

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-207648

(P2015-207648A)

(43) 公開日 平成27年11月19日(2015.11.19)

(51) Int.Cl. F1 HO1L 31/04 622 テーマコード(参考) 5F151
 HO1L 31/055 (2014.01)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-86988 (P2014-86988)
 (22) 出願日 平成26年4月21日 (2014.4.21)

(71) 出願人 314012076
 パナソニックIPマネジメント株式会社
 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
 (74) 代理人 100120156
 弁理士 藤井 兼太郎
 (74) 代理人 100106116
 弁理士 鎌田 健司
 (74) 代理人 100170494
 弁理士 前田 浩夫
 (72) 発明者 豊田 慶
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 (72) 発明者 及川 一摩
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内
 Fターム(参考) 5F151 AA02 AA08 AA09 BA18 JA03

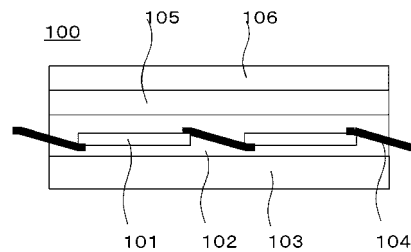
(54) 【発明の名称】 太陽電池モジュール

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 太陽光の有効利用波長範囲が広い、変換効率に優れた太陽電池モジュールおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 光電変換素子101と、光電変換素子101が配置された第一の透明樹脂102と、光電変換素子101と電氣的に接続された電極104と、第一の透明樹脂102の下部に配置されたバックシート103と、第一の透明樹脂102の上部に配置された保護ガラス105と、保護ガラス105に配置され、蛍光体を含有するゾルゲル硬化体層106と、を備えた太陽電池モジュールであって、ゾルゲル硬化体層106の中に、無機充填材が配合されていることを特徴とする太陽電池モジュールを用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

光電変換素子と、

前記光電変換素子と電氣的に接続された電極と、

前記光電変換素子と前記電極とを内部に含む第一の透明樹脂と、

前記第一の透明樹脂の下部に配置されたバックシートと、

前記第一の透明樹脂の上部に配置された保護ガラスと、

前記保護ガラスに配置され、蛍光体を含有するゾルゲル硬化体層と、

を備えた太陽電池モジュールであって、

前記ゾルゲル硬化体層の中に、無機充填材が配合されていることを特徴とする太陽電池モジュール。

10

【請求項 2】

前記無機充填材の屈折率が 1.3 より大きく 1.6 より小さい請求項 1 記載の太陽電池モジュール。

【請求項 3】

前記無機充填材の表面が第 1 反応性有機官能基で修飾されており、

前記ゾルゲル硬化体層が第 2 反応性有機官能基を有し、

前記第 1 反応性有機官能基と前記第 2 反応性有機官能基とが結合している請求項 1 および 2 記載の太陽電池モジュール。

20

【請求項 4】

前記第 1 反応性有機官能基は、グリシドキシプロピル基、スチリル基、アクリレート基、メチルメタクリレート基、ビニル基、チオールプロピル基、アミノプロピル基のいずれか 1 つ、または、これらの組み合わせである請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の太陽電池モジュール。

【請求項 5】

前記蛍光体は、無機系蛍光体、有機系蛍光体、錯体蛍光体のいずれか、もしくは、これらを複数組み合わせている請求項 1 から 4 記載の太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0001】

本発明は、光電変換素子の前面に蛍光体を配置してなる太陽電池モジュールに関するものである。

【背景技術】**【0002】**

太陽電池は一般に短波長領域において感度特性が低く、太陽光に含まれる紫外線などの短波長領域の光を有効に利用できていない。その課題を解決する手段として、従来からこの短波長領域の光を吸収し、長波長領域の蛍光を発する蛍光体（いわゆる波長変換材料）を用いる方法があった。この方法では、使用されていなかった短波長領域の光を、長波長領域の光へ変換する。このことで、光量を増加させ、太陽電池の変換効率を向上させる取組みが行われてきた。

40

【0003】

例えば、特許文献 1 や特許文献 2 においては、ポリアクリレート系の透明樹脂中に有機蛍光体を溶解し得られる重合体を短波長部の光をより長波長の光へ効率よく変換できる優れた成形体を開示している。

【0004】

また、特許文献 3 では、図 5 に示すように、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エチレンビニルアセテート（EVA）樹脂といった有機系の透明樹脂 11 に、蛍光体を含有させた波長変換層 12 を設ける部材を用いる提案している。

【0005】

50

また、特許文献4では、太陽電池モジュールにおいて光電変換素子の保護樹脂であるエチレン-酢酸ビニル共重合体中に、レアアース系の蛍光体を配合し、効率向上を行う提案がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭57-28149号公報

