

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105027.3

[51]Int.Cl⁶

H01L 31/042

[43]公开日 1996年4月17日

[22]申请日 95.4.27

[30]优先权

[32]94.4.28 [33]JP[31]92757/94

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 森隆弘 片冈一郎 山田聪

盐冢秀则 小森绫子

[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

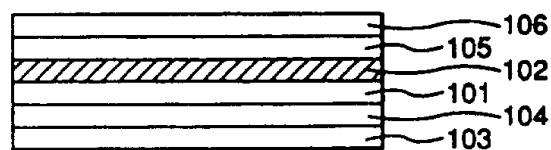
代理人 姜 华

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 太阳能电池组件

[57]摘要

提供一种太阳能电池组件, 该电池组件包括一个作为光电元件的光敏半导体层和一层设置在引光侧上的透明表面覆盖材料, 该表面覆盖材料包含一种由烷基化的叔胺化合物组成的光稳定剂。用于该太阳能电池组件的此一表面覆盖层具有高耐气候性和高耐热性, 借以把长期使用中该光电元件的性能劣化减至最小, 并保护该电池组件免遭外界冲击之害。



权 利 要 求 书

1. 一种太阳能电池组件，该电池组件包括一个作为光电元件的光敏半导体层和一层设置在引光侧的透明表面覆盖材料，其中该表面覆盖材料层含有一种烷基化叔胺化合物。

2. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该太阳能电池组件包括一个导电基片；一个由一个光敏半导体层和一个透明导电层组成的光电元件；以及至少两层设置在引光侧上的由一层填充剂和一个最外表面层组成的表面覆盖材料。

3. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该表面层由一种氟树脂形成。

4. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该填充剂由一种乙烯型共聚物制成。

5. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该填充剂由一种不饱和脂肪酸酯的共聚物树脂制成。

6. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该表面覆盖材料含有一种无机紫外线吸收剂。

7. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该表面覆盖材料含有一种聚合物紫外线吸收剂。

8. 根据权利要求1所述的太阳能电池组件，其中该光电元件的

并联电阻范围为 2000 至 200 000 Ωcm^2 。

说明书

太阳能电池组件

本发明涉及太阳能电池组件，确切地说涉及带有用树脂覆盖的引光侧（入射光面）的太阳能电池组件。

近些年，环境污染已引起全世界的关注。尤其由排放的二氧化碳的温室效应引起的全球气温上升是个严重问题。因而，强烈希望不使用矿物燃料的无公害的能量产生。作为一种光电转换元件的太阳能电池，由于安全和易于处置，目前作为一种无公害的能源是很有前途的。

太阳能电池有各种类型，典型地例如晶体硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、非晶体硅型太阳能电池（含微晶）、二硒化铜铟太阳能电池、化合物半导体太阳能电池，等等。其中对多晶硅太阳能电池、化合物太阳能电池及非晶体硅太阳能电池的研究很活跃，因为这些类型的太阳能电池可以毫无困难地以大面积形式低成本地生产。

此外，这些太阳能电池中，以非晶体硅型太阳能电池为代表的薄膜太阳能电池，由于其重量轻、抗冲击强度高和可弯性好，作为

一种未来的电池组件方式是很有前途的，该太阳能电池的制造是通过在导电金属基片上淀积硅并在其上形成一个透明的导电层。然而，与通过在玻璃基片上淀积硅而制造的一种不同，这种类型的电池组件需要有覆盖着透明材料的引光面以保护太阳能电池。通常，用玻璃或者诸如氟树脂膜、氟树脂覆层之类的透明氟树脂作最外层覆盖材料。在最外覆盖层下面可以用各种透明的热塑性有机树脂作填充剂。用玻璃作最外层是因为其耐气候性高，以保护透光率而不引起太阳能电池组件转换效率的下降。另一方面，用氟树脂作最外层是因为其耐气候性高和防水性高，以保持透光率而不引起由于表面劣化或弄脏所造成的太阳能电池组件转换效率的下降，还因为易于通过热处理来密封太阳能电池块。用热塑性树脂作填充剂是因为大量用来保护内部光电元件时便宜。

图 4 表示这种太阳能电池组件的一个例子。在图 4 中，电池组件由氟塑料层 401、透明的热塑性有机树脂层 402、光电元件 403 和绝缘层 404 组成。在此例子中，用与受光面相同的有机树脂作背面绝缘层。更具体地说，氟塑料层 401 的例子是一层 ETFE（乙烯—四氟乙烯共聚物）膜和一层 PVF（聚氟乙烯）膜。透明的热塑性有机树脂 402 的例子是 EVA（乙烯—醋酸乙烯共聚物）和丁醛树脂。作为绝缘层 404，可采用诸如尼龙膜、铝叠压聚氟乙烯（Tedlar）膜之类的各种有机树脂膜。在此例子中，透明的热塑性有机树脂 402 起着用来在光电元件 403 与氟树脂 401 之间、及在光电元件 403 与绝

