹脂等。此等之中，從膜的物性、成本等之點來看，以聚酯、聚醯胺、聚烯烴為佳。其中，更從膜的物性之點來看，以聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯特別佳。又，上述基材膜係可含有公知的添加劑，例如抗靜電劑、光線遮斷劑、紫外線吸收劑、可塑劑、滑劑、填料、著色劑、安定劑、潤滑劑、交聯劑、抗結塊劑、抗氧化劑等。

作為上述基材膜之熱可塑性高分子膜，雖為使用上述原料成形而得者，但用為基材時，可為未延伸者或已延伸者。又，可與其他塑膠基材層合。該基材膜係可藉由習知的方法製造，例如可將原料樹脂藉由押出機予以溶融，以環狀鑄模或 T 鑄模押出，藉由急速冷卻來製造實質上未以無定型配向之未延伸膜。又，可藉由使用多層鑄模，製造由 1 種樹脂所成之單層膜、由 1 種樹脂所成之多層膜、由多種樹脂所成之多層膜。將此未延伸膜以一軸延伸、拉幅機式逐次二軸延伸、拉幅機式同時二軸延伸、管狀式同時二軸延伸等之公知的方法，藉由膜之流向（縱軸）或膜之

流向與呈直角（橫軸）之方向予以延伸，而可製造至少在一軸方向延伸之膜。延伸倍率雖可任意地設定，但以150°C熱收縮率0.01~5%、甚至是0.01~2%者為佳。其中，從膜的物性之點來看，係以二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜、或聚對苯二甲酸乙二醇酯及/或聚萘二甲酸乙二醇酯與其他塑膠之共押出二軸延伸膜為佳。

基材膜之厚度方面，係以作為本發明之氣體阻隔性層合膜的基材之機械強度、可撓性、透明性等的點來看，為因應其用途，通常選擇5~500μm，較佳為10~200μm之範圍，且含厚度大之薄片狀者。又，膜之寬幅或長度並無特別限制，可因應所適之用途來選擇。又，為了改良朝基材膜之基底塗佈（anchor coat）劑的塗佈性、接著性，亦可於基底塗佈（anchor coat）劑的塗佈前在膜上施予一般的化學處理、放電處理等之表面處理。

### [ B-2-2 無機薄膜 ]

無機薄膜之形成方法方面，雖可使用蒸鍍法、塗佈法等之任一方法，但為了得到氣體阻隔性高之均一薄膜，係以蒸鍍法為佳。此蒸鍍法包含了物理氣相蒸鍍（PVD）或是化學氣相蒸鍍（CVD）等之方法。物理氣相蒸鍍法中，可舉出真空蒸鍍、離子電鍍、濺鍍等，而化學氣相蒸鍍法中，可舉出利用電漿之電漿CVD、使用加熱觸媒體而使材料氣體接觸熱分解之觸媒化學氣相成長法（Cat-CVD）等。再者，若使無機薄膜多層化，則因可長期安定地維持

高氣體阻隔性而較佳。此時，可組合各種成膜方法。可舉例如，在耐候性被覆層的上方，依序為真空蒸鍍膜/真空蒸鍍膜、真空蒸鍍膜/電漿 CVD 膜、真空蒸鍍膜/電漿處理/真空蒸鍍膜、真空蒸鍍膜/電漿 CVD 膜/真空蒸鍍膜、真空蒸鍍膜/Cat-CVD 膜/真空蒸鍍膜、真空蒸鍍膜/耐候性塗佈/真空蒸鍍膜、電漿 CVD 膜/真空蒸鍍膜、電漿 CVD 膜/真空蒸鍍膜/電漿 CVD 膜等的多層無機薄膜構成。其中，真空蒸鍍膜/電漿 CVD 膜之多層化更以優異的氣體阻隔性、密著性、生產性的點來看較佳。

構成無機薄膜之無機物質方面，可舉出矽、鋁、鎂、鋅、錫、鎳、鈦、氫化碳等，或是此等之氧化物、碳化物、氮化物或該等之混合物，但較佳為以氧化矽、氧化鋁、氫化碳為主體之類鑽石碳。特別是以氧化矽、氮化矽、氧化氮化矽、氧化鋁因可安定地維持高氣體阻隔性之點而較佳。再者，因氧化矽、氮化矽、氧化氮化矽係高溫高濕下的氣體阻隔性維持性能高而適用於太陽電池模組。

化學氣相蒸鍍中可使用之材料氣體係至少由 1 種以上的氣體構成為佳，例如，在矽化合物薄膜之形成中，對含矽之第一原料氣體而言，第二原料氣體方面，係以使用氮、氮、氧、氬或氩等之稀有氣體為佳。含矽之第一原料氣體方面，可使單矽烷、四甲氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、

己基三甲氧基矽烷、己基三乙氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、癸基三甲氧基矽烷、三氟丙基三甲氧基矽烷、六甲基二矽氧烷、六甲基二矽氮烷等單獨使用或組合 2 種使用。又，原料氣體在室溫中可為液體或氣體，而液體原料則可藉由原料氣化機予以氣化後，供給於裝置內。觸媒化學氣相成長法中，從加熱觸媒體之劣化或反應性，反應速度之點來看，係以單矽烷氣體為佳。

各無機薄膜之厚度，一般為 0.1~500 nm 左右、較佳為 0.5~100 nm、更佳為 1~50 nm。若在上述範圍內，則可得充分的氣體阻隔性，且無機薄膜上不會產生龜裂或剝離，生產性方面亦優異。

### ( B - 2 - 3 保 護 層 )

本發明之氣體阻隔膜中，為了保護無機薄膜之最上層，係可具有保護層。形成該保護層之樹脂方面，係可使用溶劑性及水性之任何樹脂，具體而言，可使聚酯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂系、丙烯酸系樹脂、聚乙烯基醇系樹脂、乙烯-乙烯基醇系樹脂、乙烯基改性樹脂、硝酸纖維素系樹脂、矽系樹脂、異氰酸酯系樹脂、環氧化樹脂、含噁唑啉基之樹脂、改性苯乙烯系樹脂、改性矽系樹脂、烷基鈦酸酯等單獨使用或是組合 2 種以上使用。又，保護層方面，為了使阻隔性、摩耗性、滑動性向上提昇，係可使用將由二氧化矽溶膠、氧化鋁溶膠、粒子狀無機填料及層狀無機填料選出的 1 種以上無機粒子混入前述 1 種以上之樹

脂所成的層，或在該無機粒子存在下使前述樹脂的原料聚合所形成之含無機粒子的樹脂所構成之層。

形成保護層之樹脂方面，從提昇無機薄膜之氣體阻隔性的點來看，係以上述水性樹脂為佳。再者，水性樹脂方面，以乙烯基醇樹脂或乙烯-乙烯基醇樹脂為佳。又，保護層方面，係可使用塗佈含有聚乙烯基醇及乙烯·不飽和羧酸共聚物之水性液所成的樹脂層。

保護層之厚度從印刷性、加工性之點來看，較佳為 $0.05\sim10\mu\text{m}$ 、更佳為 $0.1\sim3\mu\text{m}$ 。其形成方法方面，可是當地選擇公知的塗佈方法。例如，可使用利用逆轉輶塗佈機、凹版塗佈機、棒塗佈機、氣刀塗佈機、噴墨或是刷毛之塗佈方法等的任一方法。又，亦可將蒸鍍膜浸漬於保護層用樹脂液來進行。塗佈後，使用 $80\sim200^\circ\text{C}$ 左右之溫度下的熱風乾燥、熱輶乾燥等之加熱乾燥或紅外線乾燥等之公知的乾燥方法可使水分蒸發。又，為了提高耐水性、耐久性，亦可施予電子線照射之交聯處理。

本發明之氣體阻隔膜其 $40^\circ\text{C}$ 、相對濕度 $90\%$ 中的水蒸氣透過率（WvTR）為 $0 < \text{WvTR} \leq 0.1$ （ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）。水蒸氣透過率若在此範圍，則太陽電池模組之能量變換效率少有下降，特別是於高溫高濕條件下暴露之後的能量變換效率少有下降。水蒸氣透過率 WvTR 的更佳範圍係 $0.0001 \leq \text{WvTR} \leq 0.05$ （ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）、再更佳的範圍係 $0.0003 \leq \text{WvTR} \leq 0.005$ （ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）。此外，考量測定精度，水蒸氣透過率 WvTR 在 $0.01\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上時，係利用重

量法來測定水蒸氣透過率  $W_{vTR}$ 。又，當水蒸氣透過率  $W_{vTR}$  小於  $0.01\text{ g/m}^2/\text{day}$  時，係利用差壓法來測定水蒸氣透過率  $W_{vTR}$ 。利用重量法或差壓法之詳細的測定方法係於實施例之項中進行說明。

本發明之太陽電池模組若為至少具有上述記載之太陽電池元件（A）及氣體阻隔膜（B）即可，但以進一步具有基板（C）、含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）者為佳。更佳為，在與基板相反側的電極與該會吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）之間，再具備一層或者複數層的防蝕層（E）。以下，就此等之各部分詳細地說明。本發明中，薄片、膜及層皆意味著薄片狀及膜狀，在無損及本發明之機能下，並不予以區別。

### [ C 基板 ]

基板（C）係支持太陽電池元件（A）之支持構件。形成基板（C）之材料方面，可舉例如玻璃、藍寶石、氧化鈦等的無機材料；聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醚砜、聚醯亞胺、耐龍、聚苯乙烯、聚乙稀基醇、乙稀-乙稀基醇共聚物、氟樹脂膜、氯化乙稀、聚乙稀、聚丙烯、環狀聚烯烴、纖維素、乙醯基纖維素、聚氯化亞乙稀、醯胺、聚伸苯基硫化物、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚（甲基）丙烯酸酯樹脂、苯酚樹脂、環氧樹脂、聚芳基纖維、聚降莰烯等的有機材料；不鏽鋼、鈦、鎳、銀、金、銅、鋁等的金屬材料等。

此等之其中，更以玻璃、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醯亞胺、聚（甲基）丙烯酸酯樹脂膜、不鏽鋼、鋁，就太陽電池元件（A）之形成容易度的點來看較佳。此外，基材之材料係可使用 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。又，於此等有機材料中可含碳纖維、玻璃纖維等之強化纖維，以補強機械性強度。又，因賦予此等金屬材料之絕緣性，亦可作為塗佈或是層合表面者等之複合材料。

#### [ D 含吸收水分及 / 或 氧 的 捕 捉 劑 之 層 ]

含吸收水分及 / 或 氧 的 捕 捉 劑 之 層 (D) 係會吸收水分及 / 或 氧 的 膜。有機薄膜太陽電池元件的構成零件係如前述有因水分而劣化者，亦有因氧而劣化者，不極力排除此等的話，會難以在維持發電效率下還能長壽命化。

因此，藉由以含吸收水分及 / 或 氧 的 捕 捉 劑 之 層 (D) 覆蓋太陽電池元件，係可保護太陽電池元件等免於水分及 / 或 氧 之 傷 害，以使發電能力高度地維持。在此，含吸收水分及 / 或 氧 的 捕 捉 劑 之 層 (D) 係與前述氣體阻隔膜 (B) 不同，並非防止水分及 / 或 氧 的 透 過，而 是 會 吸 收 水 分 及 / 或 氧 者。藉由使用會吸收水分及 / 或 氧 的 膜，以氣體阻隔膜 (B) 等被覆太陽電池元件時，含吸收水分及 / 或 氧 的 捕 捉 劑 之 層 (D) 會 捕 捉 少 數 在 以 氣 體 阻 隔 膜 (B) 及 密 封 材 所 形 成 之 空 間 中 浸 入 之 水 分 及 / 或 氧，能 排 除 水 分 對 太 離 電 池 元 件 之 影 響。

又，藉由含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）會吸收氧，在以氣體阻隔膜（B）等被覆太陽電池元件時，含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）會捕捉少數在以氣體阻隔膜（B）及密封材所形成之空間浸入之氧，可排除氧對太陽電池元件之影響。

