



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월09일

(11) 등록번호 10-1491707

(24) 등록일자 2015년02월03일

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>H01L 31/048</i> (2014.01) <i>C03C 27/12</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7002127</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2012년06월27일<br/>         심사청구일자 2014년02월18일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년01월24일</p> <p>(65) 공개번호 10-2014-0031377</p> <p>(43) 공개일자 2014년03월12일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066447</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/002292<br/>         국제공개일자 2013년01월03일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>         JP-P-2011-143466 2011년06월28일 일본(JP)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>         JP11349630 A<br/>         WO2011016495 A1*<br/>         JP03200805 A<br/>         WO2010041391 A1<br/>         *는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자<br/>         가부시카가이샤 구라레<br/>         일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈1621</p> <p>(72) 발명자<br/>         무쿠루마 신이치<br/>         일본국 오카야마 구라시킴시 다마시마오토시마 7471, 가부시카가이샤 구라레 내<br/>         무코세 다카시<br/>         일본국 오카야마 구라시킴시 다마시마오토시마 7471, 가부시카가이샤 구라레 내</p> <p>(74) 대리인<br/>         특허법인(유)화우</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 유병철

(54) 발명의 명칭 태양 전지용 밀봉재 및 접합유리용 중간막

(57) 요약

본 발명은, 내부식성이 우수하고, 또한 태양 전지 모듈의 장수명화를 실현할 수 있는, 태양 전지용 밀봉재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 내부식성이 우수하고, 또한 접합유리의 장기 내구성을 실현할 수 있는, 접합유리용 중간막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은, 폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 염소의 함유량이 25ppm 이하이며, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가소제의 함유량이 10질량부 이하인, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 염소의 함유량이 25ppm 이하이며, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가소제의 함유량이 10질량부 이하인, 태양 전지용 밀봉재.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 폴리비닐아세탈의 평균 중합도가 100~5000인, 태양 전지용 밀봉재.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

상기 폴리비닐아세탈의 평균 중합도가 600~1500인, 태양 전지용 밀봉재.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

하기 식 (1)로 나타내어지는 열수 시험 후의 산성 성분 변화량이 1.00KOHmg/g 이하인, 태양 전지용 밀봉재.

[수학식 1]

$$(열수 시험 후의 산성 성분 변화량)=A-B \quad (1)$$

[식 (1) 중, A(단위:KOHmg/g)는, 85℃의 열수에 2000시간 침지한 후에 태양 전지용 밀봉재 중 및 수중의 양쪽에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타내고, B(단위:KOHmg/g)는, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 중에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타낸다.]

**청구항 5**

폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 염소의 함유량이 25ppm 이하이며, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가소제의 함유량이 10질량부 이하인, 접합유리용 중간막.

**청구항 6**

제 5 항에 있어서,

상기 폴리비닐아세탈의 평균 중합도가 100~5000인, 접합유리용 중간막.

**청구항 7**

제 5 항에 있어서,

상기 폴리비닐아세탈의 평균 중합도가 600~1500인, 접합유리용 중간막.

**청구항 8**

제 5 항에 있어서,

하기 식 (1)로 나타내어지는 열수 시험 후의 산성 성분 변화량이 1.00KOHmg/g 이하인, 접합유리용 중간막.

[수학식 1]

$$(열수 시험 후의 산성 성분 변화량)=A-B \quad (1)$$

[식 (1) 중, A(단위:KOHmg/g)는, 85℃의 열수에 2000시간 침지한 후에 접합유리용 중간막 중 및 수중의 양쪽에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 접합유리용 중간막의

질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타내고, B(단위:KOHmg/g)는, 침지 전의 접합유리용 중간막 중에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타낸다.]

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 태양 전지용 밀봉재의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리비닐아세탈이 폴리비닐알코올을 알데히드류로 아세탈화하여 얻어지는 것이고, 당해 아세탈화에서 비염소계 촉매를 이용하는, 태양 전지용 밀봉재의 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,  
상기 비염소계 촉매가 질산인, 태양 전지용 밀봉재의 제조 방법.

**청구항 11**

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 접합유리용 중간막의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리비닐아세탈이 폴리비닐알코올을 알데히드류로 아세탈화하여 얻어지는 것이고, 당해 아세탈화에서 비염소계 촉매를 이용하는, 접합유리용 중간막의 제조 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,  
상기 비염소계 촉매가 질산인, 접합유리용 중간막의 제조 방법.

**청구항 13**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 태양 전지용 밀봉재를 구비하는 태양 전지 모듈.

**청구항 14**

폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가소제의 함유량이 10질량부 이하인, 태양 전지용 밀봉재를 구비하고, 금속층을 더 가지고, 상기 태양 전지용 밀봉재의 적어도 일부가 당해 금속층과 접촉하여 이루어지는, 태양 전지 모듈.

**청구항 15**

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 접합유리용 중간막을 구비하는 접합유리.

**청구항 16**

폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가소제의 함유량이 10질량부 이하인, 접합유리용 중간막을 구비하고, 기능성 재료를 더 가지고, 상기 접합유리용 중간막의 적어도 일부가 기능성 재료와 접촉하여 이루어지는, 접합유리.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 내(耐)부식성이 우수한 태양 전지용 밀봉재 및 이것을 이용한 태양 전지 모듈에 관한 것이다. 또한 내부식성이 우수한 접합유리용 중간막 및 이것을 이용한 접합유리에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 자원의 유효 이용이나 환경오염의 방지 등의 면에서, 태양광을 전기 에너지로 직접 변환하는 태양 전지가 널리 사용되어, 새로운 개발이 진척되고 있다.

[0003] 태양 전지 모듈은 통상 외부로부터의 영향을 보호하기 위한 투명한 덮개를 구비한 광전성(光電性)의 반도체층(이하, 태양 전지 셀이라고 부르는 경우가 있다)을 가진다. 당해 태양 전지 셀은 통상 유리판과, 유리 등의 경질 커버 플레이트 또는 백 시트 사이에 설치되고, 접착성을 가지는 밀봉재에 의해 고정된다.

[0004] 일반적으로, 태양 전지 셀은 극히 부서지기 쉽기 때문에, 밀봉재의 원료로 에틸렌-아세트산비닐 공중합체(EVA)나 경화성 주형 수지를 이용하는 것이 제안되고 있다(특허문헌 1 및 2 참조). 이러한 원료는 경화되어 있지 않은 상태에서는, 기포를 포함하지 않고 태양 전지 셀을 포위하는 것이 가능한 낮은 점도로 조정할 수 있어, 계속되는 경화제 또는 가교제에 의한 가교 반응 후, 어느 레벨 이상의 역학적 강도를 나타내는 밀봉재가 된다. EVA를 이용한 태양 전지 모듈의 문제점은, EVA의 가수분해 또는 열분해에 의해 생긴 아세트산에 의한 금속 성분의 부식이다. 또한, EVA를 이용한 경우의 다른 문제점은, 가교 반응을 진행하면서 라미네이트할 필요가 있어, 롤·투·롤·프로세스에 의한 제조가 곤란한 것이다. 그리고, 경화성 주형 수지를 이용한 태양 전지 모듈의 제조는 태양 전지 셀의 매립과 경화의 제어가 곤란하여, 실제로는 거의 채용되고 있지 않다. 또한 경화성 주형 수지 중에는, 몇년 후에 기포가 발생하거나 박리되는 것이 있다.

[0005] 그래서, 밀봉재로서, 열가소성 수지인 폴리비닐부티랄(PVB)을 이용하는 것이 제안되고 있다(특허문헌 3 및 4 참조). PVB는 산 성분을 발생하게 할 수 있는 아세트산 유닛의 함유량이 EVA에 비하여 적기 때문에, 금속 성분의 부식을 일으키기 어렵다는 이점이 있다. 또한, 열가소성 수지이기 때문에, 유동 개시 온도에서의 점성이 높아, 라미네이트할 때에 유리 단부(端部)로부터 수지가 흘러 나와 장치나 유리 단면을 오염시킬 염려가 적다. 그리고, 역학적인 관점에서, PVB를 이용한 밀봉재는 유리에 대한 접착성 및 내관통성이 우수하다. 게다가, 가교 공정을 필요로 하지 않기 때문에, 롤·투·롤·프로세스에 의한 태양 전지 모듈의 제조가 가능하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 특개소58-23870호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허 특개평6-177412호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허 특개2006-13505호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공개특허 제2009/151952호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 그러나, 특허문헌 3 및 4에 기재된 종래의 밀봉재는, 일반적으로 물으로의 권취 등의 취급성을 향상시키기 위하여, PVB 외에 필수성분으로 다량의 가소제를 포함하고 있다. 이 가소제에 의해 밀봉재의 투습도가 상승하기 쉬워지기 때문에, 고온고습하에서 장기간 사용하면, 금속 성분이 부식됨으로써 태양 전지 모듈이 변색되고, 발전 효율이 저하되는 경우가 있었다. 종래에는, 이와 같은 발전 효율의 저하를 막기 위하여, 태양 전지 모듈의 단부를 프레임으로 덮는 것 같은 내수(耐水) 시일 처리가 실시되어 있었다. 최근에는 환경면이나 비용면에서, 프레임리스이며 보다 수명이 긴 태양 전지 모듈이 요구되고 있고, 그 달성 수단의 하나로서, 내부식성이 개선된 밀봉재가 요구되고 있다. 또한, PVB가 중간막에 이용되고 있는 접합유리에서도, 차열 재료, 일렉트로크로믹 재료 등의 기능성 재료가 병용되는 경우에는, 동일하게 산 성분에 의한 기능성 재료의 부식이 문제가 되는 경우가 있어, 내부식성이 개선된 접합유리용 중간막이 요구되고 있다.