缘层 404 之间（如果存在于其间的话）粘接的粘接剂的作用，还起着用来保护太阳能电池免遭外界刮伤和冲击的缓冲剂的作用。

然而，没有哪种已知的材料能在上述表面覆盖结构中同时给出良好的耐气候性和抗冲击强度，尤其在太阳能电池在 20 年以上的长时间里暴露于自然环境的情况下更是如此。具体地说，作为最外表面的玻璃基片易于被冰雹或小石子的冲击所损坏，从而失去对光电元件的保护性。另一方面，作为最外表面的氟塑料在 20 年以上的长期户外暴露中会因为受紫外线、水或热的分解作用、受热或水的挥发作用或淘析作用而失去所含的稳定剂，从而失去耐气候性，造成太阳能电池劣化。一般来说，在紫外线、臭氧、一氧化氮或热的作用下，树脂变成有色的。尤其是，采用非单晶半导体、最好采用非晶体硅半导体的逐次叠压光敏半导体层，在转换效率方面大受表面覆盖材料变色的不良影响。更具体地说，一个逐次叠压的光敏部件在叠压光活性半导体层中的每一层里分别以不同的光波长产生电。因而，如果较短的光波长被变色的表面覆盖材料所吸收，则吸收该较短光波长的该光活性半导体层产生较小的电流，从而其它光活性半导体层也工作在电流限制工况下，而大大降低该光电部件的总转换效率。

当表面层为氟树脂时，与玻璃表面层相比，树脂稳定剂挥发而明显地降低转换效率。在 JPL（美国喷气推进器实验室）的一份报告（美国能源部关于太阳能电池密封剂的试验方法、材料性质和工艺的

调查，年度报告，1979年6月）里描述了一种树脂稳定剂。具体地说，该稳定剂是双（2，2，6，6—四甲基—4—哌啶基）癸二酸酯。然而，这种仲胺型光稳定剂不能充分地改善树脂的耐晒性和耐热性。

在没有冷却装置的太阳能电池组件中和在与屋顶之类暴露于较高温度的建筑材料制成一体的电池组件中，以上问题更加明显。在80℃或更高的电池组件温度下，电池组件的表面覆盖材料以较快的变色速度变色。

太阳能电池组件的制造过程通常包括在约130至160℃下约20至100分钟的热粘接步骤。热粘接条件取决于作为填充剂和粘接剂的EVA之类树脂的交联程度。通过提高温度以缩短处理时间可以加速这一热粘接步骤。然而，高温将在热粘接之后引起电池组件轻度变色而不利地降低初始转换效率。克服这种缺点的一种方法可以是选择将要混合在填充剂树脂中的交联剂，即一种具有较低的分解温度的有机过氧化物：例如选择一种具有大约低20℃的自由基生成温度的有机过氧化物。然而，使用低温交联填充剂虽然可以防止热粘接之后树脂的变色，但造成构成成分与填充剂的粘接强度不足。为屋顶用而设计的需要具有良好外观的太阳能电池组件被设计成用彩色钢板加固。彩色钢板一般通过为防止在覆盖涂布时形成针孔和防止弄脏而使用的一种硅型匀化剂来制造。为了粘接于这样一种经涂覆的钢板，只能通过靠一种有机过氧化物的自由基夺取反应才能达到足够的粘接强度。上述可以生成自由基的低温交联填充剂由于

该成分温度低而不能给出足够的共价键。因此，存在着一个问题，即在这种情况下下的粘接强度低于通过高温下热粘接的粘接强度。

本发明的目的在于提供一种太阳能电池组件，该电池组件被具有高耐气候性和高耐热性的表面覆盖材料覆盖，进而被保护起来以防止光电元件的长期劣化，并被保护起来防止外界冲击之害。

本发明的太阳能电池组件包括一个作为光电元件的光敏半导体层和一个设置在引光侧的透明表面覆盖材料层，该表面覆盖材料层包含一种由烷基化的叔胺化合物组成的光稳定剂。

图 1 是本发明的太阳能电池组件之一例的示意性剖视图；

图 2 是表示用于本发明的太阳能电池组件的光电元件的基本结构的示意性剖视图；

图 3 是本发明的太阳能电池组件之另一例的示意性剖视图；

图 4 是用来对比的一个太阳能电池组件的示意性剖视图。

本发明的太阳能电池组件包括一个作为光电元件的光敏半导体层和一个设置在引光侧的透明表面覆盖层，其中该透明表面覆盖层含有由烷基化的叔胺化合物组成的光稳定剂。

此太阳能电池组件有以下优点。该太阳能电池组件即使经过长期使用之后在转换效率方面的劣化也较小。通过用一种氟塑料基膜作表面层，使该太阳能电池组件能耐外界冲击。通过用一种乙烯型共聚物树脂作填充剂，以低成本生产该太阳能电池组件。通过用一种不饱和脂肪酸酯的共聚物作填充剂材料，使该太阳能电池组件防