構成含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）之材料若為可吸收水分及/或氧者任意皆可。其材料之例方面，可舉例如鹼金屬、鹼土類金屬、鹼土類金屬之氧化物、鹼金屬或鹼土類金屬之水氧化物、二氧化矽膠體、沸石系化合物、硫酸鎂、硫酸鈉、硫酸鎳等的硫酸鹽、鋁金屬錯合物、鋁氧化物辛酸酯等的有機金屬化合物等作為會吸收水分之物質（吸水劑、乾燥劑）。具體而言，鹼土類金屬方面，可舉出 Ca、Sr、Ba 等。鹼土類金屬之氧化物方面，可舉出 CaO、SrO、BaO 等。其他亦可舉出 Zr-Al-BaO 或鋁金屬錯合物等。此等之中，更佳為鹼土類金屬 Ca、Sr 與其氧化物 CaO、SrO 及鋁金屬錯合物，再者，CaO、SrO、BaO 係從水分捕捉性高的點來看而較佳，鋁金屬錯合物係因使捕捉劑透明化的點而更佳。

其中更佳的，係可舉出具體的商品名，可舉例如以使用 OleDry（双葉電子公司製）作為會吸收水分之捕捉劑更佳。會吸收氧之物質（脫氧劑）方面，可舉出 Fe、Mn、Zn 及此等金屬之硫酸鹽・氯化物鹽・硝酸鹽等的無機鹽等的無機系；抗壞血酸、聯胺系化合物、MXD6 耐龍、具有乙烯性不飽和烴、環己烯基之聚合物等的有機系等。

此外，含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）係可以1種材料形成，亦可以2種以上的材料形成。

構成上述含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）之捕捉劑的較佳組合方面，在吸收水分之捕捉劑彼此，係以鹼土類金屬Ca或Sr與鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO；鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO與鋁金屬錯合物從水分捕捉性能之點來看而較佳，吸收水分之捕捉劑與吸收氧之捕捉劑的組合，係以鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO與Fe；鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO與抗壞血酸；鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO與聯胺化合物；鋁金屬錯合物與抗壞血酸；鋁金屬錯合物與聯胺化合物，從兼具水分與氧之吸收的點來看而較佳。再者，鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO與抗壞血酸；鹼土類金屬之氧化物CaO或SrO與聯胺化合物則從顯示出更高吸收性能之點來看而又更佳。

又，含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）係可藉由單層膜來形成，亦可為具備2層以上的膜之層合膜。含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）之厚度並無特別受規定，通常為 $5\mu\text{m}$ 以上、較佳為 $10\mu\text{m}$ 以上、更佳為 $15\mu\text{m}$ 以上，又，通常為 $500\mu\text{m}$ 以下、較佳為 $400\mu\text{m}$ 以下、更佳為 $300\mu\text{m}$ 以下。使厚度加厚可提高機械性強度，而變薄則可提高柔軟性，並具有可使裝置（device）薄型化之優點。

本實施形態之一，係將含吸收水分及/或氧的捕捉劑

之層（D）設置於太陽電池元件（A）之受光面側。又，本實施形態之其他方面，係可視其需要而使含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）設置於太陽電池元件（A）之內面側。再者，別的本實施形態方面，亦有受光面、內面側同時設置含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）。此時，含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）係以受光面、內面同時各自位於太陽電池元件（A）與氣體阻隔膜（B）之間者為佳。

含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）除了上述位置之外，若在以氣體阻隔膜（B）及密封材所形成之空間內，其設置位置上並未進一步限制。例如可設置於太陽電池元件（A）不存在之基板（C）上、太陽電池元件（A）之受光面及/或內面的投影面以外之氣體阻隔膜（B）上，亦可設置於裝置周緣部位，特別是沿著密封材內側之位置上。

含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）視其捕捉劑的種類而可以任意的方法形成，例如可使用將分散了捕捉劑之膜以黏著劑附加之方法、將捕捉劑的溶液以輥塗佈、凹版塗佈、刀塗佈、浸漬塗佈、簾幕延流塗佈、噴墨塗佈、棒塗佈、鑄模塗佈、旋轉塗佈、油墨噴射、噴霧器等進行塗佈之方法等。亦可使用電漿 CVD、真空蒸鍍、離子電鍍、濺鍍法等之成膜法。

捕捉劑用的薄膜方面，例如可使用聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、丙烯

腈-苯乙稀共聚物（AS樹脂）、丙烯腈-丁二烯-苯乙稀共聚物（ABS樹脂）、聚氯化乙稀基系樹脂、氟系樹脂、聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂等。其中，更以聚乙稀系樹脂、氟系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、聚碳酸酯系樹脂的膜為佳。此外，前述樹脂係可使用1種，亦可將2種以上以任意之組合及比率予以併用。

又，配置於與受光面相反的太陽電池元件之內面的含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）相較於太陽電池元件，其背面側的構成構件並非必要使可視光透過，故可使用不使可視光透過者。又，可使用相較於含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）再含更多水分或是氧吸收劑之膜。如此之吸收劑方面，可舉出作為水分吸收劑之CaO、BaO、Zr-Al-BaO、作為氧之吸收劑的活性炭、分子篩等。

#### [E防蝕層]

構成本發明中的防蝕層（E）之材料為任意。附加說明的是，本發明中所稱之防蝕層（E）係與填充材不同者。若具體地舉出防蝕層之材料的話，係可舉出聚乙稀系樹脂、聚丙烯系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、 $\alpha$ -烯烴無水馬來酸共聚物、聚苯乙稀系樹脂、丙烯腈-苯乙稀共聚物（AS樹脂）、苯乙稀-丁二烯共聚物（SB樹脂）、丙烯腈-丁二烯-苯乙稀共聚物（ABS樹脂）、聚氯化乙稀系樹脂、聚氯化亞乙稀系樹脂、聚乙酸乙稀酯系樹脂、乙烯-乙酸乙稀酯共聚物、聚乙稀基醇系樹脂、乙烯-乙稀基醇共聚

物、聚乙烯基丁醛系樹脂、聚乙烯基吡咯啶酮系樹脂、氟系樹脂、聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等的聚酯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂、聚芳基鄰苯二甲酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚矽氧系樹脂、聚砜系樹脂、聚醚砜系樹脂、聚伸苯基硫化物系樹脂、聚氨基甲酸酯系樹脂、聚苯并咪唑系樹脂、苯酚系樹脂、三聚氰胺系樹脂、尿素樹脂、間苯二酚系樹脂、二甲苯系樹脂、環氧系樹脂、縮醛系樹脂、纖維素系樹脂等。較佳為聚乙烯系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氟系樹脂、聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、環氧系樹脂等之樹脂材料，更佳為聚乙烯系樹脂、氟系樹脂、聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚酯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、環氧系樹脂。其中，從可賦予接著機能之點來看，特別佳為聚（甲基）丙烯酸系樹脂、環氧系樹脂。

此防蝕層（E）若有一層以上即可，亦可由複數層所構成。複數層的情況下，係以聚酯系樹脂與聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚酯系樹脂與環氧系樹脂般的組合，因兼具透明性、耐熱性，且能賦予接著機能之點而較佳。

防蝕層（E）每一層之厚度通常為 $5\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 、較佳為 $10\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 、更佳為 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。若超過上限，則可撓性太陽電池模組方面厚度會增加，難以彎曲。又，因與元件之金屬電極有距離，而恐有捕捉劑無法有效率地吸

收到達金屬電極周圍之水分、氧等之虞。另一方面，若低於下限，則恐有鹼擴散的抑制不足、無法防止電極之劣化之虞。

又，此防蝕層（E）除了上述之配置位置之外，亦可於基板（A）上太陽電池元件（B）不存在的部分，以層合於氣體阻隔膜（D）上之狀態配置。防蝕層（E）係視使用之化合物的種類而得以任意的方法形成，可使用例如溶融押出成型法、溶液流延法、壓延法等製作膜或薄片之方法；將構成防蝕層（E）之溶液以輥塗佈、凹版塗佈、刀塗佈、浸漬塗佈、簾幕延流塗佈、噴墨塗佈、棒塗佈、鑄模塗佈、旋轉塗佈、油墨噴射、噴霧器等形成塗佈膜之濕式成膜方法。

又，可使用電漿CVD、真空蒸鍍、離子電鍍、濺鍍等之乾式成膜方法。再者，於膜或薄片製作後以及製膜後，係可藉由以加熱器、紅外線、微波等加熱、紫外光及/或可視光照射，來進行聚合、交聯、硬化反應。

#### [ F 其他要素 ]

本發明之太陽電池模組雖如前述般至少含有太陽電池元件（A）及氣體阻隔膜（B）即可，但以含有以下所示之各要素，意即密封材、密封材、耐候性保護薄片及內面保護薄片中的至少1個為適。

#### [ F-1 密封材 ]

密封材係密封至少以太陽電池元件及氣體阻隔膜所構成之層合體的邊緣部分，以避免此等之膜所被覆之空間內受水分及氧浸入而進行密封之構件。

構成密封材之材料方面，可舉出例如氟系樹脂、聚矽氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、 $\alpha$ -烯烴無水馬來酸共聚物、胺基甲酸酯系樹脂、纖維素系樹脂、乙酸乙烯酯系樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、環氧系樹脂、氯化乙烯系樹脂、苯酚系樹脂、三聚氰胺系樹脂、尿素樹脂、間苯二酚系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙烯基丁醛系樹脂、聚苯并咪唑系樹脂、氯丁二烯橡膠、腈橡膠、苯乙烯丁二烯共聚物等的聚合物。

此外，密封材係可以 1 種材料形成，亦可以 2 種以上的材料形成。密封材設於至少可密封氣體阻隔膜（B）之邊緣部位的位置。藉此，至少密閉氣體阻隔膜（B）及以密封材所圍成的空間，且此空間內可免於水分及氧侵入。

密封材係於基板（C）之周緣部位，以通常  $0.5\sim100\text{ mm}$ 、較佳為  $1\sim80\text{ mm}$ 、更佳為  $2\sim50\text{ mm}$  之厚度來配置，使太陽電池元件（A）位在口字型之內側。

此時，密封材若可使基板（C）與氣體阻隔膜（B）毫無間隙地接著的話，則在接著形態上並無特別限制。接著形態之例方面，可舉出以密封劑硬化之接著、以溶劑・分散媒之揮發的固著、熱熔融、單純貼合之接著（黏著）等。從更加容易製造之觀點來看，以單純貼合之黏著為佳。又，因硬化所致之結構網絡會使氣體阻隔性變好，故當

密封材上要求阻隔性時，係以硬化所致之接著為佳。

硬化方法方面，例如以常溫之化學反應所致之硬化、加熱硬化、可視光或是紫外線所致之光硬化、電子線硬化、嫌氣性硬化等。其中，從硬化控制乃精密地受控制之觀點來看，係以加熱硬化、紫外線硬化為佳。又，密封材的性狀係可依接著方法而適當地選擇液狀、膠體狀、薄片狀等。密封步驟中，從不發生滴液問題之觀點來看，係以薄片狀為佳。

#### [ F-2 密封材 ]

本發明中，為了太陽電池模組之補強等，係可使用密封材。從太陽電池模組之強度保持的觀點來看，密封材係以強度高者為佳。具體的強度方面，係與密封材以外的耐候性保護薄片或內面保護薄片之強度有關，難以一概地規定，但太陽電池模組全體具有良好的彎曲加工性，以具有折曲部分不發生剝離之強度為佳。

構成密封材之材料方面，例如可使用將乙稀-乙酸乙稀基共聚物（EVA）樹脂組成物成膜者（EVA膜）等。但是，因EVA樹脂的交聯處理上比較耗時，會成為使有機半導體裝置之生產速度及生產效率降低的原因。又，長期間使用時，EVA樹脂組成物的分解氣體（乙酸氣體）或EVA樹脂本身所有的乙酸乙稀酯對太陽電池元件有不良影響而使發電效率降低。因此，密封材方面，除了EVA膜之外，亦可使用由丙烯・乙稀・ $\alpha$ -烯烴共聚物所成之共

聚物膜。

此外，密封材係可以 1 種材料形成，亦可以 2 種以上的材料形成。又，密封材係可以單層膜來形成，亦可為具備 2 層以上的膜之層合膜。設置密封材的位置雖無限制，但為了確實地保護，通常設計為使其挾入太陽電池元件。

