

(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
2016 年 3 月 3 日(03.03.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/031421 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 210/02 (2006.01) H01G 9/20 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01) H01L 31/048 (2014.01)
C09B 69/10 (2006.01) H01L 31/055 (2014.01)
C09K 11/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070387
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 16 日(16.07.2015)
- (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 2014-170369 2014 年 8 月 25 日(25.08.2014) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 尾之内 久成(ONOUCHI, Hisanari); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 中西 貞裕(NAKANISHI, Sadahiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 川満 昇一(KAWAMITSU, Shoichi); 〒5678680
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3-9 新大阪MTビル 1 号館 2 階 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

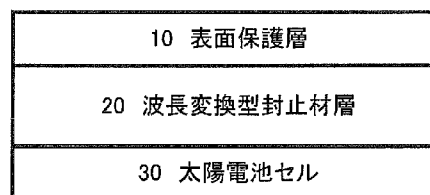
[続葉有]

(54) Title: LUMINESCENT ETHYLENE-BASED COPOLYMER, SEALING MATERIAL COMPOSITION FOR SOLAR CELL, AND SOLAR CELL MODULE OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: 発光性エチレン系共重合体、太陽電池用封止材組成物、および、それを用いた太陽電池モジュール

[図1]

1 太陽電池モジュール



- 1 Solar cell module
10 Surface-protective layer
20 Wavelength conversion type sealing material layer
30 Solar cell

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a luminescent ethylene-based copolymer which is free from problems of the migration or bleeding of fluorescent substances, has high processability, desirable optical properties, and satisfactory light stability, and is easy to handle in a kneading step; and a sealing material composition for solar cells which includes the ethylene-based copolymer. The invention further provides: a sealing material layer for solar cells which was formed from the sealing material composition for solar cells and which is free from problems of the migration or bleeding of fluorescent substances and has desirable optical properties and satisfactory light stability; and a photovoltaic module including the sealing material layer. The luminescent ethylene-based copolymer contains, as a monomer component, a fluorescent colorant compound having an unsaturated bond.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/031421 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

本発明は、蛍光体の移動やブリードアウトの問題が生じることがなく、加工性が高く、望ましい光学特性および良好な光安定性を有し、混練工程で扱いやすい発光性エチレン系共重合体、および、それを用いた太陽電池用封止材組成物を提供することを目的とすることに関する。また、本発明は、上記太陽電池用封止材組成物を用いて形成された、蛍光体の移動やブリードアウトの問題が生じることがなく、望ましい光学特性および良好な光安定性を有する太陽電池用封止材層、および、それを有する光起電モジュールを提供することに関する。 不飽和結合を有する蛍光色素化合物を単量体成分として含む、発光性エチレン系共重合体。

明 細 書

発明の名称：

発光性エチレン系共重合体、太陽電池用封止材組成物、および、それを用いた太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池セル封止材や蛍光膜形成材料等に用いた場合、好適な吸収波長を有し、光安定性に優れた特徴を有する太陽電池用途に特に適した発光性エチレン系共重合体およびその製造方法、それを用いた太陽電池用の波長変換型封止材組成物、太陽電池用の波長変換型封止材層（波長変換フィルム、波長変換シート等）、ならびに太陽電池モジュールに関する。上記封止材層は、光起電性デバイスまたは太陽電池デバイスの太陽光集光効率を著しく高める可能性を有する。

背景技術

[0002] 太陽エネルギーの利用により、従来の化石燃料に対する有望な代替エネルギー源が提供され、したがって、太陽エネルギーを電気に変換することができるデバイスの開発、たとえば、光起電デバイス（これはまた、太陽電池として知られている）などの開発が近年では大きく注目されている。いくつかの異なるタイプの成熟した光起電デバイスが開発されており、これらには、例をいくつか挙げると、シリコン系デバイス、 $III-V$ および $II-VI$ のPN接合デバイス、銅-インジウム-ガリウム-セレン（CIGS）薄膜デバイス、有機増感剤デバイス、有機薄膜デバイス、ならびに、硫化カドミウム／テルル化カドミウム（CdS/CdTe）薄膜デバイスが含まれる。これらのデバイスに関してのより詳細が、文献などに見出され得る（たとえば、非特許文献1参照）。しかしながら、これらのデバイスの多くの光電変換効率は依然として改善の余地があり、この効率を改善するための技術を開発することが、多くの研究者にとっては進行中の課題である。

[0003] 上記変換効率の向上のため、入射光のうち光電変換に寄与しない波長（た

例えば、紫外線領域）を光電変換に寄与する波長に変換する、波長変換機能を備えた太陽電池が検討されている（たとえば、特許文献2等参照）。上記検討では、蛍光体粉末を樹脂原料と混合して、発光性パネルを形成する方法が提案されている。

[0004] 光起電デバイスおよび太陽電池において使用される波長変換無機媒体がこれまで開示されているが、ホトルミネセンス性有機媒体を光起電デバイスにおいて効率改善のために使用することに関する研究はほとんど報告されていない。無機媒体とは対照的に、有機媒体の使用が、有機材料は典型的にはより安価であり、かつ、使用することがより容易であり、このことから、有機材料がより良好な経済的選択の1つになるという点で注目されている。

[0005] 上記蛍光体粉末を用いた場合、一般的にニーダーや押出機などを用いて添加した蛍光体を加熱溶融しながら封止シート中へ混練させていく手法がとられている。そして、この混練工程において、添加した蛍光体の樹脂への相溶性が低い場合や融点が高い場合に、混練温度を高くする、または、長時間混練する等のより厳しい条件での混練が必要となる。そのような場合、混練中の樹脂の温度が上昇し、加熱することにより反応が開始する架橋剤（有機過酸化物）が混練中に分解するなどの不具合を生じてしまう場合がありうる。また、混練装置において、装置内部に添加した蛍光体が付着してしまう場合があり、清掃に労力を要してしまう。また、添加した蛍光体が拡散によりブリードアウトしてしまい、樹脂内部の蛍光体の濃度が減少してしまう場合があることが判明した。特に太陽電池用途では、屋外で20年以上の長期に渡って使用されることが想定されることから、このような経時安定性や長期間の保存安定性の改善は特に重要な課題である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許出願公開第2009/0151785号明細書

特許文献2：特開平7-142752号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような事情に照らし、蛍光体の移動やブリードアウトの問題が生じることがなく、加工性が高く、望ましい光学特性および良好な光安定性を有し、混練工程で扱いやすい発光性エチレン系共重合体、および、それを用いた太陽電池用封止材組成物を提供することを目的とする。

[0008] また、本発明は、上記太陽電池用封止材組成物を用いて形成された、蛍光体の移動やブリードアウトの問題が生じることがなく、望ましい光学特性および良好な光安定性を有する太陽電池用封止材層、および、それを有する光起電モジュールを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、以下に示す発光性エチレン系共重合体、および、それを用いた太陽電池用封止材組成物により上記目的を達成できることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0010] 本発明の発光性エチレン系共重合体は、不飽和結合を有する蛍光色素化合物を単量体成分として含むことを特徴とする。

[0011] 本発明の発光性エチレン系共重合体は、不飽和結合を有する蛍光色素化合物を単量体成分として含むため、蛍光体の移動やブリードアウトの問題が生じることがなく、加工性が高く、望ましい光学特性（高い量子収率等）および良好な光安定性（化学的・物理的安定性）を有し、混練工程で扱いやすいものとなりうる。特に、蛍光体粉末等を用いた場合のような、不均一分散が生じにくく、溶融させるための混練中の加熱溶融による架橋剤の反応も抑制しうる。加えて、蛍光体粉末等を用いた場合の、封止材層内または封止材層外への蛍光体粉末のマイグレーションやブリードアウトの問題も大きく低減する、または、生じなくなる。上記作用効果の発現について、現時点では下記記載のメカニズムが主に寄与していると推測しているが、下記メカニズムを経由することが必須であると特定するものではない。上記発光性エチレン系共重合体は、蛍光色素として作用する蛍光色素化合物が共重合によりポリマー構造部位と化学的に連結されることによって、上記共重合体内および封

止材層内での移動が抑制され、その結果、長期間にわたっての層内でのマイグレーションや層外への排出を抑制すること（長期信頼性）ができているものと推測される。

[0012] また、たとえば、一般に複素環構造の色素化合物はその平面性や結晶性のため溶解性に劣る場合があるが、本発明の発光性エチレン系共重合体は、高分子量体であるがゆえに加工性に優れる。また、溶解性の低い色素化合物や結晶性が高い色素化合物を用いた場合、生産切り替え時やメンテナンス時などの清掃が困難な場合があるが、本発明の発光性エチレン系共重合体はどのような装置でも容易に混練、製膜をすることができ、上記不具合も解消可能となる。また、発光性エチレン系共重合体はエチレン系コポリマーであることから、透明性にも優れたものとなる。また、低分子量の新規化合物を市場に出す場合には通常化審法に基づく各試験や登録等が必要となるところ、本発明の高分子蛍光色素化合物は生体への取り込みが限定的として扱われる高分子量体であるため、手続き的、時間的により少ない負担で実施が可能となる。さらに、上記発光性エチレン系共重合体は上記のような特性、効果を有するため、特に太陽電池用途に適したものである。

[0013] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、上記不飽和結合が炭素－炭素二重結合であることが好ましい。上記炭素－炭素二重結合を利用してエチレン系共重合体としやすくなる。

[0014] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、上記蛍光色素化合物が共有結合により結合していることが好ましい。結合エネルギーの弱い配位結合などでは十分に高い耐久性を持つことが難しいが、上記共有結合を介して結合していることで、長期信頼性を持つ、化学的に安定な封止材組成物となりうる。

[0015] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、上記蛍光色素化合物の共重合体組成が0.01～20重量%であることが好ましい。上記構成を有することで、封止材組成物としての長期信頼性と波長変換機能をバランスよく併存しやすくなる。