潮。通过用一种包含无机紫外线吸收剂的表面覆盖材料，使该太阳能电池组件在耐气候性方面，尤其在耐晒性方面成为优秀的，通过用一种包含高聚合物紫外线吸收剂的表面覆盖材料，使该太阳能电池组件在耐晒性方面成为优秀的。

经过范围广泛的研究之后，本发明的发明人业已发现，烷基化的叔胺化合物作为用于太阳能电池组件的光稳定剂是优秀的。下面更详细地描述本发明。

电池组件

图 1 示意地画出本发明的一个太阳能电池组件的构成。在图 1 中，光线从上侧引入。该电池组件包括基片 101、光电元件 102、背侧覆膜 103、背侧填充剂 104、前侧透明填充剂 105、及最外透明表面膜 106。光线经最上膜 106 到达光电元件 102，在该光电元件中经一个输出端子（图中未画出）取出所生成的电动势。在其中光线经过由透明树脂之类制作的基片 101 引入的场合下，把背侧填充剂 104 和背侧覆盖膜制成为透明的。

本发明中的光电元件 102 至少由一个导电基片和一个作为光电部件在该基片上形成的光敏半导体层组成。图 2 示意地表示一个构成例。图 2 中的光电元件包括导电基片 201、背侧反射层 202、光敏半导体层 203、透明导电层 204、及集电电极 205 组成。

导电基片 201

导电基片 201 起光电部件的基体件及下侧电极的作用。其构成

材料包括硅、钽、钼、钨、不锈钢、铝、铜、钛、碳钢、镀铅钢、以及带有在其上形成的导电层的树脂膜、陶瓷和玻璃。在以上导电基片 201 上,可由金属层、金属氧化物层或其夹层形成一个背侧反射层 202。该金属层由 Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、Cu 等形成。该金属氧化物层由 ZnO、TiO₂、SnO₂、ITO 等形成。该金属层和金属氧化物层可采用电阻加热汽相淀积、电子束汽相淀积、溅射淀积或类似方法形成。

光敏半导体层 203

光敏半导体层 203 进行光电转换。其具体材料包括 pn 结型多晶硅,针连接型非晶体硅,以及诸如 CuInSe₂、CuInS₂、GaAs、CdS/Cu₂S、CdS/CdTe、CdS/InP 及 CdTe/Cu₂Te 之类的化合物半导体。该多晶硅光敏半导体层可用从熔融硅形成片材和对非晶体硅热处理之类的工艺来形成。该非晶体硅型光敏半导体层可用硅烷气通过等离子体化学汽相淀积来形成。该化合物半导体型光敏半导体层可用离子镀、离子束淀积、真空汽相淀积、溅射、电沉积和类似方法来形成。

透明导电层 204

透明导电层 204 起上侧电极的作用。其材料的具体例子包括 In₂O₃、SnO₂、In₂O₃—SnS₂ (ITO)、ZnO、TiO₂、Cd₂SnO₄、以高杂质浓度掺杂的晶体半导体层。该层可以用电阻加热汽相淀积、溅射、化学汽相淀积、杂质扩散和类似方法来形成。

集电电极 205

在该透明导电层上，可设置一个栅线型集电电极 205（栅线）以便有效地收集电流。用于集电极 205 的材料的具体例子包括 Ti、Cr、Mo、W、Al、Ag、Ni、Cu 和 Sn、及它们的合金、以及诸如银糊之类的导电糊剂。集电极 205 可通过溅射、电阻加热和采用掩膜图形的化学汽相淀积；整个金属膜淀积然后蚀刻成图形；用光辅助化学汽相淀积形成直接栅线图形；形成栅电极的负图形掩模然后进行金属涂覆；用导电糊剂印制，粘接金属导线，及类似方法来形成。该导电糊剂一般包括在粘接剂聚合物中的银粉、金粉、铜粉、镍粉、碳粉等的悬浮体。该粘接剂聚合物包括聚酯树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂、醇酸树脂、聚乙烯缩醛树脂、橡胶、聚氨酯树脂及酚醛树脂。

输出端子 206

最后，用来取出电动势的输出端子 206 粘接于导电基片和集电极。用点焊或钎焊把一个诸如小铜片之类的金属物品结合于导电基片。用导电糊剂或钎料把一个金属物品电气上连接于集电极。

用以上程序制备的光电元件可以根据想要的电压或电流强度串联或并联连接。或者，这些光电元件可集成在绝缘基片上以得到想要的电压和电流强度。

背侧覆膜 103

背侧覆膜 103 把光电元件的导电基片 101 与外界电气上绝缘。希望其材料具有足够的电气绝缘性，具有足够的长期耐久性，能耐受热

胀冷缩，并且可弯曲。具体例子是尼龙膜和聚对苯二甲酸乙二酯膜。

背侧填充剂 104

背侧填充剂 104 把背侧覆膜 103 粘接于基片 101。希望其材料具有足够的粘结性、具有足够的长期耐久性，能耐受热胀冷缩，并且可弯曲。其最佳例子包括诸如 EVA 和聚乙烯醇缩丁醛之类的热熔性粘接剂、双面涂布胶带及软质环氧粘接剂。

