



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0135780
 (43) 공개일자 2013년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B32B 27/08 (2006.01) B32B 27/18 (2006.01)
 C08J 5/18 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0062615
 (22) 출원일자 2013년05월31일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020120058829 2012년05월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
권윤경
 대전광역시 유성구 문지동 104-1번지 LG화학기술
 연구원 내
김현철
 대전광역시 유성구 문지동 104-1번지 LG화학기술
 연구원 내
 (74) 대리인
특허법인다나

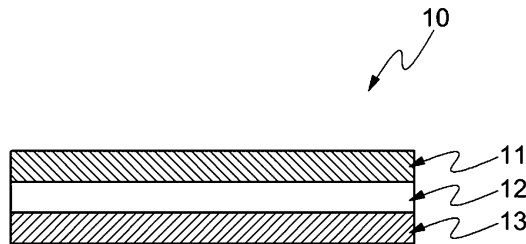
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 **다층 필름 및 이를 포함하는 광전지 모듈**

(57) 요약

본 발명의 구현예들은 기재 상에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 형성하고, 상기 프라이머 층 상에 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성함으로써 내열/내습 조건에서의 신뢰성 및 접착력이 우수할 뿐 아니라, 내후성 및 내구성이 우수한 다층 필름을 제공할 수 있다. 또한, 상기 다층 필름은 저비점 용매를 사용하여 낮은 건조 온도에서 저비용으로 제조할 수 있어, 제조 단가를 절감할 수 있으며, 열변형 또는 열충격 등에 의한 제품의 품질 저하를 방지할 수 있다. 이러한 다층 필름은 광전지 모듈용 이면 시트 등에 유용하게 사용되어, 장기간 외부환경에 노출되어도 우수한 내구성을 유지할 수 있는 광전지 모듈을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기재;

상기 기재 상에 형성되고, 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층; 및

상기 프라이머 층 상에 형성되고, 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 포함하는 다층 필름.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 기재는 금속 필름 또는 고분자 필름인 다층 필름.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 고분자 필름은 아크릴 필름, 폴리올레핀 필름, 폴리아미드 필름, 폴리우레탄 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다층 필름.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 기재의 일면 또는 양면에 플라즈마, 코로나, 프라이머, 앵커제, 커플링제 처리 및 열 처리 중에서 선택된 하나 이상의 처리가 형성되는 다층 필름.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 기재의 일면 또는 양면에 무기 산화물 증착층이 형성된 다층 필름.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 기재의 두께는 50 μm 내지 500 μm 인 다층 필름.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

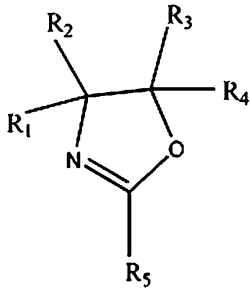
상기 프라이머 층의 옥사졸린기 함유 고분자는 옥사졸린기 함유 단량체의 단일 중합체; 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체; 또는 이들의 혼합물인 다층 필름.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 옥사졸린기 함유 단량체는 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물인 다층 필름.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 할로젠, 치환 또는 비치환된 페닐기를 나타내고, R₅는 불포화 결합을 가지는 비환식 탄화수소기를 나타낸다.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 옥사졸린기 함유 단량체는 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린 및 2-이소프로페닐-5-에틸-2-옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다층 필름.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 공중합체에 포함된 옥사졸린기 함유 단량체의 함량은 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체의 총 중량 대비 1 중량% 이상인 다층 필름.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 공중합체에 포함된 옥사졸린기 함유 단량체의 함량은 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체의 총 중량 대비 5 중량% 내지 95 중량%인 다층 필름.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 공중합체에 포함된 공단량체는 알킬(메타)아크릴레이트, 아미드기 함유 단량체, 불포화 니트릴계 단량체, 비닐 에스테르계 단량체, 비닐 에테르계 단량체, 할로젠 함유 α, β-불포화 단량체 및 α, β-불포화 방향족 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다층 필름.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 알킬(메타)아크릴레이트는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, s-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, n-노닐(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, n-데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, n-도데실(메타)아크릴레이트, n-트리데실(메타)아크릴레이트 및 n-테트라데실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다층 필름.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 옥사졸린기 함유 고분자의 중량평균분자량은 5,000 내지 50만인 다층 필름.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 프라이머 층의 옥사졸린기 함유 고분자의 함량은 상기 프라이머 층의 불소계 고분자 100 중량부 대비 5 내지 100 중량부인 다층 필름.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 불소계 고분자는 비닐리덴 플루오라이드(VDF, Vinylidene Fluoride), 비닐 플루오라이드(VF, Vinyl Fluoride), 테트라플루오로에틸렌(TFE, Tetrafluoroethylene) 헥사플루오로프로필렌(HFP, Hexafluoropropylene), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE, chlorotrifluoroethylene), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로 부틸에틸렌, 퍼플루오로 메틸 비닐 에테르(PMVE, perfluoro(methylvinylether)), 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르(PEVE, perfluoro(ethylvinylether)), 퍼플루오로 프로필 비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로 헥실 비닐 에테르(PHVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 중합된 형태로 포함하는 단독 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물인 다층 필름.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 불소계 고분자는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 또는 비닐 플루오라이드(VF)와 테트라플루오로에틸렌(TFE, Tetrafluoroethylene), 헥사플루오로프로필렌(HFP, Hexafluoropropylene), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE, chlorotrifluoroethylene), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로 부틸에틸렌, 퍼플루오로 메틸 비닐 에테르(PMVE, perfluoro(methylvinylether)), 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르(PEVE, perfluoro(ethylvinylether)), 퍼플루오로 프로필 비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로 헥실 비닐 에테르(PHVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체 또는 이들의 혼합물인 다층 필름.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 불소계 공중합체에 포함된 공단량체의 함량은 불소계 공중합체의 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 50 중량%인 다층 필름.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 불소계 고분자는 i) 용점(melting point)이 155℃ 이하이거나 연화점(softening point)이 100℃ 이상인 제 1 불소계 고분자를 포함하며, 추가로 선택적으로 ii) 용점이 155℃ 이상이고 연화점이 100℃ 이하인 제 2 불소계 고분자를 포함하는 다층 필름.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 i) 용점(melting point)이 155℃ 이하이거나 연화점(softening point)이 100℃ 이상인 제 1 불소계 고분자의 전체 불소계 고분자에 대한 비율이 20중량% 이상인 다층 필름.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 불소계 고분자의 중량평균분자량은 5만 내지 100만인 다층 필름.

청구항 22

제 1 항에 있어서,
상기 프라이머 층의 두께는 10 nm 이상인 다층 필름.

청구항 23

제 1 항에 있어서,
상기 수지층의 두께는 3 μm 내지 50 μm인 다층 필름.

청구항 24

제 1 항에 있어서,
상기 수지층은 안료, 충전제, 자외선 안정제, 열 안정제 및 장벽 입자로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함하는 다층 필름.

청구항 25

기재 상에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 형성하는 단계; 및
상기 프라이머 층 상에 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성하는 단계를 포함하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,
불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층의 형성 단계는, 불소계 고분자, 옥사졸린기 함유 고분자 및 용매를 포함하는 프라이머 층 형성용 수지 조성물을 기재 상에 코팅함으로써 수행되는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 27

제 25 항에 있어서,
프라이머 층을 형성하기 전에 기재의 일면 또는 양면에 플라즈마 처리, 코로나 처리, 프라이머 처리, 앵커제 처리, 커플링제 처리, 증착 처리 및 열 처리로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 표면 처리를 수행하는 단계를 추가로 포함하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 28

제 26 항에 있어서,
불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층 형성용 수지 조성물을 기재 상에 코팅하는 공정 이후, 건조하는 공정을 추가로 수행하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서,
상기 프라이머 층을 건조하는 공정은 200℃ 이하의 온도에서 30 초 내지 30 분 동안 수행되는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 30

제 25 항에 있어서,
불소계 고분자를 포함하는 수지층의 형성 단계는, 불소계 고분자 및 비점이 200℃ 이하인 용매를 포함하는 수지 층 형성용 수지 조성물을 프라이머 층 상에 코팅함으로써 수행되는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 비점이 200℃ 이하인 용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 다층 필름의 제조 방법.

