[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01L 31/0203
H01L 31/048

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97122861.2

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1145220C

[22] 申请日 1997.10.8 [21] 申请号 97122861.2

[30] 优先权

[32] 1996.10.8 [33] JP [31] 266824/1996

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 片冈一郎 森隆弘 山田聪
盐冢秀则 小森绫子

审查员 吴晓达

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

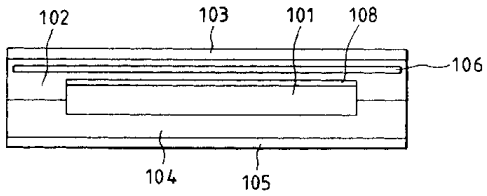
代理人 王永刚

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 6 页

[54] 发明名称 太阳能电池组件及其应用

[57] 摘要

按下面设置的太阳能电池组件，其光伏元件至少由密封树脂和表面保护薄膜覆盖，其中所说表面保护薄膜在 25℃/90%RH 下的氧透过率不小于 1cc/m^2.24hr. atm，也不大于 50cc/m^2.24hr. atm。由此提供高可靠性的太阳能电池组件，其密封树脂不退化，特别是在长期户外使用时也不发黄。



ISSN1008-4274

1. 一种太阳能电池组件，包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上的透明表面保护薄膜，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从 50μm 至 100μm 的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是 70°C 或更高，并且其中在 25°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于 1 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$ 且不大于 $50cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$，由此，当在 150°C 下经历 15 小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在 300nm 至 400nm 波长范围内在 $100mW/cm^2$ 的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的太阳能电池组件的输出下降小于 10%。

2. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于在 25°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于 10 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$ 且不大于 $50cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$。

3. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于在 40°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的水汽透过率是 $20\ g/m^2 \cdot 24hr$ 或更小。

4. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于所述透明表面保护薄膜为氟化物聚合物。

5. 根据权利要求 4 的太阳能电池组件，其特征在于所述氟化物聚合物为四氟乙烯 – 乙烯共聚物树脂。

6. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于所述透明表面密封树脂层为交联的树脂。

7. 根据权利要求 6 的太阳能电池组件，其特征在于所述交联的树脂是被有机过氧化物交联的乙烯 –乙酸乙烯共聚物。

8. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于所述透明表面密封树脂层包含玻璃纤维的无纺布。

9. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于所述光伏元件包括基片、非单晶半导体有源层和透明导电层。

10. 根据权利要求 9 的太阳能电池组件，其特征在于所述非单晶半导体有源层包括非晶硅薄膜。

11. 根据权利要求 1 的太阳能电池组件，其特征在于还包括在所述透明表面密封树脂层和所述光伏元件之间的透明硬有机树脂薄膜层，其中形成该透明硬有机树脂薄膜层的树脂的主要成分是丙烯酸树脂或丙烯酸硅酮树脂。

12. 一种包括太阳能电池组件的电力产生系统，该太阳能电池组件包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上的透明表面保护薄膜，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从 50μm 至 100μm 的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是 70°C 或更高，并且其中在 25°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于 1 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$ 且不大于 $50cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$，由此，当在 150°C 下经历 15 小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在 300nm 至 400nm 波长范围内在 $100mW/cm^2$ 的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的太阳能电池组件的输出下降小于 10%。

太阳能电池组件及其应用

技术领域

本发明涉及太阳能组件，更具体地，涉及光伏元件的光入射端表面用覆盖部件密封的太阳能电池组件，其中覆盖部件至少由两层构成，包括透明密封树脂层即有机聚合物树脂和最外层透明表面保护薄膜。

背景技术

最近几年，在世界范围内环保意识在增强。其中由于排放 CO_2 导致的地球变暖现象在加剧，要求清洁能源的呼声越来越高。由于太阳能电池安全和容易处理，目前认为是最有希望的清洁能源之一。

已知有不同形式的太阳能电池。典型例子如下:

(1) 结晶硅太阳能电池

(2) 多晶硅太阳能电池

(3) 非晶硅太阳能电池

(4) 铜铟硒太阳能电池

(5) 化合物半导体太阳能电池

其中，薄膜结晶硅太阳能电池、化合物半导体太阳能电池、和非晶硅太阳能电池由于它们能以较低成本大面积地制备，近来其研究很活跃并处于发展前沿。

还有，这些太阳能电池中，薄膜太阳能电池，典型为非晶硅太阳能电池，由于它们重量轻、抗冲击和可弯曲，所以被认为有前途作未来的组件，在这些太阳能电池中，硅淀积在导电金属基片上，并且在其上形成有透明导电层。但是需要在光入射端表面覆盖透明覆盖部件以保护太阳能电池，这和在玻璃基片上淀积硅得到的太阳能电池不同。

最常用的办法是最外表面使用玻璃，用密封树脂粘结玻璃与太阳能电池元件。由于玻璃有良好的耐气候特性和不透水特性，它可以说是最好的覆

盖半导体光伏元件的部件之一。因此，多数太阳能电池组件用玻璃作最外层表面覆盖层。但是玻璃覆盖层有下面问题：1) 很重；2) 不能弯曲；3) 抗冲击特性差；4) 成本高。这些缺点抵消了薄膜太阳能电池重量轻、抗冲击和能弯曲的优点。

用氟树脂薄膜等透明氟化物聚合物薄膜作最外层表面，通过使用这样的表面覆盖部件可以得到薄膜太阳能电池的特性的优点，由此得到重量轻、能弯曲的太阳能电池组件，其中密封剂选自各种热塑、透明、有机树脂。用这些材料的理由是：1)氟化物聚合物有好的耐气候特性和防水特性，这可以防止太阳能电池组件由于透光特性变差导致的转换效率的降低，树脂的退化或表面沾污导致的变黄或变混浊容易引起透光性的降低，2) 热塑透明树脂便宜并且在作保护内光伏元件的密封剂时可以大量使用。通常，在太阳能电池元件上有很多不同的用来充分收集所产生功率的收集电极、和用来串联或并联各元件的金属部件。热塑透明有机树脂通过密封封装部件以填充元件表面的不平还有使覆盖部件表面光滑的效果，封装部件包括电极和金属部件。

但是，表面覆盖薄膜的这些组件有个问题，即元件容易划伤，这和表面覆盖玻璃的元件不一样。即，当表面被尖的边缘划伤时，元件很容易损伤。

为了解决这一问题，在密封树脂中加一点增强材料，为此可以用玻璃纤维无纺布。玻璃纤维无纺布还有保持密封树脂厚度的作用，因为在真空热压步骤中，组件叠层中渗入熔融密封树脂，当真空热压将玻璃纤维无纺布设在密封树脂和表面部件之间和/或设在密封树脂与太阳能电池元件之间时，能将空气排除，减少残留在密封树脂中的气泡。

太阳能电池组件需要设计为户外使用 20 年的寿命。表面覆盖部件特别需要高耐久性，该部件包括直接暴露在阳光下的表面密封树脂层和表面保护薄膜等。在户外工作时，导致退化的因素包括紫外线、热、水等。其中，由于紫外线和热使表面密封树脂层变黄最严重，因为它会降低到达光伏元件的光的量，并由此降低太阳能电池组件的输出。

很多报道说明了表面密封树脂变黄。如 SPRINGBORN 实验公司（SPRINGBORN LABORATORIES INC.）的“光伏制造技术的半年技术

进展报告(PV Mat)，1993年11月5日”中说明：变黄容易出现在用EVA作表面密封树脂的、安装在如美国凤凰城（Phoenix）的沙漠地区的组件中。不仅在沙漠地区，而且在将太阳能电池组件用作房顶的地方，如复合房顶部件和太阳能电池，组件的温度超过70℃时，发黄变得更严重。

因此，通过加紫外吸收剂、光稳定剂、热氧化抑制剂等，来增强表面密封树脂层的持久性能，以使普通太阳能电池在恶劣条件下能长期使用；虽然如此，由于在强紫外线和热下暴露数十年，仍不可避免地出现退化。因此可靠性没有充分解决，仍需要防止发黄的对策。