在其中太阳能电池组件在高温下使用的场合，例如，与屋顶材料之类的建筑材料制成一体的场合，该填充剂最好交联以保证高温下的粘接。对像 EVA 之类的材料交联一般用有机过氧化物进行。

可在背侧覆膜的外表面连接一个增强板，以提高机械强度或防止太阳能电池组件变形和翘起。该增强板最好由钢板、塑料板、FRP（玻璃纤维增强塑料）等制成。

填充剂 105

下面详细说明本发明的填充剂 105。

该填充剂是一种用来遮盖光电元件的表面粗糙性并保证对表面膜的粘接的树脂。因而，要求该填充剂具有耐气候性、粘接性和耐热性。任何满足以上要求的材料都可用于此。作为该填充剂材料，乙烯型共聚物特别可取。因为这种类型的共聚物具有高耐热性和高粘接性，而且不贵。因此已经优选 EVA 树脂（乙烯—醋酸乙烯共聚物树脂）。然而，EVA 是吸湿性的。虽然带有玻璃基片的电池组件或实际上没有分路的晶体硅半导体受填充剂吸湿性的影响没有这样明

显，但是带有树脂膜表面层的耐冲击电池组件或诸如非晶体硅之类带有分路的半导体，要求填充剂吸湿性低。吸湿性小的填充剂包括诸如 EEA（乙烯—丙烯酸乙酯共聚物）和 EMA（乙烯—甲基丙烯酸酯共聚物）之类的不饱和脂肪酸酯共聚物，该共聚物以比 EVA 低的共聚作用比给出可弯性。就是说，用较小含量的作为吸湿性基团的酯单元可以实现可弯性。具体地说，以 25% 的含量含有丙烯酸乙酯单元的 EEA 具有与以 33% 的含量含有共聚的醋酸乙烯酯单元的 EVA 几乎相同的机械性质，而且 EEA 在低温脆性方面比 EVA 优越。

该填充剂在热粘接之前最好呈膜形。例如用诸如吹塑和 T 模压之类的挤塑工艺把以上材料制成膜形。

交联剂

考虑到高温的工作环境条件，希望填充剂交联。通过添加异氰酸酯、三聚氰胺和有机过氧化物之类的交联剂来进行交联。

当使用二异氰酸酯时，最好联用一种保护剂以防止在挤塑期间的交联反应。用于本发明的最佳异氰酸酯包括脂族异氰酸酯和遇水变性芳族异氰酸酯，具体地说例如二异氰酸己二醇酯、异佛尔酮二异氰酸酯和遇水变性二异氰酸亚甲基二苯酯。

用于本发明的三聚氰胺包括六甲三聚氰胺等。

用于异氰酸酯的保护剂包括（—己内酰胺、甲乙酮肟、乙酰乙酸乙酯、苯酚、及诸如乙醇、正—丙醇、异丙醇、正—丁醇、异丁醇和叔—丁醇之类的醇。要求保护剂在挤塑加工期间不变成游离的，但

在交联步骤中变成游离的以便与填充剂中的羟基团起反应。以上(一)己内酰胺作为高温离解型保护剂是最佳的。

EVA 的交联一般用有机过氧化物来进行。该交联反应的进行通过靠由有机过氧化物生成的游离基从树脂分子中提取氢原子或卤原子以形成碳—碳结合。已知该有机过氧化物被热分解、氧化还原分解或离子分解所激活。一般来说，热分解是最佳的。

根据化学结构把该有机过氧化物粗分成氢过氧化物、二烷基(芳基)过氧化物、二酰基过氧化物、过氧化缩醛、过氧化酯、过氧化碳酸酯及过氧化酮。

该氢过氧化物包括叔—丁基过氧氢、1, 1, 3, 3—四甲基丁基过氧氢、对—^廿基烷过氧氢、枯烯过氧氢、对异丙基苯甲烷过氧氢、二异丙苯过氧化物、2, 5—二甲基己烷—2, 5—二过氧氢、环己烷过氧化物、及 3, 3, 5—三甲基己酮过氧化物。

该二烷基(芳基)过氧化物包括二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物、及叔丁基枯基过氧化物。

该二酰基过氧化物包括二乙酰过氧化物、二丙酰过氧化物、二异丁酰过氧化物、二辛酰过氧化物、二癸酰过氧化物、二十二烷酰过氧化物、双(3, 3, 5—三甲基乙酰)过氧化物、苯甲酰过氧化物、m—甲苯基过氧化物、对—氯苯甲酰过氧化物、2, 4—二氯苯甲酰过氧化物、及过氧丁二酸。