[0016] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、上記蛍光色素化合物が、トリアゾール骨格、カルバゾール骨格、チアジアゾール骨格、スピロピラン骨格、アクリジン骨格、キサンテン骨格、イミダゾール骨格、オキサゾール骨格、キノキサリン骨格、または、チアゾール骨格を有することが好ましい。上記構成を有することで、封止材組成物としての長期信頼性と波長変換機能をバランスよく併存しやすくなる。

[0017] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、 α -オレフィンまたは酢酸ビニルの少なくとも1つを単量体成分として含むことが好ましい。上記構成を有することで、より確実に、封止材組成物としての加工性や光透過性、長期信頼性と波長変換機能をよりバランスよく併存しやすくなる。

[0018] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、300～410 nmに最大吸収波長を有することが好ましい。上記波長領域に最大吸収波長を有することにより、太陽電池セルが光電変換に利用しにくい（または利用できない）波長領域の入射光を、より効果的に、太陽電池セル等が光電変換しうる波長領域に変換することができる。なお、本発明において、最大吸収波長とは、当該化合物（共重合体）が吸収する光の吸光度が最大値の波長をいい、紫外線吸収スペクトルにおいて最大の吸収ピークを示す波長として測定されうる。

[0019] また、本発明の発光性エチレン系共重合体において、400～560 nmに最大蛍光発光波長を有することが好ましい。上記波長領域に最大蛍光発光波長を有することにより、太陽電池セルが光電変換に利用しにくい（または利用できない）波長領域の入射光を、より効果的に、太陽電池セルが光電変換しうる波長領域に変換することができる。なお、本発明において、最大蛍光発光波長とは、当該化合物（共重合体）が発光する光のうち発光強度が最大値の波長をいい、蛍光発光スペクトルにおいて最大の発光ピークを示す波長として測定されうる。

[0020] 一方、本発明の太陽電池用封止材組成物は、上記発光性エチレン系共重合体を含むことを特徴とする。また、上記太陽電池用封止材組成物は、たとえ

ば、上記発光性エチレン系共重合体を主成分としてもよい。また、上記太陽電池用封止材組成物は、上記発光性エチレン系共重合体に加え、光学的に透明な樹脂マトリックスを含むものであってもよい。たとえば、上記太陽電池用封止材組成物は、上記蛍光色素化合物が5 mol%や10 mol%等の比率で共重合させた上記発光性エチレン系共重合体を、他のマトリックス樹脂と併用したものであってもよい。上記太陽電池用封止材組成物を含むことにより、太陽電池セルの吸収波長領域よりもより短波長領域の光を、効果的に太陽電池セルが光発電に利用できる、より長波長の波長領域にレッドシフトさせ、その結果、太陽エネルギーのより広い範囲のスペクトルが電気に変換されることが可能となる。また、上記太陽電池用封止材組成物は大きい蛍光量子効率と良好な加工性を有しているため、優れた光変換効果を提供する波長変換型封止材組成物を製造工程上およびコスト的に有利に得ることができる。また、本発明の太陽電池用封止材組成物は、第1の波長を有する少なくとも1つの光子を入力として受け入れて、第1の波長よりも長い（大きい）第2の波長を有する少なくとも1つの光子を出力として与え、この過程で波長変換型封止材組成物としての機能を発現する。さらには、上記太陽電池用封止材組成物においては、上記組成物中に分散した上記発光性エチレン系共重合体が長時間保存試験においてもマイグレーションやブリードアウト等することなく、長期信頼性を持つ、安定で均一な封止材組成物（および層）なものとなる。上記封止材組成物は、このように太陽電池用途に特に好適である。

[0021] なお、上記主成分とするとは、上記封止材組成物を複数の樹脂の混合物とした場合、重量比で50重量%以上含む場合をいうものとする。上記重量比は、70重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることがさらに好ましい。

[0022] 他方、本発明の太陽電池用封止材層は、上記太陽電池用封止材組成物を用いて形成されたことを特徴とする。上記組成物を用いて形成されることにより、望ましい光学特性（高い量子収率等）および良好な光安定性（化学的・

物理的安定性)を有するとともに、蛍光体の移動やブリードアウトを抑制した波長変換型封止材層となる。より詳細には、上記太陽電池用封止材組成物は大きい蛍光量子効率と良好な加工性を有しているため、優れた光変換効果を提供する太陽電池用封止材層を製造工程上およびコスト的に有利に得ることができる。また、本発明の太陽電池用封止材層は、第1の波長を有する少なくとも1つの光子を入力として受け入れて、第1の波長よりも長い(大きい)第2の波長を有する少なくとも1つの光子を出力として与え、この過程で波長変換型封止材層としての機能を発現する。さらには、上記太陽電池用封止材層においては、上記封止材層中に分散した上記発光性エチレン系共重合体が長時間保存試験においてもマイグレーションやブリードアウト等することなく、長期信頼性を持つ、安定で均一なものとなる。上記封止材層は、このように太陽電池用途に特に好適である。

[0023] また、本発明の太陽電池モジュールは、上記太陽電池用封止材組成物を用いて形成された太陽電池用封止材層を含むことを特徴とする。上記太陽電池モジュールは、上記太陽電池用封止材層を有するため、望ましい光学特性(高い量子収率等)および良好な光安定性(化学的・物理的安定性)を有するとともに、蛍光体の移動やブリードアウトを抑制した太陽電池モジュールとなる。さらには、上記封止材層を有することで、上記封止材層中に分散した上記発光性エチレン系共重合体が長時間保存試験においてもマイグレーションやブリードアウト等することなく、長期信頼性に優れたものとなる。

[0024] また、本発明の太陽電池モジュールは、入射光が、太陽電池セルへの到達に先だって、上記太陽電池用封止材層を通過するように配置されることが好ましい。上記構成とすることで、より確実に、太陽エネルギーのより広い範囲のスペクトルが電気に変換されることが可能となり、光電変換効率を効果的に高めることができる。

[0025] また、本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池セルに対して入射光側に位置する封止材層にのみ上記波長変換型封止材層が配置されることが好ましい。蛍光体粉末を用いた場合には、封止材層内または封止材層外への蛍光体

粉末のマイグレーションやブリードアウトの問題が生じてしまうため、蛍光体粉末を添加した封止材組成物を用いる場合には、あらかじめ層内または相間のマイグレーションや層外へのブリードアウトを考慮して、太陽電池セルの両面（すなわち、入射光側とバックシート側）に上記蛍光体粉末を添加したり、大量の添加を試みる等の対策が出てくる。しかしながら、上記対策は、余剰の蛍光体粉末のコストを加算し、経時による性能の変化を生じ得、長期信頼性に劣る。これに対して、本発明の太陽電池モジュールは、上記構成を有することにより、層内または相間のマイグレーションや層外へのブリードアウトをあらかじめ考慮する必要がなく、入射光側の封止材層中の蛍光部位が裏面用封止材層等に移動することもなく、安定で均一な太陽電池モジュールとなる。

[0026] また、本発明の太陽電池モジュールにおいて、上記太陽電池セルが、結晶シリコン太陽電池であることが好ましい。上記太陽電池モジュールは、上記太陽電池セルを積層する太陽電池モジュールに用いることでより効果的に光電変換効率をより向上させることができる。特に、シリコン太陽電池においては、紫外線領域である最大吸収波長400nm以下領域において光電変換効率が低いという問題があった。上記太陽電池モジュールでは、この波長領域に吸収をもち、さらに400～560nmに蛍光発光しうる上記発光性エチレン系共重合体を適切に用いることにより、より効果的に光利用することが可能となる。一方、上記発光性エチレン系共重合体の吸収波長領域が上記波長領域よりもより長波長領域に及ぶと、もともと太陽電池セル等の光電変換素子が吸収できる波長と上記発光性エチレン系共重合体の吸収波長が重複してしまい、光電変換効率が上昇できない場合もあり得る。上記太陽電池モジュールでは、上記発光性エチレン系共重合体を用いることにより、上記問題点が生じないように、高分子蛍光色素化合物等の吸収波長の精密な制御が可能である。

[0027] また、本発明の発光性エチレン系共重合体の製造方法は、上記不飽和結合を有する蛍光色素化合物を含むモノマー原料を、重合開始剤の存在下で重合

させる工程を含むことを特徴とする。上記製造方法は、上記発光性エチレン系共重合体の分子設計を容易にするとともに、効率よく上記発光性エチレン系共重合体を得ることを可能とする。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の太陽電池用封止材層を用いた太陽電池モジュールの例を示す。

[図2]本発明の太陽電池用封止材層を用いた太陽電池モジュールの例を示す。

〔図3〕本発明の太陽電池用封止材層を用いた太陽電池モジュールの例を示す。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0030] (蛍光化合物)

本発明の発光性エチレン系共重合体は、不飽和結合を有する蛍光色素化合物を単量体成分として含むことを特徴としている。

[0031] 上記発光性エチレン系共重合体において、上記不飽和結合が炭素－炭素二重結合であることが好ましい。

[0032] 上記炭素-炭素二重結合として、たとえば、 $-\text{CR}'=\text{CH}_2$ 、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{CR}'=\text{CH}_2$ 、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CR}'=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})-\text{CR}'=\text{CH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{CO})-\text{CR}'=\text{CH}_2$ 、または、 $-\text{NR}-\text{CH}_2-\text{CR}'=\text{CH}_2$ （ただし、RおよびR'は、それぞれ独立して、炭素数1～8のアルキル基を表す）等をあげることができる。上記構造を有することにより、エチレン系共重合体の単量体またはエチレン系共重合体との化学的結合、とくに共重合、エンドキャッピングやグラフト化による結合形成が容易になる。

[0033] より具体的には、たとえば、エテニル、プロペニル、イソプロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、2-エチルヘキセニル、オクテニル、および、3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル、および3-アリルオキシ-2-アセトキシプロピルなどが含まれるが、これらに限定されない。