【特許文献2】特開昭57-189号公報

【特許文献3】特開2010-219551号公報

【特許文献4】WO2008/047427号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

以上のような課題解決に向けた取組みは知られているものの、上記従来技術では波長変換層に含有させる蛍光体には屋外使用という観点から高い耐候性が求められる。

特に、有機化合物からなる蛍光体の場合、透明な波長変換層に溶存させることにより透明性の高い層とすることができるが、酸素や水などとの反応による劣化が早く、その性能を十分に維持することができない。

【0008】

本願課題は、波長変換材料の劣化を抑え、その性能を十分に維持することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため、光電変換素子と、光電変換素子が配置された第一の透明樹脂と、光電変換素子と電気的に接続された電極と、第一の透明樹脂の下部に配置されたバックシートと、第一の透明樹脂の上部に配置された保護ガラスと、保護ガラスに配置され、蛍光体を含有するゾルゲル硬化体層と、を備えた太陽電池モジュールであって、ゾルゲル硬化体層の中に、無機充填材が配合されていることを特徴とする太陽電池モジュールを用いる。

【発明の効果】

【0010】

30

本発明の太陽電池モジュールでは、ゾルゲル重合体に、ゾルゲル重合体と屈折率の近いフィラーを、充填した層を用いる。この高強度な層を、太陽電池のガラス表面に形成する。この層に蛍光体を含有させる。

【0011】

このことで、クラックが発生せず蛍光体が水や酸素による反応劣化から保護されている層とすることにより長寿命の波長変換膜とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】第1の実施形態の太陽電池モジュールの断面図

【図2】(a)~(c)本発明の第1の実施形態の製造プロセスの組立工程を表す各工程の断面図

40

【図3】第2の実施形態の太陽電池モジュールの断面図

【図4】(a)~(c)本発明の第2の実施形態の製造プロセスの組立工程を表す各工程の断面図

【図5】従来の波長変換層付き光電変換素子の断面図

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて詳細に説明する。

【0014】

(実施の形態1)

50

図 1 は、本発明の実施の形態 1 に係る太陽電池モジュール 100 の構造を示す断面図である。実施の形態 1 の太陽電池モジュール 100 では、少なくとも光電変換素子 101 と、光電変換素子 101 を保護する透明樹脂 102 と、バックシート 103 と、光電変換素子同士を接続しかつ外部へ得られた電流を取り出す電極 104 と、保護ガラス 105 と、保護ガラス上に形成され、蛍光体およびフィラーを含むゾルゲル重合体であるゾルゲル硬化体層 106 を備えている。

【0015】

光電変換素子 101 は、特に限定されるものではないが、単結晶シリコン系、多結晶シリコン系、アモルファスシリコン系などのシリコン半導体、ガリウム砒素、カドミウムテルルなどの化合物半導体などとすることができる。

10

【0016】

電極 104 は、金属材料や合金材料とすることができる。

【0017】

透明樹脂 102 は、特に限定するものではないが、エチレン酢酸ビニル共重合体、ビスフェノールエポキシ樹脂硬化物、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂などとすることができる。

【0018】

透明樹脂 102 は、光電変換素子 101 にとって、感度特性が低く劣化の原因となる 350 nm 以下の光を吸収する公知の紫外線吸収剤が含有されていても良い。

【0019】

保護ガラス 105 は、特に限定するものではなく、透光性および遮水性を有する板状ガラスとすることができる。

20

【0020】

ゾルゲル硬化体層 106 は、保護ガラス 105 上に配置される。ゾルゲル硬化体層 106 は、蛍光体とフィラーを含む。フィラーは、ゾルゲル硬化体層 106 と屈折率が近いフィラーである。

【0021】

<ゾルゲル硬化体層 106 >

ゾルゲル硬化体層 106 は、少なくとも 1 種類以上の金属アルコキシドの重合により形成されたゾルゲル重合体からなる。さらに、ゾルゲル重合体には、蛍光体と、ゾルゲル重合体と屈折率の近い無機充填材であるフィラーと、が配合され分散している。

30

【0022】

ゾルゲル重合体は、金属アルコキシドが、シリコンアルコキシドである場合には、シロキサン骨格とそれらが架橋された構造と、シリコン原子に、後述する有機官能基が結合している場合には、これら重合からなる 3 次元ネットワークポリマーを形成していても良い。

【0023】

フィラーは例えばシリカフィラーなど、緻密なガラス構造を取る。このため、空気が透過することができず、フィラーが体積の一定部分を占めるため、ゾルゲル重合体の脱水縮合時の収縮によるクラックを抑制することが出来、含有している蛍光体を水や酸素から保護することができる。