该过氧化缩醛包括

2, 2—二—叔丁基过氧化丁烷、
1, 1—二—叔丁基过氧化环己烷、
1, 1—二—(叔丁基过氧化)—3, 3, 5—三甲基环己烷、
2, 5—二甲基—2, 5—二—(叔丁基过氧化) 己烷、
2, 5—二甲基—2, 5—二(叔丁基过氧化) 己炔—3、
1, 3—二(叔丁基过氧化异丙基) 苯、
2, 5—二甲基—2, 5—二苯甲酰过氧化己烷、
2, 5—二甲基—2, 5—二(过氧化苯甲酰) 己炔—3、及
4, 4—二叔丁基过氧化戊酸酯。

该过氧化酯包括叔丁基过氧化醋酸酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化新癸酸酯、叔丁基过氧化 3, 3, 5—三甲基己酸酯、叔丁基过氧化 2—乙基己酸酯、(1, 1, 3, 3—四甲基丁基过氧化) 2—乙基己酸酯、叔丁基过氧化十二酸酯、叔丁基过氧化苯甲酸酯、二(叔丁基过氧化) 己二酸酯、2, 5—二甲基—2, 5—二(过氧化—2—乙基己酰基) 己烷、二(叔丁基过氧化) 间苯二甲酸酯、叔丁基过氧化顺丁烯二酸酯、及乙酰基环己基磺酰基过氧化物。

该过氧化碳酸酯包括
叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、
二正丙基过氧化碳酸氢酯、
二仲丁基过氧化碳酸酯、

二（异丙基过氧化）二碳酸氢酯、
二（2—乙基己基过氧化）二碳酸氢酯、
二（2—乙氧基乙基过氧化）二碳酸氢酯、
二（甲氧基异丙基过氧化）二碳酸酯、
二（3—甲氧基丁基过氧化）二碳酸酯、及
双（4—叔丁基环己基过氧化）二碳酸酯。

该过氧化酮包括乙酰基丙酮过氧化物、甲乙酮过氧化物、甲异丁酮过氧化物、及酮过氧化物。

另外，作为有用的过氧化物还已知乙烯基—三（叔丁基过氧化）硅烷等。

该有机过氧化物的用量为每 100 份填充剂重量用 0.5 至 5 份重量。

热粘接条件取决于该有机过氧化物的自由基生成温度和本发明的构件粘接强度。一般来说，这样选择热粘接条件，使得添加的有机过氧化物的原始数量中的 1/4 或更少被分解。就是说，当在一定的热粘接温度下已知该有机过氧化物的半衰期时，进行热粘接的时间长于半衰期的两倍。填充 EVA 时，热粘接宜在 90 至 180℃ 的温度范围之内，更好是在 110 至 160℃ 的温度范围之内，进行 10 分钟或更长的时间。如果热粘接在低于上述的下限的温度下进行短于上述下限的时间，则该有机过氧化物不能充分地分解以引起足够的交联。EVA 的交联不足将在高温下引起 EVA 的流动而造成整个覆盖

材料的皱纹。此皱纹在冷却时也不消失，给出不良的外观。交联不足可能在倾设置电池组件时引起 EVA 蠕变 (EVA 滑移)。在高于上述的上限的温度下的热粘接则引起作为填充剂的 EVA 泛黄，从而显著地降低电池组件的初始转换效率。

电子束固化

在用以上交联剂完成交联之后，最好通过在高温下加热把该填充剂膜热粘接于该光电元件。另一种交联方法是用诸如电子束和 γ 射线之类的放射线照射该填充剂膜。就工业性来说，电子束是最佳的。

电子束照射系统分为扫描型和非扫描型。扫描型适用于 300KeV 以上的加速电压，而非扫描型适用于 300KeV 或 300KeV 以下的加速电压。对于厚度不超过 500 μ m 的膜，300KeV 以上的加速电压是最佳的。电子束的剂量一般是 1 至 100Mrad，视填充剂材料而定。在高于 100 Mrad 的剂量下，填充剂材料容易泛黄或被生成的热量所分解。可以把诸如三烯丙基异氰脲酸酯之类的交联助剂与交联剂联用以便更有效地进行电子束交联。

下面详细说明本发明的最外透明表面层 106。

硅烷偶合剂

通过联合使用一种硅烷偶合剂，可以改善填充剂膜以便具有较高的与光电元件表面的粘接强度。该硅烷偶合剂包括乙烯基三氯硅烷、

乙烯基—三(β—甲氧基乙氧基)硅烷、
乙烯基三乙氧基硅烷、
乙烯基三甲氧基硅烷、
γ—甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、
β—(3, 4—环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、
γ—缩水甘油氧丙基甲基二乙氧基硅烷、
N—β(氨基乙基)—γ—氨基丙基三甲氧基硅烷、
N—β(氨基乙基)—γ—氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、
γ—氨基丙基三乙氧基硅烷、
N—苯基—γ—氨基丙基三甲氧基硅烷、
γ—氨硫基丙基三甲氧基硅烷、
γ—氨丙基三甲氧基硅烷、等等。