还有，通常将玻璃纤维无纺布放在上述表面密封树脂层中，但本发明人的研究发现这是导致发黄的一个重要因素。理由是粘结玻璃纤维的粘合树脂。与表面密封树脂层的耐气候特性相比，玻璃纤维无纺布中的粘合树脂的耐气候特性并不高，粘合树脂不含增强耐气候特性的添加剂。因此，粘合树脂比表面密封树脂层更容易退化。由于粘合树脂与表面密封树脂层类型不同，粘合树脂与表面密封树脂层混合不好，水就容易进入它们的界面，由此加剧了退化。

例如，在用乙烯－乙酸乙烯共聚物（EVA）作表面密封树脂层，用聚乙烯醇树脂作玻璃纤维无纺布的粘合树脂的实例中，在如EMMAQUA实验、阳光气候仪实验、和强紫外线辐射实验等加速气候实验和150℃热退化实验中，发黄的主要原因是粘合树脂的退化。理由是：热脱水时在聚乙烯醇树脂的主链中产生共轭双键。

另一方面，为了增强表面覆盖部件的抗划伤能力，并给光伏元件提供防水特性，有时在光伏元件与表面密封树脂层之间加主要成分为丙烯酸树脂的硬树脂薄膜层。但此时，我们的实验结果表明：残留在表面密封树脂层中的交联剂（有机过氧化物）与丙烯酸树脂的相互作用加速了表面密封树脂的发黄。

发明内容

为克服上述缺点，本发明的目的是提供有高可靠性、在户外长期暴露时没有密封树脂退化、特别是没有发黄的太阳能电池组件。

本发明人进行了大量细致的研究和研制来解决上述问题，并发现了下面

的最佳方法. 具体地，本发明的太阳能电池组件中，至少用密封树脂和表面保护薄膜覆盖光伏元件，在25℃/90％RH下，表面保护薄膜的氧透过率不小于1cc/m^2.24hr.atm且不大于50cc/m^2.24hr.atm.

为此，本发明提供一种太阳能电池组件，包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上的透明表面保护薄膜，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从50μm至100μm的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是70°C或更高，并且其中在25°C/90% RH下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于1 cc/m^2· 24hr atm且不大于50cc/m^2· 24hr atm，由此，当在150°C下经历15小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在300nm至400nm波长范围内在100mW/cm^2的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的太阳能电池组件的输出下降小于10%.

此外，本发明提供一种太阳能电池组件，包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上的透明表面保护薄膜，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从50μm至100μm的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是70°C或更高，并且其中所述透明表面保护薄膜对氧具有足够的可渗透性以便允许氧到达所述透明表面密封树脂层，由此，解决透明表面密封树脂层的任何黄色色变，使得当在150°C下经历15小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在300nm至400nm波长范围内在100mW/cm^2的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的太阳能电池组件的输出下降小于10%.

此外，本发明提供一种建筑材料，包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上且固定于一个组件底座的透明表面保护薄膜，其特征在于该透

明表面保护薄膜具有从 50μm 至 100μm 的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是 70°C 或更高，并且其中在 25°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于 1 cc/m^2 24hr atm 且不大于 50cc/m^2 24hr atm，由此，当在 150°C 下经历 15 小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在 300nm 至 400nm 波长范围内在 100mW/cm^2 的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的光伏元件的输出下降小于 10%。

此外，本发明提供一种建筑材料，包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上且固定于一个组件底座的透明表面保护薄膜，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从 50μm 至 100μm 的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是 70°C 或更高，并且其中所述透明表面保护薄膜对氧具有足够的可渗透性以便允许氧到达所述透明表面密封树脂层，由此，解决透明表面密封树脂层的任何黄色色变，使得当在 150°C 下经历 15 小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在 300nm 至 400nm 波长范围内在 100mW/cm^2 的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的光伏元件的输出下降小于 10%。

此外，本发明提供一种包括太阳能电池组件的电力产生系统，该太阳能电池组件包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上的透明表面保护薄膜，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从 50μm 至 100μm 的厚度，其中该太阳能电池组件的使用温度是 70°C 或更高，并且其中在 25°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于 1 cc/m^2 24hr atm 且不大于 50cc/m^2 24hr atm，由此，当在 150°C 下经历 15 小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在 300nm 至 400nm 波长范围内在 100mW/cm^2 的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的太阳能电池组件的输出下降小于 10%。

此外，本发明提供一种包括房顶材料的空气循环系统，该房顶材

料包括一个光伏元件，其光入射侧被一个表面覆盖元件所覆盖，该表面覆盖元件包括一个透明表面密封树脂层和一个与该透明表面密封树脂层接触并位于其光入射侧最外表面上且固定于一个组件底座的透明表面保护薄膜，所述房顶材料固定成使它与房顶下层之间留有空间，其特征在于该透明表面保护薄膜具有从 50μm 至 100μm 的厚度，其中空气引入该空间，并引导通过该空间以排放到室外或引入室内，其中该太阳能电池组件的使用温度是 70°C 或更高，并且其中在 25°C/90% RH 下所述透明表面保护薄膜的氧透过率不小于 1 cc/m^2 24hr atm 且不大于 50cc/m^2 24hr· atm，由此，当在 150°C 下经历 15 小时的热降解测试，然后通过使用金属卤化物灯在 300nm 至 400nm 波长范围内在 100mW/cm^2 的输出下暴露于紫外线时，由表面覆盖元件的发黄引起的太阳能电池组件的输出下降小于 10%.

附图说明

图 1A 和图 1B 是太阳能电池组件例子的示意剖面图;

图 2A 和图 2B 为表示光伏元件基本结构的例子的示意图;

图 3 是例 1 太阳能电池组件的示意图;

图 4 是表示氧透过率和发黄恢复因子之间关系的曲线图;

图 5A、5B、和 5C 分别表示组装本发明材料的例子;

图 6 表示根据本发明的空气循环系统.

具体实施方式

图 1A 是表示根据本发明的太阳能电池组件结构的示意图. 参考数字 101 表示光伏元件，光入射端表面用表面覆盖部件覆盖，覆盖部件至少包括透明表面密封树脂层 102 和置于最外端面的透明表面保护薄膜 103. 数字 104 代表背面密封树脂层，105 代表背面覆盖薄膜，106 为玻璃纤维无纺布. 光从外部入射到最外端面保护薄膜 103 到达光伏元件 101，并通过输出端子（未示出）引出所产生的电动势. 图 1B 表示图 1A 的太阳能电池组件的背面上有组件底座 107 的例子. 在图 1A 和 1B 中，数字 108 代表透明硬有机树脂薄膜层，该层提供在光伏元件 101 的光入射端.

（表面保护薄膜103）

由于本发明使用的表面保护薄膜103作为太阳能电池组件的最外层，它需要有保持太阳能电池组件长期可靠的户外暴露性能，包括耐气候特性、防污染特性、和机械强度。

要求在25℃/90%RH条件下，表面保护薄膜103的氧透过率为不小于1 cc/m^2.24hr.atm且不大于50 cc/m^2.24hr.atm，较好地为不小于10 cc/m^2.24hr.atm且不大于50 cc/m^2.24hr.atm。

图4是表示在25℃/90%RH条件下，表面保护薄膜的氧透过率和表面覆盖部件的发黄恢复因子之间关系的曲线图。氧透过率和发黄恢复因子之间的关系如下。在玻璃片上形成结构如下的叠层，使最外层表面是作为表面保护薄膜的有机树脂薄膜，在玻璃片与有机树脂薄膜之间密封含玻璃纤维无纺布的EVA树脂。含玻璃纤维无纺布的EVA树脂即本发明太阳能电池组件中的表面密封树脂层。在150℃下将该叠层进行15小时的热退化实验。热退化实验表明：密封树脂层发黄严重降低光透过率，导致太阳能电池组件几乎降低10%的输出。然后使用波长在300到400nm的金属卤灯，将叠层暴露在100mW/cm^2的紫外线下。发黄恢复因子定义为相对值，热退化实验后的光(波长400nm)透过率定为0，而叠层制备后的光(波长400nm)透过率定为100。

