

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035189**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.05.12

(51) Int. Cl. **B32B 17/10** (2006.01)
H01L 31/048 (2014.01)

(21) Номер заявки
201891632

(22) Дата подачи заявки
2017.01.20

(54) **ОРГАНИЧЕСКИЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ УЗЕЛ И СПОСОБ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

(31) **16151996.2**

(56) **WO-A1-2014083110**

(32) **2016.01.20**

US-A1-2014174506

(33) **EP**

US-A1-2015144191

(43) **2018.12.28**

US-A1-2014246070

(86) **PCT/EP2017/051132**

(87) **WO 2017/125522 2017.07.27**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**АГК ГЛАСС ЮРОП (BE); АСАХИ
ГЛАСС КО ЛТД (JP); АГК ГЛАСС
КОМПАНИ НОРС АМЕРИКА (US);
ХЕЛИАТЕК ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:
Поот Бенуа, Демейер Мишель (BE)

(74) Представитель:
Квашнин В.П. (RU)

(57) Органический фотоэлектрический узел 1, содержащий первый слой 2 стекла, слой, содержащий органический фотоэлектрический компонент (4), по меньшей мере один промежуточный слой (3), или (5), или (7) на основе сополимера этилена и винилацетата (EVA) и подложку (6).

035189

B1

035189

B1

Область техники, к которой относится изобретение

Область техники настоящего изобретения относится к строениям или наземным транспортным средствам для размещения людей или транспортировки людей, или к любому другому элементу, такому как уличное оборудование, противозумовые барьеры, теплицы, балюстрады, жалюзи или двухслойные стекла, содержащие панели остекления с органическим фотоэлектрическим устройством, содержащим промежуточный слой, изготовленный из сополимера этилена и винилацетата (EVA), и к способу получения такого узла.

Предпосылки создания изобретения

Хорошо известны фотоэлектрические (PV) модули и элементы на основе неорганических пластин. Также были разработаны PV модули на основе тонкопленочных модулей вместо пластин.

В то же время была опубликована информация об органических фотоэлектрических модулях и элементах. Обычно органические фотоэлектрические устройства содержат по меньшей мере два электрода и по меньшей мере один светочувствительный слой и, необязательно, различные другие допированные и/или недопированные слои между электродами. Указанные другие слои могут обладать различными функциями, например переносом носителей заряда, запирающих или пассивирующих слоев. Светочувствительные слои некоторых опубликованных светочувствительных компонентов содержат слои с малыми молекулами. Для получения высокоэффективных устройств данные светочувствительные слои часто создают в виде смешанных слоев. В контексте настоящего изобретения малые молекулы следует понимать как не являющиеся полимерными органические молекулы, обладающие монодисперсными молярными массами, составляющими от 100 до 2000. В частности, указанные малые молекулы также могут быть светочувствительными, где термин "светочувствительный" следует понимать как означающий то, что молекулы изменяют свое зарядовое состояние при падении света (WO 2004083958 A2, WO 2006092134 A1, WO 2011161108 A1), при этом квантовый выход процесса переноса заряда увеличивается за счет электрических полей и соответствующих гетеропереходов между молекулами донорного типа и акцепторного типа.

В WO 2009151952 A2 раскрывается тонкопленочный PV модуль, содержащий базовую подложку, тонкопленочное PV устройство, находящееся в контакте с базовой подложкой, слой поли(винилбутирала) (PVB), находящийся в контакте с PV устройством, и защитную подложку.

Помимо PV в WO 2014083110 A1 раскрывается аналогичный пакет на основе органического LED, содержащий два стекла, промежуточный слой, который может быть изготовлен из EVA, и органический светодиод.

Несмотря на предпринятые попытки создания хорошо герметизированных PV модулей диффузия воды к функциональной пленке является большой проблемой, в особенности связанной с органическим PV, заключающейся в том, что вода будет разрушать функциональные молекулы и поверхности его электродов. Кроме того, в зависимости от их природы связанные полимеры или составляющие их мономеры, используемые в способах наслаения, могут вступать в реакции с органическими PV молекулами, что, таким образом, будет снижать коэффициент полезного действия или сокращать срок службы.