청구항 32

제 30 항에 있어서,

수지층 형성용 수지 조성물을 프라이머 층 상에 코팅하는 공정 이 후, 건조하는 공정을 추가로 수행하는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 건조하는 공정은 200℃ 이하의 온도에서 30 초 내지 30 분 동안 수행되는 다층 필름의 제조 방법.

청구항 34

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 따른 다층 필름을 포함하는 광전지 모듈용 이면 시트.

청구항 35

제 34 항에 따른 광전지 모듈용 이면 시트를 포함하는 광전지 모듈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명의 구현예들은 다층 필름, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 광전지용 이면시트 및 광전지 모듈에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 지구 환경 문제와 화석 연료의 고갈 등에 따른 신 재생 에너지 및 청정 에너지에 대한 관심이 고조되고 있으며, 그 중 태양광 에너지는 환경 오염 문제 및 화석 연료 고갈 문제를 해결할 수 있는 대표적인 무공해 에너지원으로 주목을 받고 있다.

[0003] 태양광 발전원리가 적용되는 광전지는 태양광을 전기 에너지로 전환시키는 소자로서, 태양광을 용이하게 흡수할 수 있도록 외부환경에 장기간 노출되어야 하므로 셀을 보호하기 위한 여러 가지 패키징이 수행되어 유닛(unit) 형태로 제조되며, 이러한 유닛을 광전지 모듈(Photovoltaic Modules)이라 한다.

[0004] 일반적으로 광전지 모듈은 장기간 외부환경에 노출된 상태에서도 광전지를 안정적으로 보호할 수 있도록, 내후성 및 내구성이 우수한 이면 시트를 사용한다. 이와 같은 이면 시트로는 예를 들어, 기재에 PVF(Polyvinyl fluoride) 등의 불소계 고분자를 포함하는 수지층이 적층되어 있는 이면 시트를 포함하는 것이 일반적이다.

[0005] 그러나, 상기 PVF 수지는 이면 시트의 기재로 대표적으로 사용되는 PET(Polyethylene Terephthalate) 필름에 대한 접착력이 좋지 못하여 압출 또는 캐스팅으로 얻어진 불소계 중합체 필름을 우레탄계 접착제 등을 사용하여 기재에 라미네이션하여 사용되고 있다. 그러나, 이는 고가의 필름 제조설비가 필요하며, 접착제의 사용이 필요하고, 접착제 코팅 공정과 라미네이션 공정이 추가적으로 필요한 문제가 있다. 또한, 필름 제조공정에서의 필름 취급성을 위해 요구되는 필름 두께보다 더 두꺼운 필름을 사용하여야 하며, 다양한 첨가제, 필러 등의 사용이 제한되며, 높은 공정온도가 필요한 문제점이 있었다.

[0006] 또한, 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 수지 현탁액이나 용액으로 제조하여 기재에 코팅하여 건조할 경우에도, 통상적으로 비점(boiling point)이 높은 용매를 사용하여 200℃ 이상의 높은 건조 온도를 필요로 한다. 이와 같이 높은 건조온도를 제공하기 위해서는 많은 에너지가 필요하며, 이는 광전지 모듈의 이면 시트의 제조비용을 증가시키고, 열충격을 인가하거나 열변형을 유발하여, 제품의 기계적 특성 등의 품질을 악화시키고 옥외에

서 장기 사용 시 기계적 물성의 빠른 저하를 일으킨다.

[0007] 따라서, 기재에 대한 접착력이 높고, 우수한 내구성 및 내후성을 가지면서도 낮은 건조 온도에서 건조할 수 있어 광전지 이면 시트의 제조비용을 절감할 수 있으며 광전지 모듈의 생산성 및 품질을 향상시킬 수 있는 광전지 용 이면 시트 재료에 대한 요구는 지속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 구현예들은 층 간 접착력이 뛰어나고 내후성 및 내구성이 우수한 다층 필름, 그 제조방법, 광전지 모듈용 이면 시트 및 이를 포함하는 광전지 모듈을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 하나의 구현예는 기재; 상기 기재 상에 형성되고, 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층 및 상기 프라이머 층 상에 형성되고 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 포함하는 다층 필름을 제공한다.

[0010] 본 발명의 다른 구현예는 기재 상에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 형성하는 단계; 및 상기 프라이머 층 상에 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성하는 단계를 포함하는 다층 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 구현예는 본 발명의 구현예들에 따른 다층 필름을 포함하는 광전지 모듈용 이면 시트를 제공한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 구현예는 본 발명에 따른 광전지 모듈용 이면 시트를 포함하는 광전지 모듈을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 구현예들에 따른 다층 필름은 기재와 불소계 고분자를 포함하는 수지층 사이에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 포함함으로써 옥사졸린기 함유 고분자와 기재 간의 화학적 결합과 프라이머 층의 불소계 고분자와 프라이머 층 상에 형성되는 불소계 고분자를 포함하는 수지층의 상호 확산 효과를 극대화하여 내열/내습 조건에서의 신뢰성 및 접착력이 우수할 뿐 아니라, 내후성 및 내구성이 우수한 다층 필름을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 구현예들에 따른 다층 필름은 저비점 용매를 사용하여 낮은 건조 온도에서 저비용으로 제조할 수 있어 제조 단가를 절감할 수 있다. 이러한 다층 필름은 광전지 모듈용 이면 시트 등에 유용하게 사용되어 장기간 외부환경에 노출되어도 우수한 내구성을 유지할 수 있는 광전지 모듈을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 하나의 구현예에 따른 다층 필름의 단면도를 나타내는 도면이다.

도 2는 본 발명의 하나의 구현예에 따른 광전지 모듈의 단면도를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명의 다른 구현예에 따른 광전지 모듈의 단면도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서 첨부하는 도면을 참조하여 본 발명의 구현예들을 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지의 범용적인 기능 또는 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다. 또한, 첨부되는 도면은 본 발명의 이해를 돕기 위한 개략적인 것으로 본 발명을 보다 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었고, 도면에 표시된 두께, 크기, 비율 등에 의해 본 발명의 범위가 제한되지 아니한다.

[0016] 본 발명의 일 구현예는 기재; 상기 기재 상에 형성되고, 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층; 및 상기 프라이머 층 상에 형성되고, 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 포함하는 다층 필름에 관계한다.

[0017] 첨부된 도 1은 본 발명의 하나의 구현예에 따른 다층 필름의 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 상기 다

층 필름(10)은 기재(13); 상기 기재(13) 상에 형성되는 프라이머 층(12); 및 상기 프라이머 층(12) 상에 형성되는 수지층(11)을 포함한다. 상기 프라이머 층(12)은 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하며, 상기 수지층(11)은 불소계 고분자를 포함한다. 본 발명의 다른 구현예에 따른 필름(미도시)은 기재의 다른 면에도 프라이머 층 및 수지층이 형성되어, 기재의 양면에 적층된 프라이머 층 및 수지층을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 다층 필름에 포함되는 기재의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 공지된 다양한 소재를 사용할 수 있으며 요구되는 기능, 용도에 따라 적절히 선택하여 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명의 하나의 예시에서, 상기 기재는 각종 금속 필름 또는 고분자 필름일 수 있다. 상기에서 금속 필름의 예시로는 용도에 따라 통상의 금속 성분으로 구성된 것을 들 수 있고, 고분자 필름의 예시로는 아크릴 필름, 폴리올레핀 필름, 폴리아미드 필름, 폴리우레탄 필름, 폴리에스테르 필름 등의 단일 시트, 적층 시트 또는 공압출물을 들 수 있으며, 일례로 폴리에스테르 필름을 사용하는 것이 일반적일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 폴리에스테르 필름의 예로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET: Polyethylene Terephthalate) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN: Polyethylene Naphtalate) 필름 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT: Polybutylene Terephthalate) 필름으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 또한, 상기 폴리에스테르 필름으로는 내가수분해특성이 우수한 것을 사용할 수도 있으며, 상기 내가수분해특성이 우수한 필름을 제조하여 사용하거나 시판되는 제품을 사용할 수도 있다. 일례로 상기 내가수분해특성이 우수한 폴리에스테르 필름은 축합 중합 시 발생하는 올리고머의 함량이 적은 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 폴리에스테르 필름에 공지의 내가수분해특성을 향상시키는 열처리를 추가로 가해, 폴리에스테르의 수분함량을 줄이고, 수축률을 줄여줌으로써 내가수분해특성을 더욱 우수하게 할 수도 있다.