[0034] また、上記発光性エチレン系共重合体において、上記蛍光色素化合物が共

有結合により結合していることが好ましい。

[0035] また、上記発光性エチレン系共重合体において、上記蛍光色素化合物が、ベンゾトリアゾール骨格などのトリアゾール骨格、カルバゾール骨格、ベンゾチアジアゾール骨格などのチアジアゾール骨格、ベンゾトリアゾールスピロピランなどのスピロピラン骨格、アクリジン骨格、キサンテン骨格、ベンゾイミダゾール骨格などのイミダゾール骨格、ベンゾオキサゾール骨格などのオキサゾール骨格、キノキサリン骨格、または、ベンゾチアジアゾール骨格などのチアジアゾール骨格を有することが好ましい。上記構成を有することで、封止材組成物としての長期信頼性と波長変換機能をバランスよく併存しやすくなる。

[0036] 上記蛍光色素化合物においては、光を吸収した際の励起状態において分子内電荷分離状態を有効に形成することが、その発光特性に重要であると考えられる。そのような励起状態での分子内荷電分離状態を形成するために、主骨格に電子密度の高い窒素や酸素、硫黄など第15族および第16族に属する原子を有することが好ましい。また、それらの高電子密度原子を2つ以上有することがより好ましく、それらの高電子密度原子が共有結合で連結している、もしくは、1つ以上の炭素原子を介して共有結合によって隣接していることがより好ましい。

[0037] また、上記蛍光色素化合物は、入射光の波長をより長波長に変換する機能を有するものである。

[0038] また、上記蛍光色素化合物の極大吸収波長が300～410nmであることが好ましく、330～370nmであってもよく、340～360nmであってもよい。

[0039] また、上記蛍光色素化合物の極大蛍光波長が400～560nmであることが好ましく、405～490nmであってもよく、410～470nmであってもよい。

[0040] 上記蛍光色素化合物として、波長領域340～410nmの光を、410nmを超える波長領域の光よりも多く吸収するものであることが好ましい。

410 nm以下の波長領域の光を吸収していても、410 nmを超える波長領域に光をより多く吸収する場合には、光電変換層で利用できる光の総量が減少してしまうためである。340～410 nmの波長領域の光を、410 nmを超える波長領域の光よりも多く吸収することにより、光電変換層で利用可能な光（直接光）を減少させることなく、波長変換された光も利用可能となり、その結果、光電変換層で利用できる光の総量を増加させることができる。

[0041] また、上記蛍光色素化合物の吸光度として、たとえば、0.5～6であることが好ましく、0.8～4であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。上記吸光度が低いと、波長変換機能が発現しにくくなってしまう。一方、上記吸光度が大きすぎると、コスト的にも不利益である。なお、上記吸光度は、ランベルト・ベールの法則に従って算出される値である。

[0042] また、上記蛍光色素化合物の屈折率として、たとえば、1.4～1.7の範囲、1.45～1.65の範囲、または、1.45～1.55の範囲である。いくつかの実施形態において、蛍光色素化合物の屈折率が1.5である。

[0043] （発光性エチレン系共重合体）

本発明の発光性エチレン系共重合体は、上記蛍光色素化合物を単量体成分として含むことを特徴としている。

[0044] また、上記不飽和結合を有する蛍光色素化合物の上記発光性エチレン系共重合体への結合方法（固定化）として、上記発光性エチレン系共重合体を形成するモノマー成分（単量体成分）とともに上記蛍光色素化合物を一部、または全部を重合する方法（共重合反応する方法）、すでに形成されているまたは部分的に形成されているエチレン系共重合体に対して適宜共有結合を形成して導入する方法（付加的導入方法）などをあげることができる。上記単量体成分とは、上記付加的導入方法における、エンドキャッピングやグラフト化における反応対も含む。いずれも、上記蛍光色素化合物の炭素－炭素二重

結合部位を主として用いた結合形成によりなされていることが好ましい。

[0045] 上記共重合反応を行う際には、公知の高分子合成の手法を適宜用いることができる。たとえば、本発明の上記蛍光色素化合物およびその他の単量体（モノマー）をランダム共重合、グラフト重合、交差重合、またはブロック共重合する方法等をあげることができる。また、上記共重合反応では、ラジカル重合（カチオン、アニオン、各リビング等）、イオン重合、付加重合（重付加）、縮合重合（重縮合）、環化重合、開環重合等をあげることができる。また、上記共重合反応では、有機溶媒系、水溶液系、乳化状態、懸濁状態などの合成手法を適宜用いることができる。

[0046] 上記その他のモノマーとして、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、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（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。さらには、上記アルキル基が水酸基、エポキシ基、ハロゲン基などで置換された（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどをあげることができる。また、酢酸ビニル、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィンモノマーなどをあげることができる。また、上記（メタ）アクリル酸エステルにおいて、エステル部位のアルキル基の炭素数が1～18であることが好ましく、炭素数1～8であることがより好ましい。なかでも、上記酢酸ビニルや α -オレフィンモノマーを単量体成分として含むことが多い。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0047] また、共重合反応を行う場合、上記発光性エチレン系共重合体において、

上記蛍光色素化合物の共重合体組成が0.01～20重量%であることが好ましく、0.02～15重量部用いてもよく、0.05～10重量部用いてもよく、0.08～6重量部用いてもよく、0.1～4重量部用いてもよい。上記範囲とすることにより、波長変換機能と成型、加工や成型後の耐久性とをバランスよく併存させることができる。

[0048] また、上記発光性エチレン系共重合体において、上記共重合体の数平均分子量 (M_n) は、 $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6$ とすることができ、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であってもよく、 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ であってもよく、 $4 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ であってもよい。なお、上記数平均分子量はGPCで測定したものを基準（ポリスチレン換算）とする。上記範囲とすることにより、成型、加工がしやすく、成型後の耐久性がより確実となる場合がある。

[0049] また、上記発光性エチレン系共重合体において、上記共重合体の重量平均分子量は、 $1 \times 10^4 \sim 9 \times 10^6$ とすることができ、 $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ であってもよく、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ であってもよく、 $1 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5$ であってもよい。なお、上記重量平均分子量はGPCで測定したものを基準（ポリスチレン換算）とする。上記範囲とすることにより、成型、加工がしやすく、成型後の耐久性がより確実となる場合がある。

[0050] また、上記発光性エチレン系共重合体において、上記発光性エチレン系共重合体の溶融温度 (T_m) は、 $50^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $55^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であってもよく、 $60^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ であってもよく、 $65^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ であってもよい。なお、上記溶融温度 (T_m) ($^\circ\text{C}$) は、示差走査熱量測定装置 (DSC) で測定したものとする。上記範囲とすることにより、成型、加工がしやすく、成型後の耐久性がより確実となる場合がある。

[0051] また、共重合反応を行う場合、たとえば、単量体成分（モノマー成分）に熱重合開始剤または光重合開始剤を加えて、加熱または光照射によって重合することができる。

[0052] 上記熱重合開始剤として、公知の過酸化物を適宜用いることができる。上記重合開始剤としては、たとえば、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ

ハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3、ジ-t-ブチルパーオキサイド、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、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)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、t-ブチルパーオキシベンズエート、ベンゾイルパーオキサイドなどをあげることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0053] 上記熱重合開始剤の配合量は、たとえば、上記単量体成分100重量部に対して、0.1～5重量部用いることができる。

[0054] 上記光重合開始剤としては、紫外線または可視光線により遊離ラジカルを生成する公知の光開始剤を適宜用いることができる。上記光重合開始剤として、たとえば、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など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などのベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール(チバ・ジャパン・ケミカルズ社製、イルガキュア651)、ベンジルジエチルケタールなど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など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などのキサントン類、あるいはヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、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(チバ・ジャパン・ケミカルズ社製、ダロキュア111

6)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン(メルク社製、ダロキュア1173)などをあげることができる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0055] また、上記光重合開始剤として、たとえば、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などをあげることができる。また、たとえば、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のように、適宜公知の添加剤を用いてもよい。

[0056] 上記光重合開始剤の配合量は、たとえば、上記単量体成分100重量部に対して、0.1~5重量部用いることができる。

[0057] また、上記付加的導入方法を行う際には、公知の有機合成の手法を適宜用いることができる。たとえば、本発明の上記不飽和結合を有する蛍光色素化合物を縮合反応、付加反応、置換反応等により共有結合形成する方法等をあげることができる。また、すでに形成されているポリマー(またはオリゴマー)に対して、上記蛍光色素化合物を、ポリマーの主鎖骨格にいわゆるペンダント型になるように導入する方法や、ポリマーの主鎖骨格末端などにエンドキャッピングのように導入する方法等をあげることができる。

[0058] 上記付加的導入方法として、また、上記発光性エチレン系共重合体において、上記蛍光色素化合物が共有結合により結合していることが好ましい。

[0059] 上記付加的導入方法において、すでにポリマー構造が形成されているポリマーとして、光学的に透明なエチレン系共重合体を用いることが好ましい。上記エチレン系共重合体として、たとえば、酢酸ビニルや α -オレフィンを含むエチレン系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルアセテート、ポリエチレンテトラフルオロエチレンなどをあげることができる。また、上記エチレン系共重合体は、その他の成分を適宜さらに共重合していてもよい。これらのエチレン系共重合体は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

- [0060] 上記ポリ（メタ）アクリレートとして、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートを含み、たとえば、（メタ）アクリル酸エステル樹脂などをあげることができる。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエンなどをあげることができる。ポリビニルアセテートとしては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール（PVB樹脂）、変性PVBなどをあげることができる。
- [0061] 上記（メタ）アクリル酸エステル樹脂の構成モノマーとして、たとえば、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（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどをあげることができる。さらには、上記アルキル基が水酸基、エポキシ基、ハロゲン基などで置換された（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどをあげることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。
- [0062] 上記（メタ）アクリル酸エステルにおいて、エステル部位のアルキル基の炭素数が1～18であることが好ましく、炭素数1～8であることがより好ましい。
- [0063] 上記（メタ）アクリル酸エステル樹脂として、（メタ）アクリル酸エステルのほかに、これらと共重合可能な不飽和モノマーを用いて共重合体としてもよい。
- [0064] 上記不飽和モノマーとして、たとえば、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和有機酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。これらの不飽和モノマーは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