又，密封材中，係可賦予紫外線遮斷、熱線遮斷、導電性、抗反射、防眩性、光擴散、光散亂、波長變換、氣體阻隔性等的機能。特別是在太陽電池的情況時，係因被來自太陽光的強烈紫外線曝曬，係以具有紫外線遮斷機能者為佳。賦予該機能之方法方面，係有將具有該機能之層藉由塗佈製膜等而層合於耐密封材上，亦可將表現該機能之材料予以溶解・分散等而含於密封材。

#### ( F-3 耐候性保護薄片 )

耐候性保護薄片係由溫度變化、濕度變化、光、風雨等裝置設置環境中保護太陽電池模組之薄片及膜。藉由以耐候性保護薄片覆蓋裝置表面，係可使太陽電池模組構成材料，特別是太陽電池元件 (A) 受保護，免於劣化，而得到高發電能力之優點。

耐候性保護薄片為了位於太陽電池元件 (A) 之最表層，係以具備有耐候性、耐熱性、透明性、撥水性、耐污染性、機械強度等適合作為太陽電池元件 (A) 表面被覆材之性能，而且將其暴露於屋外，以具有長期間維持之性質者為佳。構成耐候性保護薄之材料方面，若為可保護太

陽電池模組者，則任意皆可。例如，可使用既已說明之氣體阻隔膜（B）作為耐候性保護薄片。

構成耐候性保護薄片之其他材料之例方面，可舉出聚乙稀樹脂、聚丙稀樹脂、環狀聚烯烴樹脂、AS（丙烯腈-苯乙稀）樹脂、ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙稀）樹脂、聚氯化乙稀樹脂、氟系樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等的聚酯樹脂、苯酚樹脂、聚丙稀酸系樹脂、各種耐龍等的聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺-醯亞胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、纖維素系樹脂、聚矽氧系樹脂、聚碳酸酯樹脂等。

其中更佳可舉出氟系樹脂，該具體例方面，可舉出聚四氟乙稀（PTFE）、4-氟化乙稀-全氯烷氧基共聚物（PFA）、4-氟化乙稀-6-氟化丙稀共聚物（FEP）、2-乙稀-4-氟化乙稀共聚物（ETFE）、聚3-氟化氯化乙稀（PCTFE）、聚氟化亞乙稀（PVDF）及聚氟化乙稀（PVF）等。

此外，耐候性保護薄片係可以1種材料形成，亦可以2種以上的材料形成。又，耐候性保護薄片係可以單層膜來形成，亦可為具備2層以上的膜之層合膜。耐候性保護薄片之厚度並未特別規定，通常為 $10\mu m$ 以上、較佳為 $15\mu m$ 以上、更佳為 $20\mu m$ 以上，又通常為 $200\mu m$ 以下、較佳為 $180\mu m$ 以下、更佳為 $150\mu m$ 以下。因厚度變厚而可提高機械性強度，而因厚度變薄而可提高柔軟性。

又為了改良與其他膜的接著性，係可對耐候性保護薄

片施予電暈處理、電漿處理等的表面處理。耐候性保護薄片係在太陽電池模組中，最好盡可能設於外側。此係為了在裝置構成構件之中保護更多的構件。又，可於耐候性保護薄片中賦予紫外線遮斷、熱線遮斷、防污性、親水性、疏水性、防霧性、耐擦性、導電性、抗反射、防眩性、光擴散、光散亂、波長變換、氣體阻隔性等的機能。特別是在太陽電池的情況下，因受到自太陽光來的強烈紫外線照射，而以具有紫外線遮斷機能為佳。

賦予該機能之方法方面，係可將具該機能之層藉由塗佈製膜等層合於耐候性保護薄片上，亦可使表現該機能之材料溶解・分散等而含於耐候性保護薄片中。

#### [ F-4 內面保護薄片 ]

內面保護薄片係與上述耐候性保護薄片同樣的薄片及膜，且除了配設位置不同之外，亦可同樣地使用與耐候性保護薄片同樣者。意即，內面保護薄片係可使用既已說明之氣體阻隔膜（B）。又，此內面保護薄片若為難以使水及氣透過者，則可使內面保護薄片作用為氣體阻隔層之機能。

又，相較於太陽電池元件，其背面側的構成構件沒有必要得使可視光透過，故亦可使用不使可視光透過。因此，內面保護薄片方面，係可舉出以下之例。

內面保護薄片方面，係可使用強度優異、且耐候性、耐熱性、耐水性、耐光性優異之各種樹脂的膜及薄片。可

使用例如聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、丙烯腈—苯乙烯共聚物（AS樹脂）、丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物（ABS樹脂）、聚氯化乙烯基系樹脂、氟系樹脂、聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚對苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯等的聚酯系樹脂、各種耐龍等的聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚醯胺醯亞胺系樹脂、聚芳基鄰苯二甲酸酯系樹脂、聚矽氧系樹脂、聚碸系樹脂、聚伸苯基硫化物系樹脂、聚醚碸系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、縮醛系樹脂、纖維素系樹脂、其他等的各種樹脂的薄片。此等之樹脂的薄片中，更以使用聚四氟乙烯（PTFE）、聚氟化亞乙烯（PVDF）、聚氟化乙烯（PVF）、四氟乙烯與乙烯或丙烯共聚物（ETFE）等的氟系樹脂、環狀聚烯烴系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚（甲基）丙烯酸系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚酯系樹脂的薄片為佳。此外，此等係可使用1種，亦可使2種以上以任意的組合及比率併用。

內面保護薄片方面，亦可使用金屬材料。可舉例如鋁箔及板、不鏽鋼製薄膜及鋼板等。該金屬材料中，係以施予防腐蝕者為佳。此外，前述之金屬係可使用1種，亦可將2種以上以任意之組合及比率予以併用。再者，可使用樹脂與金屬之複合材料。例如，可使用在鋁箔之兩面黏接氟系樹脂薄膜而成之防水性高的薄片。氟系樹脂方面，可舉例如一氟化乙烯（商品名：Tedlar，DUPONT公司製）、聚四氟乙烯（PTFE）、四氟乙烯與乙烯或丙烯之共聚

物（ETFE）、氟化亞乙稀系樹脂（PVDF）、氟化乙稀系樹脂（PVF）等。此外，氟系樹脂係可使用 1 種，亦可將 2 種以上以任意之組合及比率予以併用。

又，內面保護薄片中可賦予紫外線遮斷、熱線遮斷、防污性、親水性、疏水性、防霧性、耐擦性、導電性、抗反射、防眩性、光擴散、光散亂、波長變換、氣體阻隔性等的機能。特別是從防濕性之觀點來看，以設置無機氧化物蒸鍍層所致之氣體阻隔層者為佳。內面保護薄片的膜厚方面，通常為  $20\mu\text{m}$  以上、較佳為  $50\mu\text{m}$  以上、更佳為  $100\mu\text{m}$  以上。又，通常為  $1000\mu\text{m}$  以下、較佳為  $500\mu\text{m}$  以下、更佳為  $300\mu\text{m}$  以下。

#### [ G 太陽電池模組之製造方法 ]

本實施形態之太陽電池模組的製造方法上並無限制。可舉以下之製造程序當為一例。

步驟 1：在基板（C）上設置 1 個或 2 個以上直列或並列接續的太陽電池元件（A）。

步驟 2：製造在含吸收水分及 / 或氧的捕捉劑之層（D）上層合了一層或者複數層的防蝕層（E）之層合體。

步驟 3：在步驟 1 製造的基板（C）上之太陽電池元件（A）上，使步驟 2 製造的含捕捉劑之層（D）與防蝕層（E）之層合體與氣體阻隔膜（B），至少以基板（C）、太陽電池元件（A）、防蝕層（E）、含捕捉劑之層（D）、氣體阻隔膜（B）之順序予以層合。

較佳的其他製造程序方面，可舉例如下。

步驟 1：在基板（C）上設置 1 個或 2 個以上直列或並列接續之太陽電池元件（A）。

步驟 2'：製造層合了氣體阻隔膜（B）、含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）、一層或者複數層的防蝕層（E）之層合體。

步驟 3'：於步驟 1 製造之基板（B）上的太陽電池元件（A）上，使步驟 2 製造之氣體阻隔膜（B）、含捕捉劑之層（D）與防蝕層（E）之層合體，至少以基板（C）、太陽電池元件（A）、防蝕層（E）、捕捉劑を含む層（C）、氣體阻隔膜（B）之順序進行層合。

又，其他的層例如上述之密封材、耐候性保護薄片、內面保護薄片，係可於製造預先於基板（C）及/或氣體阻隔膜（B）上層合之層合體後，來實施上述步驟 1~3 或 1~3'，亦可於上述步驟 1~3 或 1~3'後層合於基板（C）及/或氣體阻隔膜（B）上。

關於其他的上述層，其順序並無特別限制，較佳的順序方面，當基板（C）側為受光面時，其順序為耐候性保護薄片、氣體阻隔膜（B）、密封材、基板（C）、太陽電池元件（A）、含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）、氣體阻隔膜（B）、密封材、內面保護薄片；耐候性保護薄片、密封材、氣體阻隔膜、基板（C）、太陽電池元件（A）、含吸收水分及/或氧的捕捉劑之層（D）、氣體阻隔膜（B）、密封材、內面保護薄片之順序。當氣體阻

隔膜（B）為受光面時，其順序為內面保護薄片、密封材、基板（C）、太陽電池元件（A）、含吸收水分及/或氣的捕捉劑之層（D）、氣體阻隔膜（B）、密封材、耐候性保護薄片。上述層係可因應適當需要而予以複數層合，也可省略，亦可插入其他的機能層。

層合方法若不損及本發明之效果，並無特別的限制，可舉例如接著劑所致之層合、溶融接著所致之熱密封、押出層合、共押出成型、塗佈製膜之濕式製膜法所致之真空層合機層合、接著劑所致之層合、加熱或加熱加壓等所致之熱密封法、塗佈機塗佈所致之濕式成膜方法。其中係以使用在有機EL裝置密封上具實績之光硬化接著劑所致的層合、在太陽電池上具實績之真空層合機之層合法，從可使用泛用機器之點來看而較佳。

根據密封材，係以密封太陽電池模組之邊緣部位為佳，氣體阻隔性若可保持，對接著著的層並無特別限制。藉由密封劑而接著之組合方面，可例示有氣體阻隔膜（B）與基板（C）、當氣體阻隔膜有複數層時，則為氣體阻隔膜與氣體阻隔膜、氣體阻隔膜（B）與內面保護薄片、基板（C）與耐候性保護薄片、耐候性保護薄片與內面保護薄片等任1組、複數組或全層的邊緣部位。在重視氣體阻隔性保持之觀點下，係以氣體阻隔膜與基板、氣體阻隔膜與氣體阻隔膜之邊緣部位密封為佳，若在裝置全體的強度向上提昇之觀點下，則以耐候性保護薄片與內面保護薄片、全層為佳。

以密封劑密封邊緣部位之步驟，係可藉由接著之層、密封劑的種類等來適當地選擇。例如，可使太陽電池模組構成層在層合後密封、亦可使構成層在層合時同時密封。從製造步驟的簡化來看，係以層合時同時密封者為佳。

### [ 實施例 ]

#### [ 耐候性被覆層上使用改性聚乙烯基醇的氣體阻隔膜之製作 ]

##### < 實施例 A1 >

基材膜方面，使用厚度  $12\mu\text{m}$  之二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜（帝人 DUPONT 公司製、「Q51C12」），在其電暈處理面上，使下述之塗佈液塗佈乾燥而形成厚度  $0.1\mu\text{m}$  之被覆層。接著，使用真空蒸鍍裝置，於  $6.67 \times 10^{-4}\text{Pa}$  ( $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ) 之真空下，將  $\text{SiO}$  以高頻加熱方式使其蒸發，在被覆層上形成厚度  $50\text{nm}$  之  $\text{SiO}_x$  ( $x=1.4$ ) 薄膜，並得到氣體阻隔膜。