[0021] 상기 기재에는 후술하는 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층과의 접착력을 보다 향상시키기 위하여, 기재의 일면 또는 양면에 코로나 처리 또는 플라즈마 처리와 같은 고주파수의 스파크 방전 처리; 열 처리; 화염 처리; 앵커제 처리; 커플링제 처리; 프라이머 처리 또는 기상 루이스산(ex. BF_3), 황산 또는 고온 수산화나트륨 등을 사용한 화학적 활성화 처리 등의 표면 처리를 수행할 수 있다. 상기 표면 처리 방법은 이 분야에서 일반적으로 통용되는 모든 공지의 수단에 의할 수 있다. 상기와 같은 표면 처리를 통해 기재 표면에 카르복실기, 방향족 티올기 및 페놀성 히드록실기 등을 유도하여, 프라이머 층에 포함된 옥사졸린기와의 결합성을 향상시킴으로써, 기재와 프라이머 층의 결합력을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 구현예들에 따른 기재에는 수분 차단 특성 등의 추가적인 향상의 관점에서, 기재의 일면 또는 양면에 무기 산화물 증착층이 형성될 수 있다. 상기 무기 산화물의 종류는 특별히 제한되지 않고, 수분 차단 특성이 있는 것이라면 제한 없이 채용할 수 있으나 예를 들면, 규소 산화물 또는 알루미늄 산화물을 사용할 수 있다. 상기에서 기재의 일면 또는 양면에 무기 산화물 증착층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 통용되는 증착법 등에 의할 수 있다. 이와 같이 본 발명의 하나의 예시에서 기재의 일면 또는 양면에 무기 산화물 증착층을 형성하는 경우, 기재 표면에 무기 산화물 증착층을 형성한 후 상기 증착층 상에 전술한 표면 처리를 행할 수도 있다. 즉, 본 발명의 일 구현예에서는 기재 상에 형성된 증착층 상에 접착력을 보다 향상시키기 위해 전술한 스파크 방전 처리, 화염 처리, 커플링제 처리, 앵커제 처리 또는 화학적 활성화 처리를 수행할 수 있다.

[0023] 상기 기재의 두께는 특별히 제한되지 않고 예를 들면, 약 50 μm 내지 500 μm 또는 약 100 μm 내지 300 μm 의 범위일 수 있다. 기재의 두께를 상기와 같은 범위로 조절하여 다층 필름의 전기 절연성, 수분 차단성, 기계적 특성 및 취급성 등을 향상시킬 수 있다. 다만, 본 발명의 구현예들에 따른 기재의 두께가 전술한 범위에 제한되는 것은 아니며, 이는 필요에 따라서 적절히 조절될 수 있다.

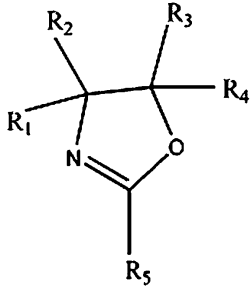
[0024] 본 발명의 구현예들에 따른 다층 필름은 상기 기재 상에 형성되는 프라이머층을 포함하며, 상기 프라이머 층은 불소계 고분자(fluoropolymer) 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 포함한다. 상기 다층 필름은 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 포함함으로써, 기재 및 불소계 고분자를 포함하는 수지층 간의 접착력을 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층은 옥사졸린기를 통해 기재와의 접착력을 향상시키고, 또한, 불소계 고분자의 확산을 통해 불소계 고분자를 포함하는 수지층과의 결합력을 향상시켜, 기재 및 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 강하게 결합시켜 주는 역할을 수행할 수 있다. 따라서, 프라이머 층에 불소계 고분자를 포함하지 않는 경우에 비하여 프라이머 층 상의 불소계 수지층에 사용할 수 있는 불소계 고분자에 대한 제약이 적어지게 된다.

[0025] 상기 프라이머 층에 포함되는 옥사졸린기 함유 고분자의 종류는 특별히 한정되지 않고, 불소계 고분자와의 상용

성이 우수한 것이라면 제한 없이 가능하다. 본 발명의 구현예들에서 옥사졸린기 함유 고분자는 옥사졸린기 함유 단량체의 단일 중합체; 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 상기 옥사졸린기 함유 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 할로젠, 치환 또는 비치환된 페닐기를 나타내고, R₅는 불포화 결합을 가지는 비환식 탄화수소기를 나타낸다.

[0030] 상기 치환 또는 비치환된 페닐기에서 치환기로는 아미노기, 메틸기, 클로로메틸기 및 클로로기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0031] 또한, 상기 불포화 결합을 가지는 비환식 탄화수소기로는 라디칼 중합이 가능한 알케닐(alkenyl)기, 알키닐(alkynyl)기 또는 올레핀(olefin)기 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 상기 알케닐기는 예를 들어 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 5의 알케닐기 일 수 있고, 상기 알키닐기는 예를 들어 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 5의 알키닐기일 수 있으며, 상기 올레핀기는 예를 들어 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 5의 올레핀기일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린 및 2-이소프로페닐-5-에틸-2-옥사졸린으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 또한, 상기 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체 내에서 옥사졸린기 함유 단량체는 상기 공중합체의 총 중량 대비 1 중량% 이상, 5 중량% 내지 95 중량%, 또는 10 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체 내에서 상기 옥사졸린기 함유 단량체의 함량을 1 중량% 이상의 범위로 조절하여, 기재와의 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0035] 상기 옥사졸린기 함유 단량체 및 하나 이상의 공단량체를 포함하는 공중합체에 중합된 형태로 포함되는 공단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며 옥사졸린기와 반응하지 않으면서 옥사졸린기 함유 단량체와 공중합이 가능한 것이라면 제한 없이 가능하다.

[0036] 상기 공단량체는 예를 들면, 알킬(메타)아크릴레이트, 아미드기 함유 단량체, 불포화 니트릴계 단량체, 비닐 에스테르계 단량체, 비닐 에테르계 단량체, 할로젠 함유 α, β-불포화 단량체 및 α, β-불포화 방향족 단량체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 상기 알킬(메타)아크릴레이트는 불소계 고분자와의 상용성의 균형 및 우수한 점착 특성을 부여하기 위하여, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 가질 수 있으며, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, s-부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, n-노닐(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, n-데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, n-도데실(메타)아크릴레이트, n-트리데실(메타)아크릴레이트 및 n-테트라데실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0038] 또한, 상기 아미드기 함유 단량체의 예로는, (메타)아크릴아미드, 디에틸아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로