[0008] 그래서, 본 발명은, 내부식성이 우수하고, 또한 태양 전지 모듈의 장수명화를 실현할 수 있는, 태양 전지용 밀

봉재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 값싸고 수명이 긴 태양 전지 모듈을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은, 내부식성이 우수하고, 또한 접합유리의 장기 내구성을 실현 할수 있는, 접합유리용 중간막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 값싸고 장기 내구성을 가지는 접합유리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 일반적으로, 금속 성분의 부식은 산화 반응이고, 산소나 물에 의해 진행되는 것이 알려져 있다. 태양 전지 모듈의 장수명화나 접합유리의 장기 내구성을 달성하기 위해서는, 산소, 물 등의 진입을 억제하는 것, 즉 내부식성이 중요해진다.

[0011] 본 발명자들은, 이와 같은 지견에 근거하여 다양한 검토를 행한 결과, 투습도가 낮고, 또한, 금속 성분의 부식을 가속시키는 염소의 함유량이 적어, 산의 발생을 억제할 수 있는 폴리비닐아세탈을 이용한 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막이 내부식성에 우수하고, 그와 같은 태양 전지용 밀봉재를 이용한 태양 전지 모듈에서는 장수명화를 달성할 수 있으며, 또한 그와 같은 접합유리용 중간막을 이용한 접합유리에서는 장기 내구성이 우수한 것을 발견하였다.

[0012] 즉, 본 발명은, 폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 염소의 함유량이 25ppm 이하이며, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가소제의 함유량이 10질량부 이하인, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에 관한 것이다.

[0013] 상기 폴리비닐아세탈의 평균 중합도는 100~5000인 것이 바람직하고, 600~1500인 것이 보다 바람직하다. 또한, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은, 하기 식 (1)로 나타내어지는 열수(熱水) 시험 후의 산성 성분 변화량이 1.00KOHmg/g 이하인 것이 바람직하다.

[0014] [수학식 1]

[0015] (열수 시험 후의 산성 성분 변화량)=A-B (1)

[0016] [식 (1) 중, A(단위:KOHmg/g)는, 85℃의 열수에 2000시간 침지한 후에 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중 및 수(水)중의 양쪽에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타내고, B(단위:KOHmg/g)는, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타낸다.]

[0017] 이와 같은 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은, 상기 폴리비닐아세탈이 폴리비닐알코올을 알데히드류로 아세탈화하여 얻어지는 것이고, 당해 아세탈화에서 비염소계 촉매를 이용하는 제조 방법에 의해 얻어진다. 상기 비염소계 촉매로는, 질산이 바람직하다.

[0018] 본 발명은, 상기 태양 전지용 밀봉재를 구비하는 태양 전지 모듈에 관한 것이다. 이와 같은 태양 전지 모듈에서, 금속층을 더 가지고, 상기 태양 전지용 밀봉재의 적어도 일부가 당해 금속층과 접촉하여 이루어지는 구조인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명은, 상기 접합유리용 중간막을 구비하는 접합유리에 관한 것이다. 이와 같은 접합유리에서, 기능성 재료를 더 가지고, 상기 접합유리용 중간막의 적어도 일부가 기능성 재료와 접촉하여 이루어지는 구조인 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재에 의하면, 단부에 내수 시일 처리를 실시하지 않는 경우에도, 금속 성분의 부식을 저감할 수 있기 때문에, 고온고습하에서 장기간 사용한 경우에도 변색되기 어려운 수명이 긴 태양 전지 모듈을 제공할 수 있다. 이로 인해 코스트 다운 및 내용(耐用) 연수의 장기화가 달성되기 때문에, 발전 비용의 삭감을 실현할 수 있다. 또한, 본 발명의 접합유리용 중간막에 의하면, 차열 재료, 일렉트로크로믹 재료 등의 기능성 재료를 병용하는 경우에도, 그와 같은 재료의 부식을 억제할 수 있어, 변색되기 어렵고 고품질이며, 장기간에 걸쳐 박리가 일어나지 않는 내구성이 우수한 접합유리를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 일반적인 박막계 실리콘계 태양 전지 모듈의 단면도의 일례이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0022] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은, 폴리비닐아세탈을 40질량% 이상 포함하고, 염소의 함유량이 25ppm 이하이며, 또한 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 가스체의 함유량이 10질량부 이하이다. 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 또한, 이하의 설명에서 특정한 기능을 발현하는 것으로서 구체적인 재료를 예시하는 경우가 있으나, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 또한, 예시되는 재료는, 특별히 기재가 없는 한, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0023] [폴리비닐아세탈]
- [0024] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은, 폴리비닐아세탈을 주성분으로 하기 때문에, 그 함유 비율은 40질량% 이상인 것이 중요하고, 50질량% 이상인 것이 바람직하며, 60질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 폴리비닐아세탈의 함유 비율이 40질량% 미만이면, 내부식성 및 유리와의 접착성이 불충분하게 된다. 또한, 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서는, 본 발명의 취지에 반하지 않는 한, 폴리비닐아세탈 이외의 수지와 혼합하는 것도 가능하고, 폴리비닐아세탈과 그 이외의 수지와의 적층체를 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막으로 하는 것도 가능하다. 또한, 무기물(산화티탄, 탈크 등)을 혼합하는 것도 가능하다.
- [0025] 폴리비닐아세탈로는 평균 아세탈화도 40~90몰%의 것이 바람직하다. 40몰% 미만이면, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 흡수율이 높아지기 때문에, 바람직하지 않다. 90몰%를 초과하면, 폴리비닐아세탈을 얻기 위한 반응 시간으로 장시간을 필요로 하여, 반응 프로세스상, 바람직하지 못한 경우가 있다. 평균 아세탈화도는, 보다 바람직하게는 60~85몰%이고, 내수성의 관점에서 더욱 바람직하게는 65~80몰%이다. 또한, 상기 평균 아세탈화도는, 후술하는 폴리비닐아세탈에서의 비닐아세탈 성분에 근거한다.
- [0026] 폴리비닐아세탈은, 폴리비닐아세탈 중의 비닐아세테이트 성분이 20몰% 이하의 것이 바람직하고, 5몰% 이하의 것이 보다 바람직하며, 2몰% 이하의 것이 더욱 바람직하다. 비닐아세테이트 성분이 20몰%를 초과하면, 폴리비닐아세탈의 제조시에 블로킹을 일으켜 제조가 곤란해지고, 또한 고온고습하에서, 아세테이트기가 가수분해하여 카르복실기로 변성될 가능성이 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0027] 폴리비닐아세탈은, 통상 비닐아세탈 성분, 비닐알코올 성분 및 비닐아세테이트 성분으로 구성되어 있고, 이들의 각 성분량은, 예를 들면, JIS K 6728:1977년 「폴리비닐부티랄 시험 방법」이나 핵 자기 공명법(NMR)에 근거하여 측정할 수 있다.
- [0028] 폴리비닐아세탈이, 비닐아세탈 성분 이외의 성분을 포함하는 경우에는, 통상 비닐알코올의 성분량과 비닐아세테이트의 성분량을 측정하고, 폴리비닐아세탈의 전량으로부터 이들의 두 성분량을 제함으로써, 나머지의 비닐아세탈 성분의 양을 산출할 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 사용되는 폴리비닐아세탈로는, 폴리비닐알코올에 후술하는 알데히드류를 반응시켜서 이루어지는 것을 이용할 수 있다. 이와 같은 폴리비닐아세탈은, 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0030] 폴리비닐아세탈의 원료로서 이용되는 폴리비닐알코올로는, 예를 들면, 비닐에스테르계 단량체를 중합하고, 얻어진 중합체를 비누화함으로써 얻을 수 있다. 비닐에스테르계 단량체를 중합하는 방법으로는, 용액 중합법, 피상 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등, 종래 공지된 방법을 적용할 수 있다. 중합 개시제로는, 중합 방법에 따라, 아조계 개시제, 과산화물계 개시제, 레독스계 개시제 등이 적절히 선택된다. 비누화 반응은, 종래 공지된 알칼리 촉매 또는 산 촉매를 이용한 가알코올분해 또는 가수분해 등을 적용할 수 있고, 이 중에서도 메탄올을 용제로 하여 가성 소다(NaOH) 촉매를 이용하는 비누화 반응이 간편하여 가장 바람직하다.
- [0031] 얻어지는 폴리비닐아세탈의 비닐아세테이트의 양을 상기 범위로 설정하는 것이 바람직하기 때문에, 원료가 되는 폴리비닐알코올의 비누화도는 80몰% 이상인 것이 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 98몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0032] 상기 비닐에스테르계 단량체로는, 예를 들면, 포름산비닐, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 피발산비닐, 버사틱산비닐, 카프론산비닐, 카프릴산비닐, 라우린산비닐, 팔미틴산비닐, 스테아린산비닐, 올레인산비닐, 벤조산비닐 등을 들 수 있으나, 이 중에서도 아세트산비닐이 바람직하다. 또한, 상기 비닐에스테르계 단량체를 중합하는 경우, 본 발명의 주지를 손상하지 않는 범위에서  $\alpha$ -올레핀 등의 다른 단량

체와 공중합시킬 수도 있다.