从图4可见，如果表面保护薄膜的氧透过率至少为1 cc/m^2.24hr.atm时，发黄后的恢复比较可观；如果表面保护薄膜的氧透过率为10 cc/m^2.24hr.atm或以上时，几乎可以恢复到初始透过率。

即，在暴露于紫外线时，向密封树脂提供较多的氧有助于从发黄恢复。可以这样想象恢复机理：在聚合物主链中有导致发黄的共轭双键，紫外线照射在扩散进密封树脂层中的氧分子上，产生氧基，所以减少了导致发黄的共轭双键。

在实际户外使用条件下，由热引起的发黄和紫外线与氧导致的发黄降低作用为同时发生的互相竞争反应，即使在这样的条件下，也可以加氧来抑制发黄。

另一方面，密封树脂层通常通过有机过氧化物的热分解所产生的原子团

来交联。少量有机过氧化物通常没完全分解而残留于密封树脂层中。由于有机过氧化物起促进密封树脂层发黄的作用，因此密封树脂交联后残留的量越少越好。增加表面保护薄膜的氧透过率，可以穿过表面保护薄膜来挥发残留有机过氧化物，由此增强发黄抑制效果。

但是，随着氧透过率的增加，水汽的透过率也增加。水汽对密封树脂层的侵犯会导致密封树脂层与其他材料的粘附力的降低，并引起表面覆盖部件的剥落。它还会导致由于水引起的表面覆盖部件电绝缘特性的退化和光伏元件性能的退化。因此，需要表面保护薄膜的氧透过率不大于 50 $cc/m^2.24hr.atm$。更具体地，40℃/90%RH 条件下表面保护薄膜的水汽透过率较好为 20 $g/m^2.24hr$ 或以下。40℃/90%RH 条件下表面保护膜的水汽透过率下限最好为 1.0 $g/m^2.24hr$

适于作表面保护薄膜 103 的材料例如有氟聚合物和丙烯酸树脂。其中，氟聚合物较好，因为其耐气候特性和防污染特性极好。具体例子包括聚偏氟乙烯树脂、聚氟乙烯树脂和四氟乙烯－乙烯共聚物。在耐气候方面聚偏氟乙烯树脂极好，而在耐气候特性与机械强度和透明度的兼容方面四氟乙烯－乙烯共聚物较好。

表面保护薄膜 103 需要有足够的厚度以确保机械强度，但从成本来看不能太厚。具体地，厚度为 20－200μm，更好为 30－100μm。

为了改进与表面密封树脂层 102 的粘附性，最好通过如电晕处理、等离子处理、臭氧处理、UV 辐射、电子束辐射或火焰处理等表面处理方法，对表面保护薄膜 103 的一面进行处理。其中，较好用电晕放电处理，因为该处理速度快，并能用相对简单的装置来大大增强粘附力。

（表面密封树脂层 102）

表面密封树脂层 102 必须以树脂覆盖光伏元件 101 的不平，以保护光伏元件 101 不受外界恶劣条件的影响，如温度变化、湿度、冲击等，也可以确保表面保护薄膜 103 与光伏元件 101 之间的粘附力。因此，需要有极好的耐气候特性、粘附性、填充特性、耐热特性、抗低温、和抗冲击。

满足上述要求的树脂例如包括乙烯－乙酸乙烯共聚物（EVA）、乙烯－丙烯酸甲酯共聚物（EMA）、乙烯－丙烯酸乙酯共聚物（EEA）、和聚乙

烯丁醛树脂等聚烯烃树脂；尿烷树脂；硅酮树脂；和氟树脂。其中，最好使用 EVA，因为它对太阳能电池有很好的均衡的物理特性。

较好是交联表面密封树脂层，以增强耐热特性，最好控制交联得到 70％或以上的凝胶。具体地，用 EVA 时，较好用有机过氧化物交联，能有效防止高温使用时形变或蠕变。

按下面方式用有机过氧化物交联，有机过氧化物产生的自由基将树脂中的氢和卤族原子拉出，形成 C－C 键。已知激活有机过氧化物的方法包括热分解、氧化还原分解、和离子分解。通常采用热分解方法。有机过氧化物的具体例子例如包括过氧化氢、二烃基（烯丙基）过氧化物、二酰基过氧化物、过氧缩酮、过氧酯、过氧碳酸酯、酮过氧化物等。相对于 100 份重量的表面密封树脂加 0.5 到 5 份重量的有机过氧化物。

用于表面密封树脂层 102 的树脂的耐气候特性极好，但也可以加紫外吸收剂以更加增强其耐气候特性，或保护表面密封树脂层下面的层。紫外吸收剂可以选自已知化合物，考虑太阳能电池的使用环境，最好选用低挥发性紫外吸收剂。具体例子为包括水杨酸基化合物、二苯酮基化合物、苯并三唑基化合物、和腈基丙烯酸酯化合物的不同有机化合物。

如果还和紫外吸收剂一起加入光稳定剂，则表面密封树脂层 102 将对光稳定。光稳定剂的典型例子为受阻胺光稳定剂。和紫外吸收剂不同，受阻胺光稳定剂不吸收紫外线，但当与紫外吸收剂一起使用时，它产生很大的协作效果。当然有比受阻胺稳定剂对光更稳定的其它化合物作光稳定剂，但对本发明的密封树脂层 102 不适于使用有色稳定剂。上述所加紫外吸收剂和光稳定剂的含量较好分别为表面密封树脂的 0.1-1.0wt％和 0.05-1.0wt％。

而且，可以加热氧化抑制剂以提高加耐热特性和热可操作特性。热氧化抑制剂可以选自单酚化合物、双酚化合物、多酚化合物、硫的化合物和磷酸化合物。热氧化抑制剂的含量较好为表面密封树脂的 0.05-1.0wt％。

硅烷耦合剂或有机钛酸盐化合物可以加在表面密封树脂中，以更加增强下面说明的玻璃纤维 106 与表面密封树脂之间的粘附性。它还有增强表面密封树脂层 102 和光伏元件 101 或表面保护薄膜 103 之间的粘附力的作用。

相对于 100 份重量的表面密封树脂较好添加量为 0.1-3 份重量，更好为 0.25-1 份重量。

在另一方面，表面密封树脂层 102 需要透明，以控制到达光伏元件 101 的光量的降低，使该降低尽量最低。具体地，对于 400nm 到 800nm 波长范围的可见光的透过率较好为 80％以上，更好为 90％以上。为使光容易地从大气进入，表面密封树脂层 102 在 25℃下的折射率较好为 1.1 到 2.0，更好为 1.1 到 1.6。

片状含上述添加剂的太阳能电池 EVA 片可以买到。这些可购得的 EVA 片的例子包括：Hisheet Kogyo Kabushiki Kaisha 的太阳能电池 EVA、BRIDGESTONE CORP. 的 EVASAFE WG 系列、SPRINGBORN LABORATORIES INC.的 PHOTOCAP 等。从中选取一种，放在光伏元件 101 和如表面保护薄膜 103 的表面部件之间，并热压，由此可以容易地制备太阳能电池组件。

（玻璃纤维无纺布 106）

表面密封树脂层 102 较好含玻璃纤维无纺布 106。玻璃纤维无纺布具有帮助除气的功能，在真空层叠工艺的抽空步骤中，从太阳能电池组件叠层的空间中除气，玻璃纤维无纺布还有防止表面密封树脂流到组件边缘而使表面密封树脂层 102 变薄的作用，是因为在加热步骤中渗入到融化的 EVA 表面密封树脂等中的缘故。另外，由于玻璃纤维无纺布 106 渗入到表面密封树脂中，它还可以用作表面密封树脂层 102 的增强材料，由此使表面上的裂纹很难延展到光伏元件 101。

