

明 細 書

発明の名称：

球状蛍光体、波長変換型太陽電池封止材、太陽電池モジュール及びこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、球状蛍光体、これを用いた波長変換型太陽電池封止材、これを用いた太陽電池モジュール、及び、これらの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来の結晶シリコン太陽電池モジュールは以下のような構成である。表面の保護ガラス（カバーガラスともいう）は耐衝撃性を重んじて強化ガラスが用いられており、封止材（通常、エチレンビニルアセテートコポリマーを主成分とする樹脂、充填材ともいう）との密着性をよくするために、片面はエンボス加工による凹凸模様が施されている。

また、その凹凸模様は内側に形成されており、太陽電池モジュールの表面は平滑である。また保護ガラスの下側には太陽電池セル及びタブ線を保護封止するための封止材及びバックフィルムが設けられている。

[0003] 蛍光物質（発光材料ともいう）を用い、太陽光スペクトルのうち、発電に寄与しない紫外域又は赤外域の光を波長変換することにより、発電に寄与する波長域の光を発光する層を太陽電池受光面側に設ける手法が、特開 2000-328053 号公報等に多数提案されている。

[0004] また例えば、特開 2006-303033 号公報には蛍光物質である希土類錯体を、封止材中に含有させる方法が提案されている。

また従来から、例えば特開 2003-51605 号公報等の開示されているように、太陽電池用透明封止材として熱硬化性を付与したエチレン-酢酸ビニル共重合体が広く用いられている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 特開 2000-328053 号公報に記載された、発電に寄与しない光を発電に寄与しうる波長域の光に波長変換する提案においては、波長変換層に蛍光物質が含有されている。しかしこれらの蛍光物質は一般的に形状が大きいため、入射した太陽光が波長変換フィルムを通過する際に、太陽電池セルに十分届かず、発電に寄与しない割合が増加する。その結果、波長変換層で紫外域の光を可視域の光に変換しても、入射した太陽光に対する発電される電力の割合（発電効率）があまり高くないという課題がある。
- [0006] また、特開 2003-51605 号公報に記載の方法では、蛍光物質として使用される希土類錯体は、封止材として広く用いられているエチレンビニルアセテート（EVA）と共に加水分解しやすいため、経時的に劣化してしまう場合がある。またその構成から、波長変換された光を太陽電池セルへ効率的に導入することは困難である。さらに希土類錯体を EVA に分散させた場合、該希土類金属分子同士が凝集しやすいため、加水分解をより受けやすくなる場合がある。加えて該凝集体が、励起波長を散乱させるため、蛍光体としての希土類金属の利用効率が極めて悪くなるという課題がある。
- [0007] 本発明は上記のような問題を改善しようとするもので、太陽電池モジュールにおける光利用効率を向上させ、発電効率を安定的に向上させることを可能にする球状蛍光体、及び、これを含む波長変換型太陽電池封止材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

- [0008] 本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、蛍光物質を透明樹脂に内包させた球状蛍光体を用いて、波長変換材料を構成することにより、入射した太陽光のうち太陽光発電に寄与しない波長域の光を発電に寄与する波長へ変換すると同時に、耐湿性及び耐熱性に優れることを見出した。さらに球状蛍光体は、分散性が良く且つ入射した太陽光を散乱させることなく、太陽電池セルへ効率よく導入できることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、蛍光物質として希土類金属の有機錯体を用いる場合、特に蛍光物質の湿度に対する耐性を、より向上することができる。

[0009] すなわち、本発明は以下の態様を含む。

< 1 > 蛍光物質と、透明材料と、を含む球状蛍光体。

[0010] < 2 > 前記蛍光物質が、有機蛍光体又は希土類金属錯体である、前記< 1 >に記載の球状蛍光体。

[0011] < 3 > 前記蛍光物質が、希土類金属錯体である、前記< 1 >又は< 2 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0012] < 4 > 前記蛍光物質が、ユーロピウム錯体である、前記< 1 >～< 3 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0013] < 5 > 前記透明材料が、透明樹脂である、前記< 1 >～< 4 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0014] < 6 > 前記透明材料が、透明ビニル樹脂である、前記< 1 >～< 5 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0015] < 7 > 前記透明材料が、透明（メタ）アクリル樹脂である、前記< 1 >～< 6 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0016] < 8 > 前記透明材料の屈折率が、前記蛍光物質よりも低く、1.4 以上である、前記< 1 >～< 7 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0017] < 9 > 前記蛍光物質が溶解又は分散されたビニル化合物組成物を、乳化重合又は懸濁重合により得られる球状樹脂粒子である、前記< 1 >～< 8 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0018] < 10 > 前記蛍光物質が溶解又は分散されたビニル化合物組成物を、懸濁重合により得られる球状樹脂粒子である、前記< 1 >～< 9 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体。

[0019] < 11 > 前記ビニル化合物組成物は、2 官能以上のビニル化合物を含む、前記< 9 >又は< 10 >に記載の球状蛍光体。

[0020] < 12 > 前記ビニル化合物組成物は、ビニル化合物として単官能の（メタ）アクリル酸誘導体及び 2 官能以上の（メタ）アクリル酸誘導体を含む、前記< 11 >に記載の球状蛍光体。

[0021] < 13 > ラジカル捕捉剤を更に含む、前記< 1 >～< 12 >のいずれか 1

項に記載の球状蛍光体。

- [0022] < 1 4 > 前記< 1 >～< 1 3 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体と、封止樹脂と、を含む光透過性の樹脂組成物層を備える波長変換型太陽電池封止材。
- [0023] < 1 5 > 前記球状蛍光体の前記樹脂組成物層における含有率が、0. 0 0 0 1～1 0 質量パーセントである前記< 1 4 >に記載の波長変換型太陽電池封止材。
- [0024] < 1 6 > 前記樹脂組成物層以外の光透過性層をさらに備える、前記< 1 4 >又は< 1 5 >に記載の波長変換型太陽電池封止材。
- [0025] < 1 7 > 前記樹脂組成物層及び前記樹脂組成物層以外の光透過性層からなる m 個の層を備え、且つ、前記 m 個の層のそれぞれの屈折率を、光入射側から順に n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 $n_{(m-1)}$ 、 n_m とした場合に、 $n_1 \leq n_2 \leq \dots \leq n_{(m-1)} \leq n_m$ である、前記< 1 6 >に記載の波長変換型太陽電池封止材。
- [0026] < 1 8 > 太陽電池セルと、前記太陽電池セルの受光面上に配置された前記< 1 4 >～< 1 7 >のいずれか 1 項に記載の波長変換型太陽電池封止材と、を備える太陽電池モジュール。
- [0027] < 1 9 > 前記< 1 >～< 1 3 >のいずれか 1 項に記載の球状蛍光体を準備する工程と、前記球状蛍光体を封止樹脂に混合又は分散させた樹脂組成物を調製する工程と、前記樹脂組成物をシート状に形成し、光透過性の樹脂組成物層を作製する工程とを有する前記< 1 4 >～< 1 7 >のいずれか 1 項に記載の波長変換型太陽電池封止材の製造方法。
- [0028] < 2 0 > 前記< 1 4 >～< 1 7 >のいずれか 1 項に記載の波長変換型太陽電池封止材を準備する工程と、前記波長変換型太陽電池封止材を太陽電池セルの受光面側に配置する工程と、を有する前記< 1 8 >に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

発明の効果

- [0029] 本発明によれば、太陽電池モジュールにおける光利用効率を向上させ、発電効率を安定的に向上させることを可能にする球状蛍光体、及び、これを含

む波長変換型太陽電池封止材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本実施例にかかる球状蛍光体と入射光の関係の一例を示す概念図である。

[図2]屈折率の異なる界面における光の屈折の一例を示す概念図である。

[図3]屈折率の波長依存性の一例を示す概念図である。

[図4]本実施例にかかる球状蛍光体含有率と発電効率の関係の一例を示す図である。

[図5]本実施例にかかる球状蛍光体の走査型電子顕微鏡写真の一例を示す図である。

[図6]本実施例にかかる球状蛍光体の走査型電子顕微鏡写真の一例を示す図である。

[図7]本実施例にかかる球状蛍光体の蛍光波長621nmにおける励起スペクトルの一例を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] <球状蛍光体>

本発明の球状蛍光体は、蛍光物質と、これを内包する球状の透明材料とを含有して構成される。

前記球状蛍光体は、例えば、波長変換型太陽電池封止材を構成する波長変換性の樹脂組成物層に含有させて用いられる。例えば、結晶シリコン太陽電池では、太陽光のうち400nmよりも短波長、1200nmよりも長波長の光が有効に利用されず、太陽光エネルギーのうち約56%がこのスペクトルミスマッチにより発電に寄与しない。本発明は、耐湿性、耐熱性に優れ、分散性が良く、濃度消光を抑制した特定の形状の蛍光体を用いることで、波長変換によって、効率よく且つ安定的に太陽光を利用することにより、スペクトルミスマッチを克服しようというものである。さらに蛍光物質としての希土類金属錯体の利用効率を最大限に高め、実効的な発光効率を向上させようというものであり、これにより高価な希土類錯体の含有量を極僅かな量に

抑えつつ、効率的な発電に寄与することができる。

[0032] 即ち、本発明の球状蛍光体は、耐湿性及び耐熱性に優れ、分散性が良く、

且つ、濃度消光が抑制された蛍光材料である。かかる蛍光材料によって高価な蛍光物質である希土類金属錯体の利用効率を最大限に高めることができ、さらに実効的な発光効率を向上させて、太陽電池モジュールの発電効率を向上させることができる。また、本発明の球状蛍光体、及びこれを用いた波長変換型太陽電池封止材は、入射した太陽光のうち太陽光発電に寄与しない光を発電に寄与する波長へ変換すると同時に、その光の散乱を抑制して、太陽電池セルへ効率よく導入することができる。