40

【0024】

また、ゾルゲル重合体および充填材の屈折率は 1.4 ~ 1.5 程度であり、ゾルゲル硬化体層 106 の屈折率もまた 1.4 ~ 1.5 程度となる。

【0025】

一方、保護ガラス 105 の屈折率は 1.5 であり、このため入射光に対する反射防止効果による高効率化が期待できる。蛍光体による波長変換効果と併せて、さらに、光電変換効率を高くすることができる。

【0026】

<ゾルゲル硬化体層 106 の構成 >

50

ゾルゲル硬化体層 106 としては、限定するものではないが、ゾルゲル重合体と、ゾルゲル重合体に配合されたフィラーと、蛍光体と、から構成される。

【0027】

ゾルゲル重合体は、少なくとも 1 種類のアルコキシシランを出発原料とする。ゾルゲル重合体は、シロキサン骨格を基本とした硬化物であり、アルコキシシランのアルコキシ基の加水分解により生成するシラノール基同士の脱水縮合により、液相中でのゾル-ゲル法によって形成される。屈折率は約 1.4 ~ 1.5 である。

【0028】

<ゾルゲル硬化体層 106 の製法>

(ゾルの調整)

10

まず、アルコキシシランと水の混合物を酸性触媒下において加熱し、アルコキシ基を加水分解しシラノール基を生成させ、ゾルとする。

【0029】

アルコキシシランとしては、そのアルコキシ基数が 2 ~ 4 とすることができ、 $Si(OR_1)_x(R_2)_{4-x}$ により表される。x は 2 ~ 4 の整数であり、2 または 3 が好ましい。

【0030】

x が、1 の場合、アルコキシシランには一つのアルコキシ基しか存在せず、重合によりシロキサン骨格を形成することができない。x が 4 の場合、アルコキシシラン同士の重合は可能であるが、反応点が多くなるため収縮が大きくなり、クラックが発生し易くなる。

20

【0031】

OR1 は、加水分解時に立体障害が少なくシラノール基へと反応しやすいものがよい。また加水分解により発生するアルコールの分子量が小さく揮発しやすいものがよい。これらの観点から、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。

【0032】

R2 としては、限定するものではないが、例えば炭素数が 1 ~ 10 の有機官能基とすることができる。炭素数が 1 より大きい官能基では、立体障害が大きくなり重合によりゾルゲル硬化体が形成される際に重合が阻害され、重合体の形成が困難となるためである。

【0033】

メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、アリル等の炭化水素基、及び -クロロプロピル、およびこれらの、水素がフッ素に置き換わったフルオロ炭化水素基、-メルカプトプロピル、-メタクリロイルオキシプロピル等の置換炭化水素基が挙げられる。

30

【0034】

また、アルコキシシランとしては、反応性有機官能基を有していても良く、この場合には $Y_n Si(OR)_4-n$ により表されるアルコキシシランであり、Y をたとえばグリシドキシプロピル基や、スチリル基、アクリレート基、メチルメタクリレート基、ビニル基およびその誘導体、チオールプロピル基、アミノプロピル基等とすることができ、光反応、熱反応あるいはそれらの組合せなど反応誘起方法を適宜選択することが出来る。

【0035】

40

上記のアルコキシシランは 2 種類以上を併用しても良い。特に、チオールプロピル基やアミノプロピル基は、グリシドキシプロピル基を重合させることができることから、グリシドキシプロピル基と好適に混合し用いることができる。

【0036】

(充填材の配合)

このようにして得られたゾル中に充填材を添加し分散させる。充填材の分散性を高めるために揮発性の有機溶媒を添加してもよく、充填材のゾル分散液を調整する。

【0037】

充填材としては限定するものではないが、ゾルゲル重合体と屈折率が近いものとしてシリカフィラーとすることができ、溶融シリカや破砕フィラーなどとすることが出来る。

50

【0038】

また、シリカフィラー表面を公知の方法によりアルコキシシランで処理することは、その処理された表面とゾルゲル重合体と相溶性が向上し、フィラー同士の凝集が抑制されるという点でさらに好ましい。

【0039】

フィラーの平均粒径としては限定するものではないが、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることが出来る。 $0.2\ \mu\text{m}$ よりも小さいと、凝集し易くなり均一分散し難くなるため白濁などがおこり、 $100\ \mu\text{m}$ より大きいと、沈降が激しく均一に分散することが困難となる。

【0040】

フィラーの屈折率は、分散させた後に透明性が確保される必要からゾルゲル重合体の屈折率と近いという観点から 1.3 以上 1.6 以下とすることができ、 1.4 以上 1.5 以下ならば、ゾルゲル重合体の屈折率と同じであり、非常に透明となりよい。