필아크릴아미드, N,N-디메틸아미노프로필메타크릴아미드, 디아세톤(메타)아크릴아미드 또는 메틸올(메타)아크릴아미드 등을 들 수 있고, 불포화 니트릴 단량체의 예로는 (메타)아크릴로니트릴, 에타크릴로니트릴, 페닐아크릴로니트릴 또는 α -클로로아크릴로니트릴 등을 들 수 있으며, 비닐 에스테르 단량체의 예로는 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트 등을 들 수 있고, 비닐 에테르 단량체의 예로는, 메틸 비닐 에테르 또는 에틸 비닐 에테르 등을 들 수 있으며, 할로겐 함유 α, β -불포화 단량체의 예로는, 염화 비닐, 염화 비닐리덴 또는 불화 비닐 등을 들 수 있고, α, β -불포화 방향족 단량체의 예로는, 스티렌 또는 α -메틸스티렌 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0039] 상기 옥사졸린기 함유 고분자의 중량평균분자량은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 5,000 내지 50만일 수 있으며, 1만 내지 25만, 또는 2만 내지 15만일 수 있다. 이와 같은 옥사졸린기 함유 고분자의 중량평균분자량을 상기 범위 내로 제어함으로써, 불소계 고분자와의 적절한 상용성 및/또는 유동성을 확보하여 접착력을 부여할 수 있다.
- [0040] 상기 옥사졸린기 함유 고분자의 중합 방법은 특별히 제한되지 않고, 용액 중합, 유화 중합, 피상 중합 또는 현탁 중합 등의 공지된 방법에 의해 중합될 수 있다. 또한, 얻어지는 공중합체는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 교대 공중합체 또는 그래프트 공중합체 등 어느 것이라도 무방하다. 당업계에서는 옥사졸린기 함유 고분자를 제조하는 방법이 다양하게 공지되어 있으며, 이러한 방식이 모두 적용될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 구현예들에 따른 다층 필름은 상기 프라이머 층 상에 형성되고, 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 포함한다.
- [0042] 상기와 같은 구조를 가지는 다층 필름에서 상기 프라이머 층에 포함되는 불소계 고분자는 옥사졸린기 함유 고분자와 함께, 프라이머 층 상부의 불소계 고분자를 포함하는 수지층으로 침투하고, 또한, 수지층의 불소계 고분자가 프라이머 층으로도 침투하여 상호침투 네트워크(IPN: Interpenetrating Polymer Networks)를 형성할 수 있다.
- [0043] 하나의 구현예에서 상기 프라이머 층 또는 수지층에 포함되는 불소계 고분자의 C-F₂ 결합 쌍극자는 상기 옥사졸린기 함유 고분자가 가지는 옥사졸린기 또는 다른 관능기, 예를 들어, 에스테르기와외 반데르발스 결합에 의한 상호 작용을 유도할 수 있고, 이를 통해 접촉 계면에서의 계면접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0044] 상기 프라이머 층에 포함되는 옥사졸린기 함유 고분자의 함량은 상기 프라이머 층의 불소계 고분자를 기준으로 5 중량부 내지 100 중량부, 10 중량부 내지 95 중량부, 20 중량부 내지 80 중량부, 40 중량부 내지 100 중량부, 50 중량부 내지 95 중량부 등일 수 있으며, 상기 범위를 가질 경우, 접착력이 우수한 장점이 있다.
- [0045] 상기 프라이머 층에 포함되는 불소계 고분자의 종류는 그 상부에 형성되는 수지층의 불소계 고분자와 동일하거나 상이할 수 있으며, 필요에 따라 기타 다양한 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 프라이머 층 및 수지층에 포함되는 불소계 고분자의 종류는 특별히 제한되지 않으며 예를 들면, 비닐리덴 플루오라이드(VDF, Vinylidene Fluoride), 비닐 플루오라이드(VF, Vinyl Fluoride), 테트라플루오로에틸렌(TFE, Tetrafluoroethylene) 헥사플루오로프로필렌(HFP, Hexafluoropropylene), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE, chlorotrifluoroethylene), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로 부틸에틸렌, 퍼플루오로 메틸 비닐 에테르(PMVE, perfluoro(methylvinylether)), 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르(PEVE, perfluoro(ethylvinylether)), 퍼플루오로 프로필 비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로 헥실 비닐 에테르(PHVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 중합된 형태로 포함하는 단독 중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 프라이머 층 및 수지층에 포함되는 불소계 고분자는 비닐리덴 플루오라이드(VDF)를 중합된 형태로 포함하는 단독 중합체 또는 공중합체; 또는 비닐 플루오라이드(VF)를 중합된 형태로 포함하는 단독 중합체 또는 공중합체; 또는 상기 중 2종 이상을 포함하는 혼합물일 수 있다.
- [0048] 상기에서 공중합체에 중합된 형태로 포함될 수 있는 공단량체의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 테트라플루오로에틸렌(TFE: Tetrafluoroethylene), 헥사플루오로프로필렌(HFP: Hexafluoropropylene), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE: chlorotrifluoroethylene), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로 부틸에틸렌, 퍼플루오로 메틸 비닐 에테르(PMVE: perfluoro(methylvinylether)), 퍼플루오로 에틸 비닐 에테르(PEVE: perfluoro(ethylvinylether)), 퍼플루오로 프로필 비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로 헥실 비닐 에테르

(PHVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔(PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란(PMD) 등의 1종 또는 2종 이상을 들 수 있으며, 일례로는 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 등의 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0049] 상기 공중합체 내에 포함되는 공단량체의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, 전체 공중합체의 중량을 기준으로 총 중량 대비 약 0.5 중량% 내지 50 중량%, 1 중량% 내지 40 중량%, 7 중량% 내지 40 중량%, 10 중량% 내지 30 중량% 또는 10 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 이와 같이 공단량체의 함량을 상기 범위로 제어함으로써, 다층 필름의 내구성 및 내후성 등을 확보하면서 효과적인 상호 확산 작용 및 저온 건조를 유도할 수 있고 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0050] 상기 프라이머 층 및 수지층에 포함되는 불소계 고분자는 용점이 80? 내지 175?, 또는 120? 내지 165?일 수 있다. 상기 불소계 고분자의 용점을 80? 이상으로 조절하여, 다층 필름의 사용 과정에서의 변형을 방지할 수 있고, 또한 용점을 175? 이하로 조절하여, 용매에 대한 용해도를 조절하고, 코팅면의 광택을 향상시킬 수 있다.
- [0051] 나아가, 상기 프라이머 층 및 수지층에 포함되는 불소계 고분자는 i) 용점(melting point)이 155? 이하이거나 연화점(softening point)이 100? 이상인 제 1 불소계 고분자를 포함할 수 있다. 이러한 제 1 불소계 고분자는 낮은 용점과 연화점을 가져 고온의 코팅 공정 중 다른 고분자와 혼용이 잘 되며, 비결정성 부분이 증가하기 때문에, 다른 고분자와 상용성이 우수하다. 특히 옥사졸린기를 함유하는 고분자와 혼용성이 좋을 뿐 아니라, 불소계 고분자를 포함하는 수지층의 불소계 고분자와도 상용성이 좋아 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 불소계 고분자는 제 1 불소계 고분자 이외에도 추가로 ii) 용점이 155? 이상이고 연화점이 100? 이하인 제 2 불소계 고분자를 포함할 수 있으나, 제 2 불소계 고분자는 필요에 따라 선택적으로 사용될 수 있다. 상기 제 2 불소계 고분자는 용점이 155? 초과이고 연화점이 100? 이하일 수도 있다.
- [0053] 상기 제 1 불소계 고분자 및 제 2 불소계 고분자는 모두 앞서 설명한 불소계 고분자에 해당하는 것으로, 상기 불소계 고분자를 형성하는 단량체의 중합에 따라 고분자가 가지게 되는 고유한 특징인 용점 및 연화점에 따라 구분된다. 상기 용점이 155? 이하이거나 연화점이 100? 이상인 제 1 불소계 고분자는 프라이머 층 또는 수지층에 포함되는 각각의 전체 불소계 고분자의 중량을 기준으로 20 중량% 이상을 차지할 수 있으며, 50중량% 이상을 차지할 때 상호작용이 더 유리할 수 있다. 이와 같이 프라이머 층 또는 수지층의 불소계 고분자의 용점 또는 연화점을 조절함으로써, 불소계 고분자를 포함하는 수지층과의 상호 작용을 크게 하여 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0054] 상기 프라이머 층 및 수지층에 포함되는 불소계 고분자의 중량평균분자량은 5만 내지 100만일 수 있으며, 10만 내지 70만, 또는 30만 내지 50만일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 명세서에서 중량평균분자량은, GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정되는 표준 폴리스티렌의 환산 수치이다. 본 발명의 구현예들에서는 불소계 고분자의 중량평균분자량을 상기 범위로 제어함으로써, 우수한 용해도 및 기타 물성을 확보할 수 있다.
- [0055] 상기 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층의 두께는 특별히 제한되지 않지만 10 nm 이상일 수 있다. 상기 프라이머 층의 두께를 10 nm 이상으로 제어함으로써, 접착력을 더욱 향상시킬 수 있다. 예를 들면, 상기 프라이머 층의 두께는 10 nm 내지 10,000 nm, 20 nm 내지 5,000 nm, 또는 50 nm 내지 2,000 nm일 수 있으며, 프라이머 층의 두께를 상기와 같이 조절함으로써, 프라이머 층의 접착력을 향상시키면서도 내구성 및 내후성을 우수하게 유지할 수 있다. 다만, 본 발명의 구현예들에 따른 프라이머 층의 두께가 전술한 범위에 제한되는 것은 아니며, 필요에 따라서 적절히 조절될 수 있다.
- [0056] 상기 불소계 고분자를 포함하는 수지층의 두께는 특별히 제한되지 않고 예를 들면, 3 μm 내지 50 μm, 또는 10 μm 내지 30 μm일 수 있다. 상기 불소계 고분자를 포함하는 수지층의 두께를 상기와 같은 범위로 조절하여 광차 단성을 향상시킬 수 있으며, 제조 단가 상승을 방지할 수 있다.
- [0057] 상기 불소계 고분자를 포함하는 수지층은 색상이나 불투명도의 조절 또는 기타 목적을 위하여 불소계 고분자와 함께 안료 또는 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 이 때 사용될 수 있는 안료 또는 충전제의 예로는, 이산화티탄(TiO₂), 실리카 또는 알루미늄과 같은 금속 산화물; 탄산 칼슘, 황산 바륨 또는 카본 블랙 등과 같은 블랙 피그먼트; 또는 다른 색상을 나타내는 피그먼트 성분 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 안료 또는 충전제는 수지층의 색상이나 불투명도를 제어하는 고유의 효과와 함께 각 성분이 포함하는 고유의 작용기에 의하여 수지층의 접착력을 추가로 개선하는 작용을 할 수도 있다.
- [0058] 상기 안료 또는 충전제와 같은 기타 첨가제의 함량은 불소계 고분자 고형분을 기준으로 200중량% 이하일 수 있