[0033] 本発明の球状蛍光体は、蛍光物質を母材としての透明材料に包含しつつ球体の形状となっている。このように蛍光物質が透明材料の球体に閉じ込められていることにより、蛍光物質の能力を最大限に発揮させるものである。このことを、図面を参照しながら説明する。図2に示すように、光が高屈折媒質から低屈折媒質へ進むとき、この界面では、その相対的な屈折率に依りて、全反射が起こる。この現象を積極的に応用したものの代表的な例として、光ファイバー、光導波路、半導体レーザーなど各種光学機器がある。全反射が起こる条件は、下式で表される臨界角 θ_c よりも入射角が大きいときに起こる。

$$\theta_c = \sin^{-1} (n_1 / n_2)$$

[0034] 一方、物質は固有の屈折率をもつが、これは波長に対する依存性もち、透明材料であっても長波長から短波長へ向かって屈折率が大きくなる。特に物質がある特定波長で吸収をもつとき、その波長近傍で屈折率が大きくなる。

さらに蛍光物質においては、吸収波長（励起波長）において基底状態から励起状態への遷移が起こり、基底状態に戻るときに蛍光（発光ともいう）として、エネルギーを放出する。すなわち、ある蛍光物質を透明材料に混合することにより、屈折率の分布を、母体である透明材料（例えば、透明樹脂）よりも、特にその励起波長域において高めることができる。

この様子を概念的に図3に示す。図中、実線は母体である透明材料の屈折率分布、破線は、これに蛍光物質を含有させたときの屈折率分布を表す。特に屈折率に関して、球体母体である透明材料、蛍光物質、さらに媒質（封止樹脂）を適宜選択することにより、図3のように球体内の屈折率を励起波長域では媒質（封止樹脂）よりも大きく、発光波長域では媒質（封止樹脂）よりも小さくしうる相互関係を得ることができる。

[0035] このような状況では、励起波長域において光は、高屈折率である球体内に進入しやすくなるが、球体内においては、球体外の封止樹脂の屈折率が低いため、球体内全反射により球体外へ出にくくなり、球体内部で全反射を繰り返す。このため球体内に含有される蛍光物質は、励起光の利用効率が高くなると考えることができる。一方、発光波長域では、球体の屈折率と球体外である媒質（例えば、封止樹脂）との屈折率の差が大きくないため、光が球体外へ容易に放出されることになる。この様子を概念的に図1に示す。

[0036] このように蛍光物質を含有する粒子を球状に構成することにより、結果として、高価な蛍光物質を僅かな量で用いた場合でも、十分な量の波長変換された発光が得られることになる。

またそればかりでなく、特に蛍光物質は励起波長を吸収するため、励起波長域での屈折率も高くなり光散乱が起こりやすくなる。さらに蛍光物質が凝集した場合には、光散乱がさらに大きくなり、目的とする波長変換による発電効率の向上効果が充分に得られなくなってしまう場合がある。しかしながら、蛍光物質が透明材料（好ましくは、蛍光物質よりも低屈折率の透明材料）に内包されることにより、蛍光物質と封止樹脂との屈折率の差に起因する光散乱を効果的に抑制することができる。

[0037] さらに、蛍光物質として希土類錯体など、耐湿性の低い物質を用いる場合、これを透明材料（好ましくは、耐湿性の透明材料）の球体内に閉じ込めることにより、耐湿性をより向上することもできる。

本発明の球状蛍光体は、太陽電池モジュールに好適に使用できることは勿論のこと、その他にも、波長変換型農業用資材、発光ダイオード励起の各種

光学機器、表示機器、レーザー励起の各種光学機器、表示機器などに応用可能で、本発明は、用途を限定するものではない。

[0038] 球状蛍光体は、後述する蛍光物質の少なくとも１種と、透明材料の少なくとも１種と、を含み、球状をなしている。

ここで球状とは、粒子径・形状自動画像解析測定装置（例えば、マルバーン・インスツルメント・リミテッド社製、シスメックスFPIA-3000）を用いて、被測定粒子数100個について、付属の解析ソフト内で定義される円形度の算術平均値が0.90以上であることを意味する。

また、球状蛍光体の粒子径は目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、波長変換型太陽電池封止材に用いる場合、 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ とすることができ、 $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。尚、球状蛍光体の粒子径は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター社製、LS13320）を用いて、体積平均粒子径として測定することができる。

[0039] （蛍光物質）

本発明に用いられる蛍光物質は、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、励起波長が500nm以下であって発光波長がそれよりも長い波長である蛍光物質であることが好ましく、通常の太陽電池での利用効率が不十分な波長域の光を、太陽電池で利用効率が高い波長域に変換可能な化合物であることがより好ましい。

蛍光物質として具体的には例えば、有機蛍光体、無機蛍光体、及び希土類金属錯体を好ましく挙げることができる。中でも波長変換効率の観点から、有機蛍光体及び希土類金属錯体の少なくとも１種であることが好ましく、希土類金属錯体であることがより好ましい。

[0040] 一無機蛍光体－

前記無機蛍光体としては、例えば、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, Mg , Ti の蛍光粒子、 Er^{3+} イオンを含有した酸化フッ化物系結晶化ガラス、酸化ストロンチウムと酸化アルミニウムからなる化合物に希土類元素のユウロピウム（Eu

）とジスプロシウム（Dy）を添加した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ や、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ や、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ や、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 等の無機蛍光材料を挙げることができる。

[0041] ー有機蛍光体ー

前記有機蛍光体としては、例えば、シアニン系色素、ピリジン系色素、ローダミン系色素等の有機色素、BASF社製のLumogen F Violet 570、同Yellow 083、同Orange 240、同Red 300、田岡化学工業（株）製の塩基性染料Rhodamine B、住化ファインケム（株）製のSumiplast Yellow FL7G、Bayer社製のMACROLEX Fluorescent Red G、同Yellow 10GN等の有機蛍光体を挙げることができる。

[0042] ー希土類金属錯体ー

前記希土類金属錯体を構成する金属としては、発光効率及び発光波長の観点から、ユーロピウム及びサマリウムの少なくとも一方であることが好ましく、ユーロピウムであることがより好ましい。

また前記希土類金属錯体を構成する配位子としては、希土類金属に配位可能であれば特に制限はなく、用いる金属に応じて適宜選択することができる。中でも発光効率の観点から、有機配位子であることが好ましく、ユーロピウム及びサマリウムの少なくとも一方と錯体を形成可能な有機配位子であることが好ましい。

[0043] 本発明では、配位子を限定するものではないが、中性配位子である、カルボン酸、含窒素有機化合物、含窒素芳香族複素環式化合物、 β -ジケトン類、及びホスフィンオキサイドから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

また希土類錯体の配位子として、一般式 $\text{R}^1\text{COCHR}^2\text{COR}^3$ （式中、 R^1 はアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アラルキル基又はそれらの置換体を、 R^2 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アラルキル基又はアリール基を

、 R^3 はアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、アラルキル基又はそれらの置換体をそれぞれ示す)で表わされる β -ジケトン類を含有してもよい。

[0044] β -ジケトン類としては、具体的にはアセチルアセトン、パーフルオロアセチルアセトン、ベンゾイル-2-フラノイルメタン、1, 3-ジ(3-ピリジル)-1, 3-プロパンジオン、ベンゾイルトリフルオロアセトン、ベンゾイルアセトン、5-クロロスルホニル-2-テノイルトリフルオロアセトン、ビス(4-ブロモベンゾイル)メタン、ジベンゾイルメタン、d, d-ジカンフォリルメタン、1, 3-ジシアノ-1, 3-プロパンジオン、p-ビス(4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロ-1, 3-ヘキサンジノイル)ベンゼン、4, 4'-ジメトキシジベンゾイルメタン、2, 6-ジメチル-3, 5-ヘプタンジオン、ジナフトイルメタン、ジピバロイルメタン、ビス(パーフルオロ-2-プロポキシプロピオニル)メタン、1, 3-ジ(2-チエニル)-1, 3-プロパンジオン、3-(トリフルオロアセチル)-d-カンファー、6, 6, 6-トリフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-ヘキサンジオン、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 7, 7, 7-デカフルオロ-3, 5-ヘプタンジオン、6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオロ-2, 2-ジメチル-3, 5-オクタンジオン、2-フリルトリフルオロアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、3-(ヘプタフルオロブチリル)-d-カンファー、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ヘキサンジオン、4-メトキシジベンゾイルメタン、4-メトキシベンゾイル-2-フラノイルメタン、6-メチル-2, 4-ヘプタンジオン、2-ナフトイルトリフルオロアセトン、2-(2-ピリジル)ベンズイミダゾール、5, 6-ジヒドロキシ-1, 10-フェナントロリン、1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾール、1-フェニル-3-メチル-4-(4-ブチルベンゾイル)-5-ピラゾール、1-フェニル-3-メチル-4-イソブチリル-5-ピラゾール、1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾール

ル、3-(5-フェニル-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル)-2
 , 4-ペンタンジオン、3-フェニル-2, 4-ペンタンジオン、3-[3'
 , 5'-ビス(フェニルメトキシ)フェニル]-1-(9-フェナンチル)-
 1-プロパン-1, 3-ジオン、5, 5-ジメチル-1, 1, 1-トリフル
 オロ-2, 4-ヘキサンジオン、1-フェニル-3-(2-チエニル)-1
 , 3-プロパンジオン、3-(*t*-ブチルヒドロキシメチレン)-*d*-カン
 ファー、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1
 , 2, 2, 3, 3, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-テトラデカフルオロ-4
 , 6-ノナンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジ
 オン、4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-ナフチル)-1, 3-ブタン
 ジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサン
 ジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、2, 2
 , 6, 6-テトラメチル-3, 5-オクタンジオン、2, 2, 6-トリメチ
 ル-3, 5-ヘプタンジオン、2, 2, 7-トリメチル-3, 5-オクタン
 ジオン、4, 4, 4-トリフルオロ-1-(チエニル)-1, 3-ブタンジ
 オン(TTA)、1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-3-(*N*-メチル-3
 -ピロール)-1, 3-プロパンジオン(BMPP)、1-(*p*-*t*-ブチ
 ルフェニル)-3-(*p*-メトキシフェニル)-1, 3-プロパンジオン(
 BMD BM)、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、ベンゾイル
 アセトン、ジベンゾイルアセトン、ジイソブチロイルメタン、ジビパロイル
 メタン、3-メチルペンタン-2, 4-ジオン、2, 2-ジメチルペンタ
 ン-3, 5-ジオン、2-メチル-1, 3-ブタンジオン、1, 3-ブタンジ
 オン、3-フェニル-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフロロ-
 2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1-トリフロロ-5, 5-ジメチル-2
 , 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタン
 ジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、2-アセチルシクロペンタ
 ノン、2-アセチルシクロヘキサノン、1-ヘプタフロロプロピル-3-*t*-
 ブチル-1, 3-プロパンジオン、1, 3-ジフェニル-2-メチル-1