通过粘合玻璃纤维和粘合树脂得到玻璃纤维无纺布 106。粘合树脂可以选自如丙烯酸树脂、尿烷树脂、聚乙烯醇树脂、聚酯树脂、EVA 树脂，考虑耐热特性最好选自丙烯酸树脂。

玻璃纤维无纺布 106 相对于 100 份重量表面密封树脂的比例较好为 1－30 份重量，更好为 5－20 份重量。如果此比例低于一份重量，表面覆盖部件就不能抗划伤。如果此比例大于 30 份重量，表面密封树脂中的玻璃纤维无纺布将过量，导致外观失效，因为在组件层叠步骤中，玻璃纤维无纺布不能很好地渗入表面密封树脂，或者容易导致较差的外观或在长期户外暴

露时使玻璃纤维与表面密封树脂层102分开。

考虑到降低光反射、抑制叠层图案上出现皱褶和设计等问题，通常使表面覆盖部件的表面不平。不平处的相邻凸凹之间的最大高度差较好在5μm到100μm之间。如果高度差小于5μm，所提供的不平不充分。如果最大高度差大于100μm，表面密封树脂层102在凹处太薄，此处的玻璃纤维对于表面密封树脂来说过量。在严重不平时，凹处的玻璃纤维容易与表面密封树脂层102分开，因而会影响表面覆盖部件的耐气候特性。可以在覆盖部件形成步骤中形成这些不平，或在覆盖部件形成后通过加压等方法来形成。

（背面密封树脂层104）

背面密封树脂层104用来粘结光伏元件101与背面覆盖薄膜105。背面密封树脂层104的优选材料为能保证与基片有充分粘附力、长期稳定性好、抗热膨胀和热压缩、能弯曲的材料。优选材料包括如EVA、EEA、或聚乙烯缩丁醛等热融材料的树脂，和能弯曲的环氧粘合剂，和双面胶带。当然背面密封树脂层104也可以用表面密封树脂层102相同的材料来制备，这也是通常很多应用中所采取的方法。

（背面覆盖薄膜105）

需要背面覆盖薄膜105来保持光伏元件101的基片与外部的电绝缘。优选材料是能充分绝缘基片、长期耐久性好、抗热膨胀和热压缩、能弯曲的材料。合适薄膜有尼龙和聚对苯二甲酸乙酯的薄膜。也可以用层叠薄膜，其中上述背面密封树脂104和背面覆盖薄膜105预先堆叠在一起。

（组件底座107）

组件底座可以粘附在背面覆盖薄膜105的外面，以增加太阳能电池组件的机械强度，或防止由于温度变化导致的变形或翘曲。例如底座107较好选自不锈钢片、塑料片、玻璃纤维增强塑料（FRP）片、或可弯曲树脂片。

当用不锈钢片作组件底座107时，装有太阳能电池的建筑材料如墙壁材料或房顶材料可以固定它们。图5A－5C表示本发明房顶材料的例子。图5A表示一种房顶材料，其中脊端连接部分501和檐端连接部分502彼此半连接。图5B表示另一种房顶材料，其中啮合部分505与固定在房顶防护板503上的固定部件504啮合。图5C表示房顶材料连接部分，其中相邻房顶

材料通过固定部件在连接部分 506 处连接后，用盖子 507 覆盖连接部分。在该例子中，在每个房顶材料的光接受表面提供光伏元件 500。

使用这些房顶材料可以构成图 6 所示的空气循环系统。图 6 表示太阳能电池与房顶部件结合制备房屋空气循环系统的应用实例。图中箭头表示空气流，通过檐部分 601 的外部空气被导引进房顶材料 602 与房顶下层 603 之间的空间，通过脊形部分 605 进入室内。在空气流动通道的中间加风扇 F 以循环空气。寒冷季节，在空间 604 变暖的空气进入室内，在炎热季节，空气通过排气孔 606 排除到外面，由此增强房顶的绝热特性。可以在房顶下提供热收集装置。

太阳能电池和房顶部件 602 的组合产生的能量通过房脊进入室内，然后到达转换器 I，这样构成了太阳能电力产生系统。太阳能电源的输出可以由如灯等负载 L 消耗，也可以送到商业电力系统 E。

（光伏元件 101）

本发明的光伏元件 101 可以由单晶、多晶、微晶、或非晶半导体来制备。材料选自硅或化合物半导体材料。本发明的光伏元件 101 的典型例子为在基片上形成非单晶半导体光有源层和透明导电层。

图 2A 和 2B 为该例子的结构示意图。图 2A 为剖面图，图 2B 为光接收表面端的顶视平面图。在图 2A 和 2B 中，参考数字 201 表示基片，202 表示背面反射层，203 表示半导体光有源层，204 为透明导电层、205 为收集电极图形，206 为输出端子。

基片 201 是光伏元件的基片也是底电极。制备基片 201 的材料选自如硅、钽、钼、钨、不锈钢、铝、铜、钛、碳片、电镀铁片、或其上形成有金属或金属氧化物导电层的树脂薄膜或陶瓷。

可以在基片 201 上形成金属层、或金属氧化物层、或金属层与金属氧化物层的复合层作为背面反射层 202。金属层为如 Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、或 Ni，金属氧化物层为如 ZnO、TiO_2、或 SnO_2 等。可以用电阻加热汽相淀积法、电子束汽相淀积法、溅射法等方法来制备背面反射层 202。

半导体光有源层 203 为进行光电转换的部分。半导体光有源层 203 的材料的具体例子包括：非单晶半导体，如 pn 结型多晶硅材料，或 pin 结型非

晶硅材料；化合物半导体，如 $CuInSe_2$、$CuInS_2$、GaAs、CdS/Cu_2S、CdS/CdTe、CdS/InP、和 $CdTe/Cu_2Te$。其中，非单晶半导体较好，非晶硅更好。

用多晶硅时可以通过使融化硅成为片或将非晶硅进行热处理来制备半导体光有源层 203；或在非晶硅情况下，用等离子增强 CVD 方法以硅烷气等为原材料，或在化合物半导体情况下，用离子镀、离子束淀积、真空汽相淀积、溅射、或电淀积等来制备半导体光有源层 203。

透明导电层 204 作为光伏元件的上电极。制备透明导电层 204 的材料选自如 In_2O_3、SnO_2、In_2O_3-SnO_2(ITO)、ZnO、TiO_2、Cd_2SnO_4、和高掺杂浓度的结晶半导体。形成透明导电层 204 的方法选自电阻加热汽相淀积、溅射、喷涂、CVD、杂质扩散方法等。

在透明导电层 204 上提供栅形收集电极 205（栅），以充分收集电流。收集电极 205 的具体材料为如 Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、Cu、Sn、或包括银膏的导电膏。通常使用的导电膏是银、金、铜、镍或碳的精细粉末散布于粘合聚合物中的导电膏。粘合聚合物选自如聚酯、环氧树脂、丙烯酸、醇酸树脂、聚乙酸乙烯酯、橡胶、尿烷、和酚树脂。

制备收集电极 205 的方法选自以下方法：有掩模图形的溅射；电阻加热；CVD 工艺；首先在整个表面蒸发金属薄膜，然后通过腐蚀去除不需要部分构图的方法；直接用光 CVD 形成栅电极图形的方法；首先形成栅电极图形的负图形掩模，然后在其上电镀的方法；印刷导电膏的方法；用导电膏连接金属引线的方法。

最后，在基片 201 和收集电极 205 装配输出端子 206，以输出电力。如铜的带状金属部件 206b 通过焊料 208 与基片 201 连接，或通过激光点焊进行它们的电连接。如铜的带状金属部件 206a 通过导电膏 207 或焊料与收集电极 205 电连接。