- [0033] 폴리비닐아세탈의 원료가 되는 폴리비닐알코올로는, 평균 중합도 100~5000의 것이 바람직하고, 400~3000의 것이 보다 바람직하며, 600~2500의 것이 더욱 바람직하고, 700~2300의 것이 특히 바람직하며, 750~2000의 것이 가장 바람직하다. 폴리비닐알코올의 평균 중합도가 너무 낮으면, 얻어지는 태양 전지 모듈의 내관통성, 내크리프 물성, 특히 85℃, 85%RH와 같은 고온고습 조건하에서의 내크리프 물성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 평균 중합도가 5000을 초과하면 수지막의 성형이 어려워지는 경우가 있다. 또한, 얻어지는 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 라미네이트 적성을 향상시키고, 외관이 한층 우수한 태양 전지 모듈 또는 접합유리를 얻기 위해서는, 폴리비닐알코올의 평균 중합도가 1500 이하인 것이 바람직하고, 1100 이하인 것이 보다 바람직하며, 1000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리비닐아세탈의 평균 중합도는, 원료인 폴리비닐알코올의 평균 중합도와 일치하기 때문에, 상기한 폴리비닐알코올의 바람직한 평균 중합도는 폴리비닐아세탈의 바람직한 평균 중합도와 일치한다.
- [0034] 폴리비닐알코올의 평균 중합도는, 예를 들면, JIS K 6726 「폴리비닐알코올 시험 방법」에 근거하여 측정할 수 있다.
- [0035] 폴리비닐아세탈의 제조에 이용하는 용매는 특별히 제한되지 않으나, 공업적으로 대량으로 제조하는 면에서, 물을 이용하는 것이 바람직하고, 폴리비닐알코올을 반응 전에 미리 높은 온도, 예를 들면 90℃ 이상의 온도에서 충분히 용해하여 두는 것이 바람직하다. 또한, 폴리비닐알코올을 용해한 수용액의 농도는, 5~40질량%가 바람직하고, 6~20질량%가 보다 바람직하며, 7~15질량%가 더욱 바람직하다. 당해 수용액의 농도가 너무 낮으면 생산성이 나쁘고, 한편, 수용액의 농도가 너무 높으면, 반응중의 교반이 곤란해지고, 또한, 폴리비닐알코올의 분자간 수소결합에 의한 겔화가 일어나, 반응이 고르지 못하므로 바람직하지 않다.
- [0036] 상기 폴리비닐알코올의 수용액에, 알데히드류를 첨가하여 반응시킴으로써 폴리비닐아세탈을 제조할 수 있으나, 그때에 이용되는 촉매로는, 염산 등의 염소계 촉매를 이용하는 것도 가능하지만, 폴리비닐아세탈 중의 염소량 저감의 관점에서 비염소계 촉매가 바람직하다. 비염소계 촉매로는 유기산 및 무기산 중 어느 것이어도 되고, 예를 들면, 아세트산, p-톨루엔술폰산, 질산, 황산, 탄산 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 특히 황산 및 질산이 충분한 반응 속도가 달성되는 점과, 반응 후의 세정이 용이한 점에서 바람직하고, 취급성이 용이한 점에서 질산이 더욱 바람직하다. 촉매를 첨가한 후의 폴리비닐알코올 수용액에서의 촉매의 농도는, 이용하는 촉매의 종류에 따르나, 황산 및 질산의 경우, 0.01~5mol/L인 것이 바람직하고, 0.1~2mol/L인 것이 보다 바람직하다. 촉매의 농도가 너무 낮으면 반응 속도가 늦어, 목적인 아세탈화도, 목적인 물성의 폴리비닐아세탈을 얻는데 시간이 걸리기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 촉매의 농도가 너무 높으면, 아세탈화 반응을 제어하는 것이 곤란함과 함께, 알데히드의 3량체가 생성되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0037] 여기서, 알데히드류로는, 예를 들면, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 헥실알데히드, 벤즈알데히드 등이 사용된다. 탄소수 1~12의 알데히드 화합물이 바람직하고, 탄소수 1~6의 포화 알킬알데히드 화합물이 더욱 바람직하며, 탄소수 1~4의 포화 알킬알데히드 화합물이 특히 바람직하고, 그 중에서도, 태양 전지용 밀봉재 및 접합유리용 중간막의 역학 물성의 관점에서, 부틸알데히드가 바람직하다. 또한, 알데히드류는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 특히, 폴리비닐아세탈의 유리 전이 온도를 제어할 수 있는 점에서, 부틸알데히드와 아세트알데히드를 병용하는 것이 바람직하다. 또한, 다관능 알데히드류나 그 밖의 관능기를 가지는 알데히드류 등을 전체 알데히드류의 20질량% 이하의 범위에서 소량 병용하여도 된다.
- [0038] 아세탈화 반응의 순서로는 공지된 방법을 들 수 있고, 예를 들면, 폴리비닐알코올의 수용액에 상기 촉매를 첨가하고 나서 상기 알데히드류를 첨가하는 방법, 상기 알데히드류를 먼저 첨가한 후에 상기 촉매를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 또한, 첨가하는 알데히드류 또는 촉매를, 일괄 첨가, 순차 첨가 또는 분할 첨가하는 방법이나, 촉매 또는 알데히드류를 포함하는 용액에 폴리비닐알코올 수용액과 알데히드류 또는 촉매의 혼합 용액을 첨가하는 방법도 들 수 있다.
- [0039] 아세탈화 반응의 반응온도로는 특별히 제한은 없으나, 태양 전지용 밀봉재 및 접합유리용 중간막의 내부식성을 향상시키기 위하여, 반응 후에 세정하기 쉬운 다공질 형상의 폴리비닐아세탈을 생성시키는 관점에서, 반응의 도중에서 폴리비닐아세탈 입자가 석출될 때까지는 0~40℃의 비교적 저온에서 반응을 행하는 것이 바람직하고, 5~20℃에서 반응을 행하는 것이 보다 바람직하다. 반응 온도가 40℃를 초과하면, 폴리비닐아세탈이 용착하여, 다공질이 되기 어려워질 우려가 있다. 0~40℃의 비교적 저온에서 반응을 행한 후에는, 반응을 빠르게 하여 생산성을 올리기 위하여, 반응 온도를 50~80℃로 하는 것이 바람직하고, 65~75℃로 하는 것이 보다 바람직하다.