塗佈液：聚乙烯基丁醛樹脂方面係使用積水化學工業（股）製「S-REC BL-1」（丁醛化度  $63\pm3\text{mol\%}$ ）、交聯劑方面則使環氧樹脂（Nagase Chemtex（股）製「Denacol EX252」）以環氧化基之當量對羥基為  $1:1$  予以混合。

##### < 實施例 A2 >

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，

其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。改變實施例 1 之聚乙烯基丁醛樹脂，使用以下所製作之樹脂。將 Kuraray 製「POVAL PVA-117」（鹼化度 98.0~99.0 mol%、聚合度 1700）之聚乙烯基醇樹脂 250g 加入離子交換水 2400g 中，於加溫溶解所成之水溶液中，加入 35% 鹽酸 18g，以 15°C 邊攪拌邊滴下丁基醛 140g，使樹脂粒子析出。接著，邊攪拌邊滴下 35% 鹽酸 150g，加溫至 50°C 為止，保持 2 小時。而後，冷卻該液體，以碳酸氫鈉中和，經水洗、乾燥，得到聚乙烯基丁醛樹脂粉末（丁醛化度 70 mol%、同排三單元（isotactic triads）型殘存羥基量 0.1 mol%）。又，使用異氰酸酯樹脂（住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」）作為交聯劑，使異氰酸酯基的當量對羥基為 1：1 予以混合。

## &lt;實施例 A3&gt;

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。聚乙烯基乙醯縮醛樹脂方面係使用積水化學工業（股）製「KS-3」（縮醛化度  $74 \pm 3 \text{ mol\%}$ ）、交聯劑方面係使三聚氰胺樹脂（三井化學（股）製「U-VAN 225」）以三聚氰胺基的當量對羥基為 1：1 予以混合。

## &lt;實施例 A4&gt;

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，

其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。聚乙烯基乙醯縮醛樹脂方面，係使用如後述製作之樹脂。將日本合成（股）製「Gosenol」（鹼化度 97.0~98.8 mol%、聚合度 2400）之聚乙烯基醇樹脂 220g 加入離子交換水 2810g，且於加溫溶解之水溶液中，於 20°C 邊攪拌邊加入 35% 鹽酸 645g。接著，於 10°C 邊攪拌邊添加丁基醛 3.6g，5 分鐘後，邊攪拌邊滴下乙醛 143g，使樹脂粒子析出。接著，於 60°C 保持 2 小時後，將液體冷卻，以碳酸氫鈉中和，經水洗、乾燥，得到聚乙烯基乙醯縮醛樹脂粉末（縮醛化度 75 mol%）。又，使用異氰酸酯樹脂（住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」作為交聯劑，以異氰酸酯基的當量對羥基為 1:1 予以混合。

## &lt;實施例 A5&gt;

於實施例 A2 之氣體阻隔膜的無機薄膜面上，塗佈甲基丙烯酸與甲基丙烯酸丁基酯（質量比 25:75）之共聚物的銨鹽水溶液，並使其乾燥而形成厚度  $0.3\mu\text{m}$  之保護層。

## &lt;實施例 A6&gt;

於實施例 A2 之氣體阻隔膜的無機薄膜面上，使用電漿 CVD 裝置，使用四乙氧基矽烷作為原料、以氧、氮、氬作為反應氣體，並於  $10.7\text{Pa}$  ( $8 \times 10^{-2}\text{Torr}$ ) 之真空下中，以  $13.56\text{MHz}$  高頻放電電漿源施加  $1\text{kW}$ ，使  $\text{SiO}_x\text{Ny}$  (

$x=1.6$ 、 $y=0.2$ ）膜、薄膜厚度 20 nm 之電漿 CVD 膜成膜。

接著，在電漿 CVD 膜面上，係與實施例 A1 同樣地實施使真空蒸鍍膜成膜，得到無機薄膜 3 層的氣體阻隔膜。

<比較例 A1>

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。塗佈液方面，係異氰酸酯化合物（日本聚胺基甲酸酯工業（股）製「CORONATE L」）與飽和聚酯（東洋紡績（股）製「Vylon 300」）以 1：1 重量比予以混合使用。

<比較例 A2>

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。塗佈液方面，丙烯酸多元醇在三井化學聚胺基甲酸酯（股）製「Takelac UA-902」，在芳香族異氰酸酯中，混合甲伸苯基二異氰酸酯（TDI）、三井化學聚胺基甲酸酯（股）製「Cosmonate 80」以使羥基價與異氰酸酯基價的當量為 1：1。

<比較例 A3>

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。塗佈液方面，係於聚酯樹脂中將高松樹脂（股）製「PES Resin A-120」、於丙烯酸酯樹脂中將 JOHNSON 聚合物公司製「JDX-6500」

以固形成分比率 1：1 予以混合後使用。

<比較例 A4>

實施例 A1 中，除了使塗佈液變更為下述之內容外，其餘係同樣地實施而得氣體阻隔膜。塗佈液方面，聚乙烯基丁醛樹脂係使用積水化學工業（股）製「S-REC BL-1」（丁醛化度  $63 \pm 3\text{ mol\%}$ ）。

[在耐候性被覆層中係使用聚己內酯多元醇與聚碳酸酯多元醇之至少一方作為氣體阻隔膜之製作]

<實施例 B1>

基材膜方面，係使用厚度  $12\mu\text{m}$  之二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜（帝人 DUPONT 公司製、「Q51C12」），在其電暈處理面上，係使下述之塗佈液塗佈乾燥後，以形成厚度  $0.1\mu\text{m}$  之被覆層。接著，使用真空蒸鍍裝置  $6.67 \times 10^{-4}\text{ Pa}$  ( $5 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ ) 之真空下，係使  $\text{SiO}$  高頻加熱方式產生蒸發，被覆層上係形成一造價厚度  $50\text{ nm}$  之  $\text{SiO}_x$  ( $x=1.4$ ) 薄膜，而得到氣體阻隔膜。

塗佈液：聚己內酯二醇方面係使用 DAICEL 化學工業（股）製「PLACCEL 205」、環氧樹脂內面係使用 Nagase ChemteX（股）製「Denacol EX252」，環氧化基的當量對羥基之比率為 1：2 予以混合。

<實施例 B2>

除了將塗佈液取代為下述之外，其餘係與實施例 B1 同樣地進行而得到氣體阻隔膜。聚己內酯二醇方面係使用 DAICEL 化學工業（股）製「PLACCEL 220」異氰酸酯樹脂方面係使用住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」，且使異氰酸酯基的當量對羥基之比率為 1：1 予以混合。

<實施例 B3>

除了將塗佈液取代為下述之外，其餘係與實施例 B1 同樣地進行而得到氣體阻隔膜。聚碳酸酯二醇方面係使用日本聚胺基甲酸酯（股）製「Niporan 982R」、異氰酸酯樹脂方面係使用日本聚胺基甲酸酯（股）製「CORONATE L」，且使異氰酸酯基的當量對羥基之比率為 1：1 予以混合。

<實施例 B4>

除了將塗佈液取代為下述之外，其餘係與實施例 B1 同樣地進行而得到氣體阻隔膜。聚碳酸酯二醇方面使用 DAICEL 化學工業（股）製「PLACCEL CD CD210」、異氰酸酯樹脂方面使用三井化學聚胺基甲酸酯（股）製「Takenate D-170HN」，且使異氰酸酯基的當量對羥基之比率為 1：1 予以混合。

<比較例 B1、B2、B3>

各自以與上述比較例 A1、A2、A3 相同的方法，得到氣體阻隔膜。

<比較例 B4>

除了將塗佈液取代為下述之外，其餘係與實施例 B1 同樣地進行而得到氣體阻隔膜。己二酸酯系聚酯多元醇方面係使用（股）ADEKA 製「ADEKA NEWACE Y4-5」、異氰酸酯樹脂方面係使用住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」，且使羥基與異氰酸酯基的當量比率為 1：2 予以混合。

<比較例 B5>

除了將塗佈液取代為下述之外，其餘係與實施例 B1 同樣地進行而得到氣體阻隔膜。聚醚多元醇方面係使用住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「Desmophen 550U」、異氰酸酯樹脂方面係使用住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」，且使羥基與異氰酸酯基之當量比率為 1：2 予以混合。

[於耐候性被覆層上使用丙烯酸系共聚物所成之氣體阻隔膜的製作]

<實施例 C1>

基材膜方面，係使用厚度  $12\mu\text{m}$  之二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜（帝人 DUPONT 製、「Q51C12」），在其

電暈處理面上，塗佈下述之塗佈液並乾燥，形成厚度 $0.1\mu\text{m}$ 之被覆層。接著，使用真空蒸鍍裝置而於 $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$  ( $1 \times 10^{-5}\text{Torr}$ ) 之真空中使  $\text{SiO}$  以高頻加熱方式蒸發，得到被覆層上具有厚度為  $20\text{nm}$  之  $\text{SiO}_x$  ( $x=1.7$ ) 薄膜之薄膜氣體阻隔膜。

塗佈液：在附有攪拌機、溫度計、冷卻器、氮氣體導入管之四口燒瓶中，於氮氣體氣流下，置入乙酸乙基酯 100 質量份，昇溫至  $80^\circ\text{C}$  中，使由表 1-1 所示之聚合性單體成分所成之原料與苯甲醯基過氧化物 1 質量份混合而成的混合物花 2 小時滴下，再於  $80^\circ\text{C}$  保持 4 小時，得到丙烯酸系共聚物之 50 質量% 溶液。接著，在此丙烯酸酯樹脂溶液中，使環氧系共聚物（Nagase ChemteX（股）製「Deconal EX622」）以環氧基的當量對羧基之比為 1:1 予以混合。

#### <實施例 C2~C12>

使用由表 1-1 所示之聚合性單體成分所成之原料製作丙烯酸系共聚物溶液，接著，於此丙烯酸系共聚物溶液中，除了使異氰酸酯樹脂（住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」以異氰酸酯基的當量對羥基之比為 1:1 予以混合外，其餘係與實施例 C1 同樣地實施而得氣體阻隔膜。

#### <比較例 C1、C2、C3>

各自以與上述比較例 A1、A2、A3 相同的方法，得到氣體阻隔膜。

<比較例 C4>

實施例 2 中，除了將丙烯酸系共聚物溶液之原料單體如表 1-2 所示進行取代之外，其餘係同樣地實施來製作塗佈液，得到氣體阻隔膜。

<比較例 C5>

實施例 C10 的原料單體中，去除單體 a-1 與 b-2，並使作爲受阻胺系紫外線安定劑（HALS）之 Chiba Speciality Chemicals 製「TINUVIN123」、作爲苯并三唑系紫外線吸收劑（UVA）之 Chiba Speciality Chemicals 製「TINUVINPS」以樹脂固形成分比各爲 2 質量%、35 質量%予以添加，製作丙烯酸酯樹脂溶液。接著，於此丙烯酸酯樹脂溶液中，使異氰酸酯樹脂（住友 BAYER 胺基甲酸酯（股）製「SumidurN-3200」以異氰酸酯基的當量對羥基之比爲 1：1 予以混合，其餘係與實施例 1 同樣地實施，得到氣體阻隔膜。

<比較例 C6>

使用溶解乙基丙烯酸酯 67.5 ml、甲基甲基丙烯酸酯 66.4 ml、伊康酸 21.3 g、p-苯乙烯磺酸鈉 51 g 於離子交換水 250 ml 中之水溶液、溶解十二烷基苯磺酸鈉 8 ml 於水

100ml 中之水溶液、溶解硫酸銨 2g 於水 20ml 中之水溶液、離子交換水 505ml，以乳化聚合法製作乙基丙烯酸酯 / 甲基甲基丙烯酸酯 / 伊康酸 / p-苯乙烯磺酸共聚物 (37.5 : 37.5 : 10 : 15 莫耳比)。混合搭配上述丙烯酸酯共聚物 3 質量 % 以及作為界面活性劑之 ICI 製「Synperonic NP10」0.03%、作為三聚氰胺系交聯性化合物之三井 CYTECH 製「Cymel300」0.3%、p-甲苯磺酸銨 10% 水溶液 0.03%，其餘係與實施例 C1 同樣地實施而得氣體阻隔膜。

