



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200936663

(43)公開日：中華民國98(2009)年9月1日

(21)申請案號：097138011

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月3日

(51)Int. Cl. : **C08K5/103 (2006.01)**
H01L31/048 (2006.01)

C08L29/14 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/05

德國

10 2007 000 816.5

(71)申請人：可樂麗歐洲有限公司 KURARAY EUROPE GMBH
德國

(72)發明人：安德斯 KARPINSKI, ANDREAS；肯烏維 KELLER, UWE；霍格爾 STENZEL, HOLGER；史馬汀 STEUER, MARTIN

(72)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

具有基於具備高電阻之聚乙炔縮醛的含增塑劑之薄膜的光伏打模組

PHOTOVOLTAIC MODULES WITH PLASTICIZER-CONTAINING FILMS BASED ON POLYVINYL ACETAL HAVING HIGH RESISTIVITY

(57)摘要

本發明係關於玻璃轉移溫度 T_g 為至少 20°C 之以聚乙炔縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜用於製造光伏打模組之用途。該等薄膜較佳具有最高26重量%之增塑劑含量。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200936663

(43)公開日：中華民國98(2009)年9月1日

(21)申請案號：097138011

(22)申請日：中華民國97(2008)年10月3日

(51)Int. Cl. : **C08K5/103 (2006.01)**
H01L31/048 (2006.01)

C08L29/14 (2006.01)

(30)優先權主張：2007/10/05

德國

10 2007 000 816.5

(71)申請人：可樂麗歐洲有限公司 KURARAY EUROPE GMBH
德國

(72)發明人：安德斯 KARPINSKI, ANDREAS；肯烏維 KELLER, UWE；霍格爾 STENZEL, HOLGER；史馬汀 STEUER, MARTIN

(72)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

具有基於具備高電阻之聚乙炔縮醛的含增塑劑之薄膜的光伏打模組

PHOTOVOLTAIC MODULES WITH PLASTICIZER-CONTAINING FILMS BASED ON POLYVINYL ACETAL HAVING HIGH RESISTIVITY

(57)摘要

本發明係關於玻璃轉移溫度 T_g 為至少 20°C 之以聚乙炔縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜用於製造光伏打模組之用途。該等薄膜較佳具有最高26重量%之增塑劑含量。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於利用基於具備高電阻之聚乙烯縮醛的含增塑劑之薄膜製造光伏打模組。

5

【先前技術】

光伏打模組係由光敏之半導體層構成，該層具有透明之包覆料作為抵抗外部效應之保護。作為光敏之半導體層，可使用單晶太陽電池或受承載之多晶、薄半導體層。薄膜太陽電池模組係由藉由例如蒸發塗布、化學蒸氣沈積、噴濺、或溼沈積而塗敷於幾乎透明之片板上之光敏之半導體層構成。

10

兩種系統通常皆係於玻璃平板與一種例如由玻璃或塑膠製造之剛性之後覆蓋平板之間，藉由透明之黏著劑而層合。

15

透明之黏著劑必須完全封閉該光敏之半導體層及其電互連，必須係紫外線安定的及溼氣不敏感的，及於層合製程之後必須完全不含氣泡。

作為透明之黏著劑，時常使用熱固性塑製之樹脂或可交聯之以乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）為基礎之系統，諸如例如於德國專利DE 41 22 721 C1或德國專利DE 41 28 766 A1中揭示。於未固化之狀態中，可調節此等黏著劑系統到達致使彼等不含氣泡地封閉太陽電池單位之低黏度。於固化劑或交聯劑之添加之後，獲得機械性強健的黏著劑層。此等黏著劑系統之一種缺點係，於固化製程之期間，時常

20

25

釋出有化學活性之物質，諸如酸類，其等可能破壞光敏之半導體層，特定言之薄膜模組。此外，某些塑製之樹脂於若干年後由於紫外線照射之結果，趨於生成氣泡或分層。

對於熱固性黏著劑系統之一種可選擇方案係以聚乙
5 烯縮醛類（諸如自夾層玻璃之製造而已為吾人所知之聚乙
烯丁醛（PVB））為基礎之含增塑劑之薄膜之使用。太陽
電池單元係以一層或一層以上之PVB薄膜覆蓋，及該等薄
膜係於提高之壓力及溫度下以合適之覆蓋材料黏合成為
層壓物。