- [0040] 아세탈화 반응을 행한 후에 잔존하는 알데히드류 및 촉매를 제거하는 방법으로는, 공지된 방법을 들 수 있다. 반응에 의해 얻어진 폴리비닐아세탈은, 알칼리 화합물에 의해 중화되거나, 중화 전에, 폴리비닐아세탈 중에 잔존하는 알데히드류를 가능한 한 제거해 두는 것이 바람직하다. 이 때문에, 알데히드류의 반응률이 높아지는 조건에서 반응을 빠르게 하는 방법, 물 또는 물/알코올 혼합 용매 등에 의해 충분히 세정하는 방법, 화학적으로 알데히드를 처리하는 방법이 유용하다. 중화에 사용되는 알칼리 화합물로는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물이나 암모니아, 트리에틸아민, 피리딘 등의 아민계 화합물을 들 수 있다. 이 중에서도, 유리와의 접촉성에의 영향이 작은 알칼리 금속의 수산화물이 특히 바람직하다.
- [0041] 상술한 방법에 의해 얻어지는 폴리비닐아세탈은, 물의 존재하, 산에 의해 분해되어 알데히드류가 생기기 때문에, 알칼리 역가값이 양의 값이 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 알칼리 중화 후의 폴리비닐아세탈의 알칼리 역가값은, 0.1~30인 것이 바람직하고, 1~20인 것이 보다 바람직하며, 1~10인 것이 더욱 바람직하다. 알칼리 역가값이 0.1 미만이면, 가수분해하기 쉬워질 우려가 있고, 반대로 알칼리 역가값이 30을 초과하면, 폴리비닐아세탈의 시트 제조시에 착색이 발생하기 쉬워질 우려가 있다. 여기서, 알칼리 역가값이란, 100g의 폴리비닐아세탈 중의 알칼리 성분을 중화 적정(滴定)하는데 필요로 하는 0.01mol/L 염산량(mL)이다.
- [0042] 또한, 상술한 방법에 의해 얻어지는 폴리비닐아세탈의 산가는, 0.50KOHmg/g 이하인 것이 바람직하고, 0.30KOHmg/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.10KOHmg/g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.06KOHmg/g 이하인 것이 특히 바람직하다. 폴리비닐아세탈의 산가가 0.50KOHmg/g을 초과하면, 얻어지는 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서, 산 성분량이 많은 것에 기인하는 착색이 발생하거나, 얻어지는 태양 전지 모듈의 전극이 부식되어, 수명을 저하시키는 원인이 되는 경우가 있다. 여기서, 폴리비닐아세탈의 산가는, JIS K6728:1977년에 준하여 측정된 값이다.
- [0043] [가소제]
- [0044] 본 발명에서는, 가소제의 함유량은 매우 중요하다. 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서, 가소제의 함유량은, 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 10질량부 이하인 것이 중요하고, 8질량부 이하인 것이 바람직하며, 5질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 2질량부 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0질량부여도 된다(즉, 가소제를 사용하지 않아도 된다). 가소제의 함유량이 10질량부를 초과하면, 가소제에 불순물로서 포함되는 산 성분의 양이 증가하거나, 가소화 효과에 의해 투습도가 상승하여 물이 침입하기 쉬워져, 고온고습하에서의 태양 전지 모듈의 출력 저하나 변색과 같은 문제가 생길 우려가 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [0045] 또한, 본 발명에 사용되는 가소제의 산가는 0.50KOHmg/g 이하인 것이 바람직하고, 0.30KOHmg/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.10KOHmg/g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.06KOHmg/g 이하인 것이 특히 바람직하다. 가소제의 산가가 0.50KOHmg/g을 초과하는 경우, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막이 착색되거나, 분해 가스가 생기는 경우가 있어, 그로 인해 얻어지는 태양 전지 모듈의 수명이 짧아지거나, 접합유리용 중간막의 장기 내구성이 저하될 우려가 있다. 여기서, 가소제의 산가는, JIS K6728:1977년에 준하여 측정된 값이다.
- [0046] 상술한 바와 같은 가소제로는 특별히 제한은 없으나, 예를 들면, 트리에틸렌글리콜-디(2-에틸헥사노에이트)(3GO), 테트라에틸렌글리콜-디(2-에틸헥사노에이트), 디-(2-부톡시에틸)-아디핀산에스테르(DBEA), 디-(2-부톡시에틸)-세바신산에스테르(DBES), 디-(2-부톡시에틸)-아젤라인산에스테르, 디-(2-부톡시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-부톡시에틸)-프탈산에스테르, 디-(2-부톡시에톡시에틸)-아디핀산에스테르(DBEEA), 디-(2-부톡시에톡시에틸)-세바신산에스테르(DBEES), 디-(2-부톡시에톡시에틸)-아젤라인산에스테르, 디-(2-부톡시에톡시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-부톡시에톡시에틸)-프탈산에스테르, 디-(2-헥옥시에틸)-아디핀산에스테르, 디-(2-헥옥시에틸)-세바신산에스테르, 디-(2-헥옥시에틸)-아젤라인산에스테르, 디-(2-헥옥시에틸)-글루타르산에스테르, 디-(2-헥옥시에톡시에틸)-아디핀산에스테르, 디-(2-헥옥시에톡시에틸)-세바신산에스테르, 디-(2-헥옥시에톡시에틸)-아젤라인산에스테르, 디-(2-헥옥시에톡시에틸)-글루타르산에스테르, 1,2-시클로헥산디카르본산-디이소노닐에스테르(DINCH) 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 가소제의 분자를 구성하는 탄소 원자수와 산소 원자수의 합이 28보다 높은 가소제인 것이 바람직하다. 가소제의 분자를 구성하는 탄소 원자수와 산소 원자수의 합이 28 이하가 되면, 특히, 고온고습하에서 열분해나 가수분해가 발생하여 산가가 커져, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서의 산의 농도가 높아지는 경향이 있다. 예를 들면, 트리에틸렌글리콜-디(2-에틸헥사노에이트)(3GO), 테트라에틸렌글리콜-디(2-에틸헥사노에이트), 디-(2-부톡시에톡시에틸)-아디핀산에스테르(DBEEA), 디-(2-부톡시에톡시에틸)-세바신산에스테르(DBEES), 1,2-시클로헥산디카르본산-디이소노닐에스테르(DINCH) 등을 바람직하게 들 수 있다. 이 중에서도, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 내부식성을 저하시키지 않고, 소량으로, 원하는 가소 효과를 얻을 수 있다 점에서, 트리에틸렌글리콜-디(2-에틸헥사노에이트)(3GO),



1,2-시클로헥산디카르본산-디이소노닐에스테르(DINCH)가 바람직하다. 이와 같은 가소제는 1종만을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0047] [그 밖의 첨가제]

[0048] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위라면, 접착력 조정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광안정제, 블로킹 방지제, 안료, 염료, 기능성 무기 화합물 등을, 필요에 따라 더 포함하고 있어도 된다.

[0049] 접착력 조정제로는, 예를 들면, 국제공개 제03/033583호에 개시되어 있는 것을 사용할 수 있고, 알칼리 금속염, 알칼리토류 금속염이 바람직하게 사용되며, 예를 들면, 칼륨, 나트륨, 마그네슘 등의 염을 들 수 있다. 상기 염으로는 옥탄산, 헥산산, 부티르산, 아세트산, 포름산 등의 카르본산 등의 유기산의 염; 염산, 질산 등의 무기산의 염 등을 들 수 있다. 접착력 조정제의 최적의 첨가량은, 사용하는 첨가제에 따라 다르나, 얻어지는 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 유리에의 접착력이, 펄멜 시험(Pumel test; 국제공개 제03/033583호 등에 기재)에서, 일반적으로는 3~10이 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 특히 높은 내관통성을 필요로 하는 경우에는 3~6, 높은 유리 비산 방지성을 필요로 하는 경우에는 7~10이 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 높은 유리 비산 방지성이 요구되는 경우에는, 접착력 조정제를 첨가하지 않는 것도 유용한 방법이다. 그리고, 접착성을 향상시키기 위한 각종 첨가제로는 실란 커플링제를 들 수 있다. 실란 커플링제의 첨가량은, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량을 기준으로 하여 0.01~5질량%인 것이 바람직하다.

[0050] 산화 방지제로는, 예를 들면, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 유허계 산화 방지제를 들 수 있고, 이 중에서도 페놀계 산화 방지제가 바람직하며, 알킬 치환 페놀계 산화 방지제가 특히 바람직하다. 이러한 산화 방지제는 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 산화 방지제의 배합량은, 폴리비닐아세탈 100질량부에 대하여 0.001~5질량부인 것이 바람직하고, 0.01~1질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 자외선 흡수제로는, 공지된 것을 이용할 수 있고, 예를 들면, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 힌더드아민계 자외선 흡수제, 벤조에이트계 자외선 흡수제를 들 수 있다. 자외선 흡수제의 첨가량은, 폴리비닐아세탈에 대하여 질량 기준으로 10~50,000ppm인 것이 바람직하고, 100~10,000ppm이 보다 바람직하다. 또한, 자외선 흡수제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0052] 광안정제로는 힌더드아민계의 것, 예를 들면, 주식회사 ADEKA제 「아데카스타브 LA-57(상품명)」을 들 수 있다.

[0053] 기능성 무기 화합물로는, 예를 들면, 광반사 재료, 광흡수 재료, 열전도성 개량 재료, 전기 특성 개량 재료, 가스 배리어성 개량 재료, 역학 물성 개량 재료를 들 수 있다.

[0054] [태양 전지용 밀봉재 및 접합유리용 중간막]

[0055] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 및 접합유리용 중간막의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 상기의 폴리비닐아세탈을 단독으로, 혹은 필요에 따라 이것에 소정량의 가소제 및/또는 다른 첨가제를 배합하고, 균일하게 혼련한 후, 압출법, 캘린더법, 프레스법, 캐스팅법, 인플레이션법 등, 공지된 제막 방법에 의해 시트를 제작하여, 이것을 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막으로 할 수 있다.