、 3-プロパンジオン、又は1-エトキシ-1, 3-ブタンジオン等が挙げられる。

[0045] 希土類錯体の中性配位子の含窒素有機化合物、含窒素芳香族複素環式化合物、ホスフィンオキサイドとしては、たとえば、1, 10-フェナントロリン、2, 2'-ビピリジル、2, 2'-6, 2"-ターピリジル、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2-(2-ピリジル)ベンズイミダゾール、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリ-*n*-ブチルホスフィンオキサイド、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキサイド、トリ-*n*-ブチルホスフェート等が挙げられる。

[0046] 上記のような配位子を有する希土類錯体として、中でも波長変換効率の観点から、例えば、Eu(TTA)₃phen((1, 10-フェナントロリン)トリス[4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオナート]ユウロピウム(III))、Eu(BMPP)₃phen((1, 10-フェナントロリン)トリス[1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-3-(*N*-メチル-3-ピロール)-1, 3-プロパンジオナート]ユウロピウム(III))、Eu(BMDBM)₃phen((1, 10-フェナントロリン)トリス[1-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-3-(*p*-メトキシフェニル)-1, 3-プロパンジオナート]ユウロピウム(III))等を好ましく利用できる。

Eu(TTA)₃Phen等の製造法は、例えば、Masaya Mitsuishi, Shinji Kikuchi, Tokuji Miyashita, Yutaka Amano, J. Mater. Chem. 2003, 13, 285-2879に開示されている方法を参照できる。

[0047] 本発明においては、蛍光物質として、特にユーロピウム錯体を用いることで、高い発電効率を有する太陽電池モジュールを構成することができる。ユーロピウム錯体は、紫外線域の光を高い波長変換効率で赤色の波長域の光に変換し、この変換された光が太陽電池セルにおける発電に寄与する。

[0048] 本発明の球状蛍光体における蛍光物質の含有量としては特に制限はなく、

その目的や蛍光物質の種類に応じて適宜選択できるが、発電効率の観点から、球状蛍光体の全質量に対して0.001～1質量%であることが好ましく、0.01～0.5質量%であることがより好ましい。

[0049] (透明材料)

本発明において前記蛍光物質は、透明材料に含有されている。本発明においては透明とは、光路長1cmにおける波長400nm～800nmの光の透過率が90%以上であることをいう。

前記透明材料としては、透明であれば特に制限はなく、例えば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂類を挙げることができる。中でも光散乱抑制の観点から、アクリル樹脂、メタクリル樹脂であることが好ましい。前記樹脂を構成するモノマー化合物としては特に制限はないが、光散乱抑制の観点から、ビニル化合物であることが好ましい。

[0050] また前記蛍光物質を前記透明材料に含有させ、形状を球状にする方法としては、例えば、前記蛍光物質をモノマー化合物に溶解、あるいは分散処理して組成物を調製し、これを重合（乳化重合又は懸濁重合）することにより調製することができる。具体的には、例えば、蛍光物質及びビニル化合物を含む混合物（以下、「ビニル化合物組成物」ともいう）を調製し、これを媒体（例えば、水系媒体）中に乳化又は分散して、乳化物又は懸濁物を得る。これを例えば、ラジカル重合開始剤を用いて乳化物又は懸濁物に含まれるビニル化合物を重合（乳化重合又は懸濁重合）することで、蛍光物質が含有された球状樹脂粒子として球状蛍光体を構成することができる。

本発明においては、発電効率の観点から、蛍光物質及びビニル化合物を含む混合物（ビニル化合物組成物）を調製し、これを媒体（例えば、水系媒体）中に分散して懸濁物を得て、これを例えば、ラジカル重合開始剤を用いて懸濁物に含まれるビニル化合物を重合（懸濁重合）することで、蛍光物質が含有された球状樹脂粒子として球状蛍光体を構成することが好ましい。

[0051] (ビニル化合物)

本発明においてビニル化合物とは、エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物であれば特に制限はなく、重合反応した際にビニル樹脂、特にアクリル樹脂又はメタクリル樹脂になり得るアクリルモノマー、メタクリルモノマー、アクリルオリゴマー、メタクリルオリゴマー等を特に制限なく用いることができる。本発明において好ましくは、アクリルモノマー及びメタクリルモノマー等が挙げられる。

[0052] アクリルモノマー及びメタクリルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びこれらのアルキルエステルが挙げられ、またこれらと共重合し得るその他のビニル化合物を併用してもよく、1 種単独でも、2 種類以上を組み合わせて用いることもできる。

[0053] アクリル酸アルキルエステル、及びメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のアクリル酸無置換アルキルエステル及びメタクリル酸無置換アルキルエステル；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート；多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物（例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（エチレン基の数が 2～14 のもの）、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロピレン基の数が 2～14 のもの）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A ポリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A ジオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A トリ

オキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ（メタ）アクリレート等）；グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物（例えば、トリメチロールプロパントリグリシジリエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジリエーテルジアクリレート等）；多価カルボン酸（例えば、無水フタル酸）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質（例えば、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）とのエステル化物；ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルとの反応物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサンジメタノールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルとの反応物等）；これらのアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換したアクリル酸置換アルキルエステル又はメタクリル酸置換アルキルエステル；等が挙げられる。

[0054] また、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルと共重合し得るその他のビニル化合物としては、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。これらのビニルモノマーは、1種単独でも、2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0055] 本発明におけるビニル化合物としては、形成される樹脂粒子の屈折率が所望の値になるように適宜選択することができ、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0056] 本発明におけるビニル化合物は、単官能のビニル化合物のみを用いてビニル化合物組成物を構成してもよく、単官能のビニル化合物に加えて2官能以上のビニル化合物を用いてビニル化合物組成物を構成してもよい。中でも、発電効率の観点から、単官能のビニル化合物の少なくとも1種及び2官能以上のビニル化合物の少なくとも1種を用いてビニル化合物組成物を構成することが好ましく、単官能の（メタ）アクリル酸誘導体の少なくとも1種及び

2官能以上の（メタ）アクリル酸誘導体の少なくとも1種を用いてビニル化合物組成物を構成することがより好ましい。

[0057] 2官能以上のビニル化合物は、分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも2つ有する化合物であれば特に制限されない。中でも発電効率の観点から、2～10官能のビニル化合物であることが好ましく、2～5官能のビニル化合物であることがより好ましく、2～5官能の（メタ）アクリル酸誘導体であることが更好ましい。

[0058] 2官能以上のビニル化合物として、具体的には例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物（例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（エチレン基の数が2～14のもの）、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロピレン基の数が2～14のもの）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ（メタ）アクリレート等）；

多価グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物（例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等）；

多価カルボン酸（例えば、無水フタル酸）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質（例えば、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）と

のエステル化物；などが挙げられる。

[0059] ビニル化合物組成物が単官能のビニル化合物及び2官能以上のビニル化合物を含む場合、単官能のビニル化合物と2官能以上のビニル化合物の含有比率は特に制限されない。中でも発電効率の観点から、ビニル化合物の総量100質量部中に、2官能以上のビニル化合物を0.1～50質量部用いることが好ましく、0.5～5質量部用いることがより好ましい。

[0060] (ラジカル重合開始剤)

本発明においてはビニル化合物を重合させるためにラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、特に制限なく通常用いられるラジカル重合開始剤を用いることができる。例えば、過酸化物等が好ましく挙げられる。具体的には、熱により遊離ラジカルを発生させる有機過酸化物やアゾ系ラジカル開始剤が好ましい。

有機化酸化物としては例えば、イソブチルパーオキサイド、 α , α' -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス-*s*-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルネオデカノエート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ビス-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ビス(エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ヘキシルネオデカノエート、ビスメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、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、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクニクパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイル)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノ

エート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオノイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-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-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、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、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキシ、*p*-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、2,

3-ジメチルー2, 3-ジフェニルブタン等を使用することができる。

[0061] アゾ系ラジカル開始剤としては、たとえば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN、商品名V-60、和光純薬社製）、2, 2'-アゾビス（2-メチルイソブチロニトリル）（商品名V-59、和光純薬社製）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（商品名V-65、和光純薬社製）、ジメチルー2, 2'-アゾビス（イソブチレート）（商品名V-601、和光純薬社製）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（商品名V-70、和光純薬社製）などが挙げられる。

[0062] ラジカル重合開始剤の使用量は、前記ビニル化合物の種類や形成される樹脂粒子の屈折率等に応じて適宜選択することができ、通常用いられる使用量で使用される。具体的には例えば、ビニル化合物に対して0.01～2質量%で使用する事ができ、0.1～1質量%で使用する事が好ましい。

[0063] 本発明における透明材料の屈折率について特に制限はないが、光散乱抑制の観点から、前記蛍光物質の屈折率よりも低いことが好ましく、前記蛍光物質の屈折率よりも低く、且、後述する封止樹脂の屈折率との比が1に近いことがより好ましい。一般に、蛍光物質の屈折率は1.5よりも大きく、封止樹脂の屈折率は1.4～1.5程度であることから、前記透明材料の屈折率は1.4～1.5であることが好ましい。

[0064] また前記球状蛍光体は、蛍光物質の励起波長では分散媒となる封止樹脂よりも屈折率が高く、発光波長では封止樹脂よりも屈折率が低いことが好ましい。かかる態様であることにより、励起波長域における光の利用効率がさらに向上する。

[0065] （ラジカル捕捉剤）

本発明の球状蛍光体では、蛍光物質とともにラジカル捕捉剤を含有させることが好ましい。ラジカル捕捉剤が含有されることにより、球状蛍光体の製造過程での蛍光物質の劣化が抑えられ、十分な波長変換能を呈する球状蛍光体が得られる。よって本発明の球状蛍光体を用いる太陽電池モジュールは、

光利用効率が向上し、発電効率が安定的に向上すると考えられる。さらにまた、球状蛍光体内にラジカル捕捉剤を含有させることで、球状蛍光体内は蛍光物質が劣化されにくい環境となるため、球状蛍光体内に含有させることのできる蛍光物質の選択範囲が拡大される。