【0041】

1.3 より小さいかもしくは 1.6 よりも大きいと、ゾルゲル硬化体層 106 の透明性が低くなり、太陽電池セルへの入射光を妨げ、効率低下の原因となる。

【0042】

また、充填材の添加量としては、上記で調整したゾルの重量に対して、その重量が 1% 以上 70% 以下とすることができ、さらに好ましくは 2% 以上、 50% 以下とすることができる。

【0043】

1% より小さいと、硬化後のゾルゲル硬化体層としての強度が十分でなくなる。 70% より大きい場合には、凝集し易くなり透明性を維持するのが困難となる。 2% 以上の場合、ガスバリア性が向上するという観点でさらに好ましい。 50% より小さい場合、分散性を維持させ易く透明とし易いためさらに好ましい。

【0044】

また、フィラーとしては、屈折率がゾルゲル重合体と近く、 1.3 以上 1.6 以上であればよく、例えばアルミナイト、フッ化ソーダ、フッ化カルシウム、フッ化ランタン、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、無水シリカ、フッ石、カオリン、タルク、セリサイト、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリル酸メチル、ビニル樹脂などを使用することができる。

【0045】

(蛍光体の配合)

このようにして得られた充填材分散ゾル中に蛍光体を添加し溶解する。蛍光体の溶解度を高めるために揮発性の有機溶媒を添加してもよく、蛍光体のゾル溶液を調整する。得られた蛍光体のゾル溶液をガラスに塗布し乾燥させ、ゾルゲル反応によりゾル溶液中のシラノール同士の脱水縮合反応を進行させることにより、先に配合した充填材および蛍光体を含有したゾルゲル硬化体層の原液を得ることができる。

【0046】

蛍光体としては組成、系統共に限定されるものではないが、無機化合物、有機化合物、無機-有機錯体化合物などを単独もしくは併用などし、適宜使用することができる。実施の形態1においては、太陽電池の感度特性の低い波長の光を吸収し、感度特性の高い波長の光を蛍光として発し、光電変換効率を向上させるという観点から、 $400\ \text{nm}$ 以下の紫外光を吸収し、 $400\ \text{nm}$ より長い波長の蛍光を発することが好ましい。

【0047】

また、2種類の蛍光体を使用する際には、第一の蛍光体が発した蛍光波長と第二の蛍光体の吸収波長が重なるように蛍光体を選択すると、より広い範囲の波長の蛍光を発することになり、光電変換効率向上の観点から好ましい。

【0048】

また、蛍光体の濃度としては、蛍光体の各波長における吸光係数やゾルゲル硬化体層の

10

20

30

40

50

厚みにもよるが、例えば各蛍光体の吸収ピーク波長における吸光度が0.1より大きく10より小さくなる濃度とすることができる。吸光度が0.1より小さいと蛍光の光量として十分な光量が得られず、また吸光度が10より大きいと蛍光体自身の吸収による濃度消光によって発光効率が低減するためである。

【0049】

無機蛍光体としては、特に限定するものではなく公知のものを使用することができ、一般的には母結晶に金属元素が発光イオンとして賦活した酸化物や窒化物、硫化物などとすることができる。B、Gd、O、S、Al、Ga、Ba、Sr、K、V、La、Cl、P、In、Zn、Y、Ca、Mg等の元素を1種類以上用い、発光イオンとしてZn、Ho、Tb、Nd、Ag、Mn、Ce、Eu、Dy、Tm等が1種類以上賦活され用いられている無機蛍光体が挙げられる。

10

【0050】

また、シリカ粒子の表面に金属元素が発光イオンとして賦活した酸化物や窒化物、硫化物が吸着したのも、ゾルゲル硬化体との屈折率が近く、透明性を確保し易いという観点から好適に使用することができる。尚、本発明に無機蛍光体を使用する際には、その粒径としては300nmより小さく、30nmより大きいことが望ましい。

【0051】

300nm以上の場合、光電変換素子にとって感度特性の高い波長の光を前記無機蛍光体の粒子による散乱で損失する。

【0052】

30nm以下であると無機蛍光体の表面欠陥の影響が大きくなり、発光効率が低下するためである。

20

【0053】

有機蛍光体としては、特に限定するものではないが、例えば炭化水素系を使用することができる。一般に炭化水素は、a、b、cをそれぞれ、構造式に含まれる環の数、炭素同士の2重結合の数、炭素同士の3重結合の数として、 $C_n H_{2n+2-2a-2b-4c}$ で表されるが、nが5より大きく40より小さくかつ、蛍光を発するものを使用することができる。

