

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060418 A1

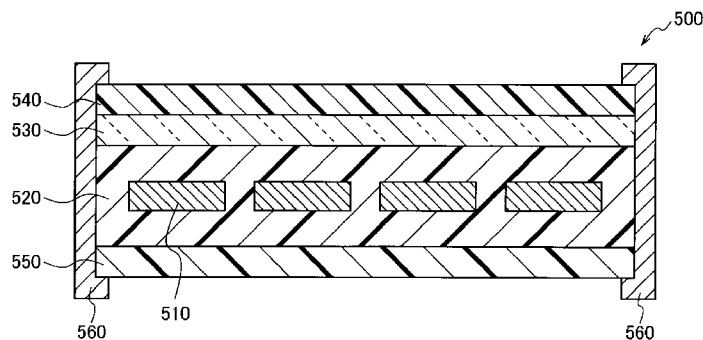
- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C01B 33/02 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) H01L 31/052 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/075315
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 2 日(02.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-246374 2010 年 11 月 2 日(02.11.2010) JP
特願 2010-246125 2010 年 11 月 2 日(02.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン(BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉川 雅人 (YOSHIKAWA, Masato). 椎野 修 (SHINO, Osamu). 大野 信吾 (OONO, Shingo). 宮野 真理 (MIYANO, Mari). 遠藤 忍 (ENDO, Shinobu). 山本 由紀子 (YAMAMOTO, Yukiko).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING RESIN MATERIAL, RESIN MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SOLAR CELL MODULE, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 樹脂材料の製造方法、樹脂材料、太陽電池モジュールの製造方法及び太陽電池モジュール

[図2]



(57) Abstract: This method for manufacturing a resin material is provided with: a step (S1) of preparing a wavelength converting material, which absorbs light having a predetermined wavelength, and radiates light having another wavelength; and a step (S2) of making a resin contain the wavelength converting material thus prepared. In the step (S2) of preparing the wavelength converting material, nano-silicon fine particles (200) are prepared as the wavelength converting material.

(57) 要約: 本発明は、所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射する波長変換材料を準備する工程 S 1 と、準備した波長変換材料を樹脂に含有する工程 S 2 と、を備える樹脂材料の製造方法であって、波長変換材料を準備する工程 S 2 では、波長変換材料としてナノシリコン微粒子 200 を準備する。



WO 2012/060418 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

樹脂材料の製造方法、樹脂材料、太陽電池モジュールの製造方法及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射する波長変換材料が含まれた樹脂によって構成される樹脂材料の製造方法及び樹脂材料に関する。また、本発明は、その樹脂材料を利用した太陽電池モジュールの製造方法及び太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 従来、所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射する波長変換材料が含まれた樹脂によって構成される樹脂材料がある。このような樹脂材料は、発光性樹脂パネルや蛍光膜形成材料として用いられる。波長変換材料として、希土類金属錯体（例えば、特許文献 1 参照）や蛍光色素（例えば、特許文献 2 参照）が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 0 7 - 2 3 0 9 5 5 号公報
特許文献2：WO 2 0 0 8 / 1 2 6 7 6 6 号公報

発明の概要

[0004] しかしながら、希土類金属錯体は、分子構造及び配位金属種によって蛍光発光波長が決まるため、放出される光の波長が限られていた。蛍光色素についても同様であった。このため、放出される光の波長をより選択可能な新たな樹脂材料が求められていた。

[0005] そこで、本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、放出される光の波長をより選択可能な新たな樹脂材料の製造方法及び樹脂材料、その樹脂材料を用いた太陽電池モジュールの製造方法及び太陽電池モジュール

を提供することを目的とする。

[0006] 上述した課題を解決するため、本発明は、次のような特徴を有している。本発明の特徴は、所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射する波長変換材料を準備する工程と、準備した前記波長変換材料を樹脂に含有する工程と、を備える樹脂材料の製造方法であって、前記波長変換材料を準備する工程では、前記波長変換材料としてナノシリコン微粒子を準備することを要旨とする。

[0007] 本発明の特徴によれば、波長変換材料を準備する工程では、波長変換材料としてナノシリコン微粒子を準備する。ナノシリコン微粒子は、粒径によって発光ピークが異なる。このため、樹脂に含まれるナノシリコン微粒子の粒径を調整することにより、本発明に係る樹脂材料は、既存の樹脂材料よりも、放出される光の波長を異ならせることができる。すなわち、本発明に係る樹脂材料は、放出される光の波長が従来の樹脂材料よりも選択できる。なお、ナノシリコン微粒子とは、ナノオーダーの粒径を有するシリコン微粒子である。

[0008] 前記波長変換材料を準備する工程は、不活性雰囲気下において、ケイ素源と炭素源とを含む混合物を焼成する焼成工程と、混合物を焼成することにより生成した気体を急冷し、シリコン微粒子を含む複合粉体を得る急冷工程と、前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程と、を備えてもよい。

[0009] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、少なくともフッ酸を含むエッチング溶液に前記混合粉体を浸漬して、前記混合粉体をエッチングする工程を備えていてもよい。

[0010] 前記エッチング溶液は、酸化剤を含んでもよい。

[0011] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、酸化剤を含まない前記エッチング溶液に前記混合粉体を浸漬し、前記混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去し、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部が除去された混合粉体を酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬してもよい。

[0012] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、前記シリコン微粒

子のバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを有する光を、前記エッチング溶液に浸漬した前記複合粉体に照射してもよい。

[0013] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、エッチングされて得られたナノシリコン微粒子の表面に付加された水素原子を、親水基又は疎水基を有する有機モノマー基によって置換する工程をさらに備えてもよい。

[0014] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、酸化雰囲気下において、前記複合粉体を加熱する工程をさらに備え、前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程において、加熱された複合粉体からナノシリコン微粒子を得てもよい。

[0015] 前記波長変換材料を樹脂に含有する工程では、熱可塑性を有する樹脂に前記ナノシリコン微粒子を含有してもよい。

[0016] 前記波長変換材料を樹脂に含有する工程では、熱硬化性を有する樹脂に前記ナノシリコン微粒子を含有してもよい。

[0017] 前記波長変換材料を樹脂に含有する工程では、溶媒に溶解可能な前記樹脂と前記ナノシリコン微粒子とを前記溶媒に添加してもよい。

[0018] 本発明の他の特徴は、上述したいずれかの製造方法を用いて製造された樹脂材料であることを要旨とする。

[0019] 本発明の他の特徴は、紫外光を吸収して、可視光を放射するナノシリコン微粒子を準備する工程と、前記ナノシリコン微粒子を樹脂に含有する工程と、前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程と、を備えたことを要旨とする。

[0020] 前記ナノシリコン微粒子を準備する工程は、不活性雰囲気下において、ケイ素源と炭素源とを含む混合物を焼成する焼成工程と、混合物を焼成することにより生成した気体を急冷し、シリコン微粒子を含む複合粉体を得る急冷工程と、前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程と、を備えてもよい。

[0021] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、少なくともフッ酸を含むエッチング溶液に前記混合粉体を浸漬して、前記混合粉体をエッチン

グする工程を備えることを要旨とする。

[0022] 前記エッチング溶液は、酸化剤を含んでもよい。

[0023] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、酸化剤を含まない前記エッチング溶液に前記混合粉体を浸漬し、前記混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去し、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部が除去された混合粉体を酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬してもよい。

[0024] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、前記シリコン微粒子のバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを有する光を、前記エッチング溶液に浸漬した前記複合粉体に照射してもよい。

[0025] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、エッチングされて得られたナノシリコン微粒子の表面に付加された水素原子を、親水基又は疎水基を有する有機モノマー基によって置換する工程をさらに備えてもよい。