根据所需的电压和电流，串联或并联上述技术制备的光伏元件。另一种设置为将光伏元件集成在绝缘基片上以得到所需的电压或电流。

（透明硬有机树脂薄膜层 108）

可以在光伏元件的光入射端提供透明硬有机树脂薄膜层 108，用以防水

或抗划伤。层 107 的材料的例子为丙烯酸树脂、硅酮树脂、丙烯酸硅酮树脂、聚烷氧基硅烷树脂、氟树脂、聚酯树脂、尿烷树脂、环氧树脂、醇酸树脂、聚硅氮烷树脂等等。从耐气候方面考虑，优选材料为丙烯酸树脂、硅酮树脂、丙烯酸硅酮树脂、和氟树脂。更好的材料为主要含丙烯酸树脂或丙烯酸硅酮树脂的树脂。考虑太阳能电池组件在高温使用，这些树脂较好交联以增强耐热特性。交联方法选自使用有机过氧化物或异氰酸酯的常规方法。

（制备太阳能电池组件的方法）

用由表面密封树脂层 102、表面保护薄膜 103、和玻璃纤维无纺布 106 覆盖光伏元件 101 的光接受表面的常规方法；该方法形成表面密封树脂片、并将它与表面保护薄膜 103 和玻璃纤维无纺布 106 一起热压在光伏元件 101 上。即可以通过热压堆叠体制备太阳能电池组件，其中，表面密封树脂片和玻璃纤维无纺布 106 置于光伏元件 101 与表面保护薄膜 103 之间。同时，如果不平部件放在表面保护薄膜 103 的外面，并设置成加压时它向表面保护薄膜 103 加负荷，就可以在表面覆盖部件的表面轻易地制备不平。

根据需要决定加压的加热温度和加热时间。当表面密封树脂层为交联树脂时，由使交联反应充分进行的温度和时间来决定，具体地，由有机过氧化物的热分解温度特性决定。通常，热压以这样的温度和时间完成，即 90％发生热分解，更好为 95％发生热分解。

对背面，可以用背面覆盖薄膜 105 和背面密封树脂按同样方法来覆盖。由于表面密封树脂和背面密封树脂通常为相同材料，可以按与上述步骤的相同时间进行背面覆盖步骤。例如，可以按顺序堆叠表面保护薄膜 103/表面密封树脂片/玻璃纤维无纺布 106/光伏元件 101/背面密封树脂片/背面覆盖薄膜 105，形成太阳能电池组件叠层并热压，由此制备太阳能电池组件。加热融化表面密封树脂片使玻璃纤维 106 进入其中，由此变成表面密封树脂 102。背面密封树脂片也可以加热熔化变成覆盖光伏部件 101 背面的背面密封树脂 104。热压方法可以选自不同的已知常规方法，如真空层压法或滚压层压法。

本发明的太阳能电池组件较好有 70℃或以上的最大使用温度。这允许

我们期望具体为非晶半导体有光退化恢复效果，根据本发明还可以让我们获得最好表面密封树脂层发黄抑制效果。

（例子）

下面结合例子更详细说明本发明，但应该明白本发明并不限于这些例子，在本发明的范围和精神内可以有很多变形和改变。

进行下面的加速退化实验，检验组件的长期可靠性。

（1） 耐光实验

将太阳能电池组件放入高能辐射实验机（从 Suga Shikenki 购得），用金属卤灯，进行重复暴露于紫外线 5 小时（暴露强度：300nm-400nm 下 100mW/cm^2，气氛：黑屏温度 70℃/湿度 70％RH）和露水凝聚（温度 30℃/湿度 96％RH）1 小时的循环实验，2000 小时后观察其外观的变化。观察结果用 ○表示无变化，对一些变化简短注释其情况。

（2）耐气候特性

将太阳能电池组件放入阳光气候仪（从 Suga Shikenki 购得），进行加速气候实验，暴露于氙灯光下（暴露强度：3 SUN，气氛：黑屏温度 83℃/湿度 50％RH）每 2 小时喷淋 8 分钟，重复进行此过程，5000 小时后观察其外观的变化。观察结果用 ○表示无变化，对一些变化简短注释其情况。

（3）耐湿度特性

将太阳能电池组件放入环境实验机，在温度为 85℃/湿度为 85％RH 的条件下放置 1000 小时，观察其外观的变化。观察结果用 ○表示无变化，对一些变化简短注释其情况。

（例 1）

[光伏元件]

按下面过程制备图 2A 和 2B 所示结构的非晶硅（α－Si）光伏元件。

通过溅射在洁净不锈钢基片 201 上相继制备 Al 层(5000 埃厚)和 ZnO 层(5000 埃厚)，作为背面反射层 202。

然后按下面层状结构制备串联的α－Si 半导体光有源层 203，150 埃厚的 n 型层/4000 埃厚的 i 型层/100 埃厚的 p 型层/100 埃厚的 n 型层/800 埃厚的 i 型层/100 埃厚的 p 型层，使用等离子增强 CVD 工艺，用 SiH_4、PH_3

和 H_2 的混合气制备 n 型α－Si 层，用 SiH_4 和 H_2 的混合气制备 i 型α－Si 层，用 SiH_4、BF_3 和 H_2 的混合气制备 p 型微晶μc－Si 层。

接着，用电阻加热方法在 O_2 气氛下蒸发 In，制备 In_2O_3（700 埃厚）薄膜作为透明导电层 204。

另外，用银膏丝网印刷制备栅电极线条，作为收集电极 205，用不锈焊料 208 在基片 201 上设置作为负输出端 206b 的铜片，用导电粘结剂 207 在收集电极 205 上装配作为正输出端 206a 的锡箔条，由此得到光伏元件。正输出端 206a 穿过绝缘层到达背端，设置输出端使它从下面将要说明的背面覆盖部件的孔中引出。按此方法制备多个光伏元件。

[形成组件]

如图 3 所示，用透明硬有机树脂薄膜层 304 覆盖上述所得的光伏元件 301。按下面方法制备透明硬有机树脂薄膜层 304。向 100 份重量的覆盖物（商标名：Fine Hard N36-21F，树脂固体含量 30％，从 Showa Technocoat 购得）中加入 2.8 份重量的γ－甲基丙烯丙氧基三甲氧基（γ－metacryloxy propyltrimetoxy ）硅烷（商标名：SH6040，从 Toray Dow Corning Silicone Inc.购得）作为硅烷耦合剂，由此制备溶液，其中，丙烯酸树脂、无机聚合物、由ε－己内酰胺阻断的环己烷聚氨酯均匀溶解或分布在有机溶剂中。用无气喷涂将溶液加到光伏元件 301 的光接受表面，并将该表面在 200℃加热 10 分钟，以蒸发溶剂并交联树脂，由此制备透明硬有机树脂薄膜层 304。

按 ETFE/EVA/玻璃纤维无纺布/元件/EVA/尼龙/EVA/不锈钢的顺序，堆叠光伏元件 301、玻璃纤维无纺布 309（商标名：Glassper,比重 80g/m^2，从 Honshu Seishi 购得）、作为密封树脂层 302 的 EVA 片（商标名：PHOTOCAP，460μm 厚，SPRINGBORN LABORATORIES INC.购得）、作为表面保护薄膜 303 的具有电晕放电处理表面的无取向 ETFE 薄膜（商标名：TEFZEL 薄膜，50μm 厚，从 DuPont Inc.购得）、作为背面覆盖薄膜 305 的尼龙薄膜（商标名：Dertec，63.5μm 厚，从 DuPont Inc.购得）、和作为组件底座 306 的电镀铁片（商标名：Taima color GL，0.27mm 厚，从 Daido Kohan 购得），由此制备太阳能电池组件叠层 310。

然后，通过碳氟化合物膜（商标名：Teflon PFA 薄膜，50μm 厚，从

DuPont Inc.购得）放置不锈钢网（40×40 网格，线条直径 0.15mm），来开通表面保护薄膜 303 的外端，在 150℃下将叠层热压 30 分钟，同时用真空层压器在压力下除气，由此得到太阳能电池组件。在太阳能电池组件的表面覆盖部件中，相对于 100 份重量的表面密封树脂，玻璃纤维无纺布为 8.7 份重量。另一方面，用网在表面覆盖部件表面上形成有 30μm 的最大高度差的不平。