- [0065] 上記（メタ）アクリル酸エステルにおいて、なかでも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルおよびその官能基置換した（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどを用いることが好ましく、耐久性や汎用性の観点からは、メタクリル酸メチルがより好ましい例としてあげることができる。
- [0066] また、上記共重合体において、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィンまたは酢酸ビニルの少なくとも1つを単量体成分として含むことが好ましい。 α -オレフィンおよび酢酸ビニルの両方を単量体成分とすることも好ましい。上記構成を有することで、より確実に、封止材組成物としての加工性や光透過性、長期信頼性と波長変換機能をよりバランスよく併存しやすくなる。
- [0067] 上記共重合体として、たとえば、（メタ）アクリル酸エステルースチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などをあげることができる。なかでも、耐湿性や汎用性、コスト面の観点からは、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましく、また耐久性と表面硬度の点からは、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体と（メタ）アクリル酸エステルとの併用が、上記各観点から好ましい。
- [0068] 上記エチレン-酢酸ビニル共重合体として、エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、酢酸ビニル単量体単位の含有率が10～35重量部であることが好ましく、20～30重量部であることがより好ましく、上記含有率の場合には希土類錯体などのマトリックス樹脂中への均一分散性の観点から好ましい。
- [0069] 光学的に透明なエチレン系共重合体として、上記エチレン-酢酸ビニル共重合体や上記エチレン- α -オレフィン共重合体等を用いる場合には、市販品を適宜使用することができる。上記エチレン-酢酸ビニル共重合体の市販品として、たとえば、ウルトラセン（東ソー株式会社製）、エバフレックス（

三井・デュポンポリケミカル株式会社製)、サンテックEVA(旭化成ケミカルズ社製)、UBE EVAコポリマー(宇部丸善ポリエチレン社製)、エバテート(住友化学社製)、ノバテックEVA(日本ポリエチレン社製)、スミテート(住友化学社製)、ニポフレックス(東ソー社製)などをあげることができる。また、上記エチレン- α オレフィン共重合体の市販品として、たとえば、エンゲージ、アフィニティ、インフューズ(以上、ダウケミカル社製)、タフマー(三井化学社製)、カーネル(日本ポリエチレン社製)などをあげることができる。

[0070] 上記発光性エチレン系共重合体において、架橋性モノマーを加えて、架橋構造を有する樹脂としてもよい。

[0071] 上記架橋性モノマーとして、たとえば、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(たとえば、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(たとえば、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(たとえば、無水フタル酸)と水酸基およびエチレン性不飽和基を有する物質(たとえば、 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、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル(たとえば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル)、ウレタン(メタ)アクリレート(たとえば、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)、などをあげることができる。これらの架橋性モノマーは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。なかでも、上記架橋性モノマーにおいて、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好ましいものとしてあげられる。

[0072] 上記架橋性モノマーを含むマトリックス樹脂を用いる場合、たとえば、上記架橋モノマーに熱重合開始剤または光重合開始剤を加えて、加熱または光照射によって重合・架橋させ架橋構造を形成することができる。

[0073] 上記熱重合開始剤として、公知の過酸化物を適宜用いることができる。上記熱重合開始剤としては、たとえば、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジ-t-ブチルパーオキサイド、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、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)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、t-ブチルパーオキシベンズ

エート、ベンゾイルパーオキサイドなどをあげることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0074] 上記熱重合開始剤の配合量は、たとえば、上記マトリックス樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部用いることができる。

[0075] 上記光重合開始剤としては、紫外線または可視光線により遊離ラジカルを生成する公知の光開始剤を適宜用いることができる。上記光重合開始剤として、たとえば、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など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などのベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール（チバ・ジャパン・ケミカルズ社製、イルガキュア651）、ベンジルジエチルケタールなど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など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などのキサントン類、あるいはヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ピトロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（チバ・ジャパン・ケミカルズ社製、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（メルク社製、ダロキュア1173）などをあげることができる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0076] また、上記光重合開始剤として、たとえば、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などをあげることができる。また、たとえば、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のように、適宜公知の添加

剤を用いてもよい。

[0077] 上記光重合開始剤の配合量は、たとえば、上記マトリックス樹脂100重量部に対して、0.1～5重量部用いることができる。

[0078] また、上記発光性エチレン系共重合体は、入射光の波長をより長波長に変換する機能を有するものである。

[0079] また、上記発光性エチレン系共重合体の極大吸収波長が300～410nmであることが好ましく、330～370nmであってもよく、340～360nmであってもよい。

[0080] また、上記発光性エチレン系共重合体の極大蛍光波長が400～560nmであることが好ましく、405～490nmであってもよく、410～470nmであってもよい。

[0081] また、上記発光性エチレン系共重合体の吸光度として、たとえば、0.5～6であることが好ましく、0.8～4であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。

[0082] また、上記発光性エチレン系共重合体の屈折率として、たとえば、1.4～1.7の範囲、1.45～1.65の範囲、または、1.45～1.55の範囲である。いくつかの実施形態において、上記発光性エチレン系共重合体の屈折率が1.5である。

[0083] (太陽電池用封止材組成物)

本発明の太陽電池用封止材組成物は、波長変換機能を有するもの（波長変換型封止材組成物）である。上記封止材組成物は、入射光の波長をより長波長に変換するものが好ましい。上記封止材組成物は、光学的に透明であることが好ましく、上記発光性エチレン系共重合体を含むことにより形成することができる。また、上記太陽電池用封止材組成物は、上記発光性エチレン系共重合体を主成分として用いてもよく、また、他のマトリックス樹脂が主成分となるように併用してもよい。

[0084] また、上記封止材組成物は、他のマトリックス樹脂を用いずに、上記発光性エチレン系共重合体のみを上記組成物のマトリックス素材として用いても

よい。

[0085] 本発明の太陽電池用封止材組成物において、上記発光性エチレン系共重合体を含む場合、適宜他のマトリックス樹脂を併せて用いることができる。他のマトリックス樹脂として、光学的に透明な樹脂を用いることが好ましい。上記マトリックス樹脂として、たとえば、酢酸ビニルや α -オレフィンを含むエチレン系共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリ（メタ）アクリレート、ポリビニルアセテート、ポリエチレンテトラフルオロエチレンなどのポリオレフィン類、ポリイミド、非晶質ポリカーボネート、シロキサンゾルゲル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、エポキシ樹脂、および、シリコン樹脂などをあげることができる。これらのマトリックス樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。また、上記併用の場合、混合する他のマトリックス樹脂と上記発光性エチレン系共重合体との配合比率によって、上記発光性エチレン系共重合体中の上記蛍光色素化合物の含有率を適宜調整することができる。上記併用の場合に用いられる上記発光性エチレン系共重合体として、たとえば、上記蛍光色素化合物を1mol%、2mol%、3mol%、5mol%、8mol%、10mol%、15mol%、20mol%、30mol%、40mol%、または50mol%の比率で共重合させた上記発光性エチレン系共重合体などをあげることができる。たとえば、上記太陽電池用封止材組成物は、上記封止材層における波長変換機能に必要な程度の上記蛍光色素化合物を含む上記発光性エチレン系共重合体を主成分として用いてもよい。また、たとえば、上記太陽電池用封止材組成物は、上記発光性エチレン系共重合体中の上記蛍光色素化合物の含有率を高くしておき、他のマトリックス樹脂が主成分となるように併用してもよい。

[0086] 上記ポリ（メタ）アクリレートとして、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートを含み、たとえば、（メタ）アクリル酸エステル樹脂などをあげることができる。ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエンなどをあげることができる。ポリビニルアセテートと

しては、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール（PVB樹脂）、変性PVBなどをあげることができる。

[0087] 上記（メタ）アクリル酸エステル樹脂の構成モノマーとして、たとえば、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（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどをあげることができる。さらには、上記アルキル基が水酸基、エポキシ基、ハロゲン基などで置換された（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどをあげることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0088] 上記（メタ）アクリル酸エステルにおいて、エステル部位のアルキル基の炭素数が1～18であることが好ましく、炭素数1～8であることがより好ましい。

[0089] 上記（メタ）アクリル酸エステル樹脂として、（メタ）アクリル酸エステルのほかに、これらと共重合可能な不飽和モノマーを用いて共重合体としてもよい。

[0090] 上記不飽和モノマーとして、たとえば、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和有機酸、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。これらの不飽和モノマーは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0091] 上記（メタ）アクリル酸エステルにおいて、なかでも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルおよびその官

能基置換した（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどを用いることが好ましく、耐久性や汎用性の観点からは、メタクリル酸メチルがより好ましい例としてあげることができる。

[0092] 上記（メタ）アクリル酸エステルと上記不飽和モノマーの共重合体として、たとえば、（メタ）アクリル酸エステルスチレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体などをあげることができる。なかでも、耐湿性や汎用性、コスト面の観点からは、エチレンー酢酸ビニル共重合体が好ましく、また耐久性と表面硬度の点からは、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。また、エチレンー酢酸ビニル共重合体と（メタ）アクリル酸エステルとの併用が、上記各観点から好ましい。

[0093] 上記エチレンー酢酸ビニル共重合体として、エチレンー酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対して、酢酸ビニル単量体単位の含有率が 10～35 重量部であることが好ましく、20～30 重量部であることがより好ましく、上記含有率の場合には希土類錯体などのマトリックス樹脂中への均一分散性の観点から好ましい。