[0066] 本発明におけるラジカル捕捉剤は、上記のラジカル開始剤に由来する蛍光物質の劣化を十分に抑制し、所望の蛍光物質を含有した球状蛍光体が得られるものであれば特に制限されるものではなく、通常のヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤、ヒンダードフェノール系ラジカル捕捉剤、リン系ラジカル捕捉剤、イオウ系ラジカル捕捉剤等を使用することができる。

[0067] ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤としては例えば、1, 2, 2, 6, 6, -ペンタメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジニルメタクリレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合物、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、シクロヘキサンと過酸化N-ブチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジンアミン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの反応生成物と2-アミノエタノールとの反応生成物(例えば、TINUVIN 152、BASFジャパン株式会社製)、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、メチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジン)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート等が挙げられる。

- [0068] ヒンダードフェノール系ラジカル捕捉剤としては例えば、2-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、3-*t*-ブチル-4-メトキシフェノール、2,6-ジ-*t*-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-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-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-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン及びテトラキス-[メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等が挙げられる。
- [0069] リン系ラジカル捕捉剤としては例えば、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-*t*-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(ノニルフェニル)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(ジノニルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルトリス(ノニルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルトリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、10-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト及びトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が挙げられる。
- [0070] イオウ系ラジカル捕捉剤としては例えば、ジラウリル3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3,3'-チオジプロピオネート、N-シクロヘキシルチオフタルイミド及びN-*n*-ブチルベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。
- [0071] 上記ラジカル捕捉剤のなかでも、ヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤を用いることが透明材料の着色を抑制する観点から好ましく、(メタ)アクリロイル基を有するヒンダードアミン系ラジカル捕捉剤であることがより好まし

い。このようにラジカル捕捉剤の分子内に（メタ）アクリロイル基を有する
ことで、前記透明材料を構成するためのモノマーとともにラジカル捕捉剤が
重合し、透明材料にラジカル捕捉剤が組み込まれる。これにより、透明材料
にラジカル捕捉剤が固定化されてラジカル捕捉剤の移動が抑制され、透明材
料からラジカル捕捉剤がフリードアウトすることを抑制する。

[0072] これらのラジカル捕捉剤は１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用
してもよい。

また、これらラジカル捕捉剤の含有量は、ラジカル重合の進行を妨げず、
球状蛍光体が得られ、透明性・屈折率等の諸特性が損なわれない範囲で使用
される。具体的には例えば、ビニル化合物に対して０．０１～５質量％で含
有させることができ、０．１～２質量％で含有させることが好ましい。

[0073] <球状蛍光体の製造方法>

前記蛍光物質、さらに必要に応じてラジカル捕捉剤を前記透明材料に含有
させつつ形状を球状にして、球状蛍光体を製造する方法としては、例えば、
前記蛍光物質及びラジカル捕捉剤を前記モノマー化合物に溶解、あるいは分
散処理して組成物を調製し、これを重合（乳化重合又は懸濁重合）すること
により調製することができる。具体的には、例えば、蛍光物質、ビニル化合
物、及び必要に応じてラジカル捕捉剤を含む混合物を調製し、これを媒体（
例えば、水系媒体）中に乳化又は分散して、乳化物又は懸濁物を得る。これ
を例えば、ラジカル重合開始剤を用いて乳化物又は懸濁物に含まれるビニル
化合物を重合（乳化重合又は懸濁重合）することで、蛍光物質が含有された
球状樹脂粒子として球状蛍光体を構成することができる。

本発明においては、ビニル化合物として単官能のビニル化合物の少なくと
も１種及び２官能以上のビニル化合物の少なくとも１種を用いることが好ま
しく、単官能の（メタ）アクリル酸誘導体の少なくとも１種及び２官能以上
の（メタ）アクリル酸誘導体の少なくとも１種を用いることがより好ましい。

[0074] 本発明においては、発電効率の観点から、蛍光物質及びビニル化合物を含

む混合物を調製し、これを媒体（例えば、水系媒体）中に分散して懸濁物を得て、これを例えば、ラジカル重合開始剤を用いて懸濁物に含まれるビニル化合物を重合（懸濁重合）することで、蛍光物質が含有された球状樹脂粒子として球状蛍光体を構成することが好ましい。

[0075] 本発明の球状蛍光体の平均粒子径は、光利用効率向上の観点から $1\ \mu\text{m}$ ～ $600\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $300\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $250\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

球状蛍光体の平均粒子径は、レーザー回折法を用いて測定され、重量累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、重量累積が50%となる粒子径に対応する。レーザー回折法を用いた粒度分布測定は、レーザー回折散乱粒度分布測定装置（例えば、ベックマン・コールター社製、LS13320）を用いて行なうことができる。

[0076] <波長変換型太陽電池封止材>

本発明の波長変換型太陽電池封止材は、太陽電池モジュールの光透過性層の一つとして用いられ、波長変換能を有する光透過性の樹脂組成物層の少なくとも1層を備える。前記樹脂組成物層は、前記球状蛍光体の少なくとも1種と、封止樹脂（好ましくは、透明封止樹脂）の少なくとも1種とを含み、前記球状蛍光体が封止樹脂中に分散されている。

波長変換型太陽電池封止材が、前記球状蛍光体を含む樹脂組成物層を備えることで、太陽電池モジュールにおける光透過性層の一つとして用いられる場合に、その光利用効率を向上させ、発電効率を安定的に向上させることができる。

[0077] 光の散乱は、球状蛍光体の屈折率と、封止樹脂の屈折率との比に相関する。具体的には、光の散乱は、球状蛍光体の屈折率と透明封止樹脂との屈折率との比が「1」に近ければ、球状蛍光体の粒子径の影響が小さくなり、また、光の散乱も小さいものとなる。特に本発明を太陽電池モジュールの波長変換型の光透過層に適用する場合、太陽電池セルに感度のある波長領域、すなわち $400\sim1200\ \text{nm}$ における屈折率の比が「1」に近いことが好まし

い。一方、球状蛍光体内において、励起波長域の光の全反射を効率的に起こすためには、球状蛍光体の屈折率は、励起波長域において媒質である封止樹脂との屈折率よりも高くなることが好ましい。

[0078] 以上のような要請から、例えば、蛍光物質としてユーロピウム錯体（好ましくは、 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{BMPP})_3\text{Phen}$ 、 $\text{Eu}(\text{BMDBM})_3\text{Phen}$ ）、透明材料（球体母材料）としてポリメタクリル酸メチル、封止樹脂として、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）を用いることで、励起波長、発光波長の観点、さらには太陽電池の感度の観点から、特に良好な屈折率の相互関係を与えうる。

しかし、本発明においては、蛍光物質、透明材料、及び封止樹脂のそれぞれの屈折率における相互の関係が上記条件を満たすように、それぞれを適宜選択することが好ましいのであって、上記組み合わせのみに限定されるものではない。

[0079] 本発明の波長変換型太陽電池封止材が備える波長変換性の樹脂組成物層中の上記球状蛍光体の好ましい配合量は、不揮発分総量に対し、質量濃度で0.0001～10質量%が好ましい。0.0001質量%以上とすることで発光効率が向上する。また、10質量%以下とすることで入射光の散乱がより効果的に抑制され、発電効果がより向上する。

[0080] （封止樹脂）

本発明における波長変換性の樹脂組成物層は、封止樹脂（透明封止樹脂）を含む。透明封止樹脂としては、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂、及び熱可塑性樹脂等が好ましく用いられる。

従来から、太陽電池用透明封止材として用いられている樹脂は、上述の特許文献3にあるように、熱硬化性を付与したエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）が広く用いられているが、本発明においてはこれに限定されるものではない。

[0081] 波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の分散媒樹脂（透明封止樹脂）に光硬化性樹脂を用いる場合、光硬化性樹脂の樹脂構成や光硬化方法は特に制

限はない。例えば、光ラジカル開始剤による光硬化方法では、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物は、上記被覆蛍光体の他、(A) 光硬化性樹脂、(B) 架橋性モノマー及び(C) 光により遊離ラジカルを生成する光開始剤

等を含む分散媒樹脂からなる。

[0082] ここで (A) 光硬化性樹脂としては、アクリル酸又はメタクリル酸及びヒ酸アルキルエスチル又はメタクリルエスチルとして、例えば、

酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、
アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸
エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸２－エチルヘ
キシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル等のアクリル酸無置換アルキルエ
ステル又はメタクリル酸無置換アルキルエステルや、これらのアルキル基に
水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換したアクリル酸置換アルキルエス
テル及びメタクリル酸置換アルキルエステル等が挙げられる。

また、アクリル酸又はメタクリル酸やアクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステルと共重合しうるその他のビニルモノマーとして、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジアセトアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。これらのビニルモノマーは、単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。また、(A)成分の分散媒樹脂の重量平均分子量は、塗膜性及び塗膜強度の点から10,000～300,000であることが好ましい。

[0084] (B) 梁橋性モノマーとしては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物（例えば、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（エチレン基の数が2～14のもの）、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンホキシトリ（メタ）アクリレート、トリ

ラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（プロピレン基の数が2～14のもの）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAトリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAデカオキシエチレンジ（メタ）アクリレート等）；グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物（例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート等）；多価カルボン酸（例えば、無水フタル酸）と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質（例えば、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）とのエステル化物；ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルとの反応物、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとシクロヘキサンジメタノールと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリル酸エステルとの反応物等）；等を挙げることができる。

[0085] 特に好ましい（B）架橋性モノマーとしては、架橋密度や反応性を制御しやすいという意味において、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートが挙げられる。なお、上記化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0086] 後述するように、特に波長変換型太陽電池封止材あるいは、その下層（太陽電池セルに接する側）の屈折率を高くする場合には、（A）光硬化性樹脂及び／又は（B）架橋性モノマーに、臭素、イオウ原子を含んでいることが有利である。臭素含有モノマーの例としては、第一工業製薬社製、ニューフロンティアBR-31、ニューフロンティアBR-30、ニューフロンティ

アBR-42M等が挙げられる。イオウ含有モノマー組成物としては、三菱瓦斯化学社製、IU-L2000、IU-L3000、IU-MS1010が挙げられる。ただし、本発明で使用される臭素、イオウ原子含有モノマー（それを含む重合物）は、ここに挙げたものに限定されるものではない。