除了把该硅烷偶合剂添加于该填充剂膜外，也可以在该光电元件上涂布并干燥该硅烷偶合剂。在此方法中，用水或一种溶剂有效地洗掉多余的硅烷偶合剂。

一般来说，乙烯虽然具有高耐热性，但耐晒性较低。因而最好在其中添加一种紫外线吸收剂或光稳定剂。

光稳定剂

按照本发明的发明人的范围广泛的研究的结果，要求用于本发明的太阳能电池组件的光稳定剂含有一种烷基化叔胺化合物。含有烷基化叔胺化合物的该光稳定剂赋予表面覆盖材料以优秀的耐晒性

和优秀的热稳定性。该光稳定剂包括：

四（1，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）丁烷四碳酸酯、

三（1，2，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）三癸基丁烷四碳酸酯、

双（1，2，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）双（三癸基）—丁烷四碳酸酯、

单（1，2，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）三（三癸基）—丁烷四碳酸酯、

双—[三（1，2，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）丁烷四碳酸根合] 螺乙二醇，及诸如

（1，2，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）甲基丙烯酸酯和

（1，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）丙烯酸酯之类的可共聚合的稳定剂。

适当地确定该光稳定剂的数量，宜在 0.01% 至 5% 的范围内，更好是在 0.05% 至 0.5% 的范围内。

紫外线吸收剂

下面说明用于本发明的紫外线吸收剂。

用于太阳能电池块的紫外线吸收剂保护填充剂和其他表面覆盖材料免遭紫外线之害，但最好不吸收对光电元件而言有效波长的光。鉴于其耐热性和不挥发性，本发明中合适的紫外线吸收剂有无机的和聚合物的。

该无机紫外线吸收剂包括氧化钛、氧化锌和氧化锡，它们最好

有 50nm 以下的尺寸以便不干扰阳光的引入。考虑到吸收光谱，氧化锌是合适的。

该聚合物紫外线吸收剂的例子是一种 2—羟基—4—（甲基丙烯酰氧乙氧基）—二苯甲酮与诸如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、乙烯、及乙烯—丙烯酸酯之类单体的共聚物。

表面膜

要求位于太阳能电池组件的覆盖层表面上的表面膜具有耐气候性和防止弄脏，以保证长期暴露于户外环境的太阳能电池组件的可靠性。本发明中表面膜的合适材料包括聚四氟乙烯、聚氟乙烯和聚偏氟乙烯。这些材料中，从透明度和粘接性来说，聚（偏氟乙烯）是最好的。为了改善对填充剂的粘接性，该表面膜最好承受电晕处理或等离子处理。

通过增加膜厚度或拉伸处理可以提高表面膜的机械强度。通过卷绕经高张力拉伸的膜来进行该拉伸处理。

通过对照实例更详细地描述本发明。在实施例中和对比例中，单位“份”按重量计。

实施例 1

制造过一种非晶体硅（a-Si）太阳能电池，一种光电元件。对照图 2 描述该制造步骤。

在清洁的不锈钢基片 201 上，通过溅射，作为背侧反射层 202，依次形成一个 5000Å 厚的 Al 层和一个 5000Å 厚的 ZnO 层。

然后，用等离子 CVD 法，由 SiH_4 、 PH_3 和 H_2 的混合气体形成一个具有 n—型导电性的 a—Si 层；由 SiH_4 和 H_2 的混合气体形成一个具有 i—型导电性的 a—Si 层；由 SiH_4 、 BF_3 和 H_2 的混合气体形成一个 p—型微晶体硅 ($\mu\text{c-Si}$) 层。于是形成一个串结型 a—Si 光电半导体层 203，该半导体层由一个 $150\text{\AA}$ 厚的 n—型层、一个 $4000\text{\AA}$ 厚的 i—型层、一个 $100\text{\AA}$ 厚的 p—型层、一个 $100\text{\AA}$ 厚的 n—型厚、一个 $800\text{\AA}$ 厚的 i—型层、及一个 $100\text{\AA}$ 厚的 p—型层组成。

在其上，用 In 的汽相淀积法通过在一种 O_2 气氛中电阻加热，形成一个 $700\text{\AA}$ 厚的 In_2O_3 薄膜，作为透明导电层 204。

此外，通过用银糊丝网印制形成一个用来收集电流的栅线电极 205。用不锈钢焊料把一个作为负侧端子的小铜片粘接于不锈钢基片 201。通过使用一种导电粘接剂把一个作为正侧端子的锡箔带粘接于集流电极，从而形成输入端子 206。于是完成了一个光电元件。