[0026] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、酸化雰囲気下において、前記複合粉体を加熱する工程をさらに備え、前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程において、加熱された複合粉体からナノシリコン微粒子を得てもよい。

[0027] 前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程では、発電素子をする封止する封止材として、前記樹脂を用いてもよい。

[0028] 前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程では、発電素子の受光面側に設けられ、光を透過する透明基板として、前記樹脂を用いてもよい。

[0029] 前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程では、発電素子の受光面側に設けられ、光を透過する透明基板上に形成される保護膜として、前記樹脂を用いてもよい。

[0030] 本発明の他の特徴は、上述したいずれかの製造方法を用いて製造された太陽電池モジュールであることを要旨とする。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]図1 (a) は、本実施形態に係る樹脂材料100の概略構成図である。

図１（ｂ）は、本実施形態に係る樹脂材料１００の概略構成図である。

[図２]図２は、本実施形態に係る太陽電池モジュール５００の概略構成図である。

[図３]図３は、本実施形態に係る樹脂材料１００及び太陽電池モジュールの製造方法を説明するためのフローチャートである。

[図４]図４は、本実施形態に係るナノシリコン微粒子２００の製造に用いられる製造装置１の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明に係る樹脂材料及び太陽電池モジュールの一例について、図面を参照しながら説明する。具体的には、（１）樹脂材料１００の概略構成、（２）太陽電池モジュール５００の概略構成、（３）樹脂材料１００及び太陽電池モジュールの製造方法、（４）作用効果、（５）比較評価、について説明する。

[0033] 以下の図面の記載において、同一または類似の部分には、同一又は類似の符号を付している。図面は模式的なものであり、各寸法の比率などは現実のものとは異なることを留意すべきである。従って、具体的な寸法などは以下の説明を参酌して判断すべきものである。図面相互間においても互いの寸法の関係や比率が異なる部分が含まれていることは勿論である。

[0034] （１）樹脂材料１００の概略構成

本実施形態に係る樹脂材料１００の概略構成について、図１を参照しながら説明する。図１（ａ）及び図１（ｂ）は、本実施形態に係る樹脂材料１００の概略構成図である。

[0035] 図１（ａ）に示されるように、樹脂材料１００は、樹脂１５０とナノシリコン微粒子２００とによって構成される。具体的には、樹脂材料１００は、ナノシリコン微粒子２００が含まれた樹脂１５０によって構成される。

[0036] 樹脂１５０には、例えば、熱可塑性を有する樹脂、熱硬化性を有する樹脂及び溶媒に溶解する樹脂が用いられる。熱可塑性を有する樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ＥＶＡ樹脂、アクリル樹脂、ポリエ

ステル樹脂、ナイロン等のポリアミド樹脂、塩ビ樹脂、熱可塑ウレタン、ポリカーボネート、フッ素樹脂が挙げられる。熱硬化性を有する樹脂としては、例えば、熱硬化型EVA樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、熱硬化ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。熱以外にも、放射線硬化、電子線硬化、紫外線硬化樹脂も用いることができる。溶媒に溶解する樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、塩ビ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂が挙げられる。溶媒としては、有機溶剤や水が挙げられる。

[0037] ナノシリコン微粒子200は、所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射する。具体的には、紫外線を吸収して可視領域における波長の光を放射する。ナノシリコン微粒子200は、粒径によって発光ピークが異なる。このため、所望の発光ピークを有するナノシリコン微粒子200を用いることにより、放出される光の波長が選択可能となる。

[0038] ナノシリコン微粒子200は、ナノオーダーの粒径を有するシリコン微粒子である。具体的には、ナノシリコン微粒子200は、平均粒径が10nm以下である。ナノシリコン微粒子200の平均粒径は、1nm以上、5nm以下が好ましい。所望の発光ピークを得るために、粒径を変えることが好ましく、その分布は±0.5nm程度に制御することが望ましい。

[0039] ナノシリコン微粒子200の表面には、有機分子を終端させることが望ましく、溶液が親水性の場合、ナノシリコン微粒子200の表面に親水基を有する有機モノマーを終端させることが好ましい。溶液が疎水性の場合、ナノシリコン微粒子200の表面に疎水基を有する有機モノマーを終端することが好ましい。これにより、ナノシリコン微粒子200は、溶液中で凝集することを防ぐことができる。その結果、可溶性樹脂150において、均等に分布しやすくなる。

[0040] 図1(b)に示されるように、樹脂材料100は、基板250上に形成されても良い。

[0041] (2) 太陽電池モジュール500の概略構成

本実施形態に係る樹脂材料の概略構成について、図2を参照しながら説明する。図2は、本実施形態に係る太陽電池モジュール500の概略構成図である。

[0042] 図2に示されるように、太陽電池モジュール500は、発電素子510、封止材520、透明基板530、保護膜540、裏面シート550、フレーム560を有する。

[0043] 発電素子510は、光を受光し、光エネルギーを電気エネルギーへと変換する。発電素子510として、例えば、シリコンセルが用いられる。図示されていないが、発電素子は、配線材によって、隣接する発電素子と電氣的に接続されている。

[0044] 封止材520は、発電素子510を封止する。封止材520は、透明基板530と裏面シート550との間で発電素子510を覆っており、発電素子510を保護する。封止材としては、例えば、熱硬化性樹脂（例えば、EVA）が用いられる。

[0045] 透明基板530は、発電素子510の受光面側に配置される。透明基板530は、太陽電池モジュールの表面を保護する。透明基板530としては、例えば、ガラス板、熱可塑性樹脂（例えば、フッ素樹脂、アクリル樹脂）が用いられる。

[0046] 保護膜540は、透明基板530上に形成される。具体的には、封止材520を挟んで透明基板530の反対側の面に形成される。保護膜540は、太陽電池モジュールの表面を保護する。保護膜540としては、例えば、塗工性の樹脂（例えば、フッ素樹脂、アクリル系樹脂）が用いられる。なお、太陽電池モジュール500は、保護膜540を必ずしも有していなくても良い。

[0047] 裏面シート550は、発電素子510の裏面側に配置される。裏面シート550は、防水性及び耐候性を有する。裏面シート550としては、例えば、樹脂シート（例えば、フッ素樹脂、ポリエステル樹脂）が用いられる。

[0048] フレーム５６０は、太陽電池モジュール５００の側面を保護するために用いられる。また、フレーム５６０は、保護膜５４０、透明基板５３０、封止材５２０、裏面シート５５０の順に積層されたものを固定するために用いられる。フレーム５６０としては、アルミフレームが用いられる。

[0049] 本実施形態に係る太陽電池モジュール５００において、透明基板５３０、封止材５２０、保護膜５４０の少なくともいずれかに、ナノシリコン微粒子２００が含まれる。透明基板５３０、封止材５２０、保護膜５４０の全てにおいて、ナノシリコン微粒子２００を含んでいても良い。ナノシリコン微粒子２００は、紫外光を吸収して、可視光を放射する。ナノシリコン微粒子２００の特徴は、上述した特徴と同様である。

[0050] (３) 樹脂材料１００及び太陽電池モジュール５００の製造方法

本実施形態に係る樹脂材料１００及び太陽電池モジュール５００の製造方法について、図２から図４を参照しながら説明する。図２は、本実施形態に係る太陽電池モジュール５００の概略構成図である。図３は、本実施形態に係る樹脂材料１００及び太陽電池モジュール５００の製造方法を説明するためのフローチャートである。図４は、本実施形態に係るナノシリコン微粒子２００の製造に用いられる製造装置１の概略構成図である。図２に示されるように、本実施形態に係る樹脂材料１００の製造方法は、ナノシリコン微粒子準備工程Ｓ１と樹脂材料形成工程Ｓ２とを備える。また、本実施形態に係る太陽電池モジュール５００の製造方法は、ナノシリコン微粒子準備工程Ｓ１と樹脂材料形成工程Ｓ２と太陽電池モジュール製造工程Ｓ３とを備える。