10 使用PVB薄膜以製造太陽電池模組之方法係已為吾
人所知的，例如自德國專利DE 40 26 165 C2、德國專利DE
42 278 60 A1、德國專利DE 29 237 70 C2、德國專利DE 35
38 986 C2、或美國專利US 4,321,418。PVB薄膜於太陽電
池模組中作為層合之安全玻璃之使用係例如於德國專利
15 DE 20 302 045 U1、歐洲專利EP 1617487 A1、及德國專利
DE 35 389 86 C2中揭示。然而，此等文獻未包含關於使用
之PVB薄膜之機械、化學、及電之性質之資訊。

20 隨著光敏之半導體層之逐漸提高之效率及太陽電池
模組之全球之分布，黏著劑薄膜之電性質特定言之變成愈
來愈重要。於該模組之整個壽命期間內，於極端之氣候條
件（諸如熱帶之溫度、高溼度、或強烈之紫外線照射）下，
亦必須避免半導體層之電荷之損失或甚至短路。根據CEI
61215，光伏打模組係經歷多種試驗（溼熱試驗、溼漏洩
電流試驗），俾能降低模組之漏洩電流。為了達到此目的，
25 該等黏著劑薄膜必須具有儘可能高之電阻。

【發明內容】

目的

本發明目的因此係提供基於具備高電阻之聚乙烯縮醛
5 的含增塑劑之薄膜以製造光伏打模組。

令人驚訝地，吾人已發現具有較高玻璃轉移溫度 T_g 之
薄膜具有較高電阻。不欲受理論正確性所限制，此係歸因
於玻璃狀或高度黏稠環境中較低之離子遷移率。

發明內容

本發明之標的因此係光伏打模組，其包含一下列各者
組成之層壓物：

a)透明之前包覆料；

b)一層或一層以上之光敏之半導體層；

15 c)至少一層之以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄
膜；及

d)後包覆料；

其中以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜 c)具有至
少 20°C 之玻璃轉移溫度 T_g 。

20 根據本發明所用薄膜之玻璃轉移溫度 T_g 在各情況下
較佳係至少 22°C 、 24°C 、 26°C 、 27°C 、 30°C 或 35°C 。可將
 40°C 指定為玻璃轉移溫度 T_g 之最高值。

以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜的玻璃轉移溫
度 T_g 主要係由所用增塑劑之含量及極性或塑化效果決
25 定。因此，該薄膜之電阻可以簡單方式經由增塑劑調整。

根據本發明所用薄膜較佳在 85%RH 之周遭濕度及 23°C 下呈現至少 $1\text{E}+11\Omega^*$ 厘米，較佳係至少 $5\text{E}+11\Omega^*$ 厘米，較佳係 $1\text{E}+12\Omega^*$ 厘米，較佳係 $5\text{E}+12\Omega^*$ 厘米，較佳係 $1\text{E}+13\Omega^*$ 厘米，較佳係 $5\text{E}+13\Omega^*$ 厘米，較佳係 $1\text{E}+14\Omega^*$ 厘米之電阻。該薄膜之任何位置，特別係模組之邊緣區域應達到這些值。

基於含增塑劑之聚乙烯縮醛之薄膜較佳包含藉由丁醛縮醛化聚乙烯醇所獲得之未經交聯之聚乙烯縮丁醛(PVB)。

亦可能使用已交聯聚乙烯縮醛，特別係已交聯聚乙烯縮丁醛(PVB)。適合的已交聯聚乙烯縮醛係描述於(例如)EP 1527107 B1 及 WO 2004/063231 A1(含羧基之聚乙烯縮醛之熱自交聯)、EP 1606325 A1(經與聚醛交聯之聚乙烯縮醛)及 WO 03/020776 A1(經與乙醛酸交聯之聚乙烯縮醛)中。將這些專利申請案之揭示內容以引用方式整個併入本文中。

亦可利用具有 5-10 個碳原子之其他或額外醛(如(例如)戊醛)進行縮醛化。

在本發明範圍內亦可利用已水解乙酸乙烯酯/乙烯共聚物之三元共聚物作為聚乙烯醇。這些化合物通常水解至 98% 以上並包含 1 至 10 重量%乙烯基單元(例如，Kuraray Europe GmbH 之“Exceval”類型)。

聚乙烯縮醛除了縮醛單元之外亦另包含由乙酸乙烯酯與乙烯醇產生之單元。根據本發明所用之聚乙烯縮醛較佳具有低於 21 重量%，低於 18 重量%，低於 16 重量%或最佳係低於 14 重量%之聚乙烯醇含量。該聚乙烯醇含量不應低於 12 重量%。