用作密封树脂层 302 的 EVA 片为普通太阳能电池密封剂，其中相对于 100 份重量的 EVA 树脂（乙烯基乙酸酯树脂含量 33%）中 1.5 份重量的有机过氧化物作交联剂、0.3 份重量的紫外吸收剂、0.1 份重量的光稳定剂、0.2 份重量的热氧化抑制剂、0.25 份重量的硅烷耦合剂。玻璃纤维无纺布 309 的粘合树脂为丙烯酸树脂。

输出端 307a 预先引入到光伏元件 301 的背面，层叠后，通过预先在组件底座 306 上冲孔而得的端子出口 308a、308b，从输出端子 307a、307b 输出电力。

这里所用表面保护薄膜 303 在 25℃/90%RH 下的氧透过率为 15 $cc/m^2.24hr.atm$，在 40℃/90% RH 条件下的水汽透过率为 11.5$g/m^2.24hr$。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，该例得到的太阳能电池组件有很好的加速退化实验结果。

（比较例 1-1）

用聚三氟氯乙烯（PCTFE）薄膜（商标名：Neofron CTFE，50μm 厚，从 Daikin Kogyo 购得）代替例 1 中的 ETFE 膜，作为表面保护薄膜 303。在氟树脂膜中，已知 PCTFE 薄膜有较小的气体透过率。测量这里所用的 PCTFE 的氧透过率和水汽透过率。在 25℃/90%RH 下，氧透过率为 0.5 $cc/m^2.24hr.atm$，40℃/90%RH 下，水汽透过率为 0.3 $g/m^2.24hr$。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，在耐光和耐气候实验中表面密封树脂层出现发黄，由此导致的入射光量的降低使太阳能电池组件的输出降低。

（比较例 1-2）

用白色太阳能电池回火玻璃（商标名：Solatex，3.2mm 厚，从 AFG Inc. 购得）代替例 1 中的 ETFE 膜，作为表面保护材料。用铝叠层 Tedlar 薄膜

（从 Tokai Almi Haku 购得）代替背面的铁片，按玻璃/EVA/玻璃纤维无纺布/元件/EVA/铝叠层 Tedlar 薄膜的顺序堆叠，来制备太阳能电池组件叠层。使玻璃在下将叠层放在真空层压机中，150℃下热压 30 分钟，同时在压力下除气，由此得到太阳能电池组件。

无需说玻璃的氧透过率和水汽透过率为 0。由此没有氧到灰表面密封树脂层，也没有残留的有机过氧化物从表面密封树脂层挥发。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，在耐光和耐气候实验中，表面密封树脂层出现发黄，由此导致的入射光量的降低使太阳能电池组件的输出降低。降低的量大于比较例 1－1。

（例 2）

用含聚乙烯醇粘合树脂的另一玻璃纤维无纺布（商标名：Craneglass，比重 80g/m^2，从 Crane and Co.,Inc.购得）代替例 1 中的玻璃纤维无纺布 309，除此之外，按例 1 相同的方法制备太阳能电池组件。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，在所有实验中没有外观变化，得到很好的结果。

（比较例 2）

用含聚乙烯醇粘合树脂的另一玻璃纤维无纺布（商标名：Craneglass，比重 80g/m^2，从 Crane and Co.,Inc.购得）代替比较例 1－2 中的玻璃纤维无纺布 309，除此之外，按比较例 1－2 相同的方法制备太阳能电池组件。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，表面密封树脂层严重发黄。可以想象这是由于聚乙烯醇树脂热氧化的结果。

（例 3）

用片状 EEA 树脂（丙烯酸乙酯含量：25％）作例 1 中的密封树脂层 302。在该树脂中混有 1.5 份重量的有机过氧化物作交联剂、0.3 份重量的紫外吸收剂、0.1 份重量的光稳定剂、0.2 份重量的热氧化抑制剂、0.25 份重量的硅烷耦合剂、和 3.0 份重量的三烯丙基异腈脲酸酯（triallyl isocyanurate）作为交联剂。除此之外按例 1 相同方法制备太阳能电池组件。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，在所有实验中外观没有变化，得到与例 1 一样好的结果。

（比较例 3）

用片状 EEA 树脂（丙烯酸乙酯含量：25%）作比较例 1－2 中的密封树脂层 302。除此之外按比较例 1－2 相同方法制备太阳能电池组件。

评估结果列于表 1。如表 1 所示，表面密封树脂层发黄，尽管程度比用 EVA 作表面密封树脂层时轻。

（比较例 4）

例 1 中 ETFE 薄膜的厚度变为 12μm。除此之外按例 1 相同的方法制备太阳能电池组件。

测量作为表面保护薄膜的 ETFE 薄膜的氧透过率和水汽透过率。在 25℃/90%RH 下，氧透过率为 60 $cc/m^2.24hr.atm$，在 40℃/90%RH 下，水汽透过率为 $43g/m^2.24hr$。

将该组件进行例 1 相同的加速退化实验。如表所示，在耐湿度实验中，表面薄膜从密封树脂上剥落。

表

	耐光特性	耐气候特性	耐湿度特性
例 1	○	○	○
例 2	○	○	○
例 3	○	○	○
比较例 1－1	表面覆盖轻微发黄	表面覆盖发黄	○
比较例 1－2	表面覆盖发黄	表面覆盖发黄	○
比较例 2	表面覆盖严重发黄	表面覆盖严重发黄	○
比较例 3	表面覆盖轻微发黄	表面覆盖轻微发黄	○
比较例 4	○	○	表面薄膜剥落