下面说明含有一个光稳定剂的填充剂，该光稳定剂是本发明的特征。通过把作为基料聚合物的 100 份 EVA（乙烯—醋酸乙烯共聚物）、作为交联剂的 1.5 份有机过氧化物（商品名称 Rupazol 101，由 Pennwalt 公司生产）、0.2 份抗氧剂（商品名 Nowguard P，由 Uniroyal 公司生产）、作为光稳定剂的 0.1 份四（1，2，2，6，6—五甲基—4—哌啶基）丁烷四碳酸酯、作为紫外线吸收剂的 0.1 份氧化锌（超细颗粒状氧化锌、商品名 ZnO—200，由住友水泥公司生产）、及作为硅烷偶合剂的 0.25 份 γ —甲酰基三甲基氧硅烷掺混而制备了一种

填充剂混合料。用一个挤塑机（商品名 GPD，由百合轧辊公司制造）把掺混好的混合料挤塑成 $460\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 EVA 膜。

对照图 3 说明覆盖上述光电元件以制备太阳能电池组件的工艺。

在作为增强板 306 的 0.3mm 厚的镀锌钢板上按此顺序依次重叠作为背侧粘接剂 305 的上面制备的 $460\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 EVA 膜、上面制备的光电元件 304、作为增强材料 303 的玻璃无纺片（基重 $300\text{g}/\text{m}^2$ ，商品名 Glasper GMC，由本州造纸公司生产）、作为前面填充剂 302 的上面制备的 $460\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 EVA 膜、作为表面层 301 的 $38\text{ }\mu\text{m}$ 厚的乙烯—聚氯乙烯共聚物膜（单轴向拉伸膜，商品名 Tefzel，由 DuPont 公司生产）。借助于真空层压机在 1mmHg 以下的真空中在 150°C 下保压 100min ，对层叠物除气、加压并加热。在层压机充分冷却后，取出电池组件。

针对以下项目评价所得到的太阳能电池组件：

(1) 耐气候性：

太阳能电池组件在日照老化仪（岛津氙弧试验仪 XW—150，间歇辐照）上经受加速老化试验。经过 5000 小时试验之后，测量转换效率。由老化试验引起的转换效率的变化以对初始转换效率的百分数示于表 1。负号（—）表示下降。

(2) 耐热性：

使太阳能电池组件在 150°C 气氛中停留 14 天，测量转换效率的

变化。

(3) 防潮性:

使太阳能电池组件在 85℃ 的温度和 85% 的相对湿度的气氛中停留 10 小时。然后通过施加 1.0V 的反向偏压来测量并联电阻。对初始值的相对电阻为 50% 以上者合格, 小于 50% 的值为不合格。

(4) 粘接强度:

把 EVA 热粘接于彩色钢板 (抗磨蚀彩色 GL 及抗磨蚀 GL 540) 的老化面。试样尺寸为 25mm 宽。用在 50mm/min 的剥离速率和 180° 的剥离角下的剥离强度来测量粘接强度。当 EVA 破损时, 用 250μm 厚的聚碳酸酯膜支持 EVA。

(5) 初始转换效率:

通过使用 AM1.5 的光源来测量电池组件的初始转换效率。把实例 1 的电池组件的初始转换率定为正常值 1.00。

实例 2

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件, 只是用 0.1 份双 [三 (1, 2, 2, 6, 6—五甲基—4—哌啶基) 丁烷四碳酸根合] 螺乙二醇代替实例 1 中的作为该光稳定剂。

实例 3

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件, 只是用 0.5 份 2—羟基—4—(甲丙烯酰氧乙氧基) 二苯甲酮与甲基丙烯酸甲酯的共聚物 (按重量计共聚比 30 至 70, 分子量 350000) 代替实

例 1 中的紫外线吸收剂作为一种紫外线吸收剂。

实例 4

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是用 0.3 份 2—羟基—4—正辛氧基二苯甲酮代替实例 1 中的作为该紫外线吸收剂。

实例 5

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是用 EEA（丙烯酸乙酯单元含量 25%）代替实例 1 中的 EVA 作为该基料聚合物。

实例 6

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是选择一个高并联电阻的部分。

对比例 1

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是该光稳定剂换成 0.1 份双（2, 2, 6, 6—四甲基—4—哌啶基）癸二酸酯（商品名 Tinuvin 770, 由 Ciba Geigy 公司生产），而该紫外线吸收剂换成 0.3 份 2—羟基—4—正辛氧基二苯甲酮（商品名 UV 531, 由 Cyanamide 公司生产）。

对比例 2

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是又使用该光稳定剂，而该紫外线吸收剂换成 0.3 份 2—羟基—4—正辛氧