[0094] 光学的に透明なマトリックス樹脂として、上記エチレンー酢酸ビニル共重合体や上記エチレンー α オレフィン共重合体等を用いる場合には、市販品を適宜使用することができる。上記エチレンー酢酸ビニル共重合体の市販品として、たとえば、ウルトラセン（東ソー株式会社製）、エバフレックス（三井・デュポンポリケミカル株式会社製）、サンテック EVA（旭化成ケミカルズ社製）、UBE EVA コポリマー（宇部丸善ポリエチレン社製）、エバテート（住友化学社製）、ノバテック EVA（日本ポリエチレン社製）、スミテート（住友化学社製）、ニポフレックス（東ソー社製）などをあげることができる。また、上記エチレンー α オレフィン共重合体の市販品として、たとえば、エンゲージ、アフィニティ、インフューズ（以上、ダウケミカル社製）、タフマー（三井化学社製）、カーネル（日本ポリエチレン社製）などをあげることができる。

[0095] 上記マトリックス樹脂において、架橋性モノマーを加えて、架橋構造を有

する樹脂としてもよい。

[0096] 上記架橋性モノマーとして、たとえば、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（たとえば、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（たとえば、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（たとえば、無水フタル酸）と水酸基およびエチレン性不飽和基を有する物質（たとえば、 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、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル（たとえば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル）、ウレタン（メタ）アクリレート（たとえば、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)、などをあげることができる。これらの架橋性モノマーは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。なかでも、上記架橋性モノマーにおいて、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好ましいものとしてあげられる。

[0097] 上記架橋性モノマーを含むマトリックス樹脂を用いる場合、たとえば、上記架橋モノマーに熱重合開始剤または光重合開始剤を加えて、加熱または光照射によって重合・架橋させ架橋構造を形成することができる。

[0098] 上記熱重合開始剤として、公知の過酸化物を適宜用いることができる。上記熱重合開始剤としては、たとえば、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジ-t-ブチルパーオキサイド、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、ジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)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、t-ブチルパーオキシベンズエート、ベンゾイルパーオキサイドなどをあげることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0099] 上記熱重合開始剤の配合量は、たとえば、上記発光性エチレン系共重合体と上記マトリックス樹脂(用いる場合)の合計100重量部に対して、0.1~5重量部用いることができる。

[0100] 上記光重合開始剤としては、紫外線または可視光線により遊離ラジカルを生成する公知の光開始剤を適宜用いることができる。上記光重合開始剤として、たとえば、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

エニルエーテルなど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などのベンゾフェノン類、ベンジルジメチルケタール（チバ・ジャパン・ケミカルズ社製、イルガキュア651）、ベンジルジエチルケタールなど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 - t e r t - 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など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などのキサントン類、あるいはヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、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（チバ・ジャパン・ケミカルズ社製、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（メルク社製、ダロキュア1173）などをあげることができる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0101] また、上記光重合開始剤として、たとえば、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などをあげることができる。また、たとえば、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のように、適宜公知の添加剤を用いてもよい。

[0102] 上記光重合開始剤の配合量は、たとえば、上記発光性エチレン系共重合体と上記マトリックス樹脂（用いる場合）の合計100重量部に対して、0.1～5重量部用いることができる。

[0103] 上記封止材組成物は、たとえば、上記発光性エチレン系共重合体と上記他のマトリックス樹脂を混合や分散させること等により形成することができる。上記方法として、たとえば、熔融混練や溶液中で混合した後（または、さらにキャストした後）に溶媒を除去する方法等を用いてもよい。また、上記

発光性エチレン系共重合体のみをマトリックス素材として用いてもよい。

- [0104] また、本発明の封止材組成物において、上記発光性エチレン系共重合体を含むことを特徴とする。また、上記太陽電池用封止材組成物は、上記発光性エチレン系共重合体を主成分として用いてもよく、また、他のマトリックス樹脂が主成分となるように併用してもよい。たとえば、上記発光性エチレン系共重合体を主成分として用いる場合、上記発光性エチレン系共重合体が50～100重量%で含まれているものとすることができ、55～95重量%であってもよく、60～90重量%であってもよく、75～85重量%であってもよく、70～80重量%であってもよい。また、他のマトリックス樹脂が主成分となるように併用する場合、たとえば、上記発光性エチレン系共重合体が0.01～49.9重量%で含まれているものとすることができ、0.1～45重量%であってもよく、1～40重量%であってもよく、2～35重量%であってもよく、3～30重量%であってもよく、5～25重量%であってもよく、8～20重量%であってもよく、10～15重量%であってもよい。
- [0105] また、上記封止材組成物の極大吸収波長が300～410nmであることが好ましく、330～370nmであってもよく、340～360nmであってもよい。
- [0106] また、上記封止材組成物の極大蛍光波長が400～560nmであることが好ましく、405～490nmであってもよく、410～470nmであってもよい。
- [0107] また、上記封止材組成物の吸光度として、たとえば、0.5～6であることが好ましく、0.8～4であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。
- [0108] また、上記封止材組成物の屈折率として、たとえば、1.4～1.7の範囲、1.45～1.65の範囲、または、1.45～1.55の範囲である。いくつかの実施形態において、上記封止材組成物の屈折率が1.5である。

[0109] 上記封止材組成物において、所望の性能を損なわない範囲で、適宜公知の添加剤を含むことができる。上記添加剤として、たとえば、熱可塑性ポリマー、酸化防止剤、紫外線防止剤、光安定剤、有機過酸化物、充填剤、可塑剤、シランカップリング剤、受酸剤、クレイ等があげられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0110] 上記封止材組成物を製造するには、公知の方法に準じて行えばよい。たとえば、上記の各材料を加熱混練、スーパーミキサー（高速流動混合機）、ロールミル、プラストミル等を用いて公知の方法で混合して得る方法などをあげることができる。また、上記封止材層の製造まで連続して行ってもよい。

[0111] （波長変換型封止材層）

一方、本発明の太陽電池用封止材層は、上記太陽電池用封止材組成物を用いて形成されたことを特徴とする。上記封止材層は、波長変換機能を有するもの（波長変換型封止材層）である。

[0112] 上記封止材層を製造するには、公知の方法に準じて行えばよい。たとえば、上記の各材料を加熱混練、スーパーミキサー（高速流動混合機）、ロールミル、プラストミル等を用いて公知の方法で混合した組成物を、通常の押出成形、カレンダー成形（カレンダーリング）、真空熱加圧等により成形してシート状物を得る方法により適宜製造することができる。また、PETフィルム等の上に上記層を形成した後、表面保護層に転写する方法により製造することができる。また、ホットメルトアプリーケーターにより、混練熔融と塗布を同時に行う方法を用いることができる。

[0113] より具体的には、たとえば、上記発光性エチレン系共重合体を含む上記封止材組成物を、表面保護層またはセパレーターなどにそのまま塗布してもよし、上記材料を他の材料と混合組成物として塗布してもよい。また、上記封止材組成物を蒸着、スパッタリング、エアロゾルデポジション法等で形成してもよい。

[0114] 上記混合組成物として塗布する場合、上記封止材組成物は、加工性を考慮して、融点が50～250℃であることが好ましく、50～200℃である

ことがより好ましく、 $50\sim180^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。また、たとえば、上記封止材組成物の融点が $50\sim250^{\circ}\text{C}$ の場合、上記組成物の混練溶融および塗布温度は、上記融点に $30\sim100^{\circ}\text{C}$ 加えた温度で行うことが好ましい。

[0115] また、いくつかの実施形態において、上記封止材層が下記の工程によって薄膜構造体に製造される：(i) 上記発光性エチレン系共重合体（および上記他のマトリックス樹脂）粉末が所定の比率で溶媒（たとえば、テトラクロロエチレン（TCE）、シクロペンタノン、ジオキサンなど）に溶解されたポリマー溶液を調製する工程、(ii) 上記ポリマー溶液をガラス基板の上に直接に流し込み、その後、基板を2時間で室温から最高で 100°C まで熱処理し、残留溶媒を 130°C での一晩のさらなる真空加熱によって完全に除くことによって形成する工程、および、(iii) 使用前に、上記ポリマー薄膜を水の中で剥がし、その後、自立型ポリマーフィルムを完全に乾燥する工程；(iv) フィルムの厚さを、ポリマー溶液の濃度および蒸発速度を変化させることによって制御することができる。

[0116] 上記封止材層の厚みは、 $20\sim2000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50\sim1000\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $100\sim800\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。 $5\mu\text{m}$ よりも薄くなると、波長変換機能が発現しにくくなってしまう。一方、 $700\mu\text{m}$ より厚くなると、コスト的に不利益である。また、上記封止材層を用いることにより、上記封止材層をたとえば $600\mu\text{m}$ の薄層レイヤーにした場合であっても、単に色素化合物を添加した場合にみられうるブリードアウトが、生じないまたは大きく低減できうる。

[0117] また、上記封止材層の極大吸収波長が $300\sim410\text{nm}$ であることが好ましく、 $330\sim370\text{nm}$ であってもよく、 $340\sim360\text{nm}$ であってもよい。

[0118] また、上記封止材層の極大蛍光波長が $400\sim560\text{nm}$ であることが好ましく、 $405\sim490\text{nm}$ であってもよく、 $410\sim470\text{nm}$ であってもよい。

[0119] また、上記封止材層の吸光度として、たとえば、0.5～6であることが好ましく、0.8～4であることがより好ましく、1～3であることがさらに好ましい。

[0120] また、上記封止材層の屈折率として、たとえば、1.4～1.7の範囲、1.45～1.65の範囲、または、1.45～1.55の範囲である。いくつかの実施形態において、上記封止材組成物の屈折率が1.5である。

[0121] (太陽電池モジュール)