聚乙酸乙烯酯含量較佳係低於 5 重量%，較佳係低於 3 重量%，最佳係低於 2 重量%。可由聚乙烯醇含量及剩餘乙酸酯含量計算縮醛化程度。

根據本發明所需薄膜之高電阻可藉由增塑劑之類型及/或用量調整。

該等薄膜較佳具有最高 26 重量%，更佳係最高 24 重量%，且最佳係最高 22 重量%之增塑劑含量；基於薄膜加工性之故，增塑劑含量應不低於 15 重量%。根據本發明薄膜或光伏打模組可包含一或多種增塑劑。

根據本發明特別適合者為以式 $100xO/(C+H)$ 表示之極性低於/等於 9.4 之增塑劑，其中 O、C 及 H 代表個別分子中氧、碳及氫原子之數目。下表顯示根據本發明可應用之增塑劑及其根據式 $100xO/(C+H)$ 之極性值。

名稱	縮寫	$100xO/(C+H)$
二-2-乙基己基癸二酸酯	(DOS)	5.3
二-2-乙基己基己二酸酯	(DOA)	6.3
二-2-乙基己基酞酸酯	(DOP)	6.5
己二酸二己基酯	(DHA)	7.7
癸二酸二丁基酯	(DBS)	7.7
二-2-丁氧基-乙基癸二酸酯	(DBES)	9.4
三乙二醇雙-2-乙基己酸酯	(3G8)	9.4
1,2-環己烷二羧酸二異壬基酯	(DINCH)	5.4

適合性稍差者為下列增塑劑：

名稱	縮寫	100xO/(C+H)
三乙二醇雙-正庚酸酯	3G7	10.3
四乙二醇雙-正庚酸酯	4G7	10.9
二-2-丁氧基-乙基己二酸酯	DBEA	11.5
二-2-丁氧基-乙氧基-乙基己二酸酯	DBEEA	12.5

聚乙烯縮醛薄膜對玻璃之黏性通常藉由添加黏著力調整劑如(例如)WO 03/033583 A1 中所揭示之有機酸之鹼金屬及/或鹼土金屬鹽調整。結果乙酸鉀及/或乙酸鎂係特別適合的。

此外，聚乙烯縮醛經常包含源自製造製程之無機酸之鹼金屬及/或鹼土金屬鹽，如(例如)氯化鈉。

因為鹽亦對電阻具有影響，因此較佳係使用具有低於 50 ppm，更佳係具有低於 30 ppm，最佳係具有低於 20 ppm 之金屬離子之以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜。此目的可藉由聚乙烯縮醛之適當清洗製程及利用特別有效之防結塊劑如熟諳此技者已知之有機酸之鎂、鈣及/或鋅鹽(例如乙酸鹽)達到。

此外，可能視薄膜之水含量而定之離子遷移率並因此電阻可受煅燒二氧化矽之添加所影響。以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜較佳包含 0.001 至 15 重量%，較佳係 2 至 5 重量%之煅燒 SiO₂。

基於聚乙烯縮醛之薄膜之製造及組成原則上係描述於(例如)EP 185 863 B1、EP 1 118 258 B1、WO 02/102591 A1、

EP 1 118 258 B1 或 EP 387 148 B1 中。

光伏打模組之層合作用經由熔融該等薄膜而發生，致使以該等薄膜獲得光敏之半導體層之不含氣泡並且不含波狀起伏之圍壁 (enclosure)。

5 在根據本發明光伏打模組之一種不同形式中，將光敏半導體層塗布於包覆料 d)(例如藉由蒸發塗布、化學氣相沈積、噴濺或濕沈積)並藉由薄膜 c)接合至透明之前包覆料 a)。

在另一變化形式中，將光敏半導體層塗布於透明之前包覆料 a)並藉由薄膜 c)接合至後包覆料 d)。

10 或者，光敏半導體層可嵌入兩薄膜 c)之間並依此方式接合至包覆料 a)及 d)。

以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜的厚度通常為 0.38、0.51、0.76、1.14、1.52 或 2.28 mm。

15 在層壓製程期間，根據本發明所用薄膜填滿出現在光敏半導體層或其電互連處之空隙。

20 透明之前包覆料 a)通常係由玻璃或 PMMA 組成。根據本發明光伏打模組之後包覆料 d)(所謂背板)可由玻璃、塑膠或金屬或其複合物組成，該等支撐物中一者可為透明的。亦可將該等包覆料中之一或兩者設計成層壓玻璃(即由至少兩個玻璃面板與至少一個 PVB 薄膜製成之層壓物)或具有氣體空隙之隔離玻璃。自然地，亦可能組合這些方法。