表1-1

實施例													
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
聚合性紫外線安定性單體		a-1	a-2	a-2	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-3	a-3	a-2	
聚合性紫外線吸收性單體		5.0	5.0	2.0	3.0	0.5	0.0	1.0	0.0	3.0	2.0	2.0	2.0
環烷(甲基)丙烯酸酯		0.0	0.0	4.0	1.0	0.0	0.0	0.5	30.0	50.0	35.0	20.0	4.0
丙烯酸系共聚物原料		c-1											
具羟基之聚合性不飽和單體		40.0	30.0	30.0	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0	0.0	30.0	50.0	30.0
聚合性不飽和單體		c-2	c-2	26.0	25.0								c-2
環氧化合物		d-1	d-2	25.0									
		10.0	18.0	18.0	5.0	10.0	10.0	2.0	10.0	10.0	5.0	5.0	
環氧化合物		e-1	e-3	e-3	e-3	e-3							
		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	26.0	30.0	32.0		
		e-2	e-4	e-2	e-2	e-2							
		24.0	20.0	20.0	30.5	39.0	39.5	40.0	5.0	28.0	23.0	20.0	
		e-6	0.0	0.0	0.0	0.0	e-6						
		1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0

表1-2

		比較例					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
聚合性紫外線安定性單體	種類 質量部						
聚合性紫外線吸收性單體	種類 質量部						
環烷(甲基)丙烯酸酯	種類 質量部			c-1	300		
具羟基之聚合性不飽和單體	種類 質量部			d-2	d-2		
聚合性不飽和單體	種類 質量部			e-1	19.0	5.0	
丙烯酸系共聚物原料				e-2	40.0	e-4	32.2
				e-5	40.0	e-5	
				e-6	1.0	28.0	32.7
				e-7		10.3	
				e-8		24.7	
其他之樹脂	飽和聚酯	丙烯酸系 共聚物 +聚酯		HALS + UVA			
交聯性化合物	異氰酸酯	異氰酸酯	異氰酸酯	異氰酸酯	異氰酸酯	三聚 氯胺	

上述各實施例 C1~C12 及各比較例 C1~C6 中，所用之單體係如下所述。

( 聚合性紫外線安定性單體 )

a-1 : 4-甲基丙烯醯氧基 - 2,2,6,6 - 四甲基哌啶

a-2 : 4-甲基丙烯醯氧基 - 2,2,6,6 - 五甲基哌啶

a-3 : 1-甲基丙烯醯基 - 4-甲基丙烯醯基胺基 - 2,2,6,6 - 四甲基哌啶

( 聚合性紫外線吸收性單體 )

b-1 : 2-羥基 - 4-(3-甲基丙烯醯氧基 - 2-羥基丙氧基)二苯基酮

b-2 : 2-[2'-羥基 - 5'-(甲基丙烯醯氧基乙基)苯基] - 2H-苯并三唑

b-3 : 2-[2'-羥基 - 5'-(B-甲基丙烯醯氧基乙氧基) - 3' - t-丁基苯基] - 4-t-丁基 - 2H-苯并三唑 ( 環烷基 ( 甲基 ) 丙烯酸酯 )

c-1 : 環己基甲基丙烯酸酯

c-2 : t-丁基環己基甲基丙烯酸酯 ( 具有羥基之聚合物不飽和單體 )

d-1 : 羥基丙基丙烯酸酯

d-2 : 羥基乙基甲基丙烯酸酯

( 其他之聚合物不飽和單體 )

e-1 : n-丁基甲基丙烯酸酯

e-2 : n-丁基丙烯酸酯

e-3 : 2-乙基己基丙烯酸酯

e-4 : 甲基甲基丙烯酸酯

e-5 : 乙基丙烯酸酯

e-6 : 甲基丙烯酸

e-7 : 伊康酸

e-8 : p-甲苯磺酸

#### <氣體阻隔膜之評價方法>

就以上各實施例中的氣體阻隔膜進行評價。具體而言，如下實際地以作為太陽電池模組使用時為模來做成含氣體阻隔膜之模組，並暴露於高溫高濕條件後，測定水蒸氣透過率。

#### <評價樣品之製作>

依序層合氣體阻隔性膜/密封用薄片/玻璃，在密封用薄片與氣體阻隔性膜之間於其中央部位以挾持剝離膜之形態，使用真空層合機進行層合。具體而言，密封用薄片係使用乙烯系共聚樹脂之厚度 0.5mm 的乙烯乙酸乙烯酯樹脂。用剝離膜、密封用薄片及玻璃板，使用太陽電池模組製作用層合機（NPC 公司製 LM-50 X50-S）以熱板溫度 150°C、真空時間 5 分鐘、加壓時間 8 分鍾進行層合。

將層合所得之層合體於 85°C 85RH% 保管 0 小時或

1000 小時後，切出剝離膜面積部分之氣體阻隔性膜，在室溫下風乾 2 天，將其與未延伸聚丙烯膜（東洋紡績製「Pylene 膜 - CT P1146」、厚度  $50\mu\text{m}$ ）使用 2 液硬化型接著劑（東洋油墨製造製「DYNAGRAND IS-063」與「DYNAGRAND LCR-085」、厚度  $5\mu\text{m}$ ）貼合，用於水蒸氣透過率測定。

#### <水蒸氣透過率測定：重量法>

以 JIS Z0222「防濕包裝容器之透濕度試驗方法」、JIS Z0208「防濕包裝材量之透濕度試驗方法（圓筒平板法）」之諸條件為準，使用透濕面積  $10.0\text{cm} \times 10.0\text{cm}$  平方 2 枚，放入作為吸濕劑之無水氯化鈣約  $20\text{g}$  封閉四邊製成袋，將該袋置入溫度  $40^\circ\text{C}$  相對濕度 90% 的恆溫恆濕裝置中，以 72 小時以上為間隔，以質量增加幾乎呈現一定為基準到 30 天為止測定質量（ $0.1\text{mg}$  單位），從吸濕重量增加率之平均值來求水蒸氣透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2/24\text{h}$ )。

遵照以上的方法進行測定之結果顯示如下。

表2

	實施例A1	實施例A2	實施例A3	實施例A4	實施例A5	實施例A6	比較例A1	比較例A2	比較例A3	比較例A4
耐候性被覆層	聚乙稀基丁酇+環氧化物	聚乙稀基丁酇+異氰酸酯	聚乙稀基乙酇乙酇+三聚氯胺	聚乙稀基乙酇乙酇+異氰酸酯	聚乙稀基丁酇+異氰酸酯	聚乙稀基丁酇+異氰酸酯	聚酯+異氰酸酯	丙烯酸多元醇+異氰酸酯	聚酯+丙烯酸酯	聚乙稀基乙酇乙酇
水蒸氣透過率( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ), $85^\circ\text{C} 85\text{RH}\% 0\text{hr}$	0.05	0.03	0.05	0.02	0.02	<0.01	0.08	0.08	0.5	0.5
水蒸氣透過率( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ), $85^\circ\text{C} 85\text{RH}\% 1000\text{hr}$	0.07	0.03	0.07	0.02	0.02	<0.01	>1	>1	>1	>1

表3

	實施例B1	實施例B2	實施例B3	實施例B4	比較例B1	比較例B2	比較例B3	比較例B4	比較例B5
耐候性被覆層	聚己內酮二醇+環氧化物	聚己內酮二醇+異氰酸酯	聚碳酸酯二醇+異氰酸酯	聚碳酸酯二醇+異氰酸酯	聚酯+異氰酸酯	丙烯酸多元醇+異氰酸酯	聚酯+丙烯酸酯	己二酸聚酯多元醇+異氰酸酯	聚醚多元醇+異氰酸酯
水蒸氣透過率 (g/m <sup>2</sup> /day), 85°C 85RH% 0hr	0.1	0.1	0.2	0.2	0.08	0.08	0.5	0.2	0.8
水蒸氣透過率 (g/m <sup>2</sup> /day), 85°C 85RH% 1000hr	0.1	0.1	0.2	0.2	>1	>1	>1	>1	>1

表4-1

	實施例C1	實施例C2	實施例C3	實施例C4	實施例C5	實施例C6	實施例C7	實施例C8	實施例C10
水蒸氣透過率 (g/m <sup>2</sup> /day), 85°C 85RH% 0hr	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	0.02	0.03
水蒸氣透過率 (g/m <sup>2</sup> /day), 85°C 85RH% 1000hr	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	0.02	<0.01

表4-2

	實施例C11	實施例C12	比較例C1	比較例C2	比較例C3	比較例C4	比較例C5	比較例C6
水蒸氣透過率 (g/m <sup>2</sup> /day), 85°C 85RH% 0hr	<0.01	<0.01	0.08	0.08	0.5	0.08	0.2	0.7
水蒸氣透過率 (g/m <sup>2</sup> /day), 85°C 85RH% 1000hr	<0.01	<0.01	>1	>1	>1	>1	>1	>1

### <水蒸氣透過率測定：差壓法>

使用重量法測定之結果，有關水蒸氣透過率低於 $0.01\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ 之氣體阻隔膜，係使用差壓法來實施水蒸氣透過率測定。

使用差壓法之水蒸氣透過率測定上，係以 Technolox 公司製 Deltaperm 機為之。此裝置係將氣體阻隔膜挾持於上室與下室之間，使從加濕條件下的上室朝真空條件下的下室之水蒸氣透過藉由壓力變化來檢知以進行測定。水蒸氣透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ) 係由上室為  $40^\circ\text{C} 90\text{RH}\%$ 、下室為  $40^\circ\text{C} 0\text{RH}\%$  時的測定值減去上室與下室雙方均為  $40^\circ\text{C} 0\text{RH}\%$  時的測定值來求得。

### [CIGS 太陽電池元件の製作]

多結晶 CIGS 薄膜之成長係使用 MBE 裝置以三階段法來進行。基板中係使用將鉬 (Mo) 以  $1.5\sim2.0\mu\text{m}$  濺鍍所堆積之鹼石灰・玻璃 (SLG) 基板。起先於分子射線磊晶蒸鍍裝置，將銦 - 鐵 - 硒 (In-Ga-Se) 前驅物 (In-Ga-Se

之組成比為  $In : Ga : Se = 2(1-x) : 2x : 3$  ( $0 < x \leq 1$ ) )，在基板溫度約  $350^{\circ}\text{C}$  之基板上堆積使膜厚為  $1.8\sim 2.3\mu\text{m}$  (第 1 階段)。接著，使基板溫度上升至  $550^{\circ}\text{C}$ ，同樣以分子射線磊晶蒸鍍裝置，邊監測基板溫度邊等基板溫度降低約 1 度為止施予 Cu-Se 照射，形成 Cu-rich 的  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  (CIGS) 薄膜 (第 2 階段)。第 2 階段終了後的膜厚為  $2.0\sim 2.5\mu\text{m}$ 。最後以基板溫度  $550^{\circ}\text{C}$  直接再於分子射線磊晶蒸鍍裝置開始 In-Ga-Se 之照射，照射後基板溫度取極小值後，再繼續照射至上昇約 1 度為止，最終製作出 III 族稍微過剩之多結晶 CIGS 薄膜。最終 CIGS 薄膜之膜厚為  $2.0\sim 2.5\mu\text{m}$ 。

根據 EDX 分析，已知 CIGS 薄膜之組成為  $\text{CuIn}_{0.97}\text{Ga}_{0.32}\text{Se}_{2.63}$ 。使用如上述實施而形成之多結晶 CIGS 薄膜，製作具有圖 1 所示之構成的鋁 (Al) / 氧化鋅 (ZnO) / 硫化鎢 (CdS) / CIGS/Mo/SLG 之 CIGS 太陽電池元件。氧化鋅及硫化鎢之層的厚度為數十 nm。CdS 係以溶液成長法製作，ZnO 則以 MOCVD 法製作，最後以真空蒸鍍法蒸鍍 Al 作為電極。電池的面積為  $0.2\text{cm}^2$ 。