本発明の太陽電池モジュール1は、表面保護層10、上記太陽電池用封止材層20および太陽電池セル30を含むことを特徴とする。一例として図1～3に簡易な模式図を示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。また、図2、3のように、太陽電池セルの背面側にさらに封止材層40、バックシート50を適宜備えることもできる。また、これらの各層間に、上記太陽電池用封止材層の上記機能を損なわない限り、接着材層、粘着剤層などの他の層を適宜介在してもよい。また、上記背面用の封止材層として、適宜、本発明の太陽電池用封止材層（波長変換型封止材層）を用いてもよい。

[0122] 上記太陽電池モジュールは、波長変換型の上記封止材層を備えるため、通常は光電変換に寄与しない波長を光電変換に寄与する波長に変換することができる。具体的には、ある波長をそれよりもより長波長へ、たとえば、380nmより短い波長を380nm以上の波長に変換することができる。特に、紫外線領域の波長（200nm～365nm）を可視光領域の波長（400～800nm）へ変換するものである。また、光電変換に寄与する波長の範囲は、太陽電池の種類によって変化し、たとえば、シリコン系太陽電池であっても、使用されるシリコンの結晶形態によって変化する。たとえば、アモルファスシリコン太陽電池の場合、400nm～700nm、多結晶シリコン太陽電池の場合、約600nm～1100nmと考えられる。このため、光電変換に寄与する波長は、必ずしも可視光領域の波長にかぎられない。さらには、上記封止材層を有することで、長時間保存試験においても、蛍光色素粉末をマトリックス樹脂に添加した場合に生じ得る蛍光色素化合物が

析出することなく、当該蛍光色素化合物が裏面用封止材層40や、波長変換型封止材層20外やモジュール1外等に移動することも抑制でき、安定で均一な太陽電池モジュールとなる。

[0123] 上記太陽電池セルとして、たとえば、硫化カドミウム／テルル化カドミウム太陽電池、銅インジウムガリウムニセレン化物太陽電池、非晶質、微結晶シリコン太陽電池または結晶シリコン太陽電池を用いることができる。より詳細には、アモルファスシリコン、多結晶シリコン等を用いたシリコン系太陽電池、GaAs、CIS、CIGS等を用いた化合物半導体系太陽電池、有機薄膜型太陽電池、色素増感型太陽電池、量子ドット型太陽電池等の有機系太陽電池に適用可能である。上記いずれの場合であっても、通常の使用では、紫外線領域の波長は光電変換に寄与しにくい。上記太陽電池セルとして、結晶シリコン太陽電池であることが好ましい。

[0124] 上記太陽電池モジュールの製造において、上記太陽電池用封止材層を上記太陽電池セル等に転写してもよく、直接上記太陽電池セル上に塗布形成してもよい。また、上記太陽電池用封止材層と他の層を同時に形成してもよい。

[0125] また、本発明の太陽電池モジュールは、入射光が、太陽電池セルへの到達に先だって、上記封止材層を通過するように配置されることが好ましい。上記構成とすることで、より確実に、太陽エネルギーのより広い範囲のスペクトルが電気に変換されることが可能となり、光電変換効率を効果的に高めることができる。

[0126] また、本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池セルに対して入射光側に位置する封止材層にのみ上記波長変換型封止材層が配置されることが好ましい。蛍光体粉末を用いた場合には、封止材層内または封止材層外への蛍光体粉末のマイグレーションやブリードアウトの問題が生じてしまうため、蛍光体粉末を添加した封止材組成物を用いる場合には、あらかじめ層内または相間のマイグレーションや層外へのブリードアウトを考慮して、太陽電池セルの両面（すなわち、入射光側とバックシート側）に上記蛍光体粉末を添加したり、大量の添加を試みる等の対策が出てくる。たとえば、図2、3におい

ては、波長変換型封止材層 20 に蛍光体粉末を添加するような場合では、波長変換型封止材層 20 からモジュール 1 外や裏面用封止材層 40 への経時での移動を考慮して、あらかじめ波長変換型封止材層 20 に蛍光体粉末を大量に添加する対策や、波長変換機能が必要ではない裏面用封止材層 40 にも添加して波長変換型封止材層 20 と裏面用封止材層 40 との間の蛍光体の移動・平衡を実質的に調整する対策が必要となってしまう。しかしながら、上記対策は、余剰の蛍光体粉末のコストを加算し、経時による性能の変化を生じ得、長期信頼性に劣る。これに対して、本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池セルに対して入射光側に位置する封止材層にのみ上記太陽電池用封止材層が配置されるようにすることができ（図 2、3 での波長変換封止材層 20）、層内または相間のマイグレーションや層外へのブリードアウトをあらかじめ考慮する必要がなく、入射光側の封止材層中の蛍光部位が裏面用封止材層等に移動することもなく、蛍光体の必要量を抑え、安定で均一な太陽電池モジュールとなる。

[0127] 上記表面保護層 10 として、太陽電池用途の表面保護層として用いられている公知のものをを用いることができる。上記表面保護層として、たとえば、フロントシートやガラスなどをあげることができる。上記ガラスとして、たとえば、白板、エンボスの有無等、適宜種々のものをを用いることができる。

[0128] また、裏面用封止材層 40 やバックシート 50 として、太陽電池用途の表面保護層として用いられている公知のものをを用いることができる。

実施例

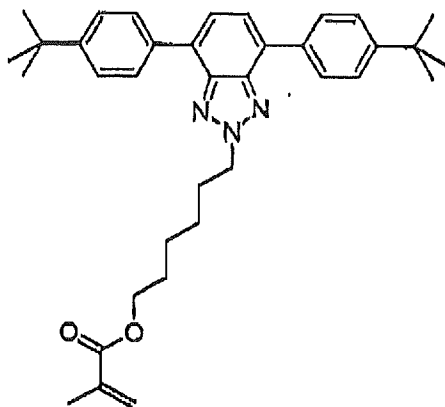
[0129] 以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。

[0130] 〔実施例 1〕

電磁式上下攪拌機を有するオートクレーブ（容量 1 L）に酢酸ビニル 10 重量部、*t*-ブチルアルコール 100 重量部、AIBN 0.2 重量部、共有不飽和結合を有する蛍光色素化合物（化合物（1））2 重量部を加えた。上記混合溶液中に窒素ガスを約 5 分間吹き込み溶存している空気を除去し、オートクレーブのふたを閉じた。さらに、オートクレーブ中に窒素ガスを吹き込

み、圧力約 30 kg/cm^2 で5回置換を行った。同様の操作をエチレンガスでも行った。その後、攪拌機を動かしながら加熱を始め、内部温度が 65°C に達したとき、エチレン圧が 70 kg/cm^2 になるようにボンベからエチレンガスを圧入して仕込んだ。その後、反応温度 65°C で6時間攪拌した後、オートクレーブを室温まで冷却して反応を停止させ、未反応エチレンを放出した。得られた反応物をアセトン－水系で再沈澱生成し、蛍光色素化合物（化合物（1））が1モル％程度重合されたエチレン：酢酸ビニル（モル9：1）共重合体を得られた（収量21重量部、収率70％、酢酸ビニル換算）。得られた共重合体の数平均分子量は 3.5×10^4 、重量平均分子量は 1.2×10^5 、溶融温度は 70°C であった。

[化1]



化合物（1）

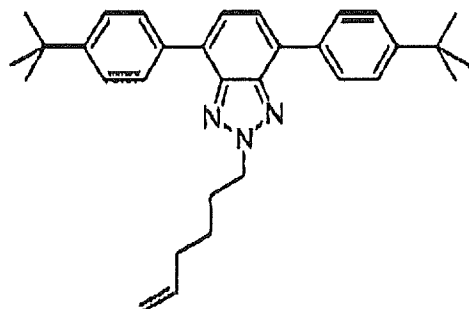
[0131] 得られた発光性の上記共重合体100重量部に対し、架橋剤（2，5－ジメチルー2，5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン）1重量部、シランカップリング剤（γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）0.3重量部、および、架橋助剤（トリアリルイソシアネート）1重量部、をとりそれぞれ配合し、 80°C で混練し、熱プレス機によって 80°C でシート化することで太陽電池用封止シートを作製した。

[0132] 〔実施例2～12〕

実施例1と同様に、化合物（1）に代えて化合物（2）～（12）をそれ

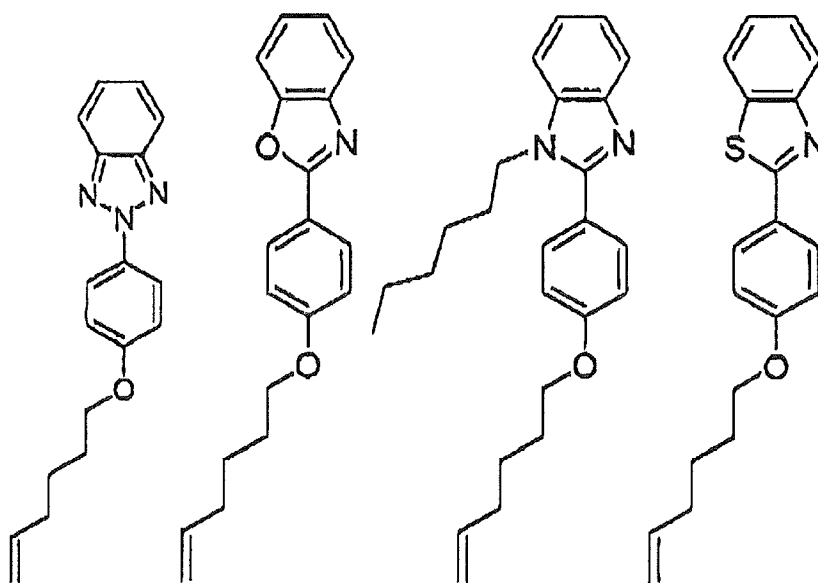
それぞれ用いた各太陽電池用封止シートを作製した。

[0133] [化2]



化合物（２）

[化3]