[0056] 공지된 제막 방법 중에서도 특히 압출기를 이용하여 시트를 제조하는 방법이 적절하게 채용된다. 압출시의 수지 온도는 150~250℃가 바람직하고, 170~230℃가 보다 바람직하다. 수지 온도가 너무 높아지면 폴리비닐아세탈이 분해를 일으켜, 휘발성 물질의 함유량이 많아지기 쉽다. 반대로 수지 온도가 너무 낮으면, 역시 휘발성 물질의 함유량이 많아지기 쉽다. 휘발성 물질을 효율적으로 제거하기 위하여, 압출기의 벤트구(口)로부터 감압에 의해, 휘발성 물질을 제거하는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서는, 당해 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에 대하여, 염소의 함유량이 25ppm 이하인 것이 중요하고, 20ppm 이하인 것이 바람직하며, 10ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 6ppm 이하인 것이 특히 바람직하며, 3ppm 이하인 것이 가장 바람직하다. 염소의 함유량이 25ppm을 초과하는 경우에는, 고온고습하에서의 금속 성분의 부식에 의한 태양 전지 모듈의 변색이 생기기 쉬워지고, 결과적으로 태양 전지 모듈의 출력이 저하된다. 한편, 염소의 함유량의 하한값은 특별히 한정되지 않으나, 제법상의 이유로 0.1ppm이다. 염소량의 측정 방법은, 후술하는 실시예와 동일하게, 전위차 적정법으로 측정할 수 있다. 구체적으로는, 0.001mol/L의 질산은 수용액을 적하 용액으로 이용하고, 전기전도도의 변화에 의한 적정량으로부터, 상기 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서의 염화물 이온 농도를 구하여, 염소의 함유량으로 할 수 있다.

- [0058] 이와 같이, 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막에서의 염소의 함유량을 상기 범위로 하기 위해서는, 예를 들면, 사용되는 폴리비닐아세탈에서의 염소의 함유량을 적게 하는 방법을 들 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐알코올을 알데히드류로 아세탈화할 때에 이용하는 촉매로서, 비염소계 촉매를 이용하는 방법이 예시된다. 비염소계 촉매로는 상술한 것이 사용되나, 충분한 반응 속도가 되는 점, 반응 후의 세정이 용이한 점에서 황산 또는 질산이 바람직하고, 특히 취급성이 용이한 점에서 질산이 보다 바람직하다. 또한, 염산 등의 염소계 촉매를 이용하는 경우에도, 아세탈화하여 얻어진 폴리비닐아세탈을 여과 후 및/또는 중화 후, 물 등을 이용하여 반복 세정함으로써, 염소의 함유량을 저감시키는 것도 가능하다.
- [0059] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은, 하기 식 (1)로 나타내어지는 열수 시험 후의 산성 성분 변화량이 1.00KOHmg/g 이하인 것이 바람직하고, 0.70KOHmg/g 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.50KOHmg/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 열수 시험 후의 산성 성분 변화량이 1.00KOHmg/g을 초과하면, 고온고습하에서의 금속 성분의 부식에 의한 태양 전지 모듈의 변색이 일어나기 쉬워지고, 결과적으로 태양 전지 모듈의 출력이 저하될 우려가 있기 때문에, 바람직하지 않다. 또한, 열수 시험 후의 산성 성분 변화량은, 음의 값도 될 수 있으나, 통상은 0KOHmg/g 이상이다.
- [0060] [수학식 2]
- [0061] (열수 시험 후의 산성 성분 변화량)=A-B (1)
- [0062] 상기 식 (1) 중, A(단위:KOHmg/g)는, 측정 대상이 되는 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막을, 85℃의 열수에 2000시간 침지한 후에 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중과 수증기의 양쪽에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타내고, B(단위:KOHmg/g)는, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 당해 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값을 나타낸다.
- [0063] 이하에, 상기 열수 시험 후의 산성 성분 변화량의 측정 방법에 대하여 설명한다. 우선은, 측정 대상이 되는 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 산가를 JIS K6728:1977년의 규정에 준하여 측정한다. 얻어진 산가를 그대로 상기 B(단위:KOHmg/g)로 한다. 다음에, 측정 대상이 되는 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 5g을 물 50mL 중에 침지하고, 85℃에서 2000시간 침지처리한다. 2000시간 침지처리 후에 꺼낸 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 산가를 JIS K6728:1977년의 규정에 준하여 측정하고, 얻어진 산가(단위:KOHmg/g)에 당해 2000시간 침지처리 후의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)을 곱한 값을 A1(단위:KOHmg)으로 한다. 또한, 2000시간 침지처리 후에 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막을 꺼낸 후의 물의 산가를 JIS K6728:1977년의 규정에 준하여 측정하고(단, 적정액으로는, 0.02mol/L의 수산화나트륨을 이용하고, 적정 후에, 적정된 수산화나트륨의 몰수와 동일한 몰의 수산화칼륨의 질량으로 환산한다), 얻어진 산가(단위:KOHmg/g)에 당해 물의 질량(단위:g)을 곱한 값을 A2(단위:KOHmg)로 한다. 그리고, 상기의 A1과 A2의 합을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량으로 나눈 값을 상기 A(단위:KOHmg/g)로 한다.
- [0064] 상기 식 (1)로 나타내어지는 열수 시험 후의 산성 성분 변화량을 상기 범위로 하기 위해서는, 이용하는 폴리비닐아세탈에 포함되는 산 성분을 저감하는 것이 중요하고, 예를 들면, 아세탈화의 산 촉매를 충분히 중화 세정하여 제거하거나, pH 조정용 완충제를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 또한, 가소제의 사용량을 적게 하는 것에 의해서도 산 성분을 저감할 수 있다. 이 중에서도, pH 조정용 완충제를 첨가함으로써, 열수 침지중의 탈(脫)아세탈화 반응 및 그 후의 산화 반응이 억제되고, 결과적으로 산 성분의 발생을 억제하는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다.
- [0065] pH 조정용 완충제로는 공지된 것을 사용할 수 있고, 예를 들면 구연산-구연산염 완충제(구연산과 구연산나트륨 등), 아세트산-아세트산염 완충제(아세트산과 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아세트산마그네슘 등), 부티르산-아세트산염 완충제(부티르산과 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 아세트산마그네슘 등), 구연산-인산염 완충제(구연산과 인산수소이온나트륨 등), 인산염-인산염 완충제(인산이온수소나트륨과 인산수소이온나트륨 등), 트리스(하이드록시메틸)아미노메탄-염산 완충제, 글리신-수산화나트륨 완충제, 탄산염-중탄산염 완충제(탄산나트륨과 중탄산나트륨 등)를 들 수 있다. 어떤 완충제를 사용하는가는 접촉하는 금속, 금속산화물의 내부식성에 따라 적절히 선택하면 되나, pH5~9의 범위의 완충제가 바람직하고, 특히 아세트산-아세트산염 완충제, 부티르산-아세트산염 완충제, 인산염-인산염 완충제가 pH값, 취급성 및 비용의 관점에서 바람직하다.