图1A

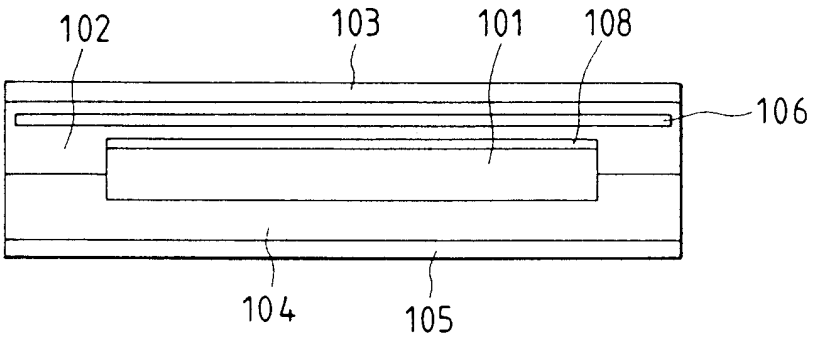


图1B

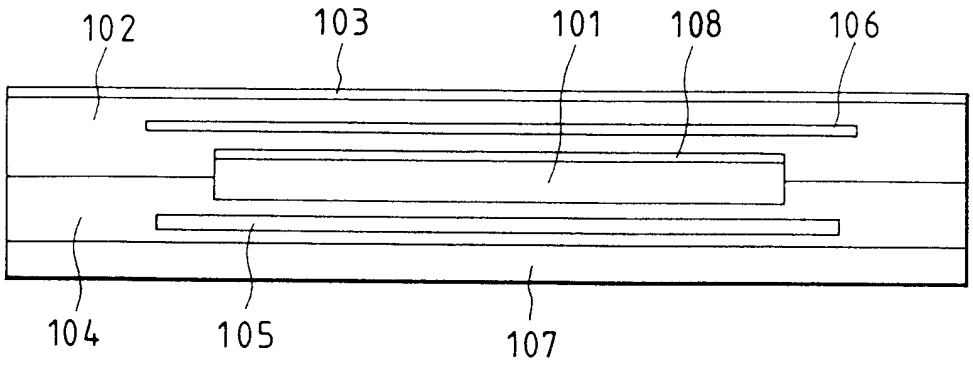


图 2A

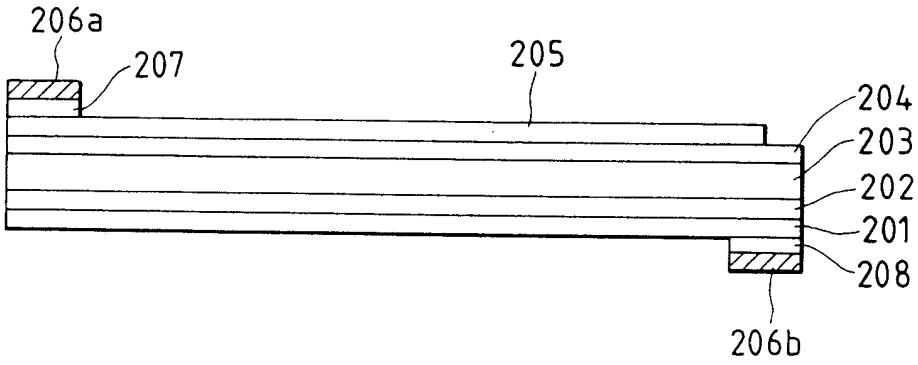


图2B

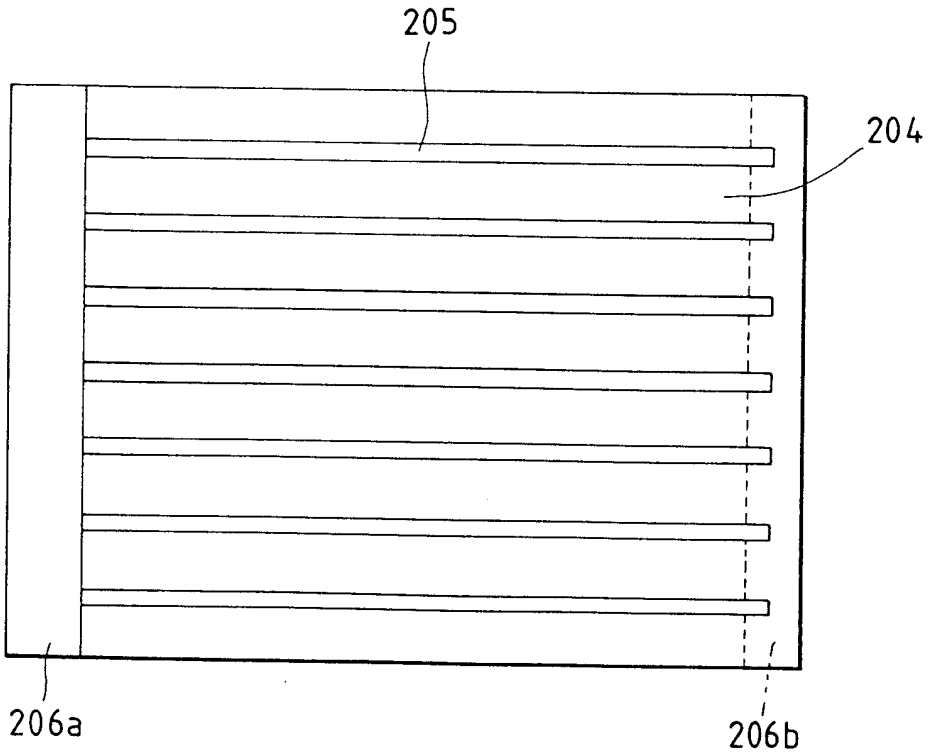


图3

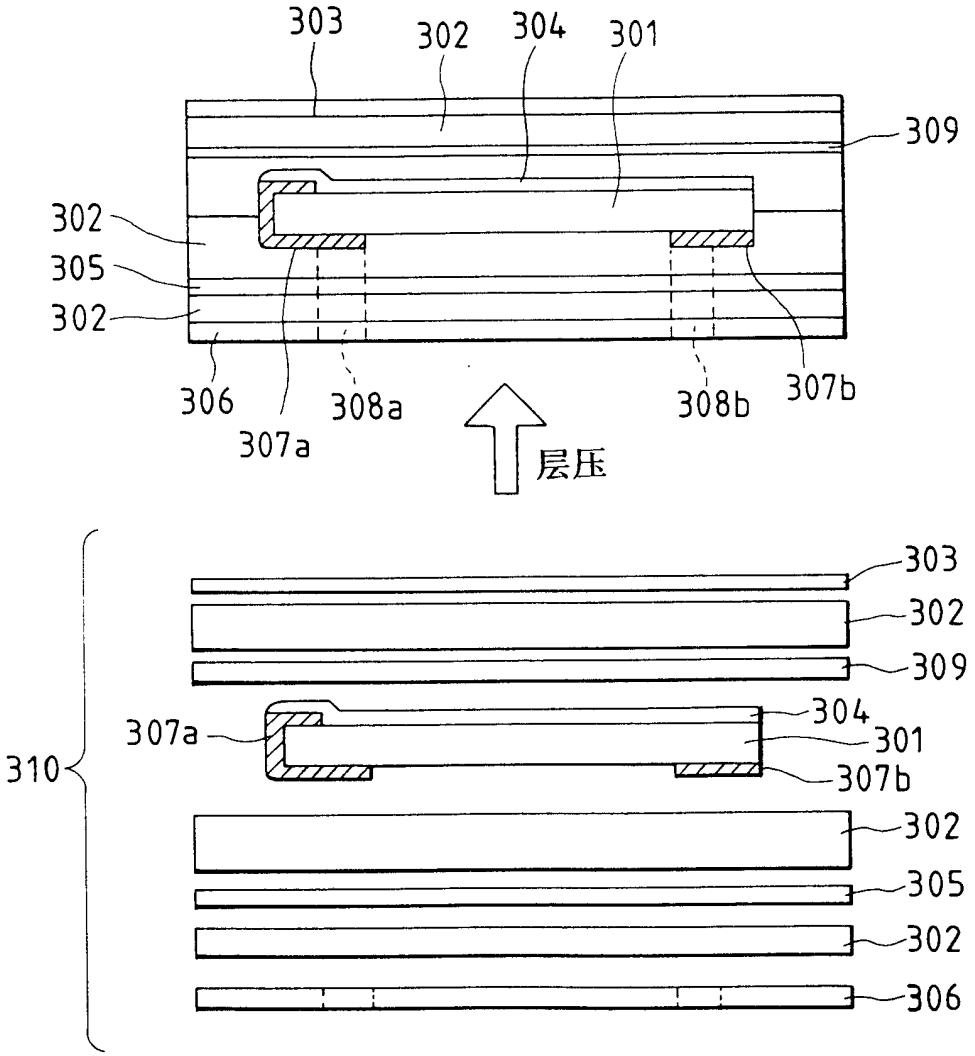

303
302
304
301
309
302
305
302
306
307a
308a
层压
308b
307b
310
303
302
309
307a
304
301
307b
302
305
302
306