[0051] (３．１) ナノシリコン微粒子準備工程Ｓ１

図３に示されるように、ナノシリコン微粒子準備工程Ｓ１は、焼成工程Ｓ１１、急冷工程Ｓ１２、除去工程Ｓ１３及び置換工程Ｓ１４を有する。

[0052] 図４に示されるように、製造装置１は、珪素源と炭素源を含む混合物を容器Ｗに收容し加熱雰囲気を形成する加熱容器２と、加熱容器２を保持するステージ８と、容器Ｗに收容された混合物を加熱する発熱体１０ａ及び発熱体１０ｂと、加熱容器２と発熱体１０ａ及び発熱体１０ｂを覆う断熱材１２と

、加熱容器 2 から吸引管 21 を介して反応ガスを吸引するブロア 23 と、複合粉体を收容する集塵機 22 と、ガスを供給する供給管 24 を有する吸引装置 20 と、を備える。吸引装置 20 は加熱容器 2 内に加熱及び不活性雰囲気を維持しながら SiO ガスを吸引することができる。吸引装置 20 内は、アルゴンガスが循環するように設けられている。また設定圧力により自動開閉する電磁弁 25 を備える。

[0053] (3. 1. 1) 焼成工程 S11

焼成工程 S11 は、不活性雰囲気下において、珪素源と炭素源とを含む混合物を焼成する工程である。工程 S11 は、珪素源と炭素源とから混合物を生成する工程（混合物生成工程）と、混合物生成工程で生成された混合物を焼成する工程（混合物焼成工程）とを有する。

[0054] 珪素源、すなわち、珪素含有原料としては、液状の珪素源と固体状の珪素源とを併用することができる。ただし、少なくとも一種は、液状の珪素源から選ばれなくてはならない。

[0055] 液状の珪素源としては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体が用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられる。具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられる。ハンドリングの点からは、エトキシシランが好ましい。テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が 2～15 程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状の珪素源が挙げられる。

[0056] これら液状の珪素源と併用可能な固体状の珪素源としては、酸化珪素が挙げられる。酸化珪素には、SiO₂ の他、シリカゾル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部に OH 基やアルコキシル基を含む）、二酸化珪素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉体）等が挙げられる。

[0057] これら珪素源のなかでも、均質性やハンドリング性の観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉体

シリカとの混合物等が好適である。

[0058] 炭素源、すなわち、炭素含有原料は、不純物元素を含まない触媒を用いて合成され、加熱及び／又は触媒、若しくは架橋剤により重合又は架橋して硬化しうる任意の1種もしくは2種以上の有機化合物から構成されるモノマー、オリゴマー及びポリマーである。

[0059] 炭素含有原料の好適な具体例としては、不純物元素を含まない触媒を用いて合成されたフェノール樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂などの硬化性樹脂が挙げられる。特に、残炭率が高く、作業性に優れているレゾール型またはノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

[0060] 本実施形態に有用なレゾール型フェノール樹脂は、不純物元素を含まない触媒（具体的には、アンモニアまたは有機アミン）の存在下において、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、ビスフェノールAなどの1価または2価のフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類とを反応させて製造する。

[0061] 触媒として用いる有機アミンは、第一級、第二級、および第三級アミンのいずれでもよい。有機アミンとしては、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、N-メチルアニリン、ピリジン、モルホリン等を用いることができる。

[0062] フェノール類とアルデヒド類とをアンモニアまたは有機アミンの存在下に反応させてレゾール型フェノール樹脂を合成する方法は、使用触媒が異なる以外は、従来公知の方法を採用できる。

[0063] 即ち、フェノール類1モルに対し、1～3モルのアルデヒド類と0.02～0.2モルの有機アミン又はアンモニアを加え、60～100℃に加熱する。

[0064] 一方、本実施形態に有用なノボラック型フェノール樹脂は、上記と同様の1価または2価フェノール類とアルデヒド類とを混合し、不純物元素を含

ない酸類（具体的には、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸またはシュウ酸など）を触媒として反応させて製造することができる。

[0065] ノボラック型フェノール樹脂の製造も従来公知の方法を採用できる。即ち、フェノール類1モルに対し、0.5～0.9モルのアルデヒド類と0.02～0.2モルの不純物元素を含まない無機酸又は有機酸を加え、60～100℃に加熱する。

[0066] なお、不純物の一例として、Fe、Ni、Cu、Cr、V、W等の重金属元素、Li、Na、K等のアルカリ金属元素、並びにBe、Mg、Ca、B、Al、Ga等のアルカリ土類若しくは両性金属元素などが挙げられる。

[0067] 混合物生成工程では、珪素含有原料と炭素含有原料とを混合した原料混合物に、必要に応じて重合又は架橋用の触媒又は架橋剤を加え、溶媒中で溶解する。重合又は架橋反応を生じさせて混合物を生成する。原料混合物は、150℃程度で加熱される。これによって、混合物を乾燥させる。Si/C比は、0.5～3.0が好ましい。

[0068] 混合物焼成工程では、混合物生成工程で得られた混合物を不活性気体の雰囲気下で焼成する工程である。混合物を容器Wに収容する。発熱体10a及び発熱体10bを用いて、不活性気体の雰囲気下で加熱焼成して、混合物を炭化及び珪化する。これによって、炭素及びケイ素を含んだ気体が発生する。具体的には、以下の式(1)に示されるように、一酸化ケイ素(SiO)が生成される。

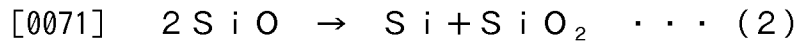
[0069]
$$\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO} \quad \cdots (1)$$

不活性気体雰囲気とは、非酸化性雰囲気である。不活性気体は、例えば、真空、窒素、ヘリウムまたはアルゴンを含む。

[0070] (3.1.2) 急冷工程S12

次に、急冷工程S2を行う。急冷工程S2は、混合物を焼成することにより生成した気体を急冷し、複合粉体を得る工程である。ブローア23を作動させる。そして吸引管21を介して加熱容器2内からアルゴンガス気流に乗せて生成ガスを抜き出す。断熱材12の外部は室温に保たれているため、生成

ガスは、室温まで急冷される。そして生成ガスからシリコン微粒子（Si）を含んだ複合粉体を得られる。具体的には、1600℃未満の温度にて冷却することによって、以下の式（2）で示されるように、シリコン微粒子を含んだ複合粉体を得られる。



ただし、式（2）の反応は、完全に進行するわけではないため、複合粉体は、ケイ素（Si）と二酸化ケイ素（SiO₂）だけではなく、一酸化ケイ素（SiO）も含んでいる。すなわち、複合粉体は、不純物を除いて、SiとSiO_x（x＝1又は2）からなっている。

[0072] 得られた複合粉体を集塵機22に集塵する。アルゴン気流は、供給管24を介して加熱容器2に送り込まれる。

[0073] （3. 1. 3）除去工程S13

次に、除去工程S13を行う。除去工程S13は、混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素を除去し、ナノシリコン微粒子200を得る工程である。

[0074] 除去工程S13では、急冷工程S12によって得られた複合粉体を、不活性雰囲気下において加熱する加熱処理工程を行っても良い。これによって、ナノシリコン微粒子200の結晶性を向上できる。不活性雰囲気にするために、例えば、希ガスが用いられる。加熱処理工程は、800℃から1300℃の温度範囲で行われる。良好な結晶性を得るために、加熱処理工程は、900℃から1100℃の温度範囲で行われることが好ましい。