【0054】

5以下の場合には、炭化水素として紫外線を吸収し、感度特性の高い400nmより長波長の蛍光体を発する蛍光体として機能するものが少ない。

30

【0055】

40以上の場合には吸収波長が長波長側にシフトし、感度特性の高い光をも吸収することとなり、光電変換素子の光電変換効率の低下を招くことになる。

【0056】

尚、前記構造式の中で炭素に該当する箇所が適宜、酸素原子や窒素原子、硫黄原子に置き換わってもよく、イオン化されたものであるか否かは限定するものではないが、化学的安定性の観点から、例えばアントラセン、フェナントレン、ペンタセン、ピレン、ペリレン、ベンツピレン、コロネンといった縮合環化それ自身またはこれらの誘導体を好適に使用することが出来る。

40

【0057】

その他有機蛍光体の具体例としては、ローダミン類、クマリン誘導体、キナクリドン誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、アリアルアミン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、カルバゾール誘導体、シロール誘導体、スピロ化合物、トリフェニルアミン誘導体、ナフタルイミド誘導体、トリフマニルアミン誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ピリジン環化合物、フルオレン誘導体、ベンゾオキサジノン誘導体、フェナントロリン誘導体、キナゾリノン誘導体、キノフタロン誘導体、フェニレン化合物、ペリノン誘導体、ルブレン誘導体、スチリル誘導体（ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、スチルベン誘導体）、チオフエン誘導体（オリゴチオフエン誘導体）、ジエン系（シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタ誘導体）、アゾール誘導体（オキ

50

サジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ベンゾアザトリアゾール誘導体)、ピラゾール誘導体(ピラゾリン誘導体)、ピロール誘導体(ポルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体)を1種類以上含む蛍光体等が挙げられる。

【0058】

ここで述べる錯体蛍光体は、特に限定されるものではないが一般的な定義にもとづく、少なくとも1種以上の配位子が少なくとも1種類以上の中心金属原子に、配位結合または水素結合により少なくとも1つ以上配位されてなりかつ中心金属原子が発光中心となっている分子性化合物であり、中心金属原子がイオンであるか否かは限定されない。

【0059】

発光中心となる中心金属原子としては、例えばFe、Cu、Zn、Al、Auなどの遷移金属が挙げられるが、特にランタノイド系に属するGd、Yb、Y、Eu、Tb、Yb、Nd、Er、Sm、Dy、Ceなどでは吸収する光の波長と、発光する光の波長の差が大きく蛍光の再吸収などによる発光効率の低下が小さい、量子効率が高いなどの利点があり好ましい。

10

【0060】

蛍光体を溶解させる溶媒としては限定するものではないが、蛍光体が溶解し、ゾルと親和性を有し常温放置もしくは蛍光体の分解温度以下で揮発するものが好ましい。このような溶剤として、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール等のアルコール類やアセトン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、ベンゼンなどといった公知の溶媒を使用することができる。

20

【0061】

本実施形態では、ジメチルホルムアミド溶液としている。溶液中における蛍光体の適切な濃度は、使用する蛍光体の内部量子効率などによって変化するが、例えば各蛍光体の吸収ピーク波長における吸光度が0.1より大きく10より小さくなる濃度とすることができる。吸光度が0.1より小さいと蛍光の光量として十分な光量が得られず、また吸光度が10より大きいと蛍光体自身の吸収による濃度消光によって発光効率が低減するためである。

【0062】

<太陽電池の製造方法>

実施の形態1の製造プロセスとしては限定するものではないが例えば次に説明するような、工法が可能である。図2(a)から図2(c)は、実施の形態1の組立プロセスを表す各工程の断面図であり、まずはアルコキシシランからゾルを調整し、次にこれにフィラーを添加し分散させる。さらに蛍光体を添加して分散させ、ゾルゲル硬化体層の原液とする。

30

【0063】

具体的な製法を以下に述べる。

【0064】

(1)ゾルの調製

アルコキシシランとしてフェニルトリメトキシシラン30gとジメチルジエトキシシラン17.2gと酢酸0.48g、および水41.2gの混合溶液を作製し、120℃で90分攪拌混合しゾルとした。この過程で水はアルコキシシランの加水分解に使用された後揮発する。

40

【0065】

(2)充填材の配合

充填材として平均粒径1μmであり屈折率が1.47の溶融球状シリカフィラーを使用した。シリカフィラー1.2gをキシレン75.1gに公知の方法により分散させ、分散液をゾル30gに添加し、室温で12時間放置した。

【0066】

(3)蛍光体のゾル溶液の調製

次に適当な蛍光体を適当な溶媒に溶解させた蛍光体溶液を作製し、前述のゾル溶液に添

50

加する。蛍光体溶液を添加する際に、上記で配合した充填材が沈降している場合には、攪拌などを行い、再度分散させる。本実施形態では、Eu(3価)錯体である(1,10-Phenanthroline)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato]europium(III)をジメチルホルムアミドに0.6重量%配合したものを、上記で調整した充填材を配合したゾル溶液に、12g添加した。