图4

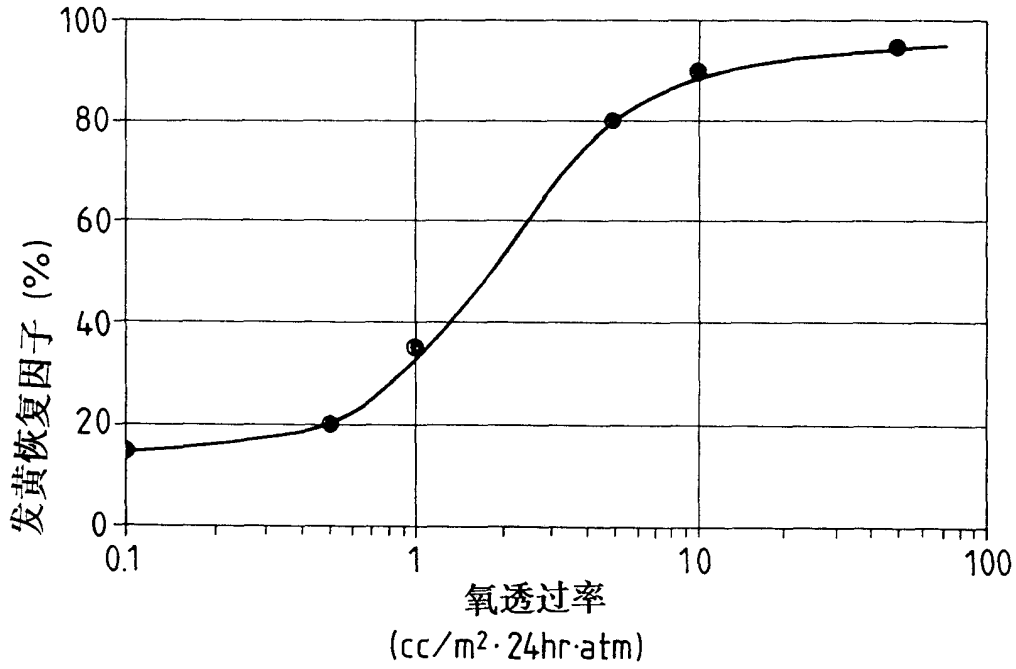


图 5A

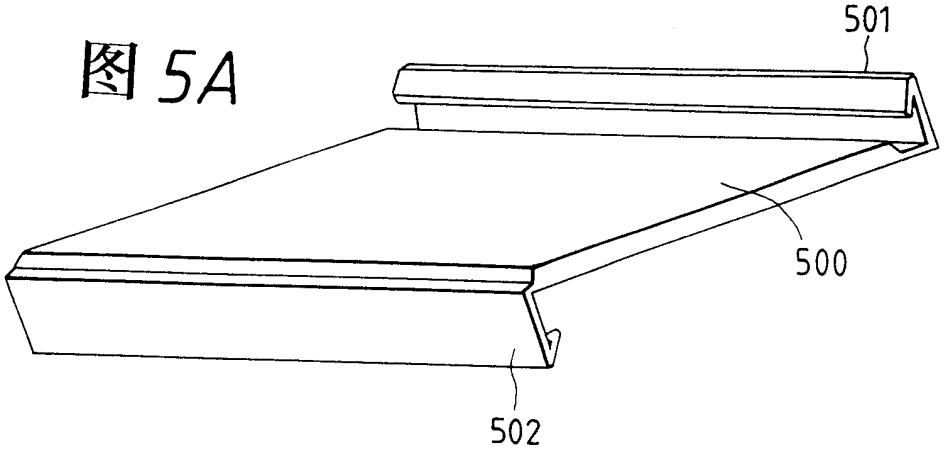


图 5B

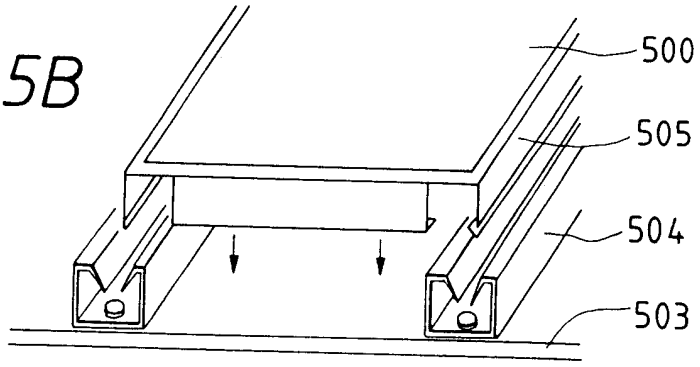
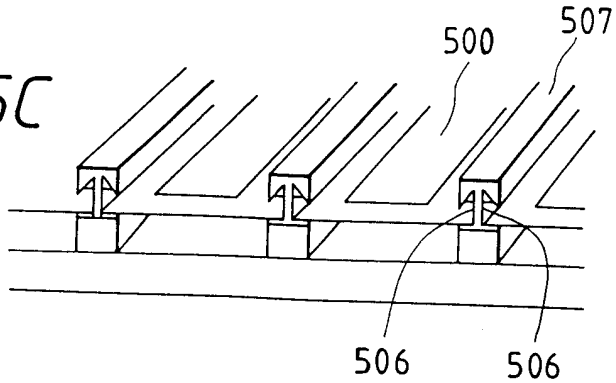


图 5C



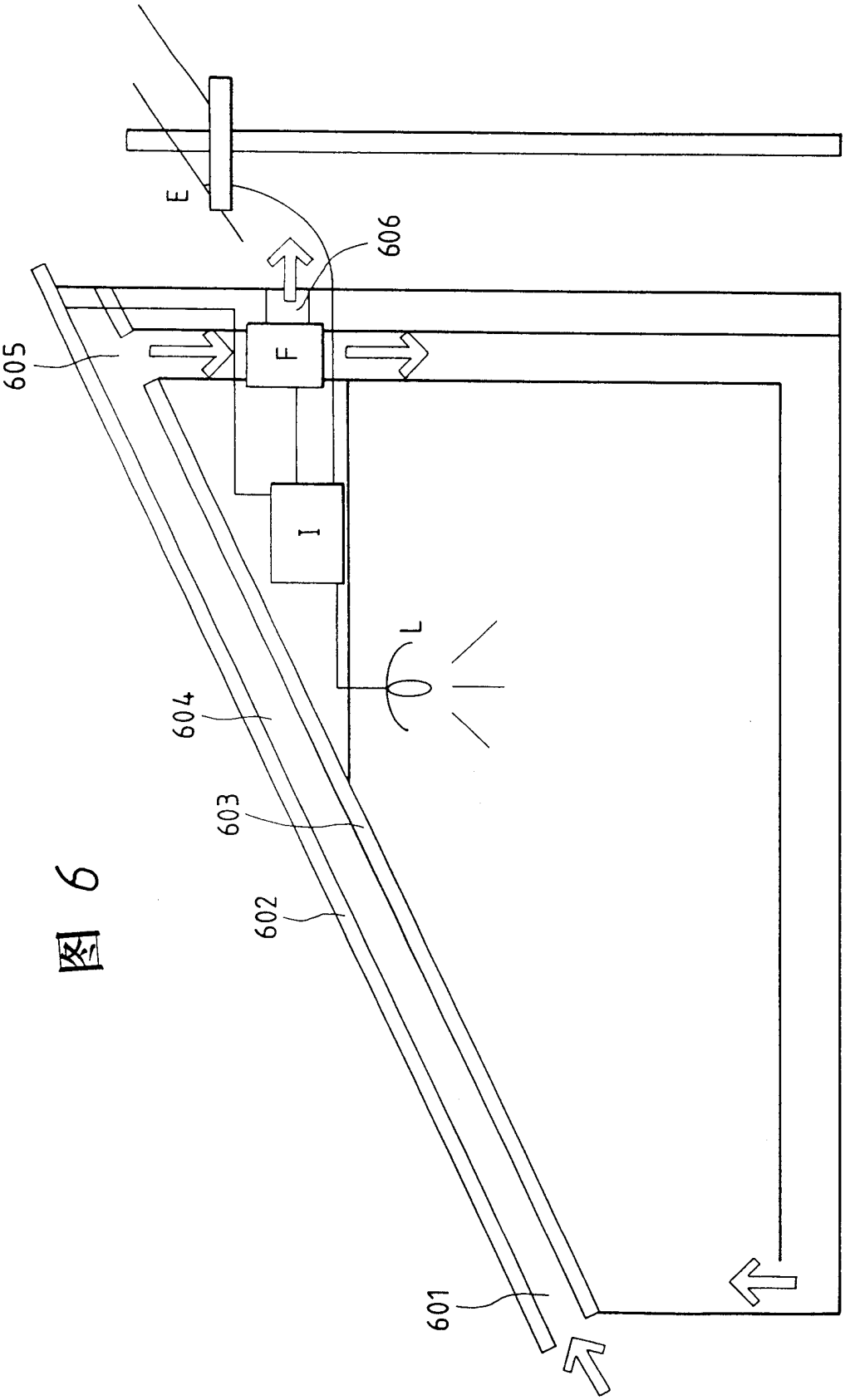


图 6