[0075] また、酸性雰囲気下において複合粉体を加熱する工程を行っても良い。酸性雰囲気下において、複合粉体を加熱することにより、複合粉体に含まれるシリコン微粒子の表面が酸化される。具体的には、シリコン微粒子の表面を形成するケイ素が二酸化ケイ素へと酸化される。このとき、粒径の大きいシリコン微粒子の方が、粒径の小さいシリコン微粒子に比べて、表面が酸化される。従って、粒径の大きいシリコン微粒子の粒径が、酸化によって粒径が小さくなる割合に比べると、粒径の小さいシリコン微粒子は、粒径はあまり

小さくならない。従って、粒径のそろったナノシリコン微粒子200が得られる。800℃から1300℃の温度範囲で行われた場合、不活性雰囲気下において加熱する加熱処理工程と同様の効果が得られるため、不活性雰囲気下における加熱処理工程を省略しても良い。

[0076] また、加熱温度を変化させることにより、シリコン微粒子の表面が二酸化ケイ素へと酸化される割合も異なるため、ナノシリコン微粒子の粒径を制御することができる。具体的には、加熱温度を高温にするほど、シリコン微粒子の表面が二酸化ケイ素へとより酸化される。従って、加熱温度を高温にするほど、得られるナノシリコン微粒子の平均粒径が小さくなる。

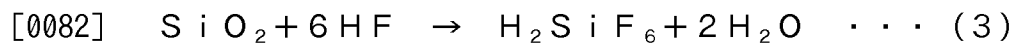
[0077] 加熱工程によりシリコン微粒子の表面が二酸化ケイ素へと酸化された複合粉体を解砕しても良い。解砕には、例えば、ボールミルが用いられる。解砕により、複合粉体は、細かく解砕される。解砕した複合粉体を遠心分離により分離する。これにより、粒径のそろったシリコン微粒子200を含む複合粉体を得ることができる。なお、ナノシリコン微粒子200を含む複合粉体を得られた場合には、該複合粉体を用いて、樹脂材料形成工程S2を行っても良い。

[0078] 急冷工程S12、加熱工程、又は解砕・遠心分離工程によって得られた複合粉体を少なくともフッ酸を含むエッチング溶液に浸漬してエッチングする。具体的には、フッ酸及び酸化剤を含んだエッチング溶液に混合粉体を浸漬してエッチングする。エッチング時間が長くなるほど、発光ピークは、短波長側にシフトする傾向がある。所望の発光ピークが得られる程度までエッチングが進行した時点でナノシリコン微粒子200をエッチング溶液から取り出し、適宜乾燥することで所望の発光ピークを有するナノシリコン微粒子200が得られる。

[0079] 酸化剤としては、例えば、硝酸(HNO_3)及び過酸化水素(H_2O_2)が挙げられる。エッチング溶液には、ナノシリコン微粒子200の回収を容易にするため、疎水性溶媒(例えば、シクロヘキサン)、微極性溶媒(例えば、2-プロパノール)を混ぜても良い。

[0080] 上述したエッチング工程の他に、例えば、フッ酸を含み酸化剤を含まないエッチング溶液に混合粉体を浸漬して一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去した後に、酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬するエッチング工程により、ナノシリコン微粒子200を得ても良い。

[0081] 混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去する場合、複合粉体の量に応じて、フッ酸の量又はフッ酸の濃度を調整する。例えば、複合粉体を、一酸化ケイ素と二酸化ケイ素との等モル混合物とする。すなわち、浸漬させる複合粉体のモル数を $2x$ とすると、複合粉体には、 SiO と SiO_2 とがそれぞれ x モル含まれているとする。等モル混合物を全て溶解させるのに必要最小限度のフッ酸の量を当量とする。この必要最小限のフッ酸は、以下の式(3)、式(4)を用いて計算できる。



当量の1～99%の酸を用いることによって、複合粉体に含まれる部分の一酸化ケイ素及び部分の二酸化ケイ素が溶解する。従って、ケイ素、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素が含まれる複合粉体を得られる。

[0083] 混合粉体に加えられた溶媒に、時間をかけてフッ酸を添加することが好ましい。具体的には、フッ酸を1分当たり1ml以下の割合で溶媒に添加するのが好ましい。時間をかけて溶媒にフッ酸をゆっくりと加えることによって、急激な発熱を抑えることができる。また、発泡も抑えることができる。

[0084] フッ酸を含んだエッチング溶液に、複合粉体を1時間以上浸漬させるのが好ましい。フッ酸を含んだエッチング溶液に、複合粉体を48時間以上浸漬させるのがより好ましい。48時間経過すれば、フッ酸と複合粉体との反応は収束しているため、ケイ素の表面を包含している一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素をより確実に除去できる。

[0085] このようにして得られた一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素が除去された混合粉体を酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬することにより、ナノシリコン微粒子200を得ることができる。

- [0086] さらに、複合粉体に含まれるケイ素のバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを有する光を、エッチング溶液に浸漬した複合粉体に照射しても良い。複合粉体に含まれるケイ素のバンドギャップエネルギーは、ケイ素（シリコン微粒子）の粒径によって異なる。従って、所望の粒径のナノシリコン微粒子200を得るために、照射する光やエッチング時間を適宜調整する。
- [0087] 照射する光は、一定の波長のみからなる光である単色光が好ましい。複数の波長からなる光に比べて、粒径を制御しやすいためである。
- [0088] 光を照射しながらエッチングを進行させ、所望の粒径のナノシリコン微粒子200となった時点で、ナノシリコン微粒子200をエッチング溶液から取り出す。取り出したナノシリコン微粒子200を適宜乾燥させる。これにより、ナノシリコン微粒子200が得られる。
- [0089] なお、ナノシリコン微粒子200は、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素が完全に除去されたものである必要はなく、波長変換に支障が無ければ、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素が部分的又は全体的に覆われたナノシリコン微粒子200を含んでいても良い。
- [0090] エッチング工程が行われたナノシリコン微粒子200の表面には、エッチング工程で使用したフッ酸によって、部分的にH原子が付加している。そこで、ナノシリコン微粒子200の表面に親水基を有する不飽和炭化水素基を導入しても良い。すなわち、ナノシリコン微粒子200の表面に付加されたH原子を、親水基を有する不飽和炭化水素基で置換しても良い。ヒドロシリル化反応を行わせることにより、ナノシリコン微粒子200の活性末端であるSi-HのH原子を、親水基を有する不飽和炭化水素基で置換する。
- [0091] 親水基を有する不飽和炭化水素基は、親水基を有するイソプレノイド化合物から生成される基である。例えば、リナロール等のモノテルペノイドが適用可能である。また、親水基を有する不飽和炭化水素基は、親水基を有するアリル化合物から生成される基であってもよい。例えば、アリルアルコール、オイゲノール等が適用可能である。更に、親水基を有する不飽和炭化水素

基は、生体にとって非毒性の天然由来高分子であることが好ましい。

[0092] 有機溶媒への分散性を考慮して、ナノシリコン微粒子200の表面に、疎水基を有するイソプレノイド化合物から生成される基を導入することもできる。例えば、 β ピネン等のモノテルペノイドが適用可能である。

[0093] ナノシリコン微粒子200の活性末端であるSi-HのH原子を、 β ピネンのように疎水基を有するモノテルペノイドから生成される不飽和炭化水素基で置換することにより、有機溶媒に対する分散性を向上することができる。