- [0066] 상기 pH 조정용 완충제의 첨가량은 특별히 한정되지 않으나, 폴리비닐아세탈의 질량에 대하여 1~50,000ppm인 것이 바람직하고, 5~10,000ppm인 것이 보다 바람직하며, 10~5,000ppm인 것이 더욱 바람직하고, 15~2,000ppm인 것이 특히 바람직하다.
- [0067] 또한, 본 발명의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막은 표면에 멜트 프랙처(melt fracture), 엠보스 등, 종래 공지된 방법으로 요철 구조를 형성하는 것이 바람직하다. 멜트 프랙처, 엠보스의 형상은 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 채용할 수 있다.
- [0068] 또한, 태양 전지용 밀봉재의 막 두께는 특별히 한정되지 않으나, 20~10,000 μm가 바람직하고, 100~3,000 μm가 보다 바람직하며, 200~1,000 μm가 더욱 바람직하다. 접합유리용 중간막의 막 두께는 특별히 한정되지 않으나, 20~10,000 μm가 바람직하고, 100~3,000 μm가 보다 바람직하다. 태양 전지 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 막 두께가 너무 얇으면 태양 전지 모듈 또는 접합유리를 제작할 때에 라미네이트를 잘 할 수 없는 경우가 있고, 너무 두꺼우면 비용이 비싸지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0069] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재는, 태양 전지 셀과 표면측 투명 보호 부재 및/또는 이면측 보호 부재 사이를 밀봉하여 태양 전지 모듈을 형성하기 위한 밀봉재로 사용할 수 있다. 이와 같은 태양 전지 모듈로는, 다양한 타입의 것을 예시할 수 있다. 예를 들면, 표면측 투명 보호 부재/표면 밀봉재/태양 전지 셀/이면 밀봉재/이면측 보호 부재와 같이 태양 전지 셀을 양측으로부터 밀봉재에 의해 사이에 두는 구성의 것, 표면측 투명 보호 부재/태양 전지 셀/밀봉재/이면측 보호 부재와 같은 구성의 것(슈퍼 스트레이트 구조), 표면측 투명 보호 부재/밀봉재/태양 전지 셀/이면측 보호 부재와 같은 구성의 것(서브 스트레이트 구조)을 들 수 있다.
- [0070] 태양 전지 모듈을 구성하는 태양 전지 셀로는, 단결정 실리콘, 다결정 실리콘, 아몰퍼스 실리콘 등의 실리콘계, 갈륨·비소, CIGS, 카드뮴·텔루르 등의 주기율표 III-V족이나 II-VI족 화합물 반도체계, 색소 증감, 유기 박막 등의 유기계 등의 각종 태양 전지 셀을 들 수 있다.
- [0071] 태양 전지 셀로서 박막계 실리콘을 이용한 태양 전지 모듈은, 도 1에 예시하는 바와 같이, 표면측 투명 보호 부재인 유리 기판(11)과 이면측 보호 부재(백 커버)인 유리 기판(16) 사이에, 폴리비닐부티랄을 포함하는 밀봉재(15)를 개재하여, 실리콘 발전 소자 등의 태양 전지 셀을 밀봉한 슈퍼 스트레이트 구성으로 되어 있어도 된다. 여기서, 태양 전지 셀이란, 투명 전극층(12)과, 광전 변환 유닛(13)과, 이면 전극(14)으로 이루어지는 부분을 가리킨다. 광전 변환 유닛(13)은, 예를 들면, p형층(13a)으로서 p층의 아몰퍼스 Si막, i형층(13b)으로서 i층의 아몰퍼스 Si막, n형층(13c)으로서 n층의 아몰퍼스 Si막으로 구성된다. 그리고, 내부식성이 우수한 본 발명의 태양 전지용 밀봉재는, 밀봉재(15)와 접촉하고 있는 이면 전극(14)이 은, 알루미늄, 티탄, 몰리브덴 등의 금속층인 경우, 즉, 태양 전지용 밀봉재의 적어도 일부가 금속층과 접촉하고 있는 경우에, 한층 더, 금속 성분의 부식을 저감할 수 있다는 효과가 발휘되기 쉬운 점에서 유용하다.
- [0072] 즉, 태양 전지 모듈의 발전 효율 저하의 하나의 요인으로 금속 성분의 부식을 들 수 있으나, 본 발명의 태양 전지용 밀봉재를, 밀봉재와 금속층이 접촉하는 태양 전지 모듈에 이용함으로써 발전 효율의 저하를 대폭 억제하는 것이 가능해진다. 이와 같은 내부식성이 우수한 본 발명의 태양 전지용 밀봉재는, 상술한 바와 같이 밀봉재와 금속층이 접촉하는 경우에 한정되지 않고, 예를 들면, 밀봉재와 금속 성분을 포함하는 배선이 접촉하는 태양 전지 모듈에도 유용하다.
- [0073] 본 발명의 태양 전지용 밀봉재가 전극과 직접 접촉하는 태양 전지 모듈에서, 85℃ 85%RH의 환경하에서 2000시간 폭로(暴露)한 경우에, 태양 전지 셀의 부식 등에 의한 변색 거리가 단부로부터 5mm 이하인 것이 바람직하고, 3mm 이하인 것이 보다 바람직하며, 2mm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 5mm를 초과하여 변색(부식)되는 경우는, 태양 전지 모듈의 변환 효율이 현저하게 저하되기 때문에 바람직하지 않다.
- [0074] 태양 전지 모듈을 구성하는 표면측 투명 보호 부재로는, 유리, 아크릴 수지, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 불소 함유 수지 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 수분 배리어성 및 비용의 면에서 유리가 바람직하다. 또한, 이면측 보호 부재로는, 금속이나 각종 열가소성 수지 필름 등의 단층 또는 다층의 시트를 들 수 있고, 구체적으로는, 주석, 알루미늄, 스테인리스 스틸 등의 금속, 유리 등의 무기 재료, 폴리에스테르, 무기물 증착 폴리에스테르, 불소 함유 수지, 폴리올레핀 등의 단층 또는 다층의 시트를 들 수 있다. 이 중에서도, 수분 배리어성 및 비용의 면에서 유리가 바람직하다.
- [0075] 또한, 본 발명에서는, 금속의 부식에 의한 변색을 한층 더 억제하기 위하여, 태양 전지 모듈의 단부를 실리콘 고무, 부틸고무 등으로 내수 시일 처리할 수 있다. 그러나, 비용 삭감의 관점에서는 단부를 내수 시일 처리하지 않고, 프레임리스의 구성으로 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 태양 전지용 밀봉재는 내부식성이 우수하

기 때문에, 이와 같은 프레임리스 구성에서의 사용에 있어서 특히 유용하다.

- [0076] 태양 전지 모듈을 제조함에 있어서는, 본 발명의 태양 전지용 밀봉재의 시트를 미리 만들어 두고, 태양 전지용 밀봉재가 용융하는 온도로 압착한다는 종래 공지된 방법에 의해, 이미 서술한 구성의 모듈을 형성할 수 있다.
- [0077] 진공 라미네이터 장치를 이용하는 경우는, 예를 들면, 태양 전지 모듈의 제조에 이용되는 공지된 장치를 사용하여, 1~30,000Pa의 감압하, 100~200℃, 특히 130~170℃의 온도에서 라미네이트 하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 진공 백 또는 진공 링을 이용하는 경우에는, 예를 들면, 유럽특허 제1235683호 명세서에 기재되어 있는 바와 같이, 약 20,000Pa의 압력하, 130~170℃에서 라미네이트 하는 것이 좋다.
- [0078] 납 롤을 이용하는 경우에는, 예를 들면, 폴리비닐아세탈의 유동 개시 온도 이하의 온도에서 1회째의 가(假)압착을 한 후, 추가로 유동 개시 온도에 가까운 조건에서 가압착하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 적외선 히터 등으로 30~100℃로 가열한 후, 롤에 의해 탈기하고, 50~150℃로 더 가열한 후, 롤에 의해 압착시키면 된다.
- [0079] 가압착 후에 부가적으로 행하여지는 오토클레이브 공정은, 태양 전지 모듈의 두께나 구성에도 기인하나, 예를 들면, 약 1~1.5MPa의 압력하, 130~155℃의 온도에서 약 2시간 실시된다.
- [0080] 본 발명의 태양 전지 모듈은, 창문, 벽, 지붕, 선룸, 방음벽, 쇼윈도, 발코니, 난간 등의 부재, 회의실 등의 칸막이 유리 부재 및 가전 제품의 부재 등으로 사용할 수도 있다. 또한, 대량으로 설치함으로써 태양광 발전소로 이용할 수도 있다.
- [0081] 본 발명의 접합유리는, 무기 유리 또는 유기 유리로 이루어지는 2매 이상의 유리 사이에 본 발명의 접합유리용 중간막을 삽입하여, 적층한 것이다. 특히, 본 발명의 접합유리용 중간막은 내부식성이 우수하기 때문에, 이와 같은 접합유리용 중간막의 적어도 일부가 기능성 재료와 접촉하고 있는 접합유리가 유용하다.
- [0082] 기능성 재료로는, 금속을 포함하는 것이 바람직하고, 예를 들면, 열 센서, 광 센서, 압력 센서, 박막 정전 용량 센서, 액정 표시 필름, 일렉트로크로믹 기능막, 차열 재료, 일렉트로루미네선스 기능막, 발광 다이오드, 카메라, IC태그, 안테나 및 그들을 접속하기 위한 전극, 배선 등을 들 수 있다.
- [0083] 본 발명의 접합유리용 중간막을 이용하여 접합유리를 제작할 때에 사용하는 유리는 특별히 한정되지 않고, 플로트 관유리, 연마 관유리, 형관유리, 망입 관유리, 열선 흡수 관유리 등의 무기 유리 외에, 폴리메타크릴산메틸, 폴리카보네이트 등의 종래 공지된 유기 유리 등을 사용할 수 있으며, 이들은 무색 또는 유색 중 어느 것이어도 되고, 또한, 투명 또는 비투명 중 어느 것이어도 된다. 이와 같은 유리는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 유리의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 100mm 이하인 것이 바람직하다.
- [0084] (실시에)
- [0085] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 및 비교예에서 이용한 원료나 성분의 평가 방법은 이하와 같다.
- [0086] 본 실시예 및 비교예에서 이용한 폴리비닐알코올(PVA), 제작한 폴리비닐부티랄(PVB) 및 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 측정은, 이하의 방법을 따랐다.
- [0087] (PVA의 평균 중합도)
- [0088] JIS K6726:1994년의 규정에 근거하여 측정하였다. 또한, PVB 수지의 평균 중합도는, 원료가 되는 폴리비닐알코올의 평균 중합도와 일치한다.
- [0089] (PVB의 비닐아세테이트 성분의 양)
- [0090] JIS K6728:1977년의 규정에 근거하여 측정하였다.
- [0091] (PVB의 비닐알코올 성분의 양)
- [0092] JIS K6728:1977년의 규정에 근거하여 측정하였다.
- [0093] (PVB의 알칼리 역가값)
- [0094] PVB의 에탄올 용액을 염산으로 적정하고, PVB 100g당의 중화 적정에 필요로 하는 0.01mol/L의 염산량(알칼리 역가값:mL)을 측정하였다.