으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0059] 본 발명의 구현예들에 따른 수지층은 또한, 자외선 안정제, 열 안정제 또는 장벽 입자와 같은 통상적인 성분을 추가로 포함할 수도 있다.
- [0060] 상기 프라이머 층 및 불소계 고분자를 포함하는 수지층은 코팅층일 수 있다. 본 명세서에서 사용하는 용어인 「코팅층」은, 코팅 방식에 의해 형성된 수지층을 의미한다. 보다 구체적으로, 「코팅층」은 전술한 불소계 고분자를 포함하는 수지층 또는 프라이머 층이, 주조법(casting method) 또는 압출 방식으로 제조된 시트를 기재에 접착제 등을 사용하여 라미네이트 되는 방식이 아닌, 용매, 예를 들어 낮은 비점을 가지는 용매에 수지층을 구성하는 성분을 용해하여 제조된 코팅액을 기재에 코팅하는 방식으로 형성된 경우를 의미한다.
- [0061] 본 발명의 구현예들에 따른 다층 필름은, 필요에 따라서 당업계에서 공지되어 있는 다양한 기능성층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 기능성층의 예로는 접착층 또는 절연층 등을 들 수 있다. 본 발명의 하나의 구현예에 따른 다층 필름에 있어서, 기재의 일면에는 전술한 프라이머 층 및 불소계 고분자를 포함하는 수지층이 순차적으로 형성되어 있고, 다른 일면에는 접착층 및 절연층이 순차적으로 형성되어 있을 수 있다. 상기 접착층 또는 절연층은 이 분야에서 공지되어 있는 다양한 방식으로 형성할 수 있다. 상기 절연층은 예를 들면, 에틸렌비닐 아세테이트(EVA) 또는 저밀도 선형 폴리에틸렌(LDPE)으로 구성된 층일 수 있다. 상기 에틸렌비닐 아세테이트(EVA) 또는 저밀도 선형 폴리에틸렌(LDPE)으로 구성된 층은 절연층으로서의 기능은 물론 광전지 모듈의 봉지재(encapsulant)와의 접착력을 높이고, 제조 비용의 절감이 가능하도록 하며, 재작업성(re-workability)도 우수하게 유지하는 기능을 동시에 수행할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 다른 구현예들은 기재 상에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 형성하는 단계; 및 상기 프라이머 층 상에 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성하는 단계를 포함하는 다층 필름의 제조 방법에 관계한다.
- [0063] 상기 기재의 구체적인 종류는 전술한 바와 같으며, 상기 기재의 일면 또는 양면에는, 적절한 증착 처리, 플라즈마 처리, 코로나 처리, 앵커제 처리, 커플링제 처리, 프라이머 처리 및 열 처리로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 표면 처리가 수지층 형성 전에 수행될 수도 있고, 이미 상기의 표면 처리가 수행되어 하나 이상의 표면 처리층이 형성되어 있는 기재를 사용할 수도 있다.
- [0064] 상기와 같이, 기재의 일면 또는 양면에 하나 이상의 표면 처리를 함으로써, 카르복실기, 방향족 티올기 및 페놀성 히드록실기 등을 기재 표면에 유도할 수 있다. 상기 작용기들은 프라이머 층에 포함된 옥사졸린기와의 화학적 공유 결합을 형성하여, 기재와 프라이머 층 간의 계면 결합력을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0065] 상기 기재 상에 프라이머 층을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 당업계에서 다양하게 공지되어 있는 방식에 준하여, 전술한 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자 등을 에탄올, 톨루엔 등의 적절한 유기 용매 또는 물과 같은 수성 용매에 용해 또는 분산시켜 제조된 프라이머 층 형성용 수지 조성물을 기재 상에 도포한 후, 소정 조건에서 건조시키는 등의 방식으로 프라이머 층의 형성이 가능하다.
- [0066] 이 때, 코팅 방식은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 오프셋 인쇄법, 그라비아 인쇄법 등의 주지의 인쇄 방식이나, 롤 코트 또는 나이프 엣지 코트, 그라비아 코트 등의 주지의 도포 방식을 포함하여, 균일한 프라이머 층을 형성할 수 있는 것이라면 어떠한 방식도 적용 가능하다. 상기 방식 외에도 이 분야에서 공지되어 있는 다양한 방식이 적용될 수 있고, 상기 프라이머 층 형성용 수지 조성물은 필요에 따라 기타 다양한 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 프라이머 층 형성용 수지 조성물은 프라이머 층을 형성하는 성분을 물과 같은 수성 용매 또는 상대적으로 낮은 비점을 가지는 용매, 구체적으로는 비점이 200℃ 이하인 용매에 용해 또는 분산시켜 제조될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 구현예들에 따른 제조 과정에서는 고온의 건조 공정이 요구되지 않아, 제조 비용을 절감하는 동시에, 고온 건조 시에 유발될 수 있는 기재의 열 변형이나 열 충격 등을 방지하여, 제품의 품질을 향상시킬 수 있다.
- [0068] 상기 상대적으로 낮은 비점을 갖는 용매의 예로는 아세톤, 메틸에틸케톤(MEK), 디메틸포름아미드(DMF) 및 디메틸아세트아미드(DMAC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 물, 메틸에틸케톤, 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드와 같은 용매는 200℃ 이하의 온도에서 증발되는 용매들로서, 상기 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 형성하는 성분을

잘 용해시킬 수 있을 뿐 아니라, 기재 상에 도포된 후 비교적 낮은 온도에서 건조될 수 있다.