[0094] このようにして準備したナノシリコン微粒子200を用いて、樹脂材料形成工程S2を行う。

[0095] なお、太陽電池モジュール500に用いる樹脂材料を形成する場合、準備したナノシリコン微粒子200は、紫外光を吸収して、可視光を放射する粒径である。

[0096] (3. 2) 樹脂材料形成工程S2

樹脂材料形成工程S2は、準備したナノシリコン微粒子200を樹脂150に含有する工程である。

[0097] 樹脂150としては、例えば、熱可塑性を有する樹脂（例えば、アクリル樹脂）、熱硬化性を有する樹脂（例えば、熱硬化EVA樹脂）が挙げられる。樹脂150にナノシリコン微粒子200を加え、混ぜ込む。ナノシリコン微粒子200が混ぜ込まれた樹脂150をペレット化する。ペレット化した樹脂150をカレンダー、押出成形又は射出成形等により任意の形状の樹脂材料100を製造する。フィルム状の樹脂材料100を製造しても良い。樹脂150が熱硬化性を有する場合、熱、光、電子線、放射線等により架橋しても良い。

[0098] 樹脂150が溶媒に溶解可能な場合、溶解可能な溶媒に樹脂150とナノシリコン微粒子200とを添加しても良い。樹脂150が溶解した溶液を用いて、例えば、塗工法や印刷法を用いて、任意の形状の樹脂材料100を製造しても良い。フィルム状の樹脂材料100を製造しても良い。図1(b)

に示されるように、基板 250 上に樹脂材料 100 を形成しても良い。樹脂 150 が熱硬化性を有する場合、熱、光、電子線、放射線等により架橋しても良い。

[0099] このようにして、所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射するナノシリコン微粒子 200 が含まれた樹脂 150 によって構成される樹脂材料 100 が製造できる。

[0100] 太陽電池モジュール 500 に樹脂材料 100 を用いる場合には、太陽電池モジュールの各部材（例えば、透明基板 530、封止材 520、保護膜 540）に適した樹脂 150 にナノシリコン微粒子 200 を加えることが好ましい。例えば、ナノシリコン微粒子 200 を含んだ樹脂材料 100 が、透明基板 530 として用いられる場合には、ナノシリコン微粒子 200 を熱可塑性樹脂に加えてもよい。ナノシリコン微粒子 200 を含んだ樹脂材料 100 が、封止材 520 として用いられる場合には、ナノシリコン微粒子 200 を熱硬化性樹脂に加えてもよい。ナノシリコン微粒子 200 を含んだ樹脂材料 100 が、保護膜 540 として用いられる場合には、ナノシリコン微粒子 200 を樹脂 150 が溶解した溶液に加えてもよい。

[0101] （3. 3）太陽電池モジュール製造工程 S3

太陽電池モジュール製造工程 S3 は、ナノシリコン微粒子が含有された樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程である。

[0102] 互いに電氣的に接続された複数の発電素子 510 を準備する。

[0103] 透明基板 530、封止材 520、保護膜 540 の少なくともいずれかに、ナノシリコン微粒子が含まれた上記樹脂材料を用いる。具体的には、ナノシリコン微粒子が含有された樹脂を、発電素子 510 をする封止する封止材 520 として用いる。発電素子 510 の受光面側に設けられ、光を透過する透明基板 530 として用いる。発電素子 510 の受光面側に設けられ、光を透過する透明基板 530 上に形成される保護膜 540 として用いる。

[0104] 透明基板 530 上に、封止材 520、複数の発電素子 510、封止材 520、裏面シート 550 を順に積層して積層体とする。この積層体を所定条件

にて加熱する。透明基板 530 上に保護膜 540 を形成する。その後、フレーム 560 を取り付ける。

[0105] 以上により、本実施形態に係る太陽電池モジュール 500 が形成される。

[0106] (4) 作用効果

本実施形態に係る樹脂材料 100 の製造方法よれば、ナノシリコン微粒子準備工程 S1 では、波長変換材料としてナノシリコン微粒子 200 を準備する。すなわち、波長変換材料としてナノシリコン微粒子 200 が用いられる。ナノシリコン微粒子 200 は、粒径によって発光ピークが異なる。このため、樹脂 150 に含まれるナノシリコン微粒子 200 の粒径を調整することにより、本発明に係る樹脂材料は、既存の樹脂材料よりも、放出される光の波長を異ならせることができる。すなわち、樹脂材料 100 は、放出される光の波長が従来の樹脂材料よりも選択できる。

[0107] 本実施形態に係る樹脂材料 100 の製造方法よれば、ナノシリコン微粒子準備工程 S1 は、焼成工程 S11 と、急冷工程 S12 と、除去工程 S13 とを備える。さらに、ナノシリコン微粒子準備工程 S1 は、少なくともフッ酸を含むエッチング溶液に混合粉体を浸漬してエッチングする。また、エッチング溶液は、酸化剤を含む。これにより、混合粉体に含まれるシリコン微粒子をエッチングして、ナノシリコン微粒子 200 が得られる。

[0108] 本実施形態に係る樹脂材料 100 の製造方法よれば、ナノシリコン微粒子準備工程 S1 では、酸化剤を含まずフッ酸を含むエッチング溶液に混合粉体を浸漬し、混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去し、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部が除去された混合粉体を酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬する。酸化剤を含まずフッ酸を含むエッチング溶液に混合粉体を浸漬することによって、混合粉体に含まれるシリコン微粒子は、除去されず、混合粉体に含まれる一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素のみが除去される。一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素のみが除去されるため、シリコン微粒子の粒径は変わらない。このため、粒径の変わらないシリコン微粒子と、一部が除去された一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素とが含まれた混合粉体を得ら

れる。この混合粉体は、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素が除去された分だけ、急冷工程 S 1 2 により得られた混合粉体に比べて、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素を除去する時間が短縮できる。従って、シリコン微粒子の粒径の調整に使える時間が増加する。さらに、シリコン微粒子は、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素に覆われている量が減少しているため、一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素に厚く覆われている場合に比べると、粒径を制御しやすくなる。従って、所望の発光ピークを有するナノシリコン微粒子 200 が得られるため、放出される光の波長が選択可能な樹脂材料 100 を製造することができる。

[0109] 本実施形態に係る樹脂材料 100 の製造方法よれば、ナノシリコン微粒子準備工程 S 1 では、シリコン微粒子のバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを有する光を、エッチング溶液に浸漬した複合粉体に照射しても良い。バンドギャップエネルギーよりも大きなエネルギーを持つ光がシリコン微粒子に照射されると、シリコン微粒子の内部に電子正孔対が発生するため、シリコン微粒子とフッ酸との反応が促進される。この結果、シリコン微粒子のエッチングが促進される。シリコン微粒子は、粒径が小さいほどバンドギャップエネルギーは大きくなる。このため、照射されるエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーのシリコン微粒子は、電子正孔対が発生しないため、エッチングの促進は抑えられる。従って、粒径の大きなシリコン微粒子は、エッチングが促進されるため、早くエッチングされる。エッチングされて、照射されるエネルギーよりも大きなバンドギャップエネルギーの粒径になると、ゆっくりとエッチングされる。その結果、得られるナノシリコン微粒子 200 の粒度分布がシャープになるため、粒径のそろったナノシリコン微粒子 200 を得ることができる。

[0110] 本実施形態に係る樹脂材料 100 の製造方法よれば、エッチングされて得られたナノシリコン微粒子 200 の表面に付加された水素原子を、親水基又は疎水基を有する有機モノマーによって置換する工程をさらに備える。これにより、ナノシリコン微粒子 200 は、溶液中で凝集することを防ぐことが