В некоторых публикациях, например Hülsmann et al. (2009), "Measuring temperature-dependent water vapour and gas permeation through high barrier films" Review of Scientific Instruments, 80, 113901 и Peike et al. (2012) "Impact of Permeation properties and backsheet-encapsulant interactions on the reliability of PV modules" International Scholarly Research Network, Volume 2012, Article ID 459731, было показано, что полимер EVA не является подходящим кандидатом, поскольку он демонстрирует высокую степень паропрооницаемости, и, таким образом, устройства, инкапсулированные с использованием EVA, показывают неудовлетворительные результаты в испытаниях нагревом во влажной среде.

Таким образом, заявитель установил, что диффузия воды представляет собой проблему для органических PV.

В то же время EVA, в отличие от других полимеров, не является надлежащим барьером для воды.

Отсюда, таким образом, следует вывод, что EVA не следует включать в органические PV узлы.

Техническая задача

Иными словами, существует потребность в разработке органических PV модулей, но в соответствии с процитированными выше литературными источниками эта разработка органического PV должна быть основана на промежуточных слоях, выбранных по их способности блокировать диффузию воды, за счет чего придается устойчивость функциональной пленке, но для этой цели не следует использовать EVA.

С этой целью и в противоположность указанным предположениям заявитель заявляет свое изобретение, которое представляет собой узел, содержащий первый слой стекла, пленку, содержащую органический светочувствительный компонент (4), по меньшей мере один слой на основе сополимера этилена и винилацетата (EVA), и подложку.

Заявитель определил, что EVA, несмотря на то, что он является реакционноспособным в ходе проведения способа наслаения для получения узла, не повреждает органический фотоэлектрический компонент или органический фотоэлектрический пакет. Рациональным подходом являлся отбор полимеров по их способности блокировать диффузию воды, а затем отбор органических PV пакетов по их характери-

стикам.

Заявитель выявил, что такой подход в данном случае не является обоснованным.

Успеха в составлении заявленного выше узла удалось добиться после довольно долгого процесса проб и ошибок. Этот процесс в действительности не был простым, и следует признать, что вышеуказанные признаки заявляемого узла находятся друг с другом в сложной взаимосвязи, которую невозможно просто объяснить. Предпочтительно пленку, содержащую органический светочувствительный компонент, помещают между двумя слоями термопластичного промежуточного слоя на основе EVA.

В одном варианте осуществления пленка, содержащая органический светочувствительный компонент, содержит светочувствительные слои с малыми молекулами. В другом предпочтительном варианте осуществления органический светочувствительный компонент представляет собой гибкую пленку.

В одном варианте осуществления вторая подложка представляет собой стекло.

Краткое описание фигур

На фиг. 1 и 2 представлен вид узла в поперечном сечении по настоящему изобретению.

Подробное описание изобретения

Заявитель успешно разработал узел 1, содержащий функциональную пленку, содержащую органический светочувствительный компонент 4 на основе полимеров или органических малых молекул в качестве альтернативы неорганическим PV элементам, изготавливаемым из кремниевых пластин, тонких пленок аморфного или микрокристаллического кремния, или с помощью любой другой технологии на основе неорганических PV.

Заявитель предлагает узел 1, содержащий первый стеклянный модуль 2, функциональную пленку фотоэлектрического компонента 4, предпочтительно с органическими молекулами, по меньшей мере один промежуточный слой 3, 5 или 7 на основе сополимера этилена и винилацетата и подложку 6.

Первой проблемой являлся выбор промежуточного слоя 3 и/или 5, который не будет вступать в реакции с органическим фотоэлектрическим (PV) компонентом 4, что приводит к снижению функциональных возможностей. С другой стороны, условия окружающей среды вызывают нагревание узла, колебание температуры, облучение светом и диффузию воды внутрь узла. Все эти условия оказывают существенное воздействие на органический фотоэлектрический компонент, особенно содержащий малые молекулы, и при этом существует необходимость в выборе промежуточных слоев 3 и/или 5 для обеспечения возможности защиты органического PV компонента 4, в частности от диффузии воды.

Органический PV компонент 4 может представлять собой отдельный, тандемный, тройной или составной органический PV компонент.