- [0095] (PVB의 산가)
- [0096] JIS K6728:1977년의 규정에 근거하여 측정하였다.
- [0097] (태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중의 염소의 함유량)
- [0098] 3질량% 질산 수용액 1mL에 증류수 10mL와 에탄올 80mL를 가하고, 이것에 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 샘플 1g을 정칭(精秤)하여 가하였다. 교반하여 샘플을 용해시킨 후, 0.001mol/L의 질산은 수용액을 적하하고, 전기전도도의 변화에 의한 적정량으로부터 샘플 중의 염화물 이온 농도를 구하여, 염소의 함유량으로 하였다.
- [0099] (제조예 1)
- [0100] 교반기를 부착한 2m<sup>3</sup> 반응기에, PVA(평균 중합도 1000, 비누화도 99몰%)의 7.5질량% 수용액 1700kg, 부틸알데히드 74.6kg 및 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.13kg을 채우고, 전체를 14℃로 냉각하였다. 여기에, 농도 20질량%의 질산 수용액 160.1L를 첨가하여, PVA의 부티랄화를 개시하였다. 첨가 종료 후로부터 10분 후에 승온을 개시하고, 90분에 걸쳐서 65℃까지 승온하고, 120분 반응을 더 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 석출한 PVB를 여과하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 10회 세정하였다. 그 후, 0.3질량% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 충분히 중화를 행하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 10회 더 세정하여, 탈수한 후, 건조시켜, PVB(PVB-1)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0101] (제조예 2)
- [0102] PVA의 부티랄화시에 첨가하는 질산 수용액을 농도 20질량%의 염산으로 한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여, PVB(PVB-2)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0103] (제조예 3)
- [0104] 교반기를 부착한 2m<sup>3</sup> 반응기에, PVA(평균 중합도 1000, 비누화도 99몰%)의 7.5질량% 수용액 1700kg, 부틸알데히드 74.6kg 및 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.13kg을 채우고, 전체를 14℃로 냉각하였다. 여기에, 농도 20질량%의 염산 160.1L를 첨가하여, PVA의 부티랄화를 개시하였다. 첨가 종료 후로부터 10분 후에 승온을 개시하고, 90분에 걸쳐서 65℃까지 승온하고, 120분 반응을 더 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 석출한 PVB를 여과하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 15회 세정하였다. 그 후, 0.3질량% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 충분히 중화를 행하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 15회 더 세정하여, 탈수한 후, 건조시켜, PVB(PVB-3)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0105] (제조예 4)
- [0106] 교반기를 부착한 2m<sup>3</sup> 반응기에, PVA(평균 중합도 1000, 비누화도 99몰%)의 7.5질량% 수용액 1700kg, 부틸알데히드 74.6kg 및 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.13kg을 채우고, 전체를 14℃로 냉각하였다. 여기에, 농도 20질량%의 염산 160.1L를 첨가하여, PVA의 부티랄화를 개시하였다. 첨가 종료 후로부터 10분 후에 승온을 개시하고, 90분에 걸쳐서 65℃까지 승온하고, 120분 반응을 더 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 석출한 PVB를 여과하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 6회 세정하였다. 그 후, 0.3질량% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 충분히 중화를 행하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 6회 더 세정하여, 탈수한 후, 건조시켜, PVB(PVB-4)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0107] (제조예 5)
- [0108] 교반기를 부착한 2m<sup>3</sup> 반응기에, PVA(평균 중합도 1000, 비누화도 99몰%)의 7.5질량% 수용액 1700kg, 부틸알데히드 74.6kg 및 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.13kg을 채우고, 전체를 14℃로 냉각하였다. 여기에, 농도 20질량%의 염산 160.1L를 첨가하여, PVA의 부티랄화를 개시하였다. 첨가 종료 후로부터 10분 후에 승온을 개시하고, 90분에 걸쳐서 65℃까지 승온하고, 120분 반응을 더 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 석출한 PVB를 여과하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 3회 세정하였다. 그 후, 0.3질량% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 충분히 중화를 행하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 3회 더 세정하여, 탈수한 후, 건조시켜, PVB(PVB-5)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0109] (제조예 6~11)
- [0110] 제조예 1의 PVA 대신에, 표 1에 나타내는 PVB의 평균 중합도와 동일한 평균 중합도를 가지는 PVA(비누화도 99몰

%)를 사용한 것 이외에는 제조예 1과 동일하게 하여, PVB(PVB-6~11)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0111] (제조예 12)

[0112] 교반기를 부착한 2m<sup>3</sup> 반응기에, PVA(평균 중합도 600, 비누화도 99몰%)의 7.5질량% 수용액 1700kg, 부틸알데히드 80.0kg 및 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.13kg을 채우고, 전체를 14℃로 냉각하였다. 여기에, 농도 20질량%의 질산 수용액 160.1L를 첨가하여, PVA의 부티랄화를 개시하였다. 첨가 종료 후로부터 10분 후에 승온을 개시하고, 90분에 걸쳐서 65℃까지 승온하고, 120분 반응을 더 행하였다. 그 후, 실온까지 냉각하여 석출한 PVB를 여과하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 10회 세정하였다. 그 후, 0.3질량% 수산화나트륨 수용액을 이용하여 충분히 중화를 행하고, PVB에 대하여 10배량의 이온 교환수로 10회 더 세정하여, 탈수한 후, 건조시켜, PVB(PVB-12)를 얻었다. 얻어진 PVB의 분석 결과를 표 1에 나타낸다.

[0113] [표 1]

PVB	평균 중합도	비닐아세테이트 성분의 양 (mol%)	비닐알코올 성분의 양 (mol%)	알칼리 역가값 (mL)	PVB의 산가 (KOHmg/g)
PVB-1	1000	1	28.5	7	0.10
PVB-2	1000	1	28.5	7	0.10
PVB-3	1000	1	28.5	7	0.10
PVB-4	1000	1	28.5	7	0.10
PVB-5	1000	1	28.5	7	0.10
PVB-6	500	1	28.5	7	0.10
PVB-7	600	1	28.5	7	0.10
PVB-8	700	1	28.5	7	0.10
PVB-9	1100	1	28.5	7	0.10
PVB-10	1200	1	28.5	7	0.10
PVB-11	1700	1	28.5	7	0.10
PVB-12	600	1	21.0	7	0.10

[0114]

[0115] (실시예 1)

[0116] 제조예 1에서 합성한 PVB(PVB-1)에, pH 조정용 완충제로서 아세트산 25ppm 및 아세트산마그네슘 175ppm(양은 PVB의 질량에 근거한다)을 첨가하고, 압력 100Kgf/cm<sup>2</sup>, 열판 온도 150℃로 10분 프레스 하고, 두께 0.76mm의 PVB 시트(태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막)를 제작하였다.

[0117] 1. 물성 평가(열수 시험 후의 산성 성분 변화량)

[0118] 본 명세서에 기재된 측정 방법에 의해 열수 시험 후의 산성 성분 변화량을 측정할 바, 85℃의 열수에 2000시간 침지한 후에 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중 및 수증의 양쪽에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값 A는 0.33KOHmg/g이고, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막 중에 존재하는 산성 성분을 중화하는데 필요로 하는 수산화칼륨의 질량(단위:mg)을, 침지 전의 태양 전지용 밀봉재 또는 접합유리용 중간막의 질량(단위:g)으로 나눈 값 B는 0.14KOHmg/g이었다. 그리고, 상기 값 A로부터 상기 값 B를 뺀, 본 명세서에서 규정하는 열수 시험 후의 PVB 시트의 산성 성분 변화량은, 0.19KOHmg/g이었다.

[0119] 2. 물성 평가(시트의 투습도)

[0120] JIS Z0208:1976년의 규정에 근거하여, 온도 40℃, 상대습도 90%의 조건에서 측정할 바, 9g/m<sup>2</sup>·day였다.

[0121] 3. 물성 평가(라미네이트 적성)

[0122] 시판의 플로트 유리(두께 3.2mm, 크기 1100mm×1300mm) 2매에 상기 PVB 시트를 사이에 둔 다음, 진공 라미네이

터(닛신보 메카트로닉스 주식회사제 1522N)를 이용하여 이하의 조건에서 접합유리를 제작하였다. 얻어진 접합 유리의 라미네이트 적성을 이하의 기준에 의해 판정한 바, 「◎」였다.