できる。その結果、可溶性の樹脂１５０において、均等に分布しやすくなる。

[0111] 本実施形態に係る樹脂材料１００の製造方法よれば、酸化雰囲気下において、複合粉体を加熱する工程をさらに備え、複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程において、加熱された複合粉体からナノシリコン微粒子２００を得る。これにより、複合粉体に含まれるシリコン微粒子の表面は酸化され、二酸化ケイ素が形成される。粒径の小さいシリコン微粒子ほど二酸化ケイ素が形成されにくい。このため、粒径の大きなシリコン微粒子の表面は、より多く二酸化ケイ素に酸化され、粒径の小さなシリコン微粒子の表面は、二酸化ケイ素にあまり酸化されない。従って、粒径のそろったナノシリコン微粒子が得られるため、放出される光の波長がより選択可能となる。

[0112] 本実施形態に係る太陽電池モジュール５００の製造方法よれば、紫外光を吸収して、可視光を放射するナノシリコン微粒子２００を準備する工程Ｓ１と、ナノシリコン微粒子２００を樹脂１５０に含有する工程Ｓ２と、樹脂材料１００を用いて太陽電池モジュールを製造する工程Ｓ３と、を備える。紫外光を吸収して、可視光を放射するナノシリコン微粒子２００を含有する樹脂１５０を用いて太陽電池モジュール５００を製造する。

[0113] 従来、複数の発電素子を有する太陽電池モジュールが知られている（例えば、特開２０１０－１０９０９９号公報）。太陽電池モジュールは、発電素子を封止する封止材や透明基板を有している。これにより、発電素子を保護し、また、太陽電池モジュールの取り扱いを容易にしている。太陽光は、紫外光や可視光を含む広い波長領域の光を有している。しかしながら、太陽光が発電素子に入射しても、全ての波長領域の光に対して、光エネルギーを電気エネルギーに変換することはできない。発電素子により吸収される波長領域の光は、発電素子の物性により決定される。一般的な発電素子において、可視光は吸収され電気エネルギーに変換されるものの、紫外光は充分に利用できていなかった。従って、より広い波長領域の光を有効に利用して、発電効率を向上させることが求められていた。

[0114] ナノシリコン微粒子200は、紫外光を吸収して可視光を放射する。このため、ナノシリコン微粒子200から放射された可視光を発電素子510が吸収することにより、本来なら吸収されなかった紫外光が利用されるため、発電効率の向上が図られる。

[0115] ナノシリコン微粒子200は、ナノオーダーの粒径であるため、樹脂150に含まれていても光を妨げることがない。従って、樹脂150がナノシリコン微粒子200を含んでいても発電効率が低下することもない。

[0116] また、ナノシリコン微粒子200は、粒径によって発光ピークが異なる。このため、樹脂150に含まれるナノシリコン微粒子200の粒径を調整することにより、放出される光の波長も調整できる。これにより、発電素子510の光吸収特性に応じて、放出する光の波長を調整できるため、発電効率の向上が図られる。

[0117] (5) 比較評価

本発明の効果を確かめるために、以下の太陽電池モジュールを用いて、発電効率の評価を行った。

[0118] (5. 1)

ナノシリコン微粒子が含有された溶液をアクリル系樹脂に添加した。このアクリル系樹脂を保護膜540として、ガラス製の透明基板530上にコーティングした。このコーティングされた透明基板530を用いて太陽電池モジュールを製造した（実施例1）。ナノシリコン微粒子を含有していないアクリル樹脂を保護膜540として、同様に、太陽電池モジュールを製造した（比較例1）。

[0119] 実施例1と比較例1との太陽電池モジュールをそれぞれ発電させ、発電効率を比較した。その結果、実施例1の方が比較例1に比べて、発電効率が向上していることが分かった。

[0120] (5. 2)

耐熱性アクリル樹脂に、ナノシリコン微粒子を添加して、樹脂板を形成した。この樹脂板を透明基板530として用いて、太陽電池モジュールを製造

した（実施例２）。ナノシリコン微粒子を含有していない耐熱性アクリル樹脂を透明基板５３０として用いて、太陽電池モジュールを製造した（比較例２）。

[0121] 実施例２と比較例２との太陽電池モジュールをそれぞれ発電させ、発電効率を比較した。その結果、実施例２の方が比較例２に比べて、発電効率が向上していることが分かった。

[0122] （５．３）

熱硬化型ＥＶＡに、ナノシリコン微粒子を添加した。ナノシリコン微粒子が添加されたＥＶＡを封止材５２０として用いて、太陽電池モジュールを製造した（実施例３）。ナノシリコン微粒子を含有していない熱硬化型ＥＶＡを封止材５２０として用いて太陽電池モジュールを製造した（比較例３）。

[0123] 実施例３と比較例３との太陽電池モジュールをそれぞれ発電させ、発電効率を比較した。その結果、実施例３の方が比較例３に比べて、発電効率が向上していることが分かった。

[0124] 本発明は上記の実施形態によって記載したが、この開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には様々な代替実施形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。本発明はここでは記載していない様々な実施形態を含む。本発明の技術的範囲は上記の説明から妥当な請求の範囲に係る発明特定事項によってのみ定められるものである。

[0125] なお、日本国特許出願第２０１０－２４６１２５号（２０１０年１１月２日出願）及び日本国特許出願第２０１０－２４６３７４号（２０１０年１１月２日出願）の全内容が、参照により、本願明細書に組み込まれている。

産業上の利用可能性

[0126] 本発明によれば、放出される光の波長をより選択可能となる樹脂材料を提供できる。また、本発明によれば、紫外光を有効に利用して発電効率を向上させた太陽電池モジュールを提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 所定の波長の光を吸収して、別の波長の光を放射する波長変換材料を準備する工程と、
準備した前記波長変換材料を樹脂に含有する工程と、を備える樹脂材料の製造方法であって、
前記波長変換材料を準備する工程では、前記波長変換材料としてナノシリコン微粒子を準備する樹脂材料の製造方法。
- [請求項2] 前記波長変換材料を準備する工程は、
不活性雰囲気下において、ケイ素源と炭素源とを含む混合物を焼成する焼成工程と、
混合物を焼成することにより生成した気体を急冷し、シリコン微粒子を含む複合粉体を得る急冷工程と、
前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程と、を備える請求項1に記載の樹脂材料の製造方法。
- [請求項3] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、少なくともフッ酸を含むエッチング溶液に前記混合粉体を浸漬して、前記混合粉体をエッチングする工程を備える請求項2に記載の樹脂材料の製造方法。
- [請求項4] 前記エッチング溶液は、酸化剤を含む請求項3に記載の樹脂材料の製造方法。
- [請求項5] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、
酸化剤を含まない前記エッチング溶液に前記混合粉体を浸漬し、前記混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去し、
一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部が除去された混合粉体を酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬する請求項3に記載の樹脂材料の製造方法。
- [請求項6] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、前記シリコン微粒子のバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを有す

る光を、前記エッチング溶液に浸漬した前記複合粉体に照射する請求項 3 から 5 の何れか 1 項に記載の樹脂材料の製造方法。

[請求項7] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、
エッチングされて得られたナノシリコン微粒子の表面に付加された水素原子を、親水基又は疎水基を有する有機モノマー基によって置換する工程をさらに備える請求項 3 から 6 の何れか 1 項に記載の樹脂材料の製造方法。

[請求項8] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、
酸化雰囲気下において、前記複合粉体を加熱する工程をさらに備え、
前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程において、加熱された複合粉体からナノシリコン微粒子を得る請求項 2 から 7 の何れか 1 項に記載の樹脂材料の製造方法。

[請求項9] 前記波長変換材料を樹脂に含有する工程では、熱可塑性を有する樹脂に前記ナノシリコン微粒子を含有する請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載の樹脂材料の製造方法。