[0087] (C) 光開始剤としては、紫外線又は可視光線により遊離ラジカルを生成する光開始剤が好ましく、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール（BASFジャパン社製、IRGACURE（イルガキュア）651）、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のキサントン類、あるいはヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン（BASFジャパン社製、IRGACURE（イルガキュア）184）、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ビトロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（BASFジャパン社製、ダロキュア1116）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（BASFジャパン社製、ダロキュア1173）等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0088] また、(C) 光開始剤として使用しうる光開始剤としては、例えば、2, 4, 5-トリアリルイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾオキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン等との組み合わせも挙げられる。また、それ自体では光開始性はないが、前記物質と組み合わせ用いることにより全体として光開始性能のより良好な増感剤系となるような添加剤、例えば、ベンゾフェノ

ンに対するトリエタノールアミン等の三級アミンを用いることができる。

[0089] また、封止樹脂を熱硬化性とするためには、上記（C）光開始剤を熱開始剤に変更すればよい。

（C）熱開始剤としては、熱により遊離ラジカルを発生させる有機過酸化物が好ましく、たとえば、イソブチルパーオキサイド、 α ， α' ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ビス-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス-*s*-ブチルパーオキシジカーボネート、1，1，3，3-テトラメチルブチルネオデカノエート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ビス（エチルヘキシルパーオキシ）ジカーボネート、*t*-ヘキシルネオデカノエート、ビスメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス（3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ）ジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、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、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1，1，3，3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクニクパーオキサイド、2，5-ジメチル-2，5-ジ（2-エチルヘキサノイル）ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*m*-トルオノイルベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）2-メチルシクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-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-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサン、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シ

クロヘキサノン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシ、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を使用することができる。

[0090] 上記はアクリル系の光硬化性樹脂及び熱硬化性樹脂についての例示であるが、通常用いられるエポキシ系の光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂も、本発明の波長変換型太陽電池封止材の分散媒樹脂として用いることができる。ただし、エポキシの硬化はイオン性であるため、上記被覆蛍光体あるいは蛍光物質である希土類金属錯体は影響を受ける場合があり、劣化等を引き起こしうるため、アクリル系の方がより好ましい。

[0091] 波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の分散媒樹脂に、加熱又は加圧に

より流動する熱可塑性樹脂を用いる場合、例えば、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ酢酸ビニル、ポリイソプレン、ポリ-1, 2-ブタジエン、ポリイソブテン、ポリブテン、ポリ-2-ヘプチル-1, 3-ブタジエン、ポリ-2-*t*-ブチル-1, 3-ブタジエン、ポリ-1, 3-ブタジエン等の(ジ)エン類、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルヘキシルエーテル、ポリビニルブチルエーテル等のポリエーテル類、ポリビニルアセテート、ポリビニルプロピオネート等のポリエステル類、ポリウレタン、エチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリスルホン、フェノキシ樹脂、ポリエチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリ-2-エチルヘキシルアクリレート、ポリ-*t*-ブチルアクリレート、ポリ-3-エトキシプロピルアクリレート、ポリオキシカルボニルテトラメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリドデシルメタクリレート、ポリテトラデシルメタクリレート、ポリ-*n*-プロピルメタクリレート、ポリ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ-2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート、ポリ-1, 1-ジエチルプロピルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリ(メタ)アクリル酸エステルが分散媒樹脂として使用可能である。

- [0092] これらの熱可塑性樹脂は、必要に応じて2種以上共重合してもよいし、2種類以上をブレンドして使用することも可能である。
- [0093] さらに上記樹脂との共重合樹脂として、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート等を使うこともできる。特に接着性の点から、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレートが優れている。
- [0094] エポキシアクリレートとしては、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、アリルアルコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、アジピン

酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル等の（メタ）アクリル酸付加物が挙げられる。

[0095] エポキシアクリレート等のように分子内に水酸基を有するポリマは接着性向上に有効である。これらの共重合樹脂は、必要に応じて、2種以上併用することができる。これら樹脂の軟化温度は、取扱い性から200℃以下が好ましく、150℃以下がさらに好ましい。太陽電池ユニットの使用環境温度が通常は80℃以下であることと加工性を考慮すると、上記樹脂の軟化温度は特に好ましくは80～120℃である。

[0096] 熱可塑性樹脂を分散媒樹脂として用いた場合の、その他の樹脂組成物の構成は、上記球状蛍光体を含有させれば特に制限はないが、通常用いられる成分、例えば、可塑剤、難燃剤、安定剤等を含有させることが可能である。

本発明の波長変換型太陽電池封止材の分散媒樹脂としては、上記のように、光硬化性、熱硬化性、熱可塑性と、特に樹脂を制限するものではないが、特に好ましい樹脂として、従来の太陽電池用封止材として広く利用されているエチレン-酢酸ビニル共重合体に熱ラジカル開始剤を配合した組成が挙げられる。

[0097] 本発明の波長変換型太陽電池封止材は、球状蛍光体と封止樹脂とを含む波長変換性の樹脂組成物層のみから構成されていてもよいが、これに加えて前記樹脂組成物層以外の光透過層をさらに有することが好ましい。

前記樹脂組成物層以外の光透過層としては、例えば、前記波長変換性の樹脂組成物層から球状蛍光体を除いた光透過性層を挙げることができる。

本発明の波長変換型太陽電池封止材が複数の光透過性層から構成される場合、少なくともその入射側の層よりも同程度かあるいは高屈折であることが好ましい。

詳細には、m個の光透過性層を、光入射側から順に層1、層2、・・・、

層（ $m-1$ ）、層 m とし、またそれぞれの層の屈折率を順に n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 $n_{(m-1)}$ 、 n_m とした場合に、 $n_1 \leq n_2 \leq \dots \leq n_{(m-1)} \leq n_m$ が成り立つことが好ましい。

[0098] 本発明の波長変換型太陽電池封止材の屈折率としては特に制限はないが、好ましくは $1.5 \sim 2.1$ とし、より好ましくは $1.5 \sim 1.9$ とする。また本発明の波長変換型太陽電池封止材が複数の光透過層からなる場合、波長変換型太陽電池封止材の全体の屈折率が前記範囲内であることが好ましい。

[0099] 本発明の波長変換型太陽電池封止材は、太陽電池セルの受光面上に配置されることが好ましい。そうすることで、太陽電池セル受光表面のテクスチャ構造、セル電極、タブ線等を含めた凹凸形状に隙間なく追従できる。

本発明の波長変換型太陽電池封止材は、取り扱いの簡便さの点からシート状であることが好ましく、球状蛍光体を含まない光透過性層と球状蛍光体を含む光透過性層とを有するシート状であることがより好ましい。

[0100] <波長変換型太陽電池封止材の製造方法>

本発明の波長変換型太陽電池封止材の製造方法は、（１）前記球状蛍光体を準備する工程と、（２）前記球状蛍光体及び前記ラジカル捕捉剤を封止樹脂に混合又は分散させた樹脂組成物を調製する工程と、（３）前記樹脂組成物をシート状に形成し、光透過性の樹脂組成物層を作製する工程と、を有する。その他の工程を有していてもよい。

[0101] ー球状蛍光体の準備工程ー

球状蛍光体を準備する工程では、前記球状蛍光体を購入して準備しても、或いは上記方法により製造して準備してもよい。

具体的には前記球状蛍光体を準備する工程は、蛍光物質（好ましくは、ユーロピウム錯体）が溶解又は分散されたビニル化合物組成物を、懸濁重合して球状蛍光体を得る工程を含むことが好ましい。

[0102] ー樹脂組成物の調製工程ー

前記球状蛍光体及び前記ラジカル捕捉剤を封止樹脂に混合又は分散し、樹脂組成物を調製する方法としては、通常用いられる方法を特に制限なく用い

ることができる。球状蛍光体が封止樹脂に均一に分散するよう、ロールミキサ、プラストミルなどで混練してもよい。

[0103] シート形成工程

前記樹脂組成物をシート状に形成し、光透過性の樹脂組成物層を作製する方法として通常用いられる方法を特に制限なく用いることができる。封止樹脂として熱硬化性樹脂を用いる場合には、例えば、加熱したプレス機を用いて半硬化状態のシートに形成することができる。

樹脂組成物層の厚みは、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $800\ \mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。

[0104] <太陽電池モジュール>

本発明は上記波長変換型太陽電池封止材を備える太陽モジュールもその範囲とする。本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池セルと、前記太陽電池セルの受光面上に配置された前記波長変換型太陽電池封止材を備える。これにより発電効率が向上する。

本発明の波長変換型太陽電池封止材は、例えば、複数の光透過性層と太陽電池セルとを有する太陽電池モジュールの、光透過性層の一つとして用いられる。

[0105] 本発明において、太陽電池モジュールは、例えば、反射防止膜、保護ガラス、波長変換型太陽電池封止材、太陽電池セル、バックフィルム、セル電極、タブ線等の必要部材から構成される。これらの部材の中で、光透過性を有する光透過性層としては、反射防止膜、保護ガラス、本発明の波長変換型太陽電池封止材、太陽電池の SiNx:H 層及び Si 層等が挙げられる。

[0106] 本発明において、上記で挙げられる光透過性層の積層順は、通常、太陽電池モジュールの受光面から順に、必要により形成される反射防止膜、保護ガラス、本発明の波長変換型太陽電池封止材、太陽電池セルの SiNx:H 層、 Si 層となる。

[0107] 即ち、本発明の波長変換型太陽電池封止材において、あらゆる角度から入り込む外部光が反射損失少なく、効率よく太陽電池セル内に導入するために

、波長変換型太陽電池封止材の屈折率が、該波長変換型太陽電池封止材より光入射側に配置される光透過性層、すなわち、反射防止膜、保護ガラス等の屈折率より高く、且つ該波長変換型太陽電池封止材の反光入射側に配置される光透過性層、すなわち、太陽電池セルの SiNx:H 層（「セル反射防止膜」ともいう）及び Si 層等の屈折率よりも低くすることが好ましい。