基二苯甲酮（商品名 UV 531，由 Cyanamide 公司生产）。

对比例 3

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是选择一个极低并联电阻的部分。

对比例 4

用与实例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是选择一个极高并联电阻的部分。

对比例 5

用与实施例 1 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是该光稳定剂换成 0.1 份双（2，2，6，6—四甲基—4—哌啶基）癸二酸酯（商品名 Tinuvin 770，由 Ciba Geigy 公司生产），该紫外线吸收剂换成 0.3 份 2—羟基—4—正辛氧基二苯甲酮（商品名 UV 531，由 Cyanamide 公司生产），而该有机过氧化物（商品名 Rupazol，半衰期在 138℃ 下 1 小时）换成叔丁基过氧化顺丁烯二酸酯（商品名 Rupenco，由 Atokemu Yoshitomi 公司生产，半衰期在 110℃ 下 1 小时）。

对比例 6

用与对比例 5 中相同的方式制备一个太阳能电池组件，只是其中层压条件从 150℃ 和 100min 改为 122℃ 和 100min。

表 1 示出诸实例和诸对比例的太阳能电池组件的评价结果。

如表 1 中所示，根据本发明带有一种含有由一种叔胺化合物组成的光稳定剂的表面覆盖材料的太阳能电池组件在耐气候性和耐热性方面是优秀的，经过相当于恶劣的户外条件的温度循环试验和湿度—温度循环试验之后完全不改变外观，在防潮性试验中劣化很小，具有实际上足够的粘接强度，并表现出很高的初始转换效率。

实例 1 和实例 2 表明无机紫外线吸收剂的联合使用改善耐气候性。实例 3 表明聚合物紫外线吸收剂的联合使用也改善耐气候性。实

例 4 表明含有由叔胺化合物组成的光稳定剂的表面覆盖材料改善耐气候性。实例 5 表明含有由叔胺化合物组成的光稳定剂的 EEA 的表面覆盖材料改善耐气候性。

本发明中太阳能电池组件的表面覆盖不受以上实例的限制，并可以在发明的要旨范围之内进行修改。

带有含有由叔胺化合物组成的光稳定剂的表面覆盖材料的本发明的太阳能电池组件，在耐气候性和耐热性方面是优秀的，经过相当于恶劣的户外条件的温度循环试验和温度—湿度循环试验之后不引起问题。

表 1

	并联电阻	耐气候性	耐热性	防潮性	反向偏压试验	粘接强度	初始转换效率
实例							
1	170K	-1	-2	23	合格	5.5	1.00
2	150K	-1	-2	21	合格	5.6	1.00
3	110K	-2	-3	24	合格	5.1	1.00
4	110K	-3	-3	22	合格	5.5	1.00
5	110K	-1	-2	7	合格	5.8	1.00
6	470K	-1	-2	15	合格	5.4	1.00
对比例							
1	150K	-9	-10	22	合格	5.5	0.98
2	140K	-13	-50	21	合格	5.3	0.98
3	0.8K	-1	-2	30	不合格	5.4	0.98
4	610K	-1	-2	16	合格	5.2	0.98
5	150K	-1	-2	16	合格	1.5	0.98
6	160K	-1	-2	16	合格	0.4	1.00

图 1

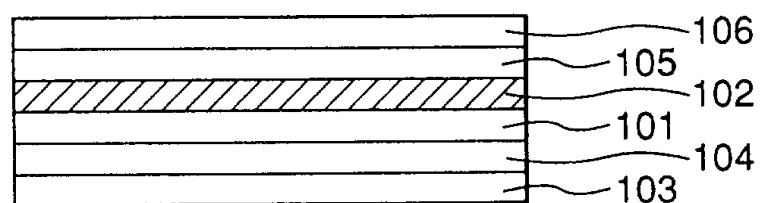


图 2

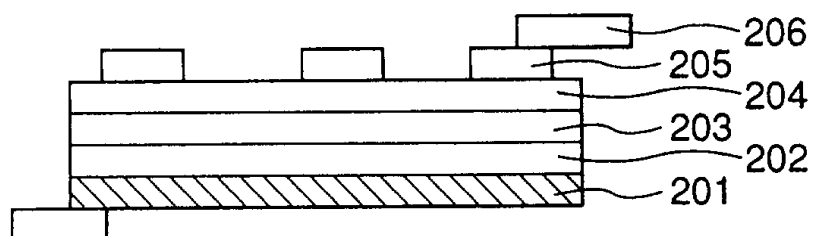


图 3

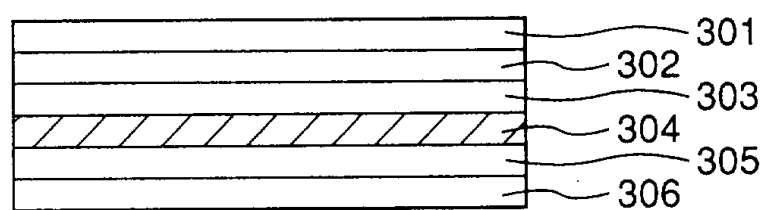


图 4