[請求項10] 前記波長変換材料を樹脂に含有する工程では、熱硬化性を有する樹脂に前記ナノシリコン微粒子を含有する請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載の樹脂材料の製造方法。

[請求項11] 前記波長変換材料を樹脂に含有する工程では、溶媒に溶解可能な前記樹脂と前記ナノシリコン微粒子とを前記溶媒に添加する請求項 1 から 8 の何れか 1 項に記載の樹脂材料の製造方法。

[請求項12] 請求項 1 から 11 の何れか 1 項に記載の製造方法によって製造された樹脂材料。

[請求項13] 紫外光を吸収して、可視光を放射するナノシリコン微粒子を準備する工程と、
前記ナノシリコン微粒子を樹脂に含有する工程と、
前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程と、を備えた

太陽電池モジュールの製造方法。

- [請求項14] 前記ナノシリコン微粒子を準備する工程は、
不活性雰囲気下において、ケイ素源と炭素源とを含む混合物を焼成する焼成工程と、
混合物を焼成することにより生成した気体を急冷し、シリコン微粒子を含む複合粉体を得る急冷工程と、
前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程と、を備える請求項13に記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項15] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、少なくともフッ酸を含むエッチング溶液に前記混合粉体を浸漬して、前記混合粉体をエッチングする工程を備える請求項14に記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項16] 前記エッチング溶液は、酸化剤を含む請求項15に記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項17] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、
酸化剤を含まない前記エッチング溶液に前記混合粉体を浸漬し、前記混合粉体から一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部を除去し、
一酸化ケイ素及び二酸化ケイ素の一部が除去された混合粉体を酸化剤及びフッ酸を含む溶液に浸漬する請求項16に記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項18] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程では、前記シリコン微粒子のバンドギャップエネルギーよりも大きいエネルギーを有する光を、前記エッチング溶液に浸漬した前記複合粉体に照射する請求項15から17の何れか1項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。
- [請求項19] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、
エッチングされて得られたナノシリコン微粒子の表面に付加された水素原子を、親水基又は疎水基を有する有機モノマー基によって置換

する工程をさらに備える請求項 15 から 18 の何れか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項20] 前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程は、
酸化雰囲気下において、前記複合粉体を加熱する工程をさらに備え、

前記複合粉体からナノシリコン微粒子を得る工程において、加熱された複合粉体からナノシリコン微粒子を得る請求項 14 から 19 の何れか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項21] 前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程では、発電素子をする封止する封止材として、前記樹脂を用いる請求項 13 から 20 の何れか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

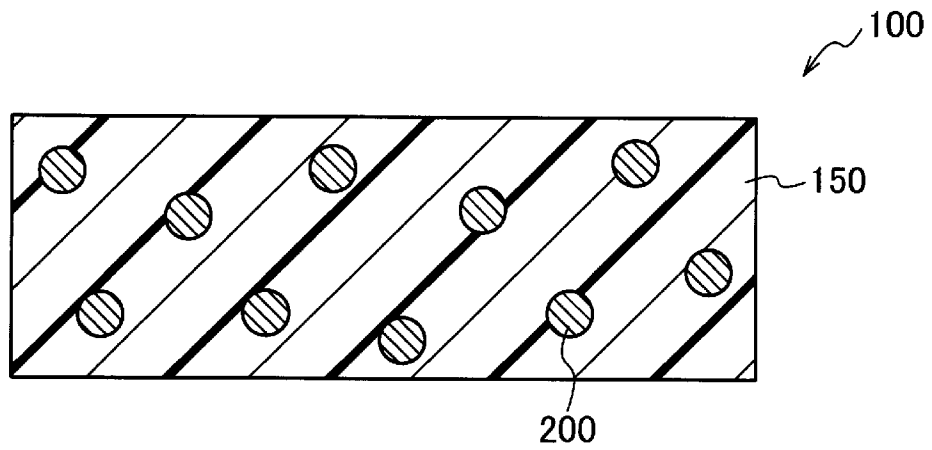
[請求項22] 前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程では、発電素子の受光面側に設けられ、光を透過する透明基板として、前記樹脂を用いる請求項 13 から 21 の何れか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項23] 前記樹脂を用いて太陽電池モジュールを製造する工程では、発電素子の受光面側に設けられ、光を透過する透明基板上に形成される保護膜として、前記樹脂を用いる請求項 13 から 22 の何れか 1 項に記載の太陽電池モジュールの製造方法。

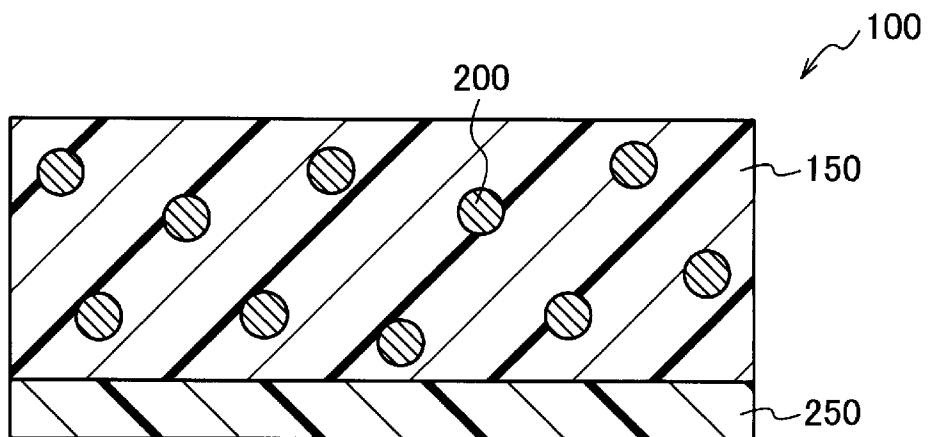
[請求項24] 請求項 13 から 23 の何れか 1 項に記載の製造方法によって製造された太陽電池モジュール。

[図1]

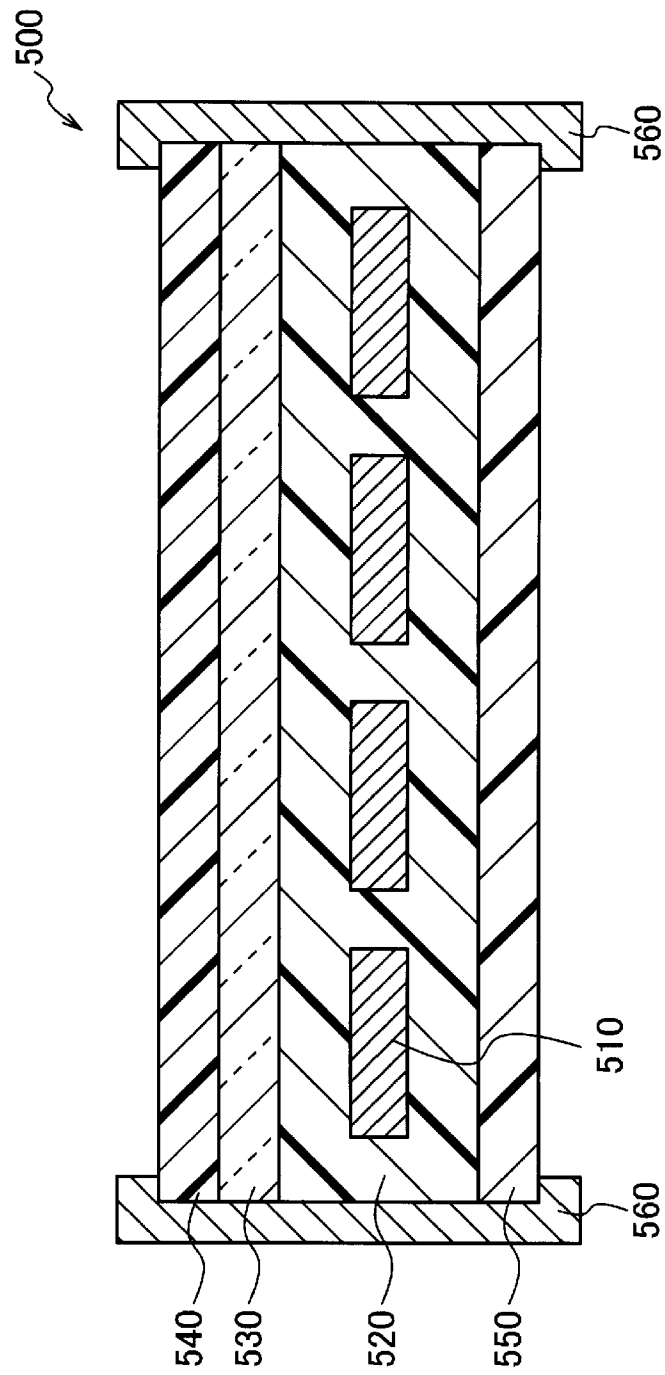
(a)