- [0123] <조건>
- [0124] 열판 온도 : 165℃
- [0125] 진공화 시간 : 12분
- [0126] 프레스 압력 : 50kPa
- [0127] 프레스 시간 : 17분
- [0128] <판정 기준>
- [0129] ◎ : 기포, 밀착 불량 등의 외관 결점은 없고, 밀착 양호
- [0130] × : 기포, 밀착 불량 등의 외관 결점 있음
- [0131] 4. 물성 평가(내크리프 물성)
- [0132] 크기 1cm×8cm 또한 표선(標線)간 거리 4cm의 샘플을 제작하고, 크리프 시험기(주식회사 야스다정기제작소제 No.145 크리프테스터)를 사용하여, 85℃, 85%RH, 하중 없는 조건하에서 5시간 인장 시험을 행하였다. 시험 후의 표선간 거리는 4.2cm이고, 신장률은 105%였다. 또한, 내크리프 물성에 대해서는, 이하의 기준에 의해 판정하였다.
- [0133] <판정기준>
- [0134] ◎ : 신장률 120% 이하
- [0135] ○ : 신장률 120% 초과, 200% 이하
- [0136] × : 200%를 초과
- [0137] 5. 물성 평가(고온고습 시험 후의 변색 거리)
- [0138] 도 1에 근거하여 박막 태양 전지 셀 및 태양 전지 모듈의 제작 방법에 대하여 설명한다. 크기 100mm×100mm, 두께 4mm의 유리 기판(11) 상에 투명 전극층(12)으로서, 두께 약 700nm의 SnO<sub>2</sub>막을 CVD법으로 형성하였다. 다음에 투명 전극층(12) 상에, 플라즈마 CVD 장치에 의해 기판 전면(全面)에 광전 변환 유닛(13)으로서 아몰퍼스 실리콘계 박막을 형성하였다. 여기서, p형층(13a)으로는 p층의 아몰퍼스 Si막(막 두께 약 15nm), i형층(13b)은 i층의 아몰퍼스 Si막(막 두께 약 500nm), n형층(13c)은 n층의 아몰퍼스 Si막(막 두께 약 3nm)이다. 다음에, 이면 전극(14)으로서 스퍼터법에 의해 기판 전면에 ZnO막(막 두께 약 80nm)과 Ag막(막 두께 약 200nm)을 형성하여, 유리 기판 상에 태양 전지 셀을 형성하였다.
- [0139] 이 유리 기판 상에 형성된 태양 전지 셀을, 진공 라미네이터(닛신보 메카트로닉스 주식회사제 1522N)의 열판 상에 유리 기판이 접촉하도록 두고, 이면 전극(14) 상에 밀봉재(15)로서, 크기 100mm×100mm의 상기 PVB 시트 및 크기 100mm×100mm, 두께 4mm의 유리 기판(16)을 이 순서로 포개어, 이하의 조건에서 태양 전지 모듈을 제작하였다.
- [0140] <조건>
- [0141] 열판 온도 : 165℃
- [0142] 진공화 시간 : 12분
- [0143] 프레스 압력 : 50kPa
- [0144] 프레스 시간 : 17분
- [0145] 이와 같이 하여 얻어진 태양 전지 모듈을 85℃, 85%RH의 조건하, 2000시간 폭로한 후의 태양 전지 셀 단부로부터의 변색 거리, 즉, 고온고습 시험 후의 변색 거리를 측정할 때 2.0mm였다.
- [0146] 6. 물성 평가(고온고습 시험 후의 변환 효율의 저하율)
- [0147] 태양 전지 셀에 전기 특성을 측정할 수 있도록 배선을 실시한 것 이외에는, 상기와 동일한 방법에 의해 태양 전

지 모듈을 제작하였다. 이 태양 전지 모듈에 대하여, 85°C, 85%RH의 조건하에서 1000시간 폭로한 전후의 변환 효율을 AM1.5, 1000W/m<sup>2</sup>의 기준 태양광을 조사하여 측정하였다. 또한, 변환 효율의 측정에는, 닛신보 메카트로닉스 주식회사제 솔라 시뮬레이터를 사용하였다. 그리고, 폭로 전의 변환 효율을 100%(기준)로 한 경우의, 폭로 후의 변환 효율의 저하율(%)을 산출하였다. 그 결과, 변환 효율의 저하는 관측되지 않았다.

[0148] (실시예 2~12, 비교예 1~5)

[0149] 표 2에 나타내는 조성의 재료에 대하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 PVB 시트를 제작하였다. 제작한 시트를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 열수 시험 후의 산성 성분 변화량, 투습도, 라미네이트 적성, 내크리프 물성, 고온고습 시험 후의 변색 거리 및 고온고습 시험 후의 변환 효율의 저하율을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 가소제로는, 3GO[트리에틸렌글리콜-디(2-에틸헥사노에이트)], 산가 0.02KOHmg/g]를 사용하고, pH 조정용 완충제로는 아세트산 25ppm 및 아세트산 마그네슘 175ppm(양은 PVB의 질량에 근거한다)을 사용하였다.

[0150] (실시예 13)

[0151] pH 조정용 완충제를 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 PVB 시트를 제작하였다. 제작한 시트를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 열수 시험 후의 산성 성분 변화량, 투습도, 라미네이트 적성, 내크리프 물성, 고온고습 시험 후의 변색 거리 및 고온고습 시험 후의 변환 효율의 저하율을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0152] (비교예 6)

[0153] pH 조정용 완충제를 첨가하지 않은 것 이외에는 비교예 3과 동일한 방법에 의해 PVB 시트를 제작하였다. 제작한 시트를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 열수 시험 후의 산성 성분 변화량, 투습도, 라미네이트 적성, 내크리프 물성, 고온고습 시험 후의 변색 거리 및 고온고습 시험 후의 변환 효율의 저하율을 평가하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.



[0154]

[표 2]

단위	수치	조성			평가						
		가스제 함유량 <sup>1)</sup>	염소 함유량 <sup>2)</sup>	pH 조정용 원충제 첨가량 <sup>3)</sup>	열수 시험 후의 산성 성분 변화량	투습도	라미네이트 적성	내크리프 물성	고온고습 시험 후의 변색 거리	고온고습 시험 후의 변색률	
실시에 1	PVB-1	0	1	200	0.19	9	◎	◎	2.0	0	
실시에 2	PVB-1	4	1	200	0.19	9	◎	◎	2.5	0	
실시에 3	PVB-1	10	1	200	0.25	10	◎	○	3.0	1	
실시에 4	PVB-3	0	10	200	0.19	9	◎	◎	2.5	1	
실시에 5	PVB-2	0	20	200	0.19	9	◎	◎	3.0	1	
실시에 6	PVB-6	0	1	200	0.19	9	◎	×	2.0	0	
실시에 7	PVB-7	0	1	200	0.19	9	◎	○	2.0	0	
실시에 8	PVB-8	0	1	200	0.19	9	◎	○	2.0	0	
실시에 9	PVB-9	0	1	200	0.19	9	◎	◎	2.0	0	
실시에 10	PVB-10	0	1	200	0.19	9	×	◎	2.0	0	
실시에 11	PVB-11	0	1	200	0.19	9	×	◎	2.0	0	
실시에 12	PVB-12	0	1	200	0.19	9	◎	◎	2.0	0	
실시에 13	PVB-1	0	1	0	1.50	9	◎	◎	5.0	4	
비교예1	PVB-1	20	1	200	0.30	19	◎	×	7.0	10	
비교예2	PVB-2	20	20	200	0.30	19	◎	×	14.0	12	
비교예3	PVB-2	35	20	200	0.35	59	◎	×	19.0	14	
비교예4	PVB-4	0	30	200	0.19	9	◎	◎	6.0	6	
비교예5	PVB-5	0	100	200	0.19	9	◎	◎	9.0	11	
비교예6	PVB-2	35	20	0	2.05	59	◎	×	19.5	15	

1) PVB 100질량부에 대한 함유량  
 2) PVB 시트 전체에 대한 함유량  
 3) PVB의 질량에 근거한 함유량

[0155]

[0156]

실시에 및 비교예로부터, 투습도를 저하시키기 위해서는 가스제의 함유량을 적게하는 것이 중요한 것을 알 수 있다. 또한, 고온고습 시험 후의 변색 거리를 짧게 하는 위해서는, 가스제 및 염소의 함유량을 모두 적게하는 것이 중요한 것을 알 수 있다. 그리고, 실시예에 기재된 PVB 시트를 이용한 태양 전지 모듈은, 고온고습 시험 후의 변색 거리가 짧은, 즉, 금속 성분의 부식이 저감되어 있기 때문에, 발전 효율의 저하가 작고 수명이 긴 것을 알 수 있다.

[0157]

(산업상의 이용 가능성)

[0158]

본 발명의 태양 전지용 밀봉재는, 단부에 내수 시일 처리를 실시하지 않는 경우에도, 금속 성분의 부식을 저감할 수 있기 때문에, 고온고습하에서 장기간 사용한 경우에도 변색되기 어려운 수명이 긴 태양 전지 모듈을 얻기 위한 밀봉재로 유용하다. 또한, 본 발명의 접합유리용 중간막은, 차열 재료, 일렉트로크로믹 재료 등의 기능성 재료를 병용하는 경우에도, 그와 같은 재료의 부식을 억제할 수 있기 때문에, 변색되기 어렵고 고품질이며, 장기간에 걸쳐서 박리가 일어나지 않는 내구성이 우수한 접합유리를 얻기 위한 중간막으로 유용하다.

**부호의 설명**

[0159]

- 11 : 유리 기판
- 12 : 투명 전극층
- 13 : 광전 변환 유닛
- 13a : p형층
- 13b : i형층
- 13c : n형층
- 14 : 이면 전극
- 15 : 밀봉재
- 16 : 유리 기판

도면

도면1