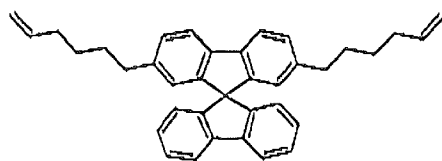
化合物（３）

化合物（４）

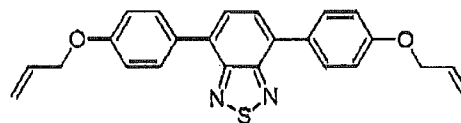
化合物（５）

化合物（６）

[化4]

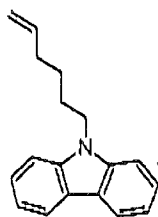


化合物（７）

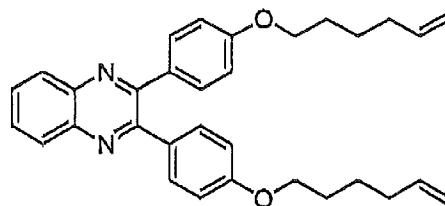


化合物（８）

[化5]

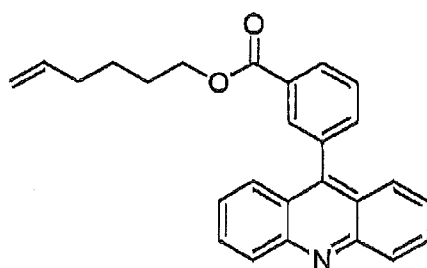


化合物 (9)

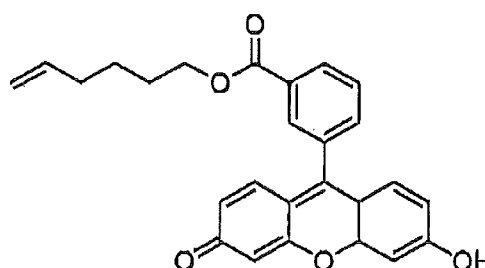


化合物 (1 0)

[化6]



化合物 (1 1)

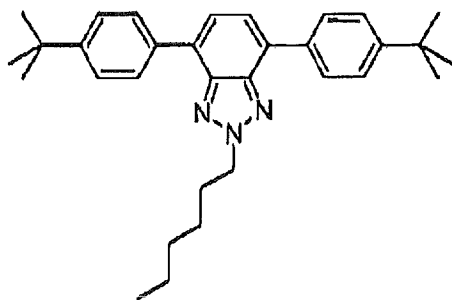


化合物 (1 2)

[0134] 〔比較例 1〕

市販の EVA 樹脂（東リ社製、ウルトラセン）100重量部に対し、架橋剤（2，5－ジメチル－2，5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン）1重量部、シランカップリング剤（γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）0.3重量部、架橋助剤（トリアリルイソシアネート）1重量部、および、不飽和結合を有さない蛍光色素化合物（化合物（13））1重量部を取りそれぞれ配合し、80℃で混練し、熱プレス機によって80℃でシート化することで太陽電池用封止シートを作製した。

[化7]



化合物 (13)

[0135] [実施例 13]

電磁式上下攪拌機を有するオートクレーブ（容量 1 L）に酢酸ビニル 10 重量部、*t*-ブチルアルコール 100 重量部、AIBN 0.2 重量部、共有不飽和結合を有する蛍光色素化合物（化合物（1））20 重量部を加えた。上記混合溶液中に窒素ガスを約 5 分間吹き込み溶存している空気を除去し、オートクレーブのふたを閉じた。さらに、オートクレーブ中に窒素ガスを吹き込み、圧力約 30 kg/cm² で 5 回置換を行った。同様の操作をエチレンガスでも行った。その後、攪拌機を動かしながら加熱を始め、内部温度が 65℃ に達したとき、エチレン圧が 70 kg/cm² になるようにボンベからエチレンガスを圧入して仕込んだ。その後、反応温度 65℃ で 6 時間攪拌した後、オートクレーブを室温まで冷却して反応を停止させ、未反応エチレンを放出した。得られた反応物をアセトン-水系で再沈澱生成し、蛍光色素化合物（化合物（1））が 9 モル%程度重合されたエチレン：酢酸ビニル（モル 8：1）共重合体を得られた（収量 19 重量部、収率 68%、酢酸ビニル換算）。得られた共重合体の数平均分子量は 2.9×10^4 、重量平均分子量は 1.3×10^5 、溶融温度は 72℃ であった。

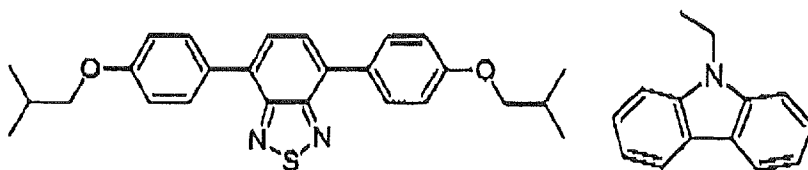
[0136] 得られた発光性の上記共重合体 10 重量部に対し、その他のマトリックス樹脂として市販の EVA 樹脂を 90 重量部、架橋剤（2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン）1 重量部、シランカップリン

グ剤（γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）0.3重量部、および、架橋助剤（トリアリルイソシアネート）1重量部、をとりそれぞれ配合し、80℃で混練し、熱プレス機によって80℃でシート化することで太陽電池用封止シートを作製した。

[0137] 〔比較例2～11〕

比較例1と同様に、化合物（13）に代えて化合物（14）～（23）をそれぞれ用いて各太陽電池用封止シートを作製した。

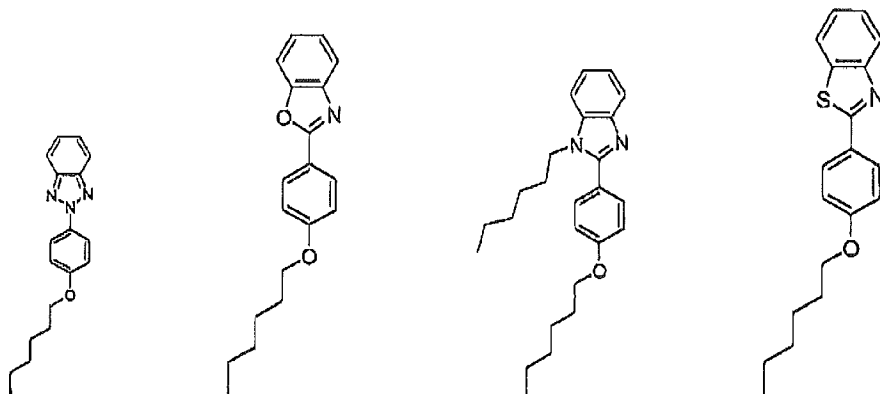
[0138] [化8]



化合物（14）

化合物（15）

[化9]



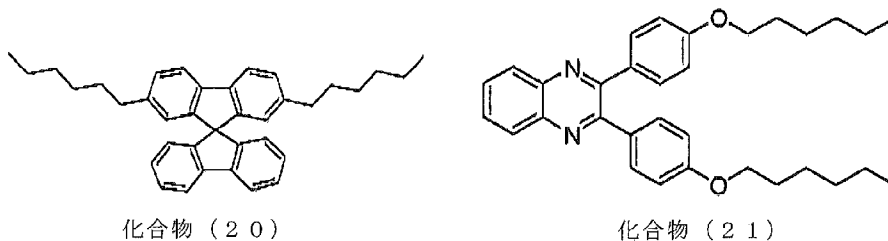
化合物（16）

化合物（17）

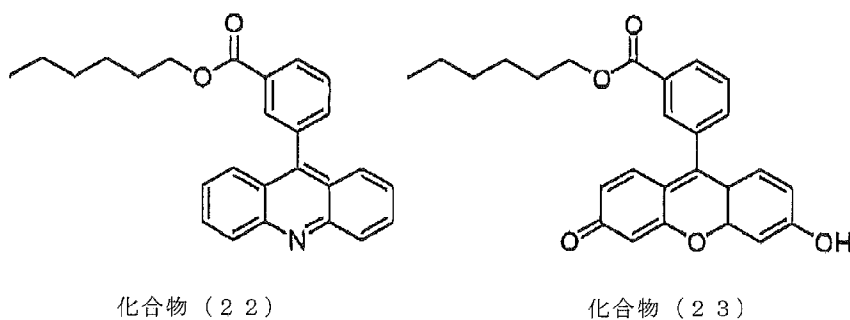
化合物（18）

化合物（19）

[化10]



[化11]



[0139] [比較例 1 2]

化合物 (1 3) を用いないこと以外は、比較例 1 と同様に、太陽電池用封止シートを作製した。

[0140] (分子量の測定)

数平均分子量、重量平均分子量は、GPC 装置 (T O S O H 社製、H L C - 8 2 2 0 G P C) を用いて測定を行った。測定条件は下記の通りである。

- ・ サンプル濃度 : 0 . 0 0 1 重量 % (T H F 溶液)
- ・ サンプル注入量 : 1 0 μ l
- ・ 溶離液 : クロロホルム
- ・ 流速 : 0 . 3 m l / m i n
- ・ 測定温度 : 4 0 $^{\circ}$ C
- ・ カラム : T S K g e l 、 S u p e r H Z M - H / H Z 2 0 0 0 / H Z 1 0 0 0
- ・ 検出器 : 示差屈折計 (R I)

なお、上記分子量はポリスチレン換算値にて求めた。

[0141] (最大吸収波長・蛍光発光波長の測定)

実施例および比較例に用いられた蛍光発光化合物の最大吸収波長および蛍光発光波長を測定した。最大吸収波長の測定は、紫外可視分光光度計（日本分光株式会社製、V-560）を用いて行い、Abs測定において最大値を示す波長を測定した。

[0142] 蛍光発光波長の測定は、日立ハイテクノロジーズ社製のF-4500を用いて行い、（励起－発光）3次元測定における最大発光強度を示す波長を測定した。

[0143] (太陽電池モジュールの作製)