[0108] 具体的には、波長変換型太陽電池封止材より光入射側に配置される光透過性層、すなわち、反射防止膜の屈折率は、 $1.25 \sim 1.45$ 、保護ガラスの屈折率は、通常 $1.45 \sim 1.55$ 程度のものが用いられる。該波長変換型太陽電池封止材の反光入射側に配置される光透過性層、すなわち、太陽電池セルの SiNx:H 層（セル反射防止膜）の屈折率は、通常 $1.9 \sim 2.1$ 程度及び Si 層等の屈折率は、通常 $3.3 \sim 3.4$ 程度のものが用いられる。以上のことより、本発明の波長変換型太陽電池封止材の屈折率を好ましくは $1.5 \sim 2.1$ とし、より好ましくは $1.5 \sim 1.9$ とする。

[0109] 本発明の波長変換型太陽電池封止材に前述の球状蛍光体を用いることで、太陽電池モジュールの発電効率が向上する。球状蛍光体は光散乱を抑えて発電に寄与しうる波長域の光に波長変換し、この変換された光が太陽電池セルで発電に寄与する。

中でも、本発明の波長変換型太陽電池封止材に用いる蛍光物質にユーロピウム錯体を用いることで、高い発電効率を有する太陽電池モジュールを実現出来る。ユーロピウム錯体は紫外域の光を高い波長変換効率で赤色の波長域の光に変換し、この変換された光が太陽電池セルで発電に寄与する。

[0110] <太陽電池モジュールの製造方法>

本発明の太陽電池モジュールの製造方法は、前記波長変換型太陽電池封止材を準備する工程と、前記波長変換型太陽電池封止材を太陽電池セルの受光面側に配置する工程とを有し、必要に応じてその他の工程を含んで構成される。

[0111] 一波長変換型太陽電池封止材の準備工程－

波長変換型太陽電池封止材を準備する工程では、前記波長変換型太陽電池

封止材を購入して準備しても、或いは上記波長変換型太陽電池封止材の製造方法により製造して準備してもよい。

[0112] 一 波長変換型太陽電池封止材の配置工程一

本発明の球状蛍光体を含むシート状の樹脂組成物を用いて、太陽電池セルの受光面側に波長変換型太陽電池封止材を形成し、太陽電池モジュールを製造する。

具体的には、通常の結晶シリコン太陽電池モジュールの製造方法と同様であり、通常の封止材シートに代えて、本発明の波長変換型太陽電池封止材（特に好ましくはシート状）を用いる。

[0113] 一般的にシリコン結晶系太陽電池モジュールは、まず、受光面であるカバークラスの上にシート状の封止材（多くは、エチレン酢酸ビニル共重合体を熱ラジカル開始剤で、熱硬化型にしたもの）を載せる。本発明では、ここですでに用いられる封止材を、本発明の波長変換型太陽電池封止材を用いる。次に、タフ線で接続されたセルを載せ、さらにシート状の封止材（ただし本発明では、受光面側のみで波長変換型太陽電池封止材を用いばよく、この裏面に関しては、従来のものでも構わない）を載せ、さらにバックシートを載せて、太陽電池モジュール専用の真空加圧ラミネータを用いてモジュールとする。

[0114] このとき、ラミネータの熱板温度は、封止材が軟化、溶融し、セルを包み込み、さらに硬化するのに必要な温度となっており、通常、 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、多くは、 $140 \sim 160^{\circ}\text{C}$ でこれらの物理変化、化学変化が起こるように設計されている。

[0115] 本発明の波長変換型太陽電池封止材は、太陽モジュールとする前の状態のもの、具体的には硬化性樹脂を用いた場合は、半硬化状態をいう。なお、半硬化状態の波長変換型太陽電池封止材と、硬化した後（太陽モジュール化した後）の波長変換型太陽電池封止材との屈折率は大きくは変わらない。

本発明の波長変換型太陽電池封止材の形態は、特に制限はないが、太陽モジュールの製造の容易性からシート状であることが好ましい。

[0116] 日本出願2010-090351号、日本出願2010-229914号及び日本出願2010-184932号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

実施例

[0117] 以下に、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「%」及び「部」は質量基準である。

[0118] (実施例1)

<蛍光物質の合成>

4, 4, 4-トリフルオロ-1-(チエニル)-1, 3-ブタンジオン (TTA) 200mgを7mlのエタノールに溶解し、ここへ1Mの水酸化ナトリウム1.1mlを加え混合した。7mlのエタノールに溶かした6.2mgの1, 10-フェナントロリンを先の混合溶液に加え、1時間攪拌した後、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 103mgの3.5ml水溶液を加え、沈殿物を得る。これをろ別し、エタノールで洗浄し、乾燥をし、蛍光物質 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ を得た。

[0119] <球状蛍光体の作製>

上記で得られた蛍光物質 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ を0.05g、メタクリル酸メチルを100g、熱ラジカル開始剤であるラウロイルパーオキシドを0.2g、それぞれ量り取って200mlスクリー管に入れ、超音波洗浄器とミックスローターを用いて、攪拌混合した。冷却管をつけたセパラブルフラスコにイオン交換水500g、界面活性剤としてポリビニルアルコール1.8%溶液4gを加え、攪拌した。これに先に調製したメタクリル酸メチルの混合液を加え、ホモジナイザーを用い、2000rpmで20秒間攪拌した。これを350rpmで攪拌しながら、60℃に加熱し、3時間反応

させた。この懸濁液を Beckman Coulter LS13320 を用い、粒径を測定したところ、体積平均径が $104\text{ }\mu\text{m}$ であった。沈殿物を濾別し、イオン交換水で洗浄し、 60°C で乾燥させ、懸濁重合による球状蛍光体 A を得た。

[0120] 得られた球状蛍光体 A について、顕微鏡又は走査電子顕微鏡を用いて観察して、得られた球状蛍光体 A が球状であることを確認した。

また、球状蛍光体 A を構成するメタクリル酸メチルを、上記熱ラジカル開始剤を用いて硬化させたものについて、光路長 1 cm における $400\sim 800\text{ nm}$ の光の透過率を求めたところ 90% 以上であった。

[0121] <波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製>

透明封止樹脂（分散媒樹脂）として東ソー（株）製のエチレン-酢酸ビニル樹脂、ウルトラセン 634 を 100 g 、アルケマ吉富（株）製の過酸化物質熱ラジカル開始剤を用い、ルペロックス 101 を 1.5 g 、東レ・ダウコーニング（株）製のシランカップリング剤、SZ6030 を 0.5 g 、及び、前記球状蛍光体を 0.25 g からなる混合物を 100°C に調整したロールミキサで混練し、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物を得た。

[0122] <波長変換型太陽電池封止材シートの作製>

上記で得られた波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物を約 30 g 、離型シートに挟み、 0.6 mm 厚ステンレス製スペーサーを用い、熱板を 80°C に調整したプレスを用い、シート状にした。得られたシート状の波長変換型太陽電池封止材の屈折率は 1.5 であった。

[0123] <裏面用太陽電池封止材シートの作製>

上記、波長変換型太陽電池封止材シートの作製において、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の代わりに、球状蛍光体を含まない他は上記と同様にして調製した樹脂組成物を用いて、上記と同様の方法で裏面用太陽電池封止材シートを作製した。

[0124] <波長変換型太陽電池モジュールの作製>

保護ガラスとしての強化硝子（旭硝子（株）製、屈折率 1.5 ）の上に、

上記波長変換型太陽電池封止材シートを載せ、その上に、起電力を外部に取り出せるようにした太陽電池セルを受光面が下になるように載せ、さらに裏面用太陽電池封止材シート、バックフィルムとしてPETフィルム（東洋紡（株）製、商品名：A-4300）を載せ、真空ラミネータを用いて、ラミネートして、波長変換型太陽電池モジュールを作製した。

尚、用いた太陽電池セルには屈折率1.9のセル反射防止膜が形成されている。

[0125] <太陽電池特性の評価>

擬似太陽光線として、ソーラーシミュレータ（ワコム電創社製、WX S-155 S-10、AM1.5G）を用い、電流電圧特性をI-Vカーブトレーサー（英弘精機社製、MP-160）を用いて、JIS-C8914に準拠して、モジュール封止前のセルの状態の短絡電流密度 J_{sc} と、モジュール封止後の短絡電流密度 J_{sc} とを、それぞれ測定し、その差（ ΔJ_{sc} ）をとって評価した。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.212 mA/cm^2 であった。測定結果を表1及び図4に示す。

尚、図4は、波長変換性の樹脂組成層中に含まれる球状蛍光体量と発電効率の関係を、球状蛍光体の粒子径ごとに示すものである

[0126] <発光高温高湿耐性の評価>

上記<波長変換型太陽電池モジュールの作製>と同様な方法で、保護ガラスとして $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ の青板ガラスを用いて、その上に上記波長変換型太陽電池封止材シートを載せ、バックフィルムとしてPETフィルム（東洋紡（株）製、商品名：A-4300）を載せ、真空ラミネータを用いて、ラミネートし、これを試験片とした。

アズワン（株）製ハンディーUVランプSLUV-4を用いて 365 nm の光をこの試験片に照射し、赤色発光の有無を観察した。さらにこの試験片を 85°C 、 85% 相対湿度に調整された恒温恒湿槽に入れ、適当な時間をおいて、上記と同様にして赤色発光の有無を観察した。その結果、 2500 時間まで発光が確認された。観察結果を表1に示す。

[0127] (実施例 2)

実施例 1 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体 A の含有量を 0.25 g に代えて 0.5 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJsc 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJsc は 0.499 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0128] (実施例 3)

実施例 1 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体 A の含有量を 0.25 g に代えて 3 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJsc 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJsc は 0.607 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0129] (実施例 4)

実施例 1 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体の含有量を 0.25 g に代えて 5 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJsc 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJsc は 0.474 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0130] (実施例 5)

実施例 1 の＜球状蛍光体の作製＞において、蛍光物質 Eu(TTA)₃Phen の配合量を 0.05 g に代えて 0.1 g としたこと以外は上記と同様の方法で球状蛍光体の懸濁液を得た。この懸濁液を Beckman Coulter LS13320 を用いて、粒径を測定したところ、体積平均径が 115 μm であった。

沈殿物を濾別し、イオン交換水で洗浄し、60℃で乾燥させ、懸濁重合による球状蛍光体 B を得た。

[0131] 実施例 1 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体として上記で得られた球状蛍光体 B を 0.25 g 用いたこと以外

は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.396 mA/cm^2 であり、2500時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表1及び図4に示す。

[0132] (実施例6)