- [0070] 상기 프라이머 층 형성용 수지 조성물의 제조 방법이나, 수지 조성물에 포함되는 각 성분의 비율 등은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에 공지되어 있는 다양한 방식을 적절히 채용할 수 있다.
- [0071] 본 발명에 따른 구현예들에서는, 상기 프라이머 층 형성용 수지 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계에 이어서, 코팅된 상기 수지 조성물을 건조시키는 공정을 추가로 수행할 수 있다. 상기 건조 시의 조건은 특별히 제한되지 않으며 예를 들면, 200℃ 이하 또는 100℃ 내지 180℃의 온도에서 30초 내지 30 분, 또는 1 분 내지 10 분 동안 수행될 수 있다. 상기와 같은 온도 범위에서 건조 공정을 수행함으로써, 200℃ 이상의 고온 건조 공정에 의한 제조 비용의 상승을 방지하고, 열 변형 또는 열 충격 등에 의한 제품 품질 저하를 방지할 수 있다.
- [0072] 다음으로, 다층 필름을 제조하기 위해 프라이머 층 상에 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성하는 단계에 있어서, 상기 프라이머 층 상에 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않으며, 프라이머 층 형성 과정과 큰 차이가 없으며, 상기 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성하기 위한 수지 조성물에는, 상기 불소계 고분자 이외에도, 안료, 충전제, 자외선 안정제 또는 열 안정제와 같은 다양한 첨가제가 추가로 포함되어 있을 수 있다.
- [0073] 상기 첨가제는 각각 불소계 고분자 등과 함께 용매에 용해되거나 또는 상기 성분과는 별도로 밀베이스 형태로 제조된 후, 다시 상기 불소계 고분자를 포함하는 용매와 혼합될 수도 있다. 상기와 같은 불소계 고분자를 포함하는 수지층에 포함될 수 있는 충전제 또는 안료 분산제 등의 첨가제에 포함된 작용기에 의해서도 반데르발스 결합, 수소결합, 이온결합, 또는 공유결합과 같은 화학적 상호작용이 발생할 수 있으며, 이에 의하여 수지층과 기재 사이의 접착력이 추가로 향상될 수 있다.
- [0074] 상기 불소계 고분자를 포함하는 수지층 형성용 수지 조성물의 제조 방법이나, 각 성분의 비율 등은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에 공지되어 있는 다양한 방식을 적절히 채용할 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 구현예들에서는, 상기 수지층 형성용 수지 조성물을 프라이머 층 상에 코팅하는 공정에 이어서, 코팅된 상기 수지 조성물을 건조시키는 공정을 추가로 수행할 수 있다. 상기 건조 시의 조건은 특별히 제한되지 않으며 예를 들면, 200℃ 이하, 또는 100℃ 내지 180℃의 온도에서 30초 내지 30 분, 또는 1 분 내지 10 분 동안 수행될 수 있다. 본 발명에서는 상기와 같은 조건에서 건조 공정을 수행함으로써, 200℃ 이상의 고온 건조 공정에 의한 제조 비용의 상승을 방지하고, 열 변형 또는 열 충격 등에 의한 제품 품질 저하를 방지할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 구현예들에 따른 다층 필름을 포함하는 광전지 모듈용 이면 시트에 관한 것이다.
- [0077] 상기 광전지 모듈용 이면 시트는 기재 상에 형성된 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층 및 상기 프라이머 층 상에 형성된 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 포함하고, 상기 옥사졸린기 함유 고분자가 가지는 옥사졸린기는 기재 표면의 다양한 작용기와 화학적 공유결합을 형성함으로써, 기재 및 프라이머 층간의 우수한 접착력을 제공한다. 또한 상기 프라이머 층에 포함된 불소계 고분자는 상기 수지층에 포함된 불소계 고분자와 상호 확산 효과를 나타내어 프라이머 층과 불소계 고분자 층간의 물리적, 화학적 결합을 통하여 접착력을 더욱 향상시킬 뿐만 아니라, 이면 시트 최외각 층에 내후성이 우수한 불소계 고분자만이 존재하기 때문에 내구성 및 내후성을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 구체적으로 상기 광전지 모듈용 이면 시트의 제조 공정 중 상기 프라이머 층 및 기재의 계면; 또는 상기 프라이머 층 및 기재의 표면 처리층의 계면에서 상기 프라이머 층에 포함되는 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자가 상기 기재 또는 기재의 표면 처리층으로 상호 확산될 수 있으며, 이에 의하여 상기 기재 및 상기 프라이머 층 간의 화학적 공유결합 형성 뿐 아니라, 분자 쇠 사이의 엉킴(chain entanglement)과 반데르발스 힘 등에 의해 접착력을 향상시킬 수 있고, 또한, 상기 불소계 고분자층 및 프라이머 층의 계면에서, 상기 수지층에 포함되는 불소계 고분자가 프라이머 층으로 상호 확산될 수 있으며, 이에 의하여 분자 쇠 사이의 엉킴과 반데르발스 힘 등에 의해 불소계 고분자를 포함하는 수지층 및 프라이머 층 간의 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명의 구현예들에 의한 광전지 모듈용 이면 시트는 장기간 외부환경에의 노출에도 광전지를 안정적으로 보호할 수 있도록 내구성 및 내후성뿐만 아니라 절연성, 수분 차단 등의 특성을 갖는다.

- [0080] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 구현예들에 따른 광전지 모듈용 이면 시트를 포함하는 광전지 모듈에 관한 것이다.
- [0081] 상기 광전지 모듈의 구조는 상기 다층 필름을 광전지 모듈용 이면 시트로서 포함하고 있는 한 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 공지되어 있는 다양한 구조를 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 하나의 구현예에서 광전지 모듈은 투명 전면 기관, 이면 시트 및 상기 전면 기관과 이면 시트의 사이에서 봉지재에 의해 봉지되어 있는 광전지 또는 직렬 또는 병렬로 배치된 광전지 어레이를 포함할 수 있다. 일례로, 광전지 모듈의 구조는 이면 시트; 상기 이면 시트 상에 형성된 광전지 또는 광전지 어레이; 상기 광전지 또는 광전지 어레이 상에 형성된 수광 시트; 및 상기 이면 시트 및 수광 시트 사이에서 상기 광전지 또는 광전지 어레이를 봉지하고 있는 봉지재층을 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 이면 시트는 전술한 다층 필름을 사용할 수 있으며, 상기 이면 시트의 두께는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 30 μm 내지 2,000 μm , 50 μm 내지 1,000 μm , 또는 100 μm 내지 600 μm 일 수 있다. 본 발명에서는 상기 이면 시트의 두께를 30 μm 내지 2,000 μm 의 범위로 제어함으로써, 광전지 모듈을 보다 박형으로 구성하면서도, 광전지 모듈의 내후성 등의 물성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0084] 상기 이면 시트 위에 형성되는 광전지의 구체적인 종류로는, 광기전력을 일으킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으며, 이 분야에서 일반적으로 통용될 수 있는 광전지 소자를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 예를 들면, 단결정 실리콘, 다결정 실리콘 등의 결정 실리콘 광전지, 싱글(single) 결합형 또는 탠덤(tandem) 구조형 등의 무정형(amorphous) 실리콘 광전지, 갈륨-비소(GaAs), 인듐-인(InP) 등의 III-V족 화합물 반도체 광전지 및 카드뮴-텔루륨(CdTe), 구리-인듐-셀레나이드(CuInSe₂) 등의 II-VI족 화합물 반도체 광전지 등을 사용할 수 있으며, 또한, 얇은 막 다결정성 실리콘 광전지, 얇은 막 미결정성 실리콘 광전지 및 얇은 막 결정 실리콘과 무정형(amorphous) 실리콘의 혼합형(hybrid) 광전지 등도 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 광전지는 광전지와 광전지 사이를 연결하는 배선에 의해 광전지 어레이(광전지 집합체)를 형성할 수 있다. 본 발명의 광전지 모듈에 태양광을 비추면, 광전지 내부에서 전자(-)와 정공(+)이 발생되어, 광전지와 광전지를 연결하는 배선을 통해 전류가 흐르게 된다.
- [0086] 상기 광전지 또는 광전지 어레이 상에 형성된 수광 시트는, 광전지 모듈의 내부를 풍우, 외부 충격 또는 화재 등으로부터 보호하고 광전지 모듈의 옥외 노출시 장기 신뢰성을 확보하는 기능을 수행할 수 있다. 본 발명의 상기 수광 시트의 구체적인 종류로는 광 투과성, 전기 절연성, 기계적 또는 물리, 화학적 강도가 우수한 것이라면 특별히 한정되지 않으며 예를 들면, 유리판, 불소계 수지 시트, 환상 폴리올레핀계 수지 시트, 폴리카보네이트계 수지 시트, 폴리(메타)아크릴계 수지 시트, 폴리아미드계 수지 시트 또는 폴리 에스테르계 수지 시트 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일구현예에서는, 내열성이 우수한 유리판을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 상기 수광 기관의 두께는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 0.5 mm 내지 10 mm, 1 mm 내지 8 mm, 또는 2 mm 내지 5 mm일 수 있다. 상기 수광 기관의 두께를 0.5 mm 내지 10 mm의 범위로 제어함으로써, 광전지 모듈을 보다 박형으로 구성하면서도 광전지 모듈의 장기 신뢰성 등의 물성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0088] 또한, 광전지 모듈의 내부, 구체적으로 상기 이면 시트 및 수광 시트 사이에서 광전지 또는 광전지 어레이를 봉지하는 봉지재층은 이 분야에서 일반적으로 공지되어 있는 봉지재를 제한 없이 채용할 수 있다.
- [0089] 첨부된 도 2 및 3 은 본 발명의 다양한 구현예에 따른 광전지 모듈의 단면도를 나타내는 도면이다.
- [0090] 첨부된 도 2 는 본 발명의 하나의 구현예에 따른 광전지 모듈용 이면 시트를 포함하는 웨이퍼계 광전지 모듈(20)의 단면도이다. 도 2 에 나타난 바와 같이, 본 발명의 하나의 구현예에 따른 광전지 모듈은 통상적으로 강유전체(ex. 유리)로 구성될 수 있는 수광 시트(21); 본 발명에 구현예들에 따른 광전지 모듈용 이면 시트(23); 상기 실리콘계 웨이퍼 등의 광전지 소자(24); 및 상기 광전지 소자(24)를 봉지하고 있는 봉지재층(22)을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 봉지재층(22)은, 광전지 소자(24)를 봉지하면서, 상기 수광 시트(21)에 부착되는 제 1층(22a) 및 광전지 소자(24)를 봉지하면서, 상기 이면 시트(23)에 부착되는 제 2층(22b)을 포함할 수 있다. 상기 봉지재층(22)을 구성하는 제 1층 및 제 2층은 전술한 바와 같이, 이 분야에서 일반적으로 공지되어 있는 소재로 구성될 수 있다.
- [0091] 도 3 은 본 발명의 다른 구현예에 따른 박막형 광전지 모듈(30)의 단면도이다. 도 3 에 나타난 바와 같이 박막형 광전지 모듈(30)의 경우, 광전지 소자(34)는 통상적으로 강유전체로 구성될 수 있는 수광 시트(31) 상에 형

성될 수 있다. 이와 같은 박막 광전지 소자(34)는 통상적으로 화학적 증착(CVD) 등의 방법으로 침착될 수 있다. 도 3의 광전지 모듈(30)은 도 2의 광전지 모듈(20)과 유사하게 봉지재층(32) 및 이면 시트(33)를 포함하며, 상기 봉지재층(32)은 단층으로 구성될 수 있다. 상기 봉지재층(32) 및 이면 시트(33)에 대한 구체적인 설명은 전술한 바와 같다.