【0067】

(4) 蛍光体含有のゾルゲル硬化体層106の形成

上記のシリカが配合された蛍光体のゾル溶液を太陽電池用の保護ガラス105にスピンコート塗布し、100で1時間加熱し、さらに120で5時間加熱し、図2(a)に示すようなゾルゲル重合体に蛍光体とフィラーを含有するゾルゲル硬化体層106が保護ガラス105の表面に配置された保護材料108を作製することができる。

10

【0068】

このようにして得られたゾルゲル硬化体層106は、屈折率が1.47であり、ゾルゲル重合体中において、アルコキシシラン由来のシラノール基の脱水縮合によってシロキサン骨格が形成され、シリカが分散していることにより、収縮が抑制されクラックの発生がなく、且つ蛍光体が配合された構造となっている。

【0069】

次に、図2(b)において、保護材料108と、太陽電池モジュール100における光電変換素子101の表側に配置する透明樹脂102aと、裏側に配置する透明樹脂102bと、電極104が電氣的に接合された光電変換素子101と、バックシート103と、をラミネート処理する。

20

【0070】

このことにより、ゾルゲル硬化体層106により、蛍光体が保護され、蛍光体から発せられた蛍光が長寿命に効率よく光電変換素子101に到達し、さらに保護ガラス105よりも屈折率の低いゾルゲル硬化体層106が入射面に配置されていることによる、反射防止効果により発電効率の高い太陽電池モジュールとすることができる(図2(c))。

【0071】

<効果、従来例との違い>

ゾルゲル硬化体層106は、シリカフィラーが充填されているため、ゾルゲル重合体の脱水縮合時の重合過程における収縮によるクラックが発生せず、また酸素や水蒸気が侵入しにくい。

30

【0072】

結果として、ゾルゲル硬化体層106はガスバリア性の高い膜であり、従来使用することのできなかつた昇華性の高い蛍光体や、酸素や水蒸気の侵入により劣化を免れなかつた蛍光体を使用することができる。

【0073】

また以上の効果により硬化体層にエポキシ樹脂を使用した従来例よりもさらに蛍光体を長寿命に保護することができる。気温85、湿度85%での放置試験において従来例では、初期からの発光強度が90%以上維持される時間が500時間であるのに対し、本実施形態では1100時間発光が維持される。

40

【0074】

(実施の形態2)

図3は、実施の形態2に係る太陽電池モジュール100の構造を示す断面図である。第1の実施形態と異なる点は、ゾルゲル重合体において、充填されるフィラーの表面が反応性有機官能基で修飾されている点と、ゾルゲル重合体の原料となるアルコキシシランのうち、少なくとも1種類にフィラーの表面を修飾している反応性有機官能基と反応する反応性有機官能基とが含まれている点とである。

【0075】

ここで、フィラーの表面が反応性有機官能基で修飾されるとは、フィラーの表面と反応

50

性有機官能基とで化学結合していることを意味する。

【0076】

さらに、ゾルゲル重合体に含まれる反応性有機官能基と、充填されるフィラーの表面を修飾している反応性有機官能基が反応により結合しており、その他は実施の形態1と同様である。

【0077】

実施の形態2の太陽電池モジュール100では、少なくとも光電変換素子101と、光電変換素子101を保護する透明樹脂102と、バックシート103と、光電変換素子同士を接続しかつ外部へ得られた電流を取り出す電極104と、保護ガラス105と、保護ガラス105上で、ゾルゲル重合体と蛍光体とフィラーとを含むゾルゲル硬化体層107と、を備えている。

10

【0078】

<太陽電池の製造方法>

実施の形態2の製造プロセスとしては、限定するものではないが例えば次に説明するような工法が可能である。図4(a)から図4(d)は、実施の形態2の組立プロセスを表す各工程の断面図である。まずは、少なくとも1種類の反応性有機官能基を有するアルコキシシランからゾルを調整し、次にこれに反応性有機官能基で表面を修飾されたフィラーを充填分散する。さらに蛍光体を添加して分散させ、ゾルゲル硬化体層の原液とする。

【0079】

ここで、ゾルゲル硬化体は、少なくとも1種類の反応性有機官能基を有する金属アルコキシドを原料に含む。

20

【0080】

反応性有機官能基としては限定するものではないが、たとえば、グリシドキシプロピル基や、スチリル基、アクリレート基、メチルメタクリレート基、ビニル基およびその誘導体、チオールプロピル基、アミノプロピル基とすることができ、光反応、熱反応あるいはそれらの組合せなど反応誘起方法を適宜選択することが出来る。

【0081】

また、これらの官能基の2種類以上を併用しても良い。特に、チオールプロピル基やアミノプロピル基は、グリシドキシプロピル基を重合させることができることから、グリシドキシプロピル基と好適に混合し用いることができる。