#### < CIGS 太陽電池模組之製作 >

本發明之太陽電池模組中，可使用在遵照上述之實施例所製成之耐候性被覆層上使用改性聚乙烯基醇所成之氣體阻隔膜、在耐候性被覆層上使用聚己內酯多元醇與聚碳酸酯多元醇之至少一方所成之氣體阻隔膜及在耐候性被覆

層上使用丙烯酸系共聚物所成之氣體阻隔膜的任一者。依上述之各實施例而製成的氣體阻隔膜，係具有如上所示之高防護性能。因此應該留意到，無論使用任何依上述之各實施例製成的氣體阻隔膜，用此氣體阻隔膜製作的太陽電池模組具有耐環境性，特別是耐高溫高濕性一事，對該業者而言理當自明。

首先，依序層合氣體阻隔膜/密封用薄片/CIGS 太陽電池元件/密封用薄片/玻璃，製成實施例 D1、D2 及比較例 D1、D2 之太陽電池模組。此外，氣體阻隔膜具有基材膜面與無機薄膜面，其係以使基材膜面位於密封用薄片側來進行層合。密封用薄片係使用作為乙稀系共聚樹脂之厚度 0.5 mm 的乙稀乙酸乙稀酯樹脂。氣體阻隔膜方面，則在各實施例、比較例中使用相異的以下所列者。又，參考例 D1 方面，係使用玻璃取代氣體阻隔膜來製成太陽電池模組。

具體而言，用密封用薄片與玻璃板，使用太陽電池模組製作用層合機（NPC 公司製 LM-50 X50-S），以熱板溫度 150°C、真空時間 5 分鐘、加壓時間 8 分鐘進行層合，製成太陽電池模組（10 cm × 10 cm）。實施例 D1、D2 及比較例 D1、D2 中使用之氣體阻隔膜、以及參考例 D1 中使用之玻璃係如下所示。

- 實施例 D1：於實施例 A4 所製作之氣體阻隔膜的無機薄膜層側，將作為保護層之二軸延伸聚對苯二甲酸乙二醇酯膜（三菱樹脂製、厚度 50 μm），係藉由使用 2 液硬化型

接著劑（東洋油墨製造製「DYNAGRAND IS-063」與「DYNAGRAND LCR-085」、厚度 $5\mu\text{m}$ ）使其貼合，製成實施例D1之氣體阻隔膜。

- 實施例D2：除了使用實施例C10製作之氣體阻隔膜取代實施例A4製作之氣體阻隔膜之外，其餘係與實施例D1同樣地實施來製作。
- 比較例D1：除了使用四氟乙烯-乙烯共聚體(ETFE)膜、旭硝子(股)製、商品名「Fluon」、膜厚 $100\mu\text{m}$ 來取代實施例A4製作之氣體阻隔膜以外，其餘係與實施例D同樣地實施來製作。
- 比較例D2：除了使用三菱樹脂製TECHBARRIERVX、膜厚 $12\mu\text{m}$ 來取代實施例A4製作之氣體阻隔膜之外，其餘係與實施例D同樣地實施來製作。
- 參考例1：使用白板熱處理玻璃(AGC Fabritech股份公司製太陽電池用高透過玻璃·附壓印、 $3.2\text{mm}$ 厚)，製作依序層合了白板熱處理玻璃/密封用薄片/CIGS太陽電池元件/密封用薄片/玻璃之太陽電池模組。

有關製成之實施例D1、D2、比較例D1、D2之氣體阻隔膜、及參考例D1之玻璃，係與實施例A1(及其他實施例)之氣體阻隔膜同樣，以重量法測定水蒸氣透過率。測定結果顯示於表5。

表5

	實施例D1	實施例D2	比較例D1	比較例D2	參考例D1
水蒸氣透過率( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ )、 $85^\circ\text{C} 85\text{RH}\% 0\text{hr}$	0.02	<0.01	>1	0.3	0
水蒸氣透過率( $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ )、 $85^\circ\text{C} 85\text{RH}\% 1000\text{hr}$	0.02	<0.01	>1	>1	0

實施例 D2 之氣體阻隔膜的水蒸氣透過率，以差壓法測定之結果為  $0.001 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。

#### <CIGS 太陽電池模組之評價>

製成之太陽電池模組係以 AM1.5 條件測定電流-電壓特性後，暴露於  $85^\circ\text{C} \cdot 85\% \text{RH}$  條件中。在規定的暴露時間經過後，取出至常溫常濕條件下，以 AM1.5 條件測定 JV 特性。能量變換效率之暴露時間依賴性係顯示於表 6 及圖 2。JV 特性之暴露時間 (DH Time) 依賴性在實施例 D1 中為圖 3、而在比較例 D1 中為圖 4。能量變換效率係使太陽電池模組生成之電的能量，以照射到太陽電池模組之光的能量所除者作為定義。如由表 6 讀取，本發明之太陽電池模組於溫度  $85^\circ\text{C}$ 、濕度  $85\%$  的空氣中暴露 155 小時後之發電效率，係較暴露前的發電效率更高。若綜合實施例 1 及實施例 2，本發明之太陽電池模組係使在溫度  $85^\circ\text{C}$ 、濕度  $85\%$  之空氣中暴露 144 小時後的發電效率，以暴露前的發電效率除，可為 1.03 以上。

表6

實施例D1		實施例D2		比較例D1		比較例D2		參考例D1	
暴露時間(h)	相對效率								
0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00
20	1.00	72	1.01	155	0.56	72	0.85	72	0.98
40	1.07	144	1.03	624	0.31	144	0.75	144	0.91
85	1.09	624	1.08			624	0.63	624	0.81
155	1.09								

根據圖 2 及表 6 所示之結果已知，本案之實施例 D1、D2 之太陽電池模組即使暴露於高溫高濕條件後，其能量變換效率並未降低，甚至有向上提昇之傾向。相對於此

，若使用比較例 D1、D2 之公知的透明膜及氣體阻隔膜，則從初期起能量變換效率便激烈地降低，藉由經時變化其能量變換效率會進一步降低。如參考例 D1 般，即使是使用玻璃來取代氣體阻隔膜時，隨著經時變化其能量變換效率會逐次降低。

本發明之實施例 A1~A6、B1~B4、C1~C12 製作之氣體阻隔膜，其水蒸氣透過率係小於  $0.01\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ ~ $0.2\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ ，較各比較例係顯著地低。再者，即使於高溫高濕條件下長期間放置，相較於各比較例，其水蒸氣透過率之變化明顯地少，意即對水蒸氣之阻隔性難以降低。如實施例 D1、D2，暴露於高溫高濕條件後，一般不會有能量變換效率向上提昇之考量。但是，如此本發明之氣體阻隔膜，其水蒸氣透過率之低，係可推論為暴露於高溫高濕條件後能量變換效率上昇的理由之 1。

意即，從本發明之氣體阻隔膜中通過的微量水分，係與太陽電池元件相互作用，而使太陽電池元件之能量變換效率提昇。例如，其係藉由使再鍵結中心不活化而使能量變換效率上昇。又，本發明之氣體阻隔膜幾乎不透水，而因熱、光線等之別的要素與太陽電池元件相互作用，使得太陽電池元件之能量變換效率提昇。不管任何一種考量，因使用對水蒸氣之阻隔性高、可防止太陽電池元件的劣化之本發明的氣體阻隔膜，係可避免構成本發明之太陽電池模組的各部位之劣化。因此，使用本發明之氣體阻隔膜係本發明之太陽電池模組暴露於高溫高濕條件後其能量變換

效率會上昇的重要因素之 1。

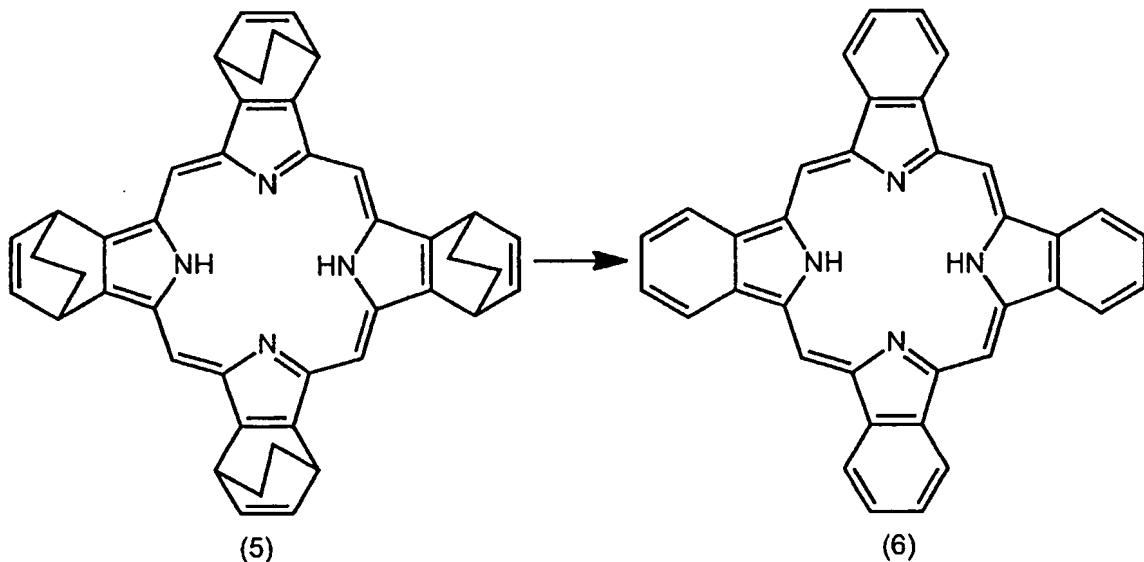
[有機薄膜太陽電池元件之製作]

將堆積銨・錫氧化物 (ITO) 透明導電膜而成之玻璃基板 510 (薄片電阻  $15\Omega/\square$  以下)，使用一般的光微影技術與鹽酸蝕刻，圖型化呈 2mm 寬幅之條紋，遂形成透明電極。使圖型形成之透明電極依序以界面活性劑超音波洗淨、以超純水水洗、以超純水超音波洗淨進行洗淨後，經氮氣流，於  $120^\circ\text{C}$  使其加熱乾燥 10 分鐘。

在此透明基板上，使導電性高分子之聚(乙烯二氧基噻吩)：聚(苯乙稀磺酸) (PEDOT : PSS、Starck-V TECH 公司製、品名 Baytron PH) 以 40nm 的膜厚旋轉塗佈後，於  $120^\circ\text{C}$  大氣中加熱乾燥 10 分鐘。此步驟以後，將基板帶進手套箱中，在氮氣氛圍下操作。

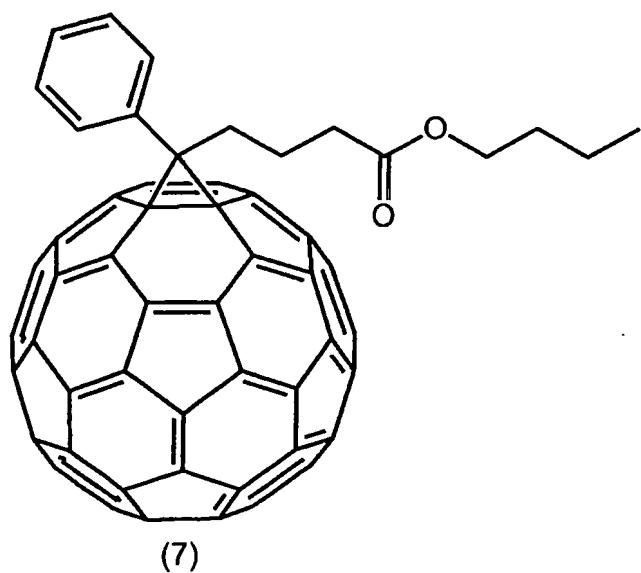
首先，在氮氣氛圍下，使上述基板於  $180^\circ\text{C}$  加熱處理 3 分鐘。其次，將在氯仿/氯苯之 1 : 2 混合溶媒 (重量) 中溶解有下述化合物 (5) 0.5 重量% 之液體過濾後，以 1500 rpm 在上述 PEDOT : PSS 之膜上進行旋轉塗佈，於  $180^\circ\text{C}$  加熱 20 分鐘，得到下述化合物 (6) 之膜。化合物 (5) 係可藉由加熱處理變換為化合物 (6)。