模組中所用光敏半導體層不需具有任何特殊性質。可使用單晶、多晶或非晶質系統。

25 在薄膜太陽能模組之情況下，光敏半導體層係直接塗布於該支撐物上。在此無法封裝。基於此故，複合物係由

支撐物(例如後包覆料)與光敏半導體層及透明之前包覆料利用至少一夾於其間之根據本發明以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜組裝而成並藉由此薄膜在較高溫度下接合。或者，可將光敏半導體層可塗布於作為支撐物之透明之前包覆料並藉由至少一夾於其間之根據本發明以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜接合至後包覆料。

在有或無事先製造一預層壓物的情況下，可使用熟諳此技者已知方法層壓因此獲得之複合物。

所謂壓熱製程係在近 10 至 15 巴之較高壓力及 130 至 145°C 之溫度下進行近 2 小時的時間。真空袋或真空環方法，例如根據 EP 1 235 683 B1 者係在近 200 毫巴及 130 至 145°C 下操作。

真空層壓器較佳係用於製造根據本發明之光伏打模組。其係由可加熱及可排空室組成，其中層壓玻璃可在 30-60 分鐘內層壓。已證明 0.01 至 300 毫巴之低壓及 100 至 200°C，最佳係 130-160°C 之溫度具實際價值。

或者，可在至少一對滾筒之間 60 至 150°C 之溫度下將如上述般組裝而成之複合物壓合成根據本發明模組。此類設備已知係用於製造層壓玻璃且在具有兩個壓合裝置之設備中離第一壓合裝置處通常具有至少一個加熱通道上游或下游。

本發明之另一主題係玻璃轉移溫度 T_g 為至少 20°C 之以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜用於製造光伏打模組之用途。

根據本發明光伏打模組可用作建築物壁面元件、天台

區、冬季花園外蓋、隔音牆、陽台或欄杆元件或作為窗戶區之組件。

【實施方式】

5 測量程序

該薄膜之玻璃轉移溫度之測定係藉由示差掃描熱量法 (DSC) 根據 DIN 53762 利用 10K/分鐘之加熱速率在 -50°C 至 150°C 之溫度區間中進行。利用第一加熱坡，接著進行冷卻坡，接著進行第二加熱坡。玻璃轉移溫度的位置係根據 DIN 51007 由結合第二加熱升溫速率之量得曲線決定。DIN 中點 (T_g DIN) 係定義為水平線在半階高度處與所量得曲線之交點。步階高度係定義為與所量得曲線在玻璃轉變前後之基線中間正切之兩交點的垂直距離。

該薄膜流動行為之測定係根據 ISO 1133 於適合儀器，例如獲自 Göttfert 公司 MI2 型之儀器上以融熔流動指數 (融熔質量流率：MFR) 形式進行。MFR 值係在 100°C 及 140°C 下以 2 mm 噴嘴及 21.6 公斤之重量負荷定出並以每 10 分鐘之克數 (克/10 分鐘) 表示。

該薄膜體積電阻之測量係根據 DIN IEC 60093 在所界定之溫度及週遭濕度 (23°C 及 85%RH) 下調理該薄膜達至少 24 小時後於這些條件下進行。對於該測量之執行係使用獲自 Fetronic GmbH 公司 302 132 型之平板電極及獲自 Amprobe 公司之電阻測量儀器 ISO-Digi 5kV。測試電壓係 2.5 kV，施加測試電壓後直到獲得所量得數據之等待時間係 60 秒。為保證測量電極之平板與薄膜間充分接觸，該薄膜

之表面粗糙度 R_z 在根據 DIN EN ISO 4287 測量時應不大於 10 微米；即 PVB 薄膜之原始表面若需要必須在電阻測量前藉由再熱壓 (thermal reembossing) 而使其平滑。

聚乙縮醛之聚乙縮醇及聚乙酸乙酯含量係根據 ASTM D 1396-92 測得。金屬離子含量之分析係藉由原子吸收光譜儀(AAS)進行。

該等薄膜之水或水分含量係藉由 Karl Fisher 方法測得。為在潮濕條件下模擬潮濕行為，將該薄膜事先儲存在 23°C 及 85%RH 下 24 小時。該方法可在未經層壓膜及已層壓光伏打模組上隨離該薄膜邊緣之距離而變地進行。

實例

製造表 1 所列組成之混合物並測試其玻璃轉移溫度 T_g 、流動性及電阻。

DBEEA 係指二-2-丁氧基-乙氧基-乙基己二酸酯

DBEA 係指二-2-丁氧基-乙基己二酸酯

3G8 係指三乙二醇雙-2-乙基己酸酯

Mowital PVB 係指高黏度聚乙縮丁醛，其黏度為 60-90 毫帕(根據 DIN 53015 以溶於乙醇(含有 5%水)之 5% 溶液在 20°C 下量得)；聚乙縮醇含量：20.3 重量%；聚乙酸乙酯含量：1.1 重量%；縮醛化程度：78.6%。