30

【0082】

また、ゾルゲル重合体に使用する反応性有機官能基と、後述するフィラーの表面を修飾する反応性有機官能基の組合せとしては限定するものではなく、例えば上記の中で異なる組合せでも良いが、より効率よく反応するという観点から同じものとするのが好ましい。

【0083】

このような構成とすることにより、ゾルゲル重合体中に配合されたフィラーの表面は、化学結合により強固にゾルゲル重合体と密着することとなり、さらにクラックが起こりにくく、酸素や水といった大気中の低分子も透過しにくくなり、信頼性が高い高効率な太陽電池モジュールを形成できることになる。

40

【0084】

具体的な製法を以下に、ゾルゲル硬化体の製法から順に述べる。

【0085】

(1)ゾルの調製

アルコキシシランとしてフェニルトリメトキシシラン12.0gとジメチルジエトキシシラン17.2gとグリシドキシプロピルトリメトキシシラン21.4gと酢酸0.48g、および水41.2gの混合溶液を作製し、120で90分攪拌混合しゾルとした。この過程で水はアルコキシシランの加水分解に使用された後揮発する。

【0086】

(2)充填材の表面修飾と配合

50

充填材として平均粒径 $1 \mu\text{m}$ であり屈折率が 1.47 の溶融球状シリカフィラーを使用した。充填材の表面処理としては、次のように行った。シリカフィラー 2.5 g をアセトン 29.55 g 中に添加し、さらに水 0.05 g とグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.27 g を添加する。この配合液を密閉系において室温で 8 時間攪拌した。攪拌が終了した配合液を開放系において、100 で 1 時間乾燥させ、残存したシリカフィラーを回収した。回収したシリカフィラーの表面は存在していたシラノール基がグリシドキシプロピル基に置換され、表面修飾されている。

【0087】

このようにして表面修飾の完了したシリカフィラー 1.2 g をキシレン 75.1 g に公知の方法により分散させ、分散液を上記で調整したゾル 30 g に添加し、室温で 12 時間放置した。

10

【0088】

(3) 蛍光体のゾル溶液の調製

次に適当な蛍光体を適当な溶媒に溶解させた蛍光体溶液を作製し、前述のゾル溶液に添加する。蛍光体溶液を添加する際に、上記で配合したシリカフィラーが沈降している場合には、攪拌などを行い、再度分散させる。本実施形態では、Eu(3価)錯体である(1,10-Phenanthroline)tris[4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedionato]europium(III)をジメチルホルムアミドに0.6重量%配合したものを、上記で調整した充填材を配合したゾル溶液に、12 g 添加した。

20

【0089】

(4) 蛍光体含有ゾルゲル硬化体層の形成

図4(a)から図4(d)の断面図を用いて、実施の形態2の組立プロセスを説明する。

【0090】

上記のシリカフィラーおよび蛍光体を含有したゾル溶液を太陽電池用の保護ガラス105にスピンコート塗布し、100 で1時間加熱し、さらに120 で5時間加熱し、図4(a)に示すような蛍光体を含有するゾルゲル硬化体層107が保護ガラス105の表面に配置された保護材料109を作製することができる。

【0091】

このようにして得られたゾルゲル硬化体層107は、屈折率が1.47である。ゾルゲル重合体中において、アルコキシシラン由来のシラノール基の脱水縮合によってシロキサン骨格が形成される。シリカが分散しており、さらにシリカフィラーの表面を修飾しているグリシドキシ基と、ゾルゲル重合体中に含まれるグリシドキシプロピルトリメトキシシラン由来のグリシドキシ基とが、反応することにより、シリカフィラーは、さらに強固にゾルゲル重合体中に担持される。結果、収縮が抑制されクラックの発生がなく、且つ蛍光体が配合された構造となっている。

30

【0092】

次に、図4(b)において、保護材料109と、太陽電池における光電変換素子101の表側に配置する透明樹脂102aと、裏側に配置する透明樹脂102bと、電極104が電氣的に接合された光電変換素子101と、バックシート103とを、ラミネート処理する。

40

【0093】

このことにより、シリカフィラーが配合されたゾルゲル硬化体層107により、透明材料中に含有された蛍光体が保護される。蛍光体から発せられた蛍光が長寿命に効率よく光電変換素子101に到達する。

【0094】

さらに保護ガラス105よりも屈折率の低いゾルゲル硬化体層107が入射面に配置されていることによる、反射防止効果が生じる。これより発電効率の高い太陽電池モジュール100とすることができる。(図4(c))。

50

【 0 0 9 5 】

また、ゾルゲル硬化体層 1 0 7 は、原料であるアルコキシシランに含まれるグシリドキシ基と、シリカフィラー表面を修飾したグリシドキシ基とが、反応している。このため、シリカフィラーとゾルゲル重合体がより強固に密着している。