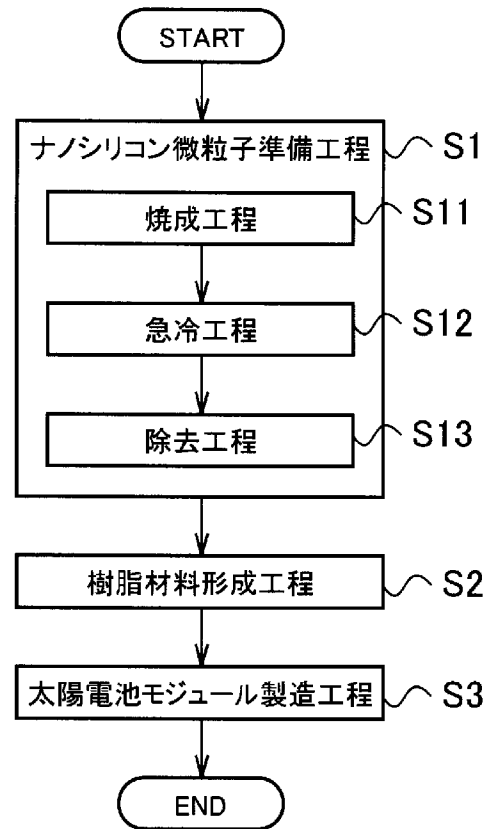
(b)



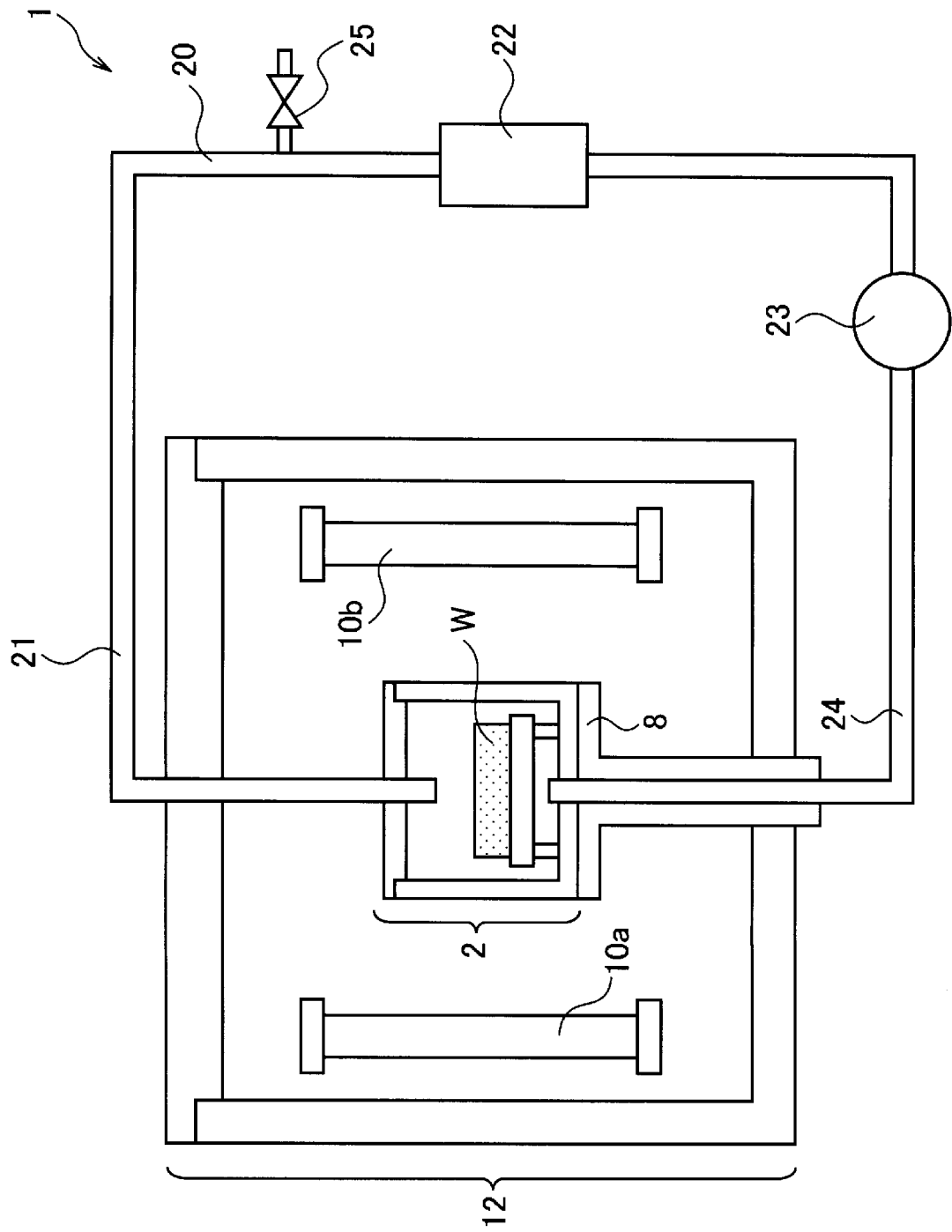
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/075315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C01B33/02(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, H01L31/052(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, C01B33/02, C08J3/20, C08K3/34, H01L31/042, H01L31/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-219551 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; paragraphs [0001], [0054] & US 2011/0162711 A1 & WO 2009/148131 A1	1, 9-13, 21-24 2-12, 14-24
Y	JP 2009-132872 A (Bridgestone Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), entire text & WO 2009/060820 A1	2-12, 14-24
Y	JP 2007-112656 A (Bridgestone Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), entire text (Family: none)	5-12, 17-24

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 December, 2011 (28.12.11)

Date of mailing of the international search report
17 January, 2012 (17.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C01B33/02(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i,
H01L31/042(2006.01)i, H01L31/052(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L101/00, C01B33/02, C08J3/20, C08K3/34, H01L31/042, H01L31/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-219551 A (住友ベークライト株式会社) 2010.09.30, 特許請求の範囲、段落【0001】及び【0054】	1, 9-13, 21-24
Y	& US 2011/0162711 A1 & WO 2009/148131 A1	2-12, 14-24
Y	JP 2009-132872 A (株式会社ブリヂストン) 2009.06.18, 全文 & WO 2009/060820 A1	2-12, 14-24
Y	JP 2007-112656 A (株式会社ブリヂストン) 2007.05.10, 全文 (ファミリーなし)	5-12, 17-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

車谷 治樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 5