Пример 1. Химическая совместимость между органическим PV и промежуточным слоем

Так, заявитель в первую очередь выбрал материалы, которые должны составлять промежуточные слои 3 и/или 5, изготовленные из PVB, PU и иономера, поскольку они, как было показано, обеспечивают пониженные степени паропрооницаемости.

Материал для испытания помещали непосредственно на пакет, содержащий органический PV компонент, и помещали на нагревательную плиту. После истечения заданного промежутка времени при заданной температуре проводили наблюдение в отношении какого-либо изменения цвета органического пакета, содержащего органические PV молекулы. Отсутствие изменения цвета означало, что испытуемый материал не вступил в реакцию с органическим пакетом, содержащим органические PV молекулы. И наоборот, если цвет изменился, оба продукта (органический PV и промежуточный полимерный слой) вступили в реакцию и материал должен быть исключен в качестве промежуточного слоя и/или пленки для инкапсулирования.

Чтобы быть максимально репрезентативными, материалы, которые должны составлять промежуточные слои 3 и/или 5, сначала обрабатывали, а затем удаляли со слоистого стекла. Это, несомненно, позволило получить такие же химические свойства, как и у готового продукта, поскольку авторы изобретения отметили, что в ходе проведения способа наслоения иономеры вступали в реакции, что изменяло свойства данных материалов.

Заявитель таким образом провел испытания пакетов с различными типами PVB и иономеров, а также полиуретанов (PU) в промежуточном слое.

С целью идентифицировать все молекулы, которые могли бы являться подходящими, заявитель в первую очередь использовал мягкие условия. Температуру испытания устанавливали на уровне 80°C с продолжительностью 5 мин. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Нагревание пакета, содержащего пленку с органическим фотоэлектрическим компонентом 4, с промежуточными полимерными слоями 3 при 80°C в течение 5 мин

Материал	PVB							Иономер		PU
	PVB 1	PVB 2	PVB 3	PVB 4	PVB 5	PVB 6	PVB 7	ИОН. 1	ИОН. 2	PU 1
Усредненная площадь с изменением цвета [%]	93	91	93	89	89	91	89	18	11	78

В ходе проведения испытаний на данной основе заявитель отметил главные изменения цвета, в осо-

бенности для материалов на основе PVB (всех их, даже в мягких условиях).

Исходя из этих результатов, подходящими оказались иономеры обоих типов, а PVB и PU, что неожиданно, не являются подходящими в качестве материала для промежуточного слоя.

Затем заявитель проводил такое же испытание в более жестких условиях, где органический пакет с подлежащим испытанию материалом для промежуточного слоя нагревали до 120°C в течение 5 мин; результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Нагревание пакета, содержащего пленку с органическим фотоэлектрическим компонентом 4, с промежуточным полимерным слоем 3 при 120°C в течение 5 мин

Материал	PVB							Иономер		PU
	PVB 1	PVB 2	PVB 3	PVB 4	PVB 5	PVB 6	PVB 7	ИОН. 1	ИОН. 2	PU 1
Усредненная площадь с изменением цвета [%]	100	100	100	100	100	100	100	88	100	94

Неожиданно применимыми в качестве промежуточного слоя для органических PV теперь следует считать иономеры.

Затем заявитель испытал три различных типа полимеров EVA, несмотря на их высокую водопроницаемость.

Точно так же, как для других полимеров температуру испытания сперва устанавливали на уровне 80°C при продолжительности 5 мин; результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Нагревание пакета, содержащего пленку с органическим фотоэлектрическим компонентом 4, с промежуточным слоем 3 на основе EVA при 80°C в течение 5 мин

Материал	EVA		
	EVA 1	EVA 2	EVA 3
Усредненная площадь с изменением цвета [%]	5	5	5

При этих мягких условиях молекулы EVA не оказывают воздействие на PV пакет.

Затем точно так же, как и для других полимеров заявитель устанавливал условия испытания на уровне 120°C; результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4. Нагревание пакета, содержащего пленку с фотоэлектрическим органическим компонентом 4, с промежуточным слоем 3 EVA при 120°C в течение 5 мин

Материал	EVA		
	EVA 1	EVA 2	EVA 3
Усредненная площадь с изменением цвета [%]	36	4	18

В целом EVA демонстрирует более умеренное разрушение, чем другие полимеры, представленные в табл. 2.