[0092] 상기의 다양한 광전지 모듈을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 당업자에게 공지된 다양한 방법을 제한 없이 채용하여 제조할 수 있다.

[0093] 첨부된 도 2 및 3에 도시된 광전지 모듈은 본 발명의 광전지 모듈의 다양한 구현예들 중 하나의 예시에 불과하며, 본 발명에 따른 광전지 모듈용 이면 시트를 포함하는 경우라면, 모듈의 구조, 모듈을 구성하는 소재의 종류 및 크기 등은 특별히 제한되지 않고, 이 분야에서 일반적으로 공지되어 있는 것을 제한 없이 채용할 수 있다.

[0094] **[실시예]**

[0095] 이하 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0096] 실시예 및 비교예에서 제조된 필름의 각 물성은 하기의 방식으로 측정하였다.

[0097] **1. 180° 박리 강도**

[0098] 박리 강도는, ASTM D1897의 규격에 준거하여, 시편을 10 mm의 폭으로 재단한 다음, 4.2 mm/sec의 박리 속도 및 180°의 박리 각도로 박리하면서 측정하였다.

[0099] **2. 크로스-해치 접착력**

[0100] 크로스 컷 시험 기준인 ASTM D3002/D3359의 규격에 준거하여, 크로스 컷 테스트를 수행하였다. 구체적으로, 시편을 1 mm의 간격으로 가로 및 세로 방향으로 각각 11줄씩 칼로 그어서 가로와 세로가 각각 1 mm인 100개의 정사각형 격자를 형성하였다. 그 후, Nichiban사의 CT-24 접착 테이프를 상기 재단 면에 부착한 후 떼어낼 때에, 함께 떨어지는 면의 상태를 측정하여 하기 기준으로 평가하였다.

[0101] <크로스-해치 접착력 평가 기준>

[0102] 5B: 떨어진 면이 없는 경우

[0103] 4B: 떨어진 면이 총 면적 대비 5% 미만인 경우

[0104] 3B: 떨어진 면이 총 면적 대비 5% 내지 15%인 경우

[0105] 2B: 떨어진 면이 총 면적 대비 15% 초과 35% 이하인 경우

[0106] 1B: 떨어진 면이 총 면적 대비 35% 초과 65% 이하인 경우

[0107] 0B: 거의 대부분이 떨어지는 경우

[0108] **3. PCT(pressure cooker test)**

[0109] 실시예 및 비교예에서 제조된 다층 필름(기재의 양면을 프라이머 층 및 수지층으로 코팅)을 2 기압, 121℃ 및 100% R.H.의 조건이 유지되는 오븐에 25시간, 50 시간 및 75 시간 동안 방치한 후, 접착력의 변화를 관찰하였다.

[0110] **<제조예>**

[0111] **기재의 준비**

[0112] 표면처리가 되지 않은 PET(poly(ethylene terephthalate), 두께: 250 μm) 필름(코오롱사(제))의 표면 위에 코로나 처리를 행하였다.

[0113] **불소계 고분자의 준비**

[0114] 하기 표 1과 같이 실시예 및 비교예에서 사용하는 불소계 고분자를 준비하였다. 하기 표 1에는 실시예 및 비교예에서 사용하는 불소계 고분자의 단량체 성분과 비율, 불소계 고분자의 중량평균분자량, 용점, 연화점 및 공중합 형태를 나타내었다.

표 1

불소계 고분자		단량체 비율(중량비)	중량평균 분자량(M _w)	용점(℃)	연화점(℃)
A	VDF-CTFE 공중합체	85:15(VDF:CTFE)	270,00	168	80
B	VDF-HFP 공중합체	85:15(VDF:HFP)	300,000	135	120
C	VDF-CTFE 공중합체	80:120(VDF:CTFE)	270,000	168	75
D	VDF-HFP	88:12(VDF:CTFE)	500,0000	135	120

VDF: 비닐리덴 플루오라이드(Vinylidene Fluoride)
 CTFE: 클로로트리플루오로에틸렌(Chlorotrifluoroethylene)
 HFP: 헥사플루오로프로필렌(Hexafluoroethylene)

[0116] **<실시예 1>**

[0117] **불소계 고분자 층 형성용 코팅액의 준비**

[0118] 디메틸포름아미드(DMF, N,N-dimethyl formamide) 400g에 폴리비닐리덴 플루오라이드 단독 중합체 (PVDF; Polyvinylidene fluirude) 100g을 미리 용해시켜 제 1 코팅액을 준비하였다.

[0119] 또한, 상기와는 별도로 DMF 90g에 안료 분산제인 BYK111 (BYK사(제)) 0.9g 및 안료인 이산화티탄(TiPure TS6200, 듀폰사(제)) 90g을 용해시키고, 다시 직경이 0.3 mm인 지르코니아 비드(Zirconia bead) 50g을 넣은 후, 1,000rpm의 속도로 1 시간 동안 교반시킨 다음, 비드를 완전히 제거하여 밀베이스 분산액 180.9g을 제조하였다.

[0120] 제조된 밀베이스 분산액 120.6g (이산화티탄 60g 포함)을 미리 준비한 제 1 코팅액에 투입하고, 다시 교반하여 불소계 고분자 층 형성용 코팅액을 준비하였다.

[0121] **프라이머 코팅액의 준비**

[0122] 디메틸포름아미드(DMF, N,N-dimethyl formamide) 400g에 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 A (비닐리덴 플루오라이드(VDF; Vinylidene fluirude) 및 클로로트리플루오로 에틸렌CTFE; Chlorotrifluoroethylene)을 85:15(VDF:HFP)의 중량 비율로 중합된 형태로 포함하는 공중합체) 90g; 및 중량평균 분자량이 7만인 옥사졸린기 함유 아크릴계 공중합체(WS-500, 고휘분 40%, 일본축매사(제)) 10g을 미리 용해시켜 프라이머 코팅액을 준비하였다.

[0123] **프라이머 층 코팅 및 건조**

[0124] 상기 미리 준비한 기재 상에 상기 프라이머 코팅액을 마이어바를 이용하여 도포하였다. 구체적으로, 건조 후의 두께가 약 1000nm가 되도록 조절하여 코팅한 다음, 코팅된 기재를 120메쉬(메쉬 속도 100%), 길이가 4m이고, 온도가 120℃인 오븐에서 3m/min의 속도로 통과시켜 프라이머층을 형성하였다. 그 후, 기재의 반대면에 동일한 방식으로 상기 코팅액을 코팅 및 건조하여, PET필름(기재)의 양면에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층을 형성하였다.

[0125] **불소계 고분자 층 코팅 및 건조**

[0126] 상기 프라이머 층 상에 상기 불소계 고분자 층 형성용 코팅액을 콤마 리버스(comma reverse) 방식으로 도포하였다. 구체적으로, 건조 후의 두께가 약 20 μ m가 되도록 간격을 조절하여 코팅한 다음, 코팅된 기체를 각각의 길이가 2m이고, 온도가 80 $^{\circ}$ C, 180 $^{\circ}$ C 및 180 $^{\circ}$ C로 조절된 세 개의 오븐에 1m/min의 속도로 순차적으로 통과시켜 수지층을 형성하였다. 그 후, 반대면에 동일한 방식으로 상기 코팅액을 코팅 및 건조하여, PET 필름(기재)의 양면에 프라이머 층 및 수지층이 순차적으로 형성된 다층 필름을 제조하였다.