【 0 0 9 6 】

その結果として、ゾルゲル硬化体層 1 0 7 は、ガスバリア性の高い膜であり、従来使用することのできなかつた昇華性の高い蛍光体や、酸素や水蒸気の侵入により劣化を免れなかつた蛍光体をゾルゲル硬化体層 1 0 7 中に含有させることができる。

【 0 0 9 7 】

< 効果 >

実施の形態 1 ではゾルゲル硬化体層 1 0 7 中にフィラーが配合され、フィラー表面とゾルゲル硬化体は物理的に密着している。しかし、実施の形態 2 では、フィラーの表面とゾルゲル硬化体層 1 0 7 は、化学的に密着しているため、ガスバリア性が、さらに高く、実施の形態 1 よりも、さらに蛍光体を長寿命に保護することができる。

【 0 0 9 8 】

気温 8 5 、湿度 8 5 % での放置試験において、ゾルゲル硬化体層 1 0 7 に、エポキシ樹脂を使用した従来例では、初期からの発光強度が 9 0 % 以上維持される時間が、従来例では 5 0 0 時間であった。それに対して、実施の形態 1 では、1 1 0 0 時間、実施の形態 2 では、1 3 0 0 時間、発光が維持される。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 9 】

以上説明したように、本発明の太陽電池モジュールは、従来よりも高効率な太陽電池として広く使用される。

【 符号の説明 】

【 0 1 0 0 】

- 1 1 透明樹脂
- 1 2 波長変換層
- 1 0 0 太陽電池モジュール
- 1 0 1 光電変換素子
- 1 0 2 透明樹脂
- 1 0 2 a 透明樹脂
- 1 0 2 b 透明樹脂
- 1 0 3 バックシート
- 1 0 4 電極
- 1 0 5 保護ガラス
- 1 0 6 ゾルゲル硬化体層
- 1 0 7 ゾルゲル硬化体層
- 1 0 8 保護材料
- 1 0 9 保護材料

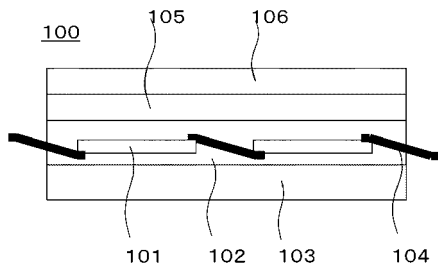
10

20

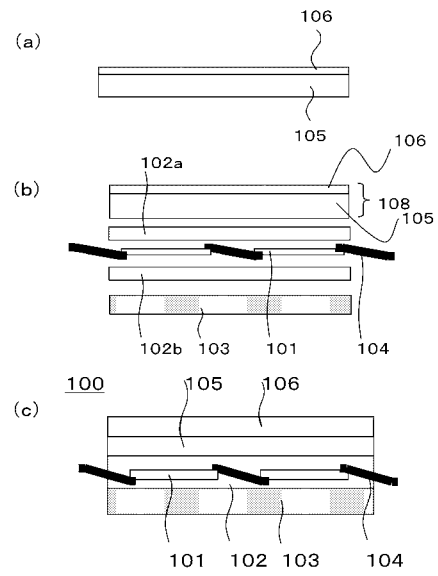
30

40

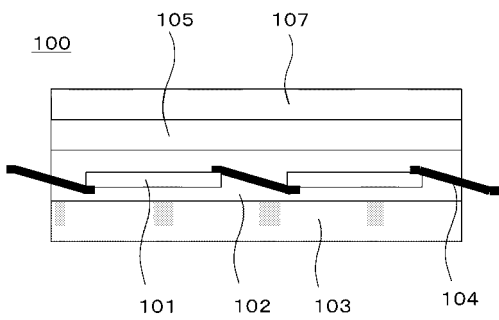
【 図 1 】



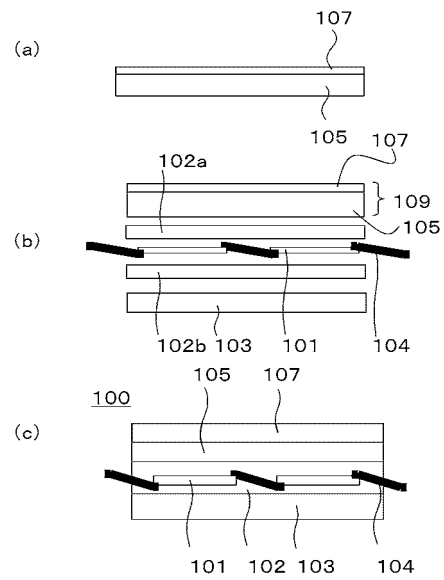
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