Кроме того, данное более жесткое испытание показывает отличия между материалами на основе EVA для промежуточных слоев.

Пример 2. Включение органического PV и промежуточного слоя на основе EVA в PV узел согласно настоящему изобретению

Узел 1 содержит первый стеклянный модуль 2, функциональную пленку фотоэлектрического компонента 4, содержащего малые органические молекулы, по меньшей мере один промежуточный слой 3, 5 или 7 на основе сополимера этилена и винилацетата и подложку 6.

На первую подложку 2 наносили одну или несколько пленок 3 на основе EVA. В испытаниях первая подложка 2 представляет собой прозрачное стекло, содержащее менее 0,02 вес.% железа в форме Fe₂O₃.

Затем добавляли слой, содержащий органический PV компонент 4, и подключали электрические соединения. Для получения лучшего эстетического результата, например, без пузырьков, как показано на фиг. 2, необязательно может быть добавлен компенсационный слой промежуточного слоя 7 так, что он окружает слой с PV компонентом.

На этот пакет добавляли одну или несколько пленок 5 на основе EVA. Необязательно слой, содержащий органический PV компонент, окружают дополнительным каркасом из пленки, представляющей собой термопластичный промежуточный слой на основе EVA. Одна или несколько пленок на основе EVA могут характеризоваться толщиной, составляющей 0,2-1,5 мм, а предпочтительно 0,2-1,2 мм.

Использование сополимера этилена и винилацетата (EVA) в качестве пленки для термопластичного промежуточного слоя позволяет снизить температуру, используемую в процессе наслаивания, и позволяет предотвратить разрушение пленки, содержащей органический PV компонент. Наряду с этим, благодаря использованию данного типа промежуточного слоя, отсутствует необходимость в создании высокого давления (автоклаве).

Помещали вторую подложку 6 (в данном случае стекло). Для обеспечения эстетического аспекта стекло второй подложки может представлять собой лакированное стекло.

Согласно настоящему изобретению подложка может представлять собой любую жесткую структуру, в том числе пластмассу или стекло. Предпочтительно подложка представляет собой стеклянную подложку. Используемая стеклянная подложка может представлять собой плоское стекло, в частности полированное листовое стекло различной толщины; она может представлять собой натриево-кальциевое стекло и может быть прозрачной, сверхпрозрачной, цветной, матовой, подвергнутой пескоструйной обработке, представлять собой узорчатое стекло или стекло с покрытием, или определенные композиции для устройств отображения графической информации. Стекло может являться гнутым. Листы стекла согласно настоящему изобретению могут характеризоваться размером, составляющим более 1 м × 1 м. В зависимости от требуемого использования они могут характеризоваться различными размерами.

Предпочтительно переднее стекло представляет собой стекло с низкой поглощающей способностью (с низким содержанием железа).

Согласно другому варианту осуществления по настоящему изобретению стеклянная подложка представляет собой термически обработанный лист стекла, например отожженный или закаленный и/или гнутый лист стекла. Как правило, при этом осуществляют нагрев листа стекла (имеющего покрытие или не имеющего его) в печи до температуры, составляющей по меньшей мере 580°C, более предпочтительно по меньшей мере приблизительно 600°C и еще более предпочтительно по меньшей мере 620°C, перед быстрым охлаждением стеклянной подложки. Данные закалку и/или сгибание можно выполнять в течение по меньшей мере 4 мин, по меньшей мере 5 мин или больше в разных ситуациях.

На лист стекла может быть нанесено покрытие, представляющее собой просветляющее покрытие, устойчивое к царапинам покрытие.

Данный узел 1 плотно фиксировали и помещали в устройство, способное создавать условия низкого давления и высокой температуры, подвергали стадии дегазации при пониженном давлении (как правило, ниже 0,35-0,15 бар) в течение по меньшей мере 30 мин, а затем нагревали до температуры, составляющей по меньшей мере 95°C, в течение по меньшей мере 45 мин.

Вакуум стравливали при тех же высоких температурах в течение более 3 ч, а затем температуру понижали и извлекали узел из устройства.

В условиях высоких температур EVA представляет собой жидкость, что требует плотно фиксировать слои.

Полученный узел проявляет подходящие PV свойства.