[化5]



調製於氯仿 / 氯苯之 1 : 1 混合溶媒（重量）溶解有化合物（5）0.6 重量 % 之液體與溶解有全碳分子衍生物之 Frontier Carbon 公司製 PCB NB（下述化合物（7））1.4 重量 % 之液體。使化合物（5）之溶液與化合物（7）之溶液以重量比 1 : 1 混合、過濾後，以 1500 rpm 於上述化合物（6）之膜上進行旋轉塗佈。之後於 180 °C 加熱 20 分鐘加熱，得到化合物（6）與化合物（7）之混合膜。

[化6]



將在甲苯中溶解有化合物（7）1.2重量%之液體過濾後，以3000rpm於上述化合物（6）與化合物（7）之混合膜上進行旋轉塗佈。之後於65°C加熱10分鐘，得到化合物（7）之膜。

其次，將上述使一連有機層成膜之基板，對透明電極條紋呈垂直而使其與2mm寬幅之陰影遮罩密著，設置於真空蒸鍍裝置內。而且，使氟化鋰（LiF）以蒸鍍速度約0.01nm/秒，使膜厚為0.5nm而於有機層上進行蒸鍍。續上，將鋁以蒸鍍速度0.2nm/秒於LiF層上使膜厚為80nm進行蒸鍍，形成金屬電極。如以上操作，可得具有2mm×2mm大小之受光面積部分的有機薄膜太陽電池元件520。

#### [有機薄膜太陽電池模組之製作]

##### <實施例E1>

在玻璃基板510上製作之有機薄膜太陽電池元件520的表面，透過2mm厚的玻璃隔板530，貼附氣體阻隔膜540，來施予元件之密封。如此來製作實施例E1之有機薄膜太陽電池模組。實施例E1中，氣體阻隔膜540方面，係使用實施例D1之氣體阻隔膜（以重量法所得之水蒸氣透過率測定值0.02g/m<sup>2</sup>/day）。在玻璃基板510與玻璃隔板530，以及玻璃隔板530與氣體阻隔薄膜540之間的接著，係使用UV硬化樹脂。實施例E1之有機薄膜太陽電池模組的構成係顯示於圖5。

## &lt;實施例 E2&gt;

實施例 E2 係使用下述氣體阻隔膜來取代實施例 D1 之氣體阻隔膜，其餘係與實施例 E1 同樣地實施，製作有機薄膜太陽電池模組。實施例 E2 之氣體阻隔膜 540，係藉由將實施例 C10 之氣體阻隔膜 2 枚與二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜（帝人 DUPONT 製「Q51C」、厚度  $25\mu\text{m}$ ）使用 2 液硬化型接著劑（東洋油墨製造製「DYNAGRAND IS-063」與「DYNAGRAND LCR-085」、厚度  $5\mu\text{m}$ ）來貼合而製作。實施例 C10 之氣體阻隔膜係具有依序層合基材膜 / 耐候性被覆層 / 無機薄膜層之構造，另一方面，實施例 E2 之氣體阻隔膜 540 係具有依序層合基材膜 / 耐候性被覆層 / 無機薄膜層 / 接著劑 / 基材膜 / 耐候性被覆層 / 無機薄膜層 / 接著劑 / 二軸延伸聚萘二甲酸乙二醇酯膜之構造。實施例 E2 之氣體阻隔膜 540 的水蒸氣透過率，以差壓法測定之結果為  $0.0005\text{ g/m}^2/\text{day}$ 。此外，使最下層的基材膜面向太陽電池元件 520 側來配置氣體阻隔膜 540。實施例 E2 之有機薄膜太陽電池模組的構成，係與實施例 E1 同樣，顯示於圖 5。

## &lt;比較例 E1&gt;

比較例 E1 中，如實施例 E1，係使用具有  $1\text{ mm}$  深孔洞之  $2\text{ mm}$  厚的密封用玻璃 550 來取代所用之隔板 530 及氣體阻隔膜 540，以密封有機薄膜太陽電池 520。玻璃基板 510、有機薄膜太陽電池 520 及密封用接著劑係與實施

例 E1 相同。本比較例之有機薄膜太陽電池模組的構成係顯示於圖 6。

#### <比較例 E2>

比較例 E2 中，對玻璃基板 510 上製作之有機薄膜太陽電池元件 520 不施予一切的密封，直接使用作為有機太陽電池模組。本比較例之有機薄膜太陽電池裝置的構成係顯示於圖 7。

#### <有機薄膜太陽電池模組之評價>

將實施例 E1、E2 及比較例 E1、E2 中製作的有機薄膜太陽電池模組之性能，評價如下。意即，使製作之有機薄膜太陽電池模組於室溫環境（20~25°C、30~40%RH）下保管 33 天，測定保管前後之光電變換特性值。具體而言，對有機薄膜太陽電池模組，使用太陽光模擬器（分光計器公司製）將 AM1.5G 條件之光以照射強度 100 mW/cm<sup>2</sup> 進行照射。而且，從所得之電流·電壓曲線，求得能量變換效率。使室溫環境下的保管後能量變換效率，以室溫環境下的保管前能量變換效率除之，算出相對效率。結果顯示於表 7。

表7

	實施例E1	實施例E2	比較例E1	比較例E2
相對效率	0.24	0.88	1.00	0.00

拿實施例 E1、E2 使用氣體阻隔膜之情況與比較例 E2 不使用氣體阻隔膜之情況相比得知，其係可防止經時變化

之能量變換效率的降低。在使用水蒸氣透過率更低的氣體阻隔膜之實施例 E2 中，抑制能量變換效率降低之效果更大。但是，即使是實施例 E1 之太陽電池模組，亦在不用厚、重且欠缺柔軟性的密封用玻璃下，仍可得到防止能量變換效率降低之效果。

本發明並不受限於上述實施之形態，且再不脫離本發明之精神及範圍下，可有各式各樣的變更及變形，因此，為了公布本發明之範圍，附上以下之請求項。

本案係以 2009 年 7 月 30 日提出的日本國專利申請特願 2009-178298 為基礎來主張優先權者，在此援用該記載內容之全部。

### 【圖式簡單說明】

所附圖式係含於說明書中，構成其中的一部分，且表示本發明之實施形態，並與其記述一起來用以說明本發明之原理。

[圖 1] 圖 1 係表示本發明中太陽電池元件之一例的說明圖。

[圖 2] 圖 2 係表示各實施例之太陽電池模組能量變換特性的說明圖。

[圖 3] 圖 3 係表示實施例 1 之太陽電池模組 JV 特性經時變化的說明圖。

[圖 4] 圖 4 係表示比較例 1 之太陽電池模組 JV 特性經時變化的說明圖。

[圖 5]表示有關實施例 E1 及 E2 之太陽電池模組構成的說明圖。

[圖 6]表示有關比較例 E1 之太陽電池模組構成的說明圖。

[圖 7]表示有關比較例 E2 之太陽電池模組構成的說明圖。

**【主要元件符號說明】**

510：玻璃基板

520：有機薄膜太陽電池元件

530：玻璃隔板

540：氣體阻隔膜

550：密封用玻璃

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099125448

*H01L 31/048* (2006.01)

※申請日：099 年 07 月 30 日

※IPC 分類：*B32B 27/36* (2006.01)

*B32B 27/30* (2006.01)

## 一、發明名稱：（中文／英文）

太陽電池模組

## 二、中文發明摘要：

本發明係提供一種受新的氣體阻隔膜所保護、具有薄膜太陽電池元件之太陽電池模組。該太陽電池模組係含有一層合體，該層合體係將氣體阻隔膜層合於至少含有太陽電池元件之層所得者。氣體阻隔膜係藉由至少層合基材膜、耐候性被覆層、無機薄膜層而構成。耐候性被覆層係(a)、(b)、(c)之中的至少 1 個：(a) 改性聚乙烯基醇經交聯者、(b) 聚己內酯多元醇經交聯者及/或聚碳酸酯多元醇經交聯者、(c) 具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少 1 個基之丙烯酸系聚合物。再者，太陽電池元件係薄膜太陽電池元件。

201133893

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種太陽電池模組，其特徵係含有一層合體，該層合體係將氣體阻隔膜層合於至少含太陽電池元件之層上所得，而

前述氣體阻隔膜係藉由至少層合基材膜、耐候性被覆層及無機薄膜層所構成、

前述耐候性被覆層係（a）、（b）、（c）之中的一個：（a）改性聚乙稀基醇經交聯者、（b）聚己內酯多元醇經交聯者及/或聚碳酸酯多元醇經交聯者、（c）具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少1個基之丙烯酸系聚合物、

前述氣體阻隔膜之40°C、相對濕度90%中的水蒸氣透過率（WvTR）為 $0 < WvTR \leq 0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 。

2. 一種太陽電池模組，其特徵係含有一層合體，該層合體係將至少含有基材膜、耐候性被覆層及無機薄膜層之氣體阻隔膜層合於至少含太陽電池元件之層上所得，而

前述太陽電池模組係依序層合前述太陽電池元件、前述基材膜、前述耐候性被覆層及前述無機薄膜層所構成、

前述耐候性被覆層係（a）、（b）、（c）之中的一個：（a）改性聚乙稀基醇經交聯者、（b）聚己內酯多元醇經交聯者及/或聚碳酸酯多元醇經交聯者、（c）具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少1個基之丙烯酸系聚合物。

3. 如請求項1或2所記載之太陽電池模組，其中，

前述具有由紫外線安定性基、紫外線吸收性基及環烷基所成之群選出的至少一種基之丙烯酸系共聚物係

使具有由受阻胺基、苯并三唑基、二苯基酮基及環烷基所成之群選出的至少一種基與羥基之丙烯酸系共聚物與異氰酸酯化合物及/或環氧化合物反應所成者。

4. 如請求項 1 乃至 3 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其中，前述耐候性被覆層之厚度為  $0.005\sim 5\mu\text{m}$ 。

5. 如請求項 1 乃至 4 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其中，前述太陽電池元件為薄膜太陽電池元件。

6. 如請求項 1 乃至 5 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其中，前述太陽電池元件之厚度為  $100\mu\text{m}$  以下。

7. 如請求項 1 乃至 6 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其中，前述太陽電池元件係含 CIGS 半導體。

8. 如請求項 1 乃至 6 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其中，前述太陽電池元件係含有機半導體。

9. 如請求項 1 乃至 8 中任 1 項記載之太陽電池模組，其中，前述基材膜係含聚萘二甲酸乙二醇酯。

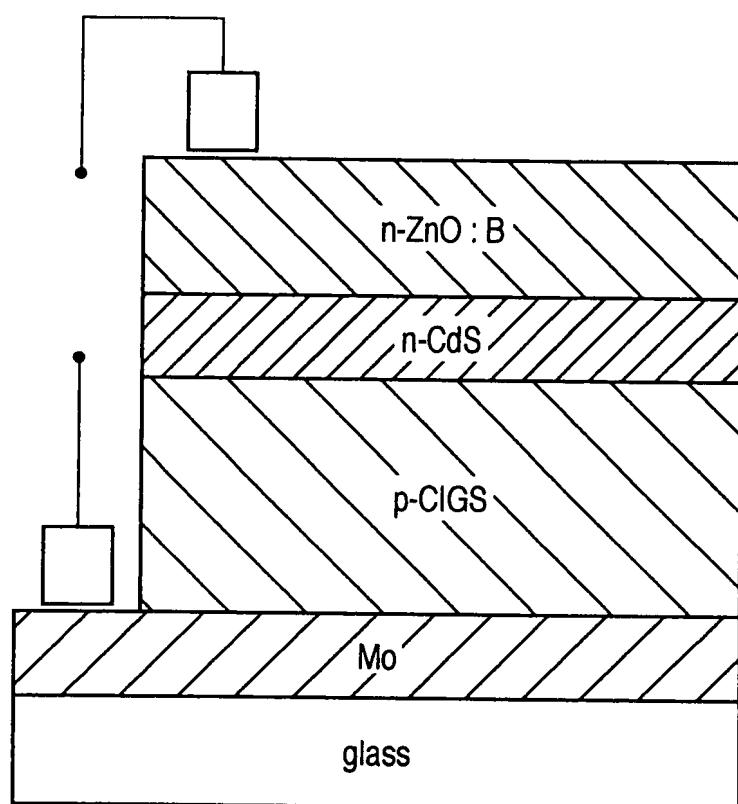
10. 如請求項 1 乃至 9 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其中，前述無機薄膜層至少含 2 層以上的無機薄膜。