上記で得られた封止シートを20×20cmに裁断し、保護ガラスとしての強化ガラス（旭硝子社製：ソライト）、封止シート、太陽電池セル（Qセル社製：Q6LTT3-G2-200/1700-A、結晶シリコン型）、裏面用封止シート（400μm厚EVAシート）、バックシートとしてPETフィルムを載せ、真空ラミネーター（株式会社エヌ・ピー・シー：LM-50×50-S）を用いて、150℃、真空5分、加圧20分の条件でラミネートし、太陽電池モジュールを作製した。

[0144] (太陽電池モジュールのJsc測定)

上記で得られた太陽電池モジュールの分光感度を分光感度測定装置（分光計器社製、CEP-25RR）を用いて測定し、分光感度測定から算出されたJsc値を得た。なお、Jsc値とは、分光感度測定装置によるサンプル測定から得られる分光感度スペクトルと基準太陽光の演算により算出される短絡電流密度をいう。

[0145] 実施例1、実施例13、および比較例12の各封止シートを用いて作製した太陽電池モジュールにおいてそれぞれのJsc値を測定した。その結果、実施例1の太陽電池モジュールのJsc値は、比較例12の太陽電池モジュールのJsc値よりも2.0%大きく、光電変換効率の向上が見られた。また、実施例13の太陽電池モジュールのJsc値は、比較例12の太陽電池モジュールのJsc値よりも1.9%大きく、光電変換効率の向上が見られ

た。

[0146] (色素固定化度の検証)

実施例・比較例で得られた各封止シートを溶剤に浸漬させ、溶剤を含浸させ、溶出試験前後でのシートの吸光度を分光光度計により測定し、比較を行った。

[0147] 得られたそれぞれの封止シート 300 mg をイソプロピルアルコール 50 ml に 40℃ で 4 時間静置し色素が溶出しうるかの評価を行った。その後、得られた封止シートを乾燥後、封止シートの最大吸収波長における吸光度を測定した。それぞれ溶出実験前後の最大吸収波長における吸光度を比較することで、樹脂に固定化された色素の割合を算出、評価した。なお、色素固定化度として、下式で算出した値を用いた。

$$\text{固定化度 (\%)} = \{ (\text{溶出試験後の吸光度}) / (\text{溶出試験前の吸光度}) \} \times 100$$

[0148] 得られた結果を下記表 1 に示す。

[表1]

	化合物	固定化度
実施例 1	化合物 (1)	98%
実施例 2	化合物 (2)	99%
実施例 3	化合物 (3)	98%
実施例 4	化合物 (4)	97%
実施例 5	化合物 (5)	96%
実施例 6	化合物 (6)	99%
実施例 7	化合物 (7)	95%
実施例 8	化合物 (8)	99%
実施例 9	化合物 (9)	98%
実施例 10	化合物 (10)	97%
実施例 11	化合物 (11)	98%
実施例 12	化合物 (12)	96%
実施例 13	化合物 (1)	95%
比較例 1	化合物 (13)	3%
比較例 2	化合物 (14)	7%
比較例 3	化合物 (15)	4%
比較例 4	化合物 (16)	2%
比較例 5	化合物 (17)	5%
比較例 6	化合物 (18)	8%
比較例 7	化合物 (19)	9%
比較例 8	化合物 (20)	4%
比較例 9	化合物 (21)	3%
比較例 10	化合物 (22)	7%
比較例 11	化合物 (23)	5%

[0149] 上記のように、実施例で得られたシートにおいて蛍光色素を単量体として含む発光性エチレン系共重合はそれ自身がマトリックス素材となり、シートを溶剤に浸漬させ、溶剤を含浸させても、溶出しにくくなっている。よって、本発明の発光性エチレン系共重合およびそれを用いた封止材組成物、封止材層は、当該発色団の吸収・発光特性が維持されるとともに、層外や系外に

移動することが抑制され、非溶出性にも優れていることがわかった。

符号の説明

- [0150] 1 太陽電池モジュール
- 1 0 表面保護層
- 2 0 太陽電池用封止材層
- 3 0 太陽電池セル
- 4 0 裏面用封止材層
- 5 0 バックシート

請求の範囲

- [請求項1] 不飽和結合を有する蛍光色素化合物を単量体成分として含む、発光性エチレン系共重合体。
- [請求項2] 前記不飽和結合が炭素－炭素二重結合である、請求項1に記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項3] 前記発光性エチレン系共重合体において、前記蛍光色素化合物が共有結合により結合している、請求項1または2に記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項4] 前記発光性エチレン系共重合体において、前記蛍光色素化合物の共重合体組成が0.01～20重量%である、請求項1～3のいずれかに記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項5] 前記蛍光色素化合物が、トリアゾール骨格、カルバゾール骨格、チアジアゾール骨格、スピロピラン骨格、アクリジン骨格、キサンテン骨格、イミダゾール骨格、オキサゾール骨格、キノキサリン骨格、または、チアゾール骨格を有する、請求項1～4のいずれかに記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項6] α -オレフィンまたは酢酸ビニルの少なくとも1つを単量体成分として含む、請求項1～5のいずれかに記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項7] 300～410nmに最大吸収波長を有する、請求項1～6のいずれかに記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項8] 400～560nmに最大蛍光発光波長を有する、請求項1～7のいずれかに記載の発光性エチレン系共重合体。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の発光性エチレン系共重合体を含有する太陽電池用封止材組成物。
- [請求項10] 請求項9に記載の太陽電池用封止材組成物を用いて形成された太陽電池用封止材層。
- [請求項11] 請求項9に記載の太陽電池用封止材組成物を用いて形成された太陽

電池用封止材層を含む太陽電池モジュール。

- [請求項12] 入射光が、太陽電池セルへの到達に先だって、前記太陽電池用封止材層を通過するように配置される、請求項 1 1 に記載の太陽電池モジュール。
- [請求項13] 太陽電池セルに対して入射光側に位置する封止材層にのみ前記太陽電池用封止材層が配置される、請求項 1 1 または 1 2 に記載の太陽電池モジュール。
- [請求項14] 前記太陽電池セルが、結晶シリコン太陽電池である、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の太陽電池モジュール。
- [請求項15] 前記不飽和結合を有する蛍光色素化合物を含むモノマー原料を、重合開始剤の存在下で重合させる工程を含む、請求項 1 に記載の発光性エチレン系共重合体の製造方法。

[図1]

1 太陽電池モジュール

10 表面保護層
20 波長変換型封止材層
30 太陽電池セル

[図2]

1 太陽電池モジュール

10 表面保護層
20 波長変換型封止材層
30 太陽電池セル
40 裏面用封止材層
50 バックシート

[図3]

1 太陽電池モジュール

10 表面保護層
20 波長変換型封止材層
30 太陽電池セル
40 裏面用封止材層
50 バックシート

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F210/02(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C09B69/10(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i, H01L31/048(2014.01)i, H01L31/055(2014.01)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)

C08F210/02, C08L23/08, C09B69/10, C09K11/06, H01G9/20, H01L31/048, H01L31/055

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

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 2014-144932 A (Shin-nakamura Chemical Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims; paragraphs [0004], [0008], [0045]; examples (Family: none)	1-3, 5, 7-15 4, 6
X Y	JP 2012-62450 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; paragraphs [0115], [0164], [0172]; examples (Family: none)	1-3, 5, 7-15 4, 6

☒ 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
02 September 2015 (02.09.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-188340 A (Chisso Corp.), 25 July 1995 (25.07.1995), claims; paragraph [0030]; examples & US 5587444 A & EP 661366 A1 & DE 69424142 T	1-3, 5, 7-15 4, 6
X A	JP 2001-106740 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 April 2001 (17.04.2001), claims; paragraphs [0008], [0009]; examples (Family: none)	1-8, 15 9-14
X Y A	JP 2008-184592 A (Shin'ichiro ISOBE), 14 August 2008 (14.08.2008), claims; paragraph [0087]; examples (Family: none)	1-3, 5, 7, 8, 15 4, 6 9-14
X Y A	JP 2013-72030 A (Fujifilm Corp.), 22 April 2013 (22.04.2013), claims; examples & US 2014/0151615 A1 & WO 2013/047860 A1 & TW 201314363 A & CN 103827228 A & KR 10-2014-0072067 A	1-3, 5, 7, 8, 15 4, 6 9-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F210/02(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C09B69/10(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i,
H01G9/20(2006.01)i, H01L31/048(2014.01)i, H01L31/055(2014.01)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. C08F210/02, C08L23/08, C09B69/10, C09K11/06, H01G9/20, H01L31/048, H01L31/055

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 Y	JP 2014-144932 A（新中村化学工業株式会社）2014. 08. 14, 特許請求の範囲、[0004][0008][0045]、実施例 （ファミリーなし）	1-3、5、7-15 4、6
X Y	JP 2012-62450 A（出光興産株式会社）2012. 03. 29, 特許請求の範囲、[0115][0164][0172]、実施例 （ファミリーなし）	1-3、5、7-15 4、6

☒ 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

0 2 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

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）

久保 道弘

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

4 J

4 5 1 4

C (続き) . 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 Y	JP 7-188340 A (チッソ株式会社) 1995. 07. 25, 特許請求の範囲、[0030]、実施例 & US 5587444 A & EP 661366 A1 & DE 69424142 T	1-3、5、7-15 4、6
X A	JP 2001-106740 A (三菱化学株式会社) 2001. 04. 17, 特許請求の範囲、[0008][0009]、実施例 (ファミリーなし)	1-8、15 9-14
X Y A	JP 2008-184592 A (磯部信一郎) 2008. 08. 14, 特許請求の範囲、[0087]、実施例 (ファミリーなし)	1-3、5、7、8、15 4、6 9-14
X Y A	JP 2013-72030 A (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 22, 特許請求の範囲、実施例 & US 2014/0151615 A1 & WO 2013/047860 A1 & TW 201314363 A & CN 103827228 A & KR 10-2014-0072067 A	1-3、5、7、8、15 4、6 9-14