Пример 3. Включение органического PV компонента и мономеров EVA в PV узел

Узел 1 содержит первый стеклянный модуль 2, функциональную пленку фотоэлектрического компонента 4, содержащего малые органические молекулы, по меньшей мере один промежуточный слой 3, 5 или 7 на основе сополимера этилена и винилацетата и подложку 6. Первую пленку 3 неполимеризованного EVA наносили на первую подложку 2, предпочтительно прозрачное стекло, содержащее менее 0,02 вес.% железа в форме Fe₂O₃.

Затем добавляли слой, содержащий органический фотоэлектрический компонент 4, и подключали электрические соединения. Предпочтительно органический PV компонент является гибким и/или содержит малые органические молекулы в светочувствительных слоях. В итоге, для получения лучшего эстетического результата может быть добавлен компенсационный слой промежуточного слоя 7.

На данный пакет добавляли вторую пленку 5 на основе неполимеризованного EVA.

Помещали вторую подложку 6 (в данном случае стекло).

Данный узел 1 плотно фиксировали и помещали в устройство, способное создавать условия низкого давления и высокой температуры. Цикл начинали со стадии дегазации при значениях пониженного давления, составляющих, как правило, от значения ниже 0,35 до значения 0,15 бар. Затем температуру повышали до приблизительно 90°C с целью достижения максимальной текучести EVA для заполнения всех полостей в узле. После истечения заданного времени температуру повышали до 120°C для полимеризации EVA. Данная температура представляет хороший компромисс между температурой, необходимой для реакции полимеризации, и устойчивостью органических веществ, не способных выдерживать температуру выше 120°C.

И в завершении, температуру снижали, вакуум стравливали и извлекали узел из устройства.

Полученный узел проявляет подходящие PV свойства.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Органический фотоэлектрический узел, содержащий первый слой (2) стекла, пленку, содержащую органический светочувствительный компонент (4), содержащий органические молекулы, не являющиеся полимерными, имеющие монодисперсные молярные массы, составляющие от 100 до 2000, по меньшей мере в одном из светочувствительных слоев, по меньшей мере один промежуточный слой (3), или (5), или (7) на основе сополимера этилена и винилацетата (EVA) и подложку (6).

2. Узел по п. 1, где подложка (6) представляет собой стекло.

3. Узел по п.1 или 2, где первый слой (2) стекла представляет собой прозрачное стекло, предпочтительно содержащее менее 0,02 вес.% железа, представленного в форме Fe_2O_3 .

4. Узел по любому из предыдущих пунктов, содержащий по меньшей мере два слоя (3) и (5) на основе сополимера EVA, в которые инкапсулирована пленка, содержащая органический светочувствительный компонент (4).

5. Узел по любому из предыдущих пунктов, где пленка, содержащая органический светочувствительный компонент (4), является гибкой.

6. Способ получения органического фотоэлектрического узла (1), предусматривающий стадии:

добавление по меньшей мере одного слоя на основе сополимера EVA на стеклянную подложку (2);

добавление пленки, содержащей органический светочувствительный компонент (4);

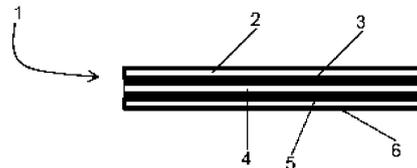
добавление второй подложки (6) и плотной фиксации полученного пакета;

наслоение по меньшей мере одного слоя на основе сополимера EVA в указанном пакете с образованием промежуточного полимерного слоя (3) или (5) на основе сополимера EVA, покрывающего органический светочувствительный компонент (4).

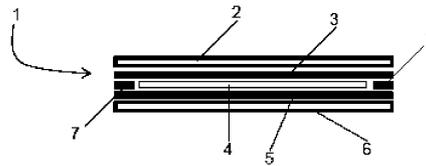
7. Способ по п.6, где по меньшей мере один слой на основе сополимера EVA добавляют между пленкой, содержащей светочувствительный компонент (4), и второй подложкой (6).

8. Способ по п.6 или 7, где по меньшей мере один компенсационный слой на основе сополимера EVA добавляют вокруг пленки, содержащей светочувствительный компонент (4).

9. Узел, получаемый способом по любому из пп.6-8.



Фиг. 1



Фиг. 2