[0127] **<실시예 2>**

[0128] 건조 후의 프라이머 층 두께를 약 3000nm로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0129] **<실시예 3>**

[0130] 건조 후의 프라이머 층 두께를 약 5000nm로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0131] **<실시예 4>**

[0132] 건조 후의 프라이머 층 두께를 약 10000nm로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0133] **<실시예 5>**

[0134] 상기 프라이머 층 형성용 불소계 고분자를 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 B (비닐리덴 플루오라이드(VDF; Vinylidene fluoride) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP; Hexafluoropropylene)을 85:15(VDF:HFP)의 중량 비율로 중합된 형태로 포함하는 공중합체)로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0135]

[0136] **<실시예 6>**

[0137] 상기 프라이머 층 형성용 불소계 고분자를 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 C (비닐리덴 플루오라이드(VDF; Vinylidene fluoride) 및 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE; Chlorotrifluoroethylene)을 80:20(VDF:CTFE)의 중량 비로로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0138] **<실시예 7>**

[0139] 상기 프라이머 층 형성용 불소계 고분자를 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 D (비닐리덴 플루오라이드(VDF; Vinylidene fluorrude) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP; Hexafluoropropylene)을 88:12(VDF:HFP)로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0140] **<실시예 8>**

[0141] 상기 프라이머 층 형성용 불소계 고분자를 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 A 45g, 불소계 고분자 D 45g으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0142] <실시예 9>
 [0143] 상기 프라이머 층 형성용 불소계 고분자를 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 A 18g, 불소계 고분자 D 72g 으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0144] <실시예 10>
 [0145] 상기 프라이머 층 형성용 불소계 고분자를 상기 제조예에서 준비한 불소계 고분자 A 18g, 불소계 고분자 C 72g 으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0146] <실시예 11>
 [0147] 프라이머 코팅액 준비 시, 불소계 고분자 A 45g, 옥사졸린기 함유 아크릴계 공중합체 55g를 첨가하여 함량을 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0148] <비교예 1>
 [0149] 상업적으로 판매되고 있는 Tedlar 필름/접착제/PET 필름/접착제/Tedlar 필름의 적층 구조체를 다층 필름으로 사용하였다. 상기 적층 구조체는 압출공정으로 제조된 듀폰사의 Tedlar 필름(PVF, polyvinyl fluoride 필름(두께 38 μ m))을 접착제를 이용하여 PET 필름의 양면에 라미네이션한 제품이다.

[0150] <비교예 2>
 [0151] 상업적으로 판매되고 있는 Tedlar 필름/접착제/PET 필름/접착제/Tedlar 필름의 적층 구조체를 다층 필름으로 사용하였다. 상기 적층 구조체는 캐스팅 공정으로 제조된 듀폰사의 Tedlar 필름(PVF 필름, 두께 25 μ m)을 접착제를 이용하여 PET 필름의 양면에 라미네이션한 제품이다.

[0152] <비교예 3>
 [0153] 프라이머 층을 형성하는 단계를 생략한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 다층 필름을 제조하였다.

[0154] 하기 표 2에 실시예 및 비교예의 다층 필름의 프라이머 층에 포함된 조성 및 그 함량을 기재하였다.

표 2

[0155]

		프라이머(수지 조성물)		
		불소계 고분자 / 함량(g)	WS-500 함량(g)	프라이머 층 두께(nm)
실시예	1	A: 90g	10	1000
	2	A: 90g	10	3000
	3	A: 90g	10	5000
	4	A: 90g	10	10000
	5	B: 90g	10	1000
	6	C: 90g	10	1000
	7	D: 90g	10	1000
	8	A: 45g, D: 45g	10	1000
	9	A: 18g, D: 72g	10	1000
	10	A: 18g, C: 72g	10	1000
	11	A: 45g,	55	1000
비교예	1	Tedlar(압출)/접착제/PET/Tedlar(압출)	-	-
	2	Tedlar(캐스트)/접착제/PET/Tedlar(캐스트)	-	-

[0156] <시험예 1>

[0157] 상기 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 다층 필름에 대하여, PCT(Pressure cooker test) 수행 후, 180° 박리강도 및 크로스-해치 테스트를 각각 수행하였다. 구체적으로는, 각각의 다층 필름을 2 기압, 121°C 및 100% R.H.의 조건에서 각각 25 시간, 50 시간 및 75 시간 동안 방치한 후, 180° 박리강도 및 크로스-해치 테스트를 수행하여 접착력의 변화를 평가하였다. 평가 결과는 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0158]

		180° 박리 강도(N/cm)				크로스-해치 테스트 결과			
		초기	25 hrs	50 hrs	75 hrs	초기	25 hrs	50 hrs	75 hrs
실시예	1	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	2	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	3	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	4	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	5	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	6	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	7	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	8	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	9	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	3B
	10	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	5B
	11	Coat-T	Coat-T	Coat-T	Coat-T	5B	5B	5B	3B
비교예	1	PVF-T	PVF-T	PVF-T	0	5B	5B	5B	0B
	2	6.7	4.4	1.4	0	5B	5B	5B	0B
	3	0	0	0	0	0B	0B	0B	0B

Coat-T: 박리 시 수지층이 떨어져서 정확한 박리력의 측정이 불가능한 경우
 PVF-T: 박리 시 PVF필름이 떨어져서 정확한 박리력의 측정이 불가능한 경우

[0159] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 구현예들에 따른 실시예의 다층 필름의 경우, 불소계 고분자를 포함하는 수지층은, 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 아크릴계 고분자를 포함하는 프라이머 층을 통해 기재(PET)와 높은 초기 접착력을 나타내고, 또한 PCT를 75 시간 진행한 후에도 역시 탁월한 접착력을 나타내었다. 또한, PCT를 75 시간 진행한 후에도, 프라이머 층 및 수지층 등에 계면 박리 및 핀홀 생성 등과 같은 외관의 변화는 관찰되지 않았다. 반면, 상업적으로 판매되고 있는 다층 필름인 Icosolar 2442 및 3469 (비교예 1 및 2)의 경우, PCT가 진행되면서, 기재와의 접착력이 크게 떨어지는 점을 확인하였다. 또한, 기재 상에 불소계 고분자 및 옥사졸린기 함유 고분자를 포함하는 프라이머 층의 형성 없이, 직접 불소계 고분자를 포함하는 수지층을 형성한 경우(비교예 3), 실시예와 비교할 때, 열악한 접착 신뢰성을 나타내었다.

[0160] 이상에서 본 발명의 예시적인 실시예를 참고로 본 발명에 대해서 상세하게 설명하였으나, 이들은 단지 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

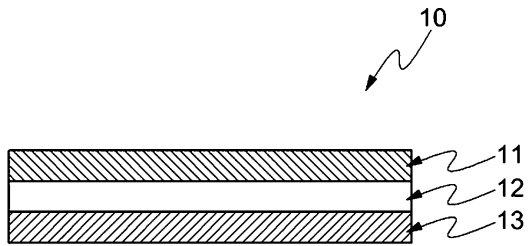
- [0161]
- 10: 다층 필름
 - 11: 수지층
 - 12: 프라이머 층
 - 13: 기재
 - 20: 웨이퍼계 광전지 모듈
 - 30: 박막형 광전지 모듈
 - 21,31: 수광 시트
 - 22,32: 봉지재층
 - 22a: 제1층
 - 22b: 제2층

23,33: 이면 시트

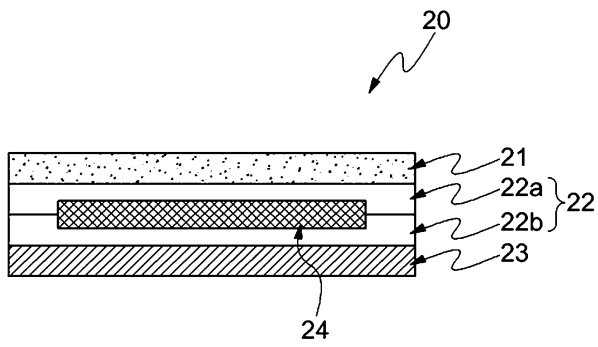
24, 34: 광전지 소자

도면

도면1



도면2



도면3