具有中增塑劑含量之標準薄膜(對照實例 1)顯然呈現對光伏打應用而言太低之電阻。具有高增塑劑含量之薄膜混合物(對照實例 2)確實具有高流動性，但亦具有低玻璃轉移溫度 T_g 及因此極低之電阻。

降低增塑劑含量(實例 1)使玻璃轉移溫度及電阻顯著增加。此與利用低極性之增塑劑增加流動性相比(實例 2 相對於實例 1)可獲得進一步改善。

實例 1 及 2 顯示電阻之改善可藉由根據本發明所用具有較高玻璃轉移溫度 T_g 之薄膜達到。此類型之薄膜係適合用於光伏打應用中。

表 1

組成		對照實例 1	對照實例 2	實例 1	實例 2
MOWITAL PVB	重量%	72.5	65	80	80
增塑劑 3G8	重量%	25	17.5	10	20
增塑劑 DBEA	重量%	2.5	-	-	-
增塑劑 DBEEA	重量%	-	17.5	10	-
總增塑劑含量	重量%	27.5	35	20	20
特徵					
薄膜之水含量	重量%	0.43	0.43	0.50	0.45
熔融流動指數 MFR 21.6/100/2	克/10 分 鐘	0.22	1.90	0.13	0.13
熔融流動指數 MFR 21.6/140/2	克/10 分 鐘	8.7	48.2	4.6	4.3
玻璃轉移溫度 Tg(DSC)	°C	18.3	7.4	25.5	27.9
電阻	Ω^* 厘米	1.09E+12	1.09E+10	6.20E+12	5.20E+13

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

5 無。



10



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97138011 (2006.01)
※ 申請日： 97.10.27 ※IPC 分類： C08K 5/03 (2006.01)
C08L 29/4 (2006.01)
H01L 31/048 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有基於具備高電阻之聚乙炔縮醛的含增塑劑之薄膜的光
伏打模組

PHOTOVOLTAIC MODULES WITH PLASTICIZER-
CONTAINING FILMS BASED ON POLYVINYL ACETAL
HAVING HIGH RESISTIVITY

二、中文發明摘要：

本發明係關於玻璃轉移溫度 T_g 為至少 20°C 之以聚乙
炔縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜用於製造光伏打模組之用
途。

該等薄膜較佳具有最高 26 重量%之增塑劑含量。

三、英文發明摘要：

The invention relates to the use of plasticizer-containing films
based on polyvinyl acetal having a glass transition temperature T_g of
at least 20°C for the production of photovoltaic modules.

The films preferably have a plasticizer content of a maximum of
26% by weight.

七、申請專利範圍：

1. 一種光伏打模組，其包含由下列各者所組成之層壓物：

a)透明之前包覆料；

b)一層或一層以上之光敏之半導體層；

c)至少一層之以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜；及

d)後包覆料；

其特徵在於，該以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜 c) 具有至少 20°C 之玻璃轉移溫度 T_g 。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之光伏打模組，其特徵在於該以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜 c) 具有最高 26 重量% 之增塑劑含量。

3. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之光伏打模組，其特徵在於該聚乙烯縮醛具有低於 21 重量% 之聚乙烯醇含量。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之光伏打模組，其特徵在於該聚乙烯縮醛具有低於 5 重量% 之聚乙酸乙烯酯含量。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之光伏打模組，其特徵在於使用一種或多種化合物作為增塑劑，該等化合物之以式 $100 \times O / (C + H)$ (其中 O、C、及 H 代表於個別之分子中之氧、碳、及氫原子之數目) 表示之極性係低於/ 等於 9.4。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之光伏打模組，其特徵在於使用一或多種選自下列各者之群之化合物作為增塑劑：二-2-乙基己基癸二酸酯、二-2-乙基己基己二酸酯、二-2-乙基己基酞酸酯、己二酸二己基酯、癸二酸二丁基酯、二-2-丁氧基-乙基癸二酸酯、1,2-環己烷二羧酸二異壬基酯及三乙二醇雙-2-乙基己酸酯。

7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之光伏打模組，其特徵在於該以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜包含低於 50 ppm 之金屬離子。

8. 根據申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之光伏打模組，其特徵在於該以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜包含 0.001 至 5 重量%之 SiO_2 。

9. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之光伏打模組，其特徵在於使用聚乙烯縮丁醛作為聚乙烯縮醛。

10. 一種玻璃轉移溫度 T_g 為至少 20°C 之以聚乙烯縮醛為基礎之含增塑劑的薄膜用於製造光伏打模組之用途。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。