実施例5の<波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製>において、球状蛍光体Bの含有量を 0.25 g に代えて 0.5 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.503 mA/cm^2 であり、2500時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表1及び図4に示す。

[0133] (実施例7)

実施例5の<波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製>において、球状蛍光体Bの含有量を 0.25 g に代えて 2 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.557 mA/cm^2 であり、2500時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表1及び図4に示す。

[0134] (実施例8)

実施例5の<波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製>において、球状蛍光体Bの含有量を 0.25 g に代えて 5 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.290 mA/cm^2 であり、2500時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表1及び図4に示す。

[0135] (実施例9)

実施例1の<球状蛍光体の作製>において蛍光物質 $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{Phen}$ の配合量を 0.05 g の代わりに 0.5 g としたこと以外は上記と同様の方法で球状蛍光体の懸濁液を得た。この懸濁液についてBeckman Coulter LS13320を用いて、粒径を測定したところ、体積平均径が $113 \mu\text{m}$ であった。沈殿物を濾別し、イオン交換水で洗浄し、 60°C で乾燥させ、懸濁重合による球状蛍光体Cを得た。

実施例 1 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体として上記で得られた球状蛍光体 C を 0.25 g 用いたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.387 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0136] (実施例 10)

実施例 9 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体 C の含有量を 0.25 g に代えて 0.5 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.437 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0137] (実施例 11)

実施例 9 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体 C の含有量を 0.25 g に代えて 2 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.388 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0138] (実施例 12)

実施例 9 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体 C の含有量を 0.25 g に代えて 3 g としたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.295 mA/cm² であり、2500 時間まで発光が確認された。測定結果、観察結果を表 1 及び図 4 に示す。

[0139] (比較例 1)

実施例 1 の＜波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製＞において、球状蛍光体 A の代わりに、蛍光物質 Eu(TTA)₃Phen をそのまま 0.01 g 用いたこと以外は、上記と同様の手順、方法で、 ΔJ_{sc} 及び発光高温高湿耐性の評価を行った。その結果、 ΔJ_{sc} は -0.18 mA/cm² で

あり、24時間後には発光が確認されなかった。測定結果、観察結果を表1に示す。

[0140] [表1]

	球状蛍光体			ΔJ_{sc} (mA/cm ²)	85℃、85%RH環境下、経時後の 発光の有無		
	蛍光物質 含有率(%)	体積平均径 (μm)	配合量 (部)		0時間	24時間	2500時間
実施例1	0.05	104	0.25	0.212	有	有	有
実施例2	0.05	104	0.5	0.499	有	有	有
実施例3	0.05	104	3	0.607	有	有	有
実施例4	0.05	104	5	0.474	有	有	有
実施例5	0.1	115	0.25	0.396	有	有	有
実施例6	0.1	115	0.5	0.503	有	有	有
実施例7	0.1	115	2	0.557	有	有	有
実施例8	0.1	115	5	0.290	有	有	有
実施例9	0.5	113	0.25	0.387	有	有	有
実施例10	0.5	113	0.5	0.431	有	有	有
実施例11	0.5	113	2	0.388	有	有	有
実施例12	0.5	113	3	0.295	有	有	有
比較例1	-	-	0.01	-0.180	有	無	無

[0141] 表1中、蛍光物質含有率は、球状蛍光体における蛍光物質の含有率を示し、配合量は透明封止樹脂100部に対する球状蛍光体（実施例1～12）又は蛍光物質（比較例1）の配合部数を示す。

表1から、本発明の球状蛍光体を含む波長変換型太陽電池封止材を用いて太陽電池モジュールを構成することで、太陽電池モジュールにおける光利用効率を向上させ、発電効率を安定的に向上させることが可能となった。

[0142] （実施例13）

<蛍光物質の合成>

1-（p-tert-ブチルフェニル）-3-（p-メトキシフェニル）-1,3-プロパンジオン（BMDBM）695.3mg（2.24mmol）、1,10-フェナントロリン（Phen）151.4mg（0.84mmol）をメタノール25.0gに溶解した。この溶液に、水酸化ナトリウム109.2mg（2.73mmol）のメタノール10.0g溶液を滴下し、さらに1時間攪拌した。

次いで塩化ユーロピウム（III）6水和物256.5mg（0.7mmol）のメタノール5.0g溶液を滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。生成し

た沈殿物を吸引濾過し、メタノールにて洗浄した。乾燥することで、蛍光物質であるEu (BMDBM)₃Phenを得た。

[0143] <球状蛍光体の合成>

上記の蛍光物質Eu (BMDBM)₃Phenの42.9mg (0.036mmol、対モノマー0.10質量%)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-65) 214.3mg (0.86mmol) をメタクリル酸メチル (MMA、モノマー成分) 42.43g、1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジニルメタクリレート (FA-711MM、日立化成工業社製) 0.43g (対モノマー1.0質量%) に溶解させ、モノマー溶液を調製した。

[0144] このモノマー溶液を、ポリビニルアルコール0.42gを含んだ300.00gの水溶液に投入し、ホモジナイザーを用い、3000rpmで1分間攪拌して懸濁液を作製した。この懸濁液を、攪拌羽根にて350rpmで攪拌しながら、室温にて窒素バブリングした後、窒素気流下、50℃に昇温後、4時間この温度で重合した。このときに得られた粒子を一部採取し、発光の有無を測定した。

その後、残存するラジカル開始剤を消失させる為に、さらに、80℃に昇温し、2時間攪拌し反応を完結させて、室温に戻した。生成した球状蛍光体を濾別し、純水で十分に洗浄した後、60℃で乾燥して、球状蛍光体を得た。

[0145] なお、球状蛍光体における透明材料を構成するメタクリル酸メチルを、上記熱ラジカル開始剤を用いて硬化させたものについて、光路長1cmにおける400~800nmの光の透過率を求めたところ90%以上であった。

[0146] (実施例14)

実施例13と同様の方法で、但し、蛍光物質Eu (BMDBM)₃Phenの添加量を21.4mg (0.018mmol、対モノマー0.05質量%) に変えて、球状蛍光体を得た。

[0147] (実施例15)

上記の蛍光物質Eu (BMDBM)₃Phen 42.9 mg (0.036 mmol、対モノマー0.10質量%)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) (V-65) 214.3 mg (0.86 mmol) をメタクリル酸メチル (MMA) 42.86 g に溶解させ、モノマー溶液を調製した。

[0148] このモノマー溶液を、ポリビニルアルコール0.42 gを含んだ300.00 gの水溶液に投入し、ホモジナイザーを用い、3000 rpmで1分間攪拌して懸濁液を作製した。この懸濁液を、攪拌羽根にて350 rpmで攪拌しながら、室温にて窒素バブリングした後、窒素気流下、50℃に昇温後、4時間この温度で重合した。このときに得られた粒子を一部採取し、発光の有無を測定した。

その後、残存するラジカル開始剤を消失させる為に、さらに、80℃に昇温し、2時間攪拌し反応を完結させた後、室温に戻した。生成した有機粒子を濾別し、純水で十分に洗浄した後、60℃で乾燥して、有機粒子を得た。

[0149] [評価方法]

以下に、各実施例において測定した各パラメータの測定方法について説明する。

1. 粒度分布（体積平均径）の測定

粒度分布計として、ベックマン・コールター社製のLS 13320を用い、水を分散媒として測定した。

[0150] 2. 発光の有無測定

UV (365 nm) ランプを照射し、目視にてその発光を確認した。

[0151] [表2]

		実施例13	実施例14	実施例15
蛍光物質(Eu錯体)濃度 (対モノマー質量%)		0.10	0.05	0.10
ラジカル捕捉剤 (対モノマー質量%)		1.0	1.0	なし
体積平均径(μm)		128	118	-
発光の有無	昇温(50℃)後	有り	有り	無し
	最終生成物	有り	有り	無し

[0152] 表2に示されるように、ラジカル捕捉剤を含有させることによって、ラジカルに対して劣化の著しい蛍光物質を用いても発光する球状蛍光体が得られることが分かる。

[0153] <波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製>

透明封止樹脂（分散媒樹脂）として東ソー（株）製のエチレン-酢酸ビニル樹脂、ウルトラセン634を100g、アルケマ吉富（株）製の過酸化物質熱ラジカル開始剤を用い、ルペロックス101を1.3g、日本化成（株）製の架橋剤、TAIC（トリアリルイソシアネート）を2.00g、東レ・ダウコーニング（株）製のシランカップリング剤、SZ6030を0.5g、及び実施例13の球状蛍光体を3.00g含む混合物を、90℃に調整したロールミキサで混練し、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物を得た。

[0154] <波長変換型太陽電池封止材シートの作製>

上記で得られた波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物を約30g、離型シートに挟み、0.6mm厚ステンレス製スペーサーを用い、熱板を90℃に調整したプレスを用い、シート状にした。得られたシート状の波長変換型太陽電池封止材の屈折率は1.5であった。

[0155] <裏面用太陽電池封止材シートの作製>

上記、波長変換型太陽電池封止材シートの作製において、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の代わりに、球状蛍光体を含まない他は上記と同様にして調製した樹脂組成物を用いて、上記と同様の方法で裏面用太陽電池封止材シートを作製した。

[0156] <波長変換型太陽電池モジュールの作製>

保護ガラスとしての強化硝子（旭硝子（株）製、屈折率1.5）の上に、上記波長変換型太陽電池封止材シートを載せ、その上に、起電力を外部に取り出せるようにした太陽電池セルを受光面が下になるように載せ、さらに裏面用太陽電池封止材シート、バックフィルムとしてPETフィルム（東洋紡（株）製、商品名：A-4300）を載せ、真空ラミネータを用いて、ラミ

ネットして、波長変換型太陽電池モジュールを作製した。

尚、用いた太陽電池セルには屈折率 1.9 のセル反射防止膜が形成されている。

[0157] <太陽電池特性の評価>

擬似太陽光線として、ソーラーシミュレータ（ワコム電創社製、WXS-155S-10、AM1.5G）を用い、電流電圧特性を I-V カーブトレーサー（英弘精機社製、MP-160）を用いて、JIS-C8914 に準拠して、モジュール封止前のセルの状態の短絡電流密度 J_{sc} と、モジュール封止後の短絡電流密度 J_{sc} とを、それぞれ測定し、その差 (ΔJ_{sc}) をとって評価した。その結果、 ΔJ_{sc} は 0.423 mA/cm^2 であった。