11. 如請求項 1 乃至 10 中任 1 項所記載之太陽電池模組，其係於溫度  $85^\circ\text{C}$ 、濕度 85% 的空氣中暴露 155 小時後之發電效率較暴露前的發電效率更高。

201133893

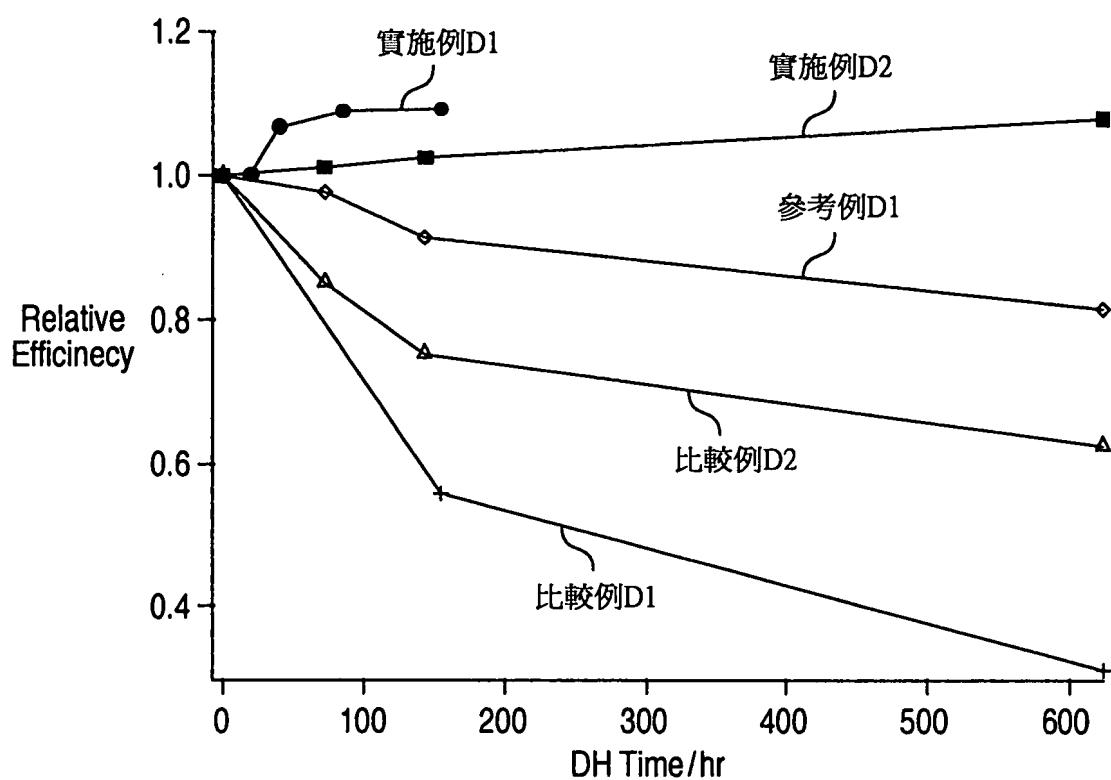
778513

圖 1



201133893

圖 2



201133893

圖 3

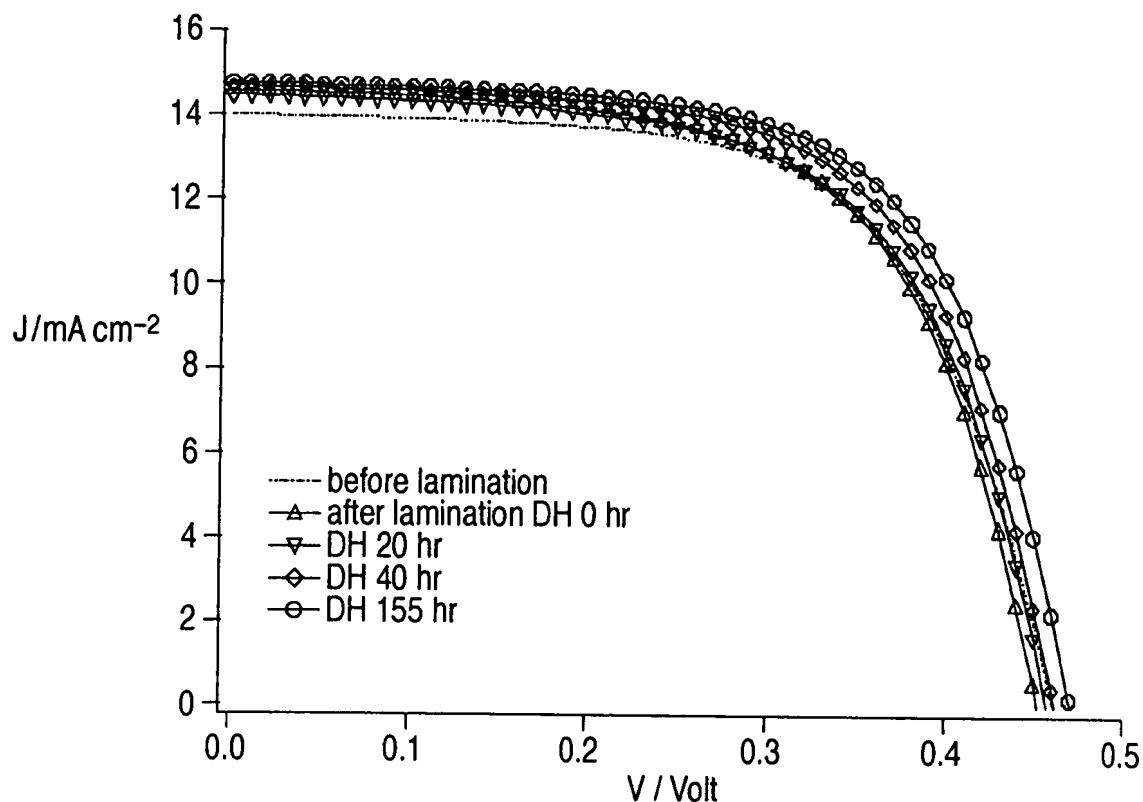
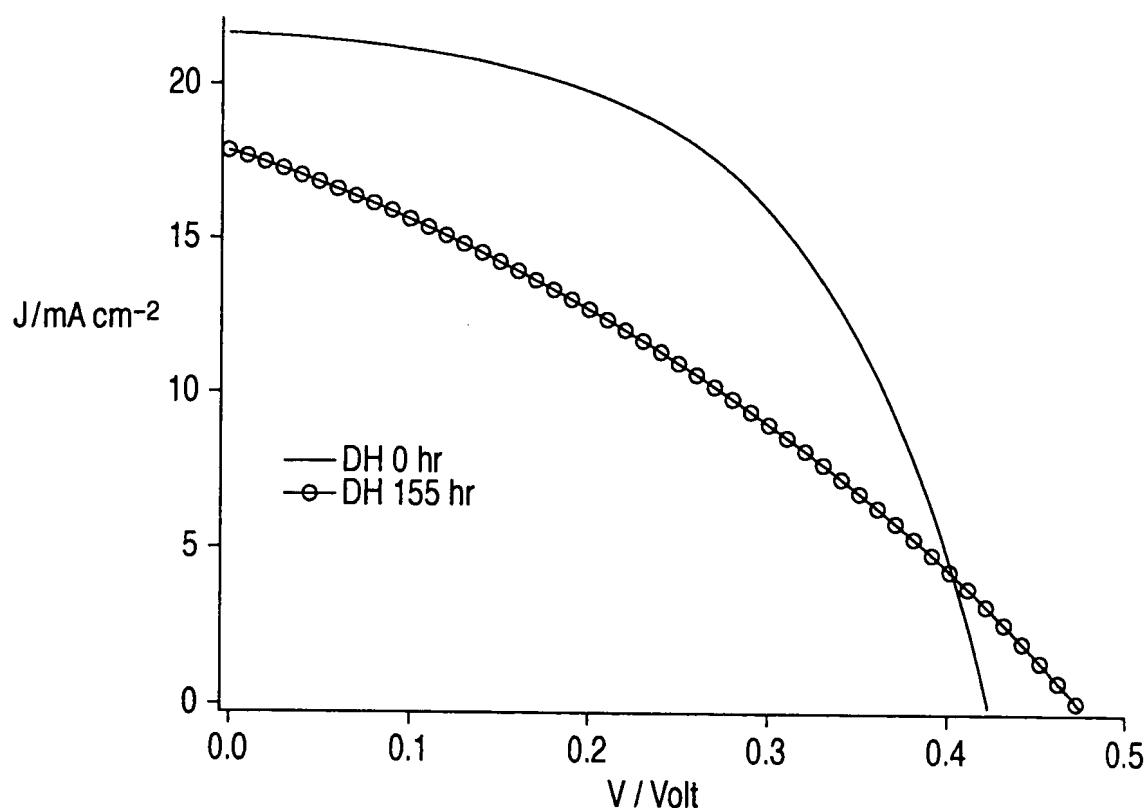


圖 4



201133893

圖 5

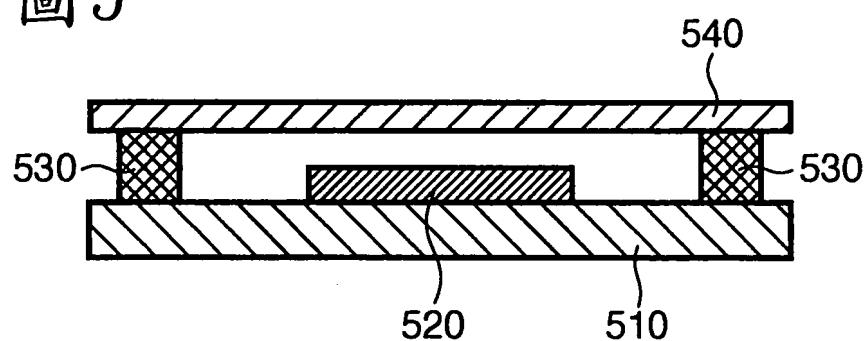


圖 6

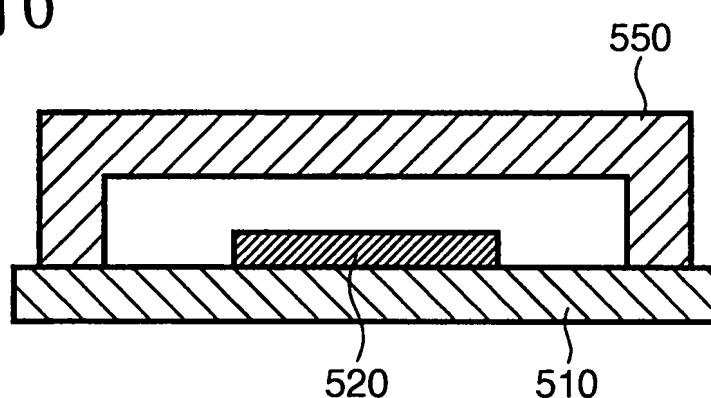
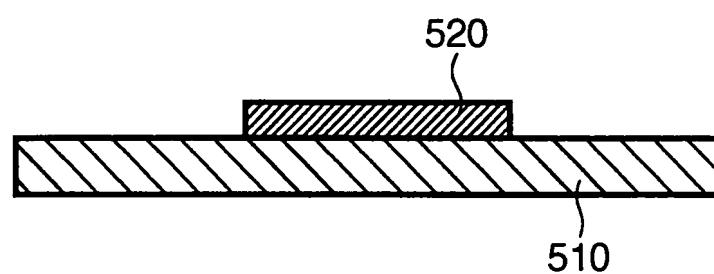


圖 7



四、指定代表圖：

- (一) 本案指定代表圖為：第(2)圖。
- (二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

201133893

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無