[0158] <発光高温高湿耐性の評価>

上記<波長変換型太陽電池モジュールの作製>と同様な方法で、保護ガラスとして $5 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 1 \text{ mm}$ の青板ガラスを用いて、その上に上記波長変換型太陽電池封止材シートを載せ、バックフィルムとして PET フィルム（東洋紡（株）製、商品名：A-4300）を載せ、真空ラミネータを用いて、ラミネートし、これを試験片とした。

アズワン（株）製ハンディー UV ランプ SLUV-4 を用いて 365 nm の光をこの試験片に照射し、赤色発光の有無を観察した。さらにこの試験片を 85°C 、 85% 相対湿度に調整された恒温恒湿槽に入れ、適当な時間をおいて、上記と同様にして赤色発光の有無を観察した。その結果、 2500 時間まで発光が確認された。

[0159] （実施例 16）

<蛍光物質の合成>

4, 4, 4-トリフルオロ-1-（チエニル）-1, 3-ブタンジオン（TTA） 200 mg を 7 ml のエタノールに溶解し、ここへ 1 M の水酸化ナトリウム 1.1 ml を加え混合した。 7 ml のエタノールに溶かした 6.2 mg の 1, 10-フェナントロリンを先の混合溶液に加え、1 時間攪拌した後、 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 103 mg の 3.5 ml 水溶液を加え、沈殿物を

得る。これをろ別し、エタノールで洗浄し、乾燥をし、蛍光物質 $\text{Eu}(\text{T T A})_3\text{Phen}$ （フェナントロリン系ユウロピウム錯体）を得た。

[0160] <球状蛍光体の作製>

上記で得られた蛍光物質 $\text{Eu}(\text{T T A})_3\text{Phen}$ を 0.05 g、メタクリル酸メチルを 95 g、エチレングリコールジメタクリレート（EGDMA）を 5 g、熱ラジカル開始剤である 2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（V50）を 0.5 g、それぞれ量り取って 200 ml スクリュー管に入れ、超音波洗浄器とミックスローターを用いて、攪拌混合した。冷却管をつけたセパラブルフラスコにイオン交換水 500 g、界面活性剤としてポリビニルアルコール 1.69% 溶液 59.1 g を加え、攪拌した。これに先に調整したメタクリル酸メチルとエチレングリコールジメタクリレートの混合液を加え、これを 350 rpm で攪拌しながら、50℃ に加熱し、4 時間反応させた。この懸濁液を Beckman Coulter LS13320（高分解能型レーザー回折散乱法・粒度分布測定装置、ベックマン・コールター株式会社）を用い、粒径を測定したところ、体積平均径が 104 μm であった。沈殿物を濾別し、イオン交換水で洗浄し、60℃ で乾燥させ、懸濁重合による球状蛍光体を得た。

[0161] <走査電子顕微鏡による観察>

得られた球状蛍光体について、走査型電子顕微鏡（加速電圧 15 kV）を用いて観察して、得られた球状蛍光体が球状であることを確認した。この走査型電子顕微鏡写真を図 5 に示した。

[0162] <蛍光励起スペクトルの測定>

また、この球状蛍光体について、株式会社日立製作所製の分光蛍光光度計により、蛍光波長 621 nm における励起スペクトルを測定した。この励起スペクトルを図 7 に破線として示した。

[0163] <波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製>

透明封止樹脂（分散媒樹脂）として東ソー株式会社製のエチレン-酢酸ビニル樹脂、ウルトラセン 634（MFR=4.3、酢酸ビニル含量=26%

）を100 g、アルケマ吉富株式会社製の過酸化物熱ラジカル開始剤を用い、ルペロックス101（2，5－ジメチルー2，5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン）を1.5 g、東レ・ダウコーニング株式会社製のシランカップリング剤、SZ6030（3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）を0.5 g、及び、前記球状蛍光体を1.0 gからなる混合物を100℃に調整したロールミキサで混練し、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物を得た。

[0164] ＜波長変換型太陽電池封止材シートの作製＞

上記で得られた波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の約30 gを、離型シートに挟み、0.6 mm厚ステンレス製スペーサーを用い、熱板を80℃に調整したプレスを用い、シート状にした。得られたシート状の波長変換型太陽電池封止材の屈折率は1.5であった。

[0165] ＜裏面用太陽電池封止材シートの作製＞

上記、波長変換型太陽電池封止材シートの作製において、波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の代わりに、球状蛍光体を含まない他は上記と同様にして調製した樹脂組成物を用いて、上記と同様の方法で裏面用太陽電池封止材シートを作製した。

[0166] ＜波長変換型太陽電池モジュールの作製＞

保護ガラスとしての強化硝子（旭硝子株式会社製、屈折率1.5）の上に、上記波長変換型太陽電池封止材シートを載せ、その上に、起電力を外部に取り出せるようにした太陽電池セルを受光面が下になるように載せ、さらに裏面用太陽電池封止材シート、バックフィルムとしてPETフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名：A-4300）を載せ、真空ラミネータを用いて、ラミネートして、波長変換型太陽電池モジュールを作製した。

尚、用いた太陽電池セルには屈折率1.9のセル反射防止膜が形成されている。

[0167] ＜太陽電池特性の評価＞

擬似太陽光線として、ソーラーシミュレータ（株式会社ワコム電創製、W

X S - 1 5 5 S - 1 0、AM 1. 5 G) を用い、電流電圧特性を I - V カーブトレーサー (英弘精機株式会社製、MP - 1 6 0) を用いて、J I S - C 8 9 1 4 に準拠して、モジュール封止前のセルの状態の短絡電流密度 J_{sc} と、モジュール封止後の短絡電流密度 J_{sc} とを、それぞれ測定し、その差 (ΔJ_{sc}) をとって評価した。その結果、 ΔJ_{sc} は $0. 4 7 8 \text{ mA/cm}^2$ であった。

[0168] (実施例 1 7)

実施例 1 6 の<球状蛍光体の作製>において、2 官能以上のビニル化合物 (エチレングリコールジメタクリレート) を用いることなくメタクリル酸メチルを 1 0 0 g とした以外すべて同様の方法で球状蛍光体を得た。以下同様の方法で、<走査電子顕微鏡による観察><蛍光励起スペクトルの測定><波長変換型太陽電池封止材用樹脂組成物の調製><波長変換型太陽電池封止材シートの作製><裏面用太陽電池封止材シートの作製><波長変換型太陽電池モジュールの作製><太陽電池特性の評価>を行った。

走査型電子顕微鏡写真を図 6 に、また蛍光励起スペクトルを図 7 に実線として示した。 ΔJ_{sc} は $0. 2 1 2 \text{ mA/cm}^2$ であった。

[0169] 本発明の球状蛍光体を含む波長変換型太陽電池封止材を用いて太陽電池モジュールを構成することで、太陽電池モジュールにおける光利用効率をより向上させ、発電効率をより安定的に向上させることが可能となった。

請求の範囲

- [請求項1] 蛍光物質と、透明材料と、を含む球状蛍光体。
- [請求項2] 前記蛍光物質が、有機蛍光体又は希土類金属錯体である、請求項1に記載の球状蛍光体。
- [請求項3] 前記蛍光物質が、希土類金属錯体である、請求項1又は請求項2に記載の球状蛍光体。
- [請求項4] 前記蛍光物質が、ユーロピウム錯体である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項5] 前記透明材料が、透明樹脂である、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項6] 前記透明材料が、透明ビニル樹脂である、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項7] 前記透明材料が、透明（メタ）アクリル樹脂である、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項8] 前記透明材料の屈折率が、前記蛍光物質よりも低く、1.4以上である、請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項9] 前記蛍光物質が溶解又は分散されたビニル化合物組成物を、乳化重合又は懸濁重合により得られる球状樹脂粒子である、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項10] 前記蛍光物質が溶解又は分散されたビニル化合物組成物を、懸濁重合により得られる球状樹脂粒子である、請求項1～請求項9のいずれか1項に記載の球状蛍光体。
- [請求項11] 前記ビニル化合物組成物は、2官能以上のビニル化合物を含む、請求項9又は請求項10に記載の球状蛍光体。
- [請求項12] 前記ビニル化合物組成物は、ビニル化合物として単官能の（メタ）アクリル酸誘導体及び2官能以上の（メタ）アクリル酸誘導体を含む、請求項11に記載の球状蛍光体。
- [請求項13] ラジカル捕捉剤を更に含む、請求項1～請求項12のいずれか1項

に記載の球状蛍光体。

[請求項14] 請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の球状蛍光体と、封止樹脂と、を含む光透過性の樹脂組成物層を備える波長変換型太陽電池封止材。

[請求項15] 前記球状蛍光体の前記樹脂組成物層における含有率が、0.0001～10質量パーセントである請求項14に記載の波長変換型太陽電池封止材。

[請求項16] 前記樹脂組成物層以外の光透過性層をさらに備える、請求項14又は請求項15に記載の波長変換型太陽電池封止材。

[請求項17] 前記樹脂組成物層及び前記樹脂組成物層以外の光透過性層からなる m 個の層を備え、且つ、前記 m 個の層のそれぞれの屈折率を、光入射側から順に n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 $n_{(m-1)}$ 、 n_m とした場合に、 $n_1 \leq n_2 \leq \dots \leq n_{(m-1)} \leq n_m$ である、請求項16に記載の波長変換型太陽電池封止材。

[請求項18] 太陽電池セルと、前記太陽電池セルの受光面上に配置された請求項14～請求項17のいずれか1項に記載の波長変換型太陽電池封止材と、を備える太陽電池モジュール。

[請求項19] 請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の球状蛍光体を準備する工程と、

前記球状蛍光体を封止樹脂に混合又は分散させた樹脂組成物を調製する工程と、

前記樹脂組成物をシート状に形成し、光透過性の樹脂組成物層を作製する工程と、

を有する請求項14～請求項17のいずれか1項に記載の波長変換型太陽電池封止材の製造方法。

[請求項20] 請求項14～請求項17のいずれか1項に記載の波長変換型太陽電池封止材を準備する工程と、

前記波長変換型太陽電池封止材を太陽電池セルの受光面側に配置す

る工程と、

を有する請求項 18 に記載の太陽電池モジュールの製造方法。