



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월06일

(11) 등록번호 10-1506749

(24) 등록일자 2015년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 31/049 (2014.01) B32B 27/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7020515

(22) 출원일자(국제) 2008년03월07일

심사청구일자 2013년03월07일

(85) 번역문제출일자 2009년09월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/056173

(87) 국제공개번호 WO 2008/112529

국제공개일자 2008년09월18일

(30) 우선권주장

60/894,063 2007년03월09일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001148497 A*

WO2005095097 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

블롱 토마스 제이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

밥 로버트 에프

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 유병철

(54) 발명의 명칭 다층 필름

(57) 요약

태양전지판 구조체에 사용되는 태양전지판 이면 필름이 제공된다. 필름은 시차 주사 열량계에 의해 측정될 때 유리 전이(Tg) 중점으로부터 230℃까지 측정된 약 -15 J/g 내지 약 5 J/g의 순 피크 영역을 갖는 PET 필름, 및 PET 필름을 불투명화시키는 첨가제를 포함한다. 태양전지판 이면 필름을 생성하도록 중합체 층이 PET 필름에 부착된다. 태양전지판 이면 필름은 일반적으로 광의 가시 범위 내의 일 지점에서 50% 이상의 반사율을 갖는다. 부가적으로, 태양전지판 이면 필름은, 태양전지판에 적용되어 85℃ 및 85% 상대 습도에서 2000시간 노출될 때, PET 필름에서 박리 또는 가시적인 균열을 초래하지 않는다.

(72) 발명자

해리슨 피터 제이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

페르카 파멜라 에이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

청구범위

청구항 1

a) (i) 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry)에 의해 측정될 때 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름의 유리 전이점 중점으로부터 230℃까지 측정된 약 -15 J/g 내지 약 5 J/g의 순 피크 영역(net peak area), 및

(ii) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 불투명화시키는 첨가제

갖는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름; 및

b) 태양전지판 이면 필름(solar panel backside film)을 생성하도록 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에 부착되는 중합체 층

을 포함하는 태양전지판 이면 필름으로서, 상기 태양전지판 이면 필름은 광의 가시 범위 내의 일 지점에서 50% 이상의 반사율을 가지고, 상기 태양전지판 이면 필름은, 태양전지판에 적용되어 85℃ 및 85% 상대 습도에서 2000시간 노출될 때, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름에서 박리 또는 가시적인 균열을 초래하지 않는 태양전지판 이면 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름은 0.60 이상의 고유 점도를 갖고,

상기 태양전지판 이면 필름은 태양전지판 이면 필름을 생성하도록 상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 부착되는 하나 이상의 다른 중합체 층을 더 포함하는 것인 태양전지판 이면 필름.

청구항 3

(a) 유리;

(b) 유리에 부착되고 중합체 내에 봉지된 복수의 태양전지; 및

(c) 유리에 대향한 표면 상에서 중합체에 부착되는 제2항에 따른 태양전지판 이면 필름

을 포함하는 태양전지판.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 태양전지 모듈(solar module)용 이면 필름(backside film)으로서 유용한 PET 필름 또는 라미네이트(laminate), 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

태양전지판(solar panel) 이면 필름은 종종, 태양전지판 내에 배치된 광전지 모듈(photovoltaic module)의 내구성, 수명 및 성능을 향상시키는 데 사용된다. 태양전지판 이면 필름은 종종, 개선된 성능을 제공하기 위하여 유사하지 않은 재료들의 특성들을 결합시키고자 하는 다층 필름 또는 라미네이트 구조체이다. 그러한 특성들은 물과 같은 성분에 대한 장벽 내성(barrier resistance), 관통 내성(cut-through resistance), 내후성(weathering resistance) 및 전기 절연성을 포함한다. 또한, 태양전지판 이면 필름의 반사성은 태양전지 모듈의 전력 출력을 개선시킬 수 있다. 종래의 라미네이트는 태양전지 모듈에 있어서의 여러 필요성을 해결하는 것이었지만, 종종 특성들의 잘못된 균형을 초래하거나, 비용이 더 많이 들거나, 취급 또는 처리가 어렵다. 또한,

다층 필름의 내부 층은 종종 모듈의 수명에 걸쳐 완전히 보호되지는 않는다.

[0003] 광전지 모듈의 내구성, 수명 및 성능을 개선하기 위하여, 라미네이트는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(이하 "PET")와 같은 장벽 재료의 더 두꺼운 층을 이용하여 개발되거나, 금속 포일(foil), 무기 코팅, 또는 플루오로중합체를 포함한 중합체의 다수의 층의 사용에 의지한다. 이들 시도는 전형적으로, 종종 더 많은 비용이 들고 태양 전지 모듈의 성능을 반드시 개선하지는 못하는 구조체를 초래한다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 열 및 습기와 같은 환경 조건에의 장시간의 노출 동안에 균열되거나 박리되지 않으며 물리적 및 기계적 완전성을 유지하는 불투명한 반사성 저 수축 태양전지 이면 필름을 구성하는 개선된 PET 필름에 대한 필요성이 존재한다. 그러한 PET 필름들에 불투명도 및 반사율을 증가시키는 안료를 첨가하는 것은 전형적으로 그들의 환경 수명에 부정적인 영향을 미친다. 게다가, PET 필름의 수축을 감소시키려는 노력은 또한 그의 유효 수명(service life)을 저하시킬 수 있다.

[0006] 간단히 말하면, 본 발명은 태양전지판 구조체에 사용된 종래의 필름의 결함을 해결하는 태양전지판 이면 필름에 관한 것이다. 본 발명의 필름은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry)에 의해 측정될 때 유리 전이(Tg) 중점으로부터 230℃까지 측정된 약 -15 J/g 내지 약 5 J/g의 순 피크 영역(net peak area)을 갖는 PET 필름, 및 PET 필름을 불투명화시키는 첨가제를 포함한다. 태양전지판 이면 필름을 생성하도록 중합체 층이 PET 필름에 부착된다. 태양전지판 이면 필름은 일반적으로 광의 가시 범위 내의 일 지점에서 50% 이상의 반사율을 갖는다. 부가적으로, 태양전지판 이면 필름은, 태양전지판에 적용되어 85℃ 및 85% 상대 습도에서 2000시간 노출될 때, PET 필름에서 박리 또는 가시적인 균열을 초래하지 않는다.

[0007] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 태양전지판 이면 필름은 중합체 층에 결합되는, 0.65 이상의 고유 점도를 갖는 PET 필름을 포함한다. 이 필름은, 태양전지판에 적용되어 85℃ 및 85% 상대 습도에서 2000시간 노출될 때, PET 필름에서 박리 또는 가시적인 균열을 초래하지 않는다.

[0008] 다른 실시 형태는 본 발명의 필름의 제조 방법을 포함한다. 본 발명은 또한 태양전지판의 내구성 및 수명을 향상시키기 위해 특정 태양전지판 이면 필름을 이용하는 태양전지판을 제공한다.

[0009] 본 발명의 다른 특징 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명 및 청구의 범위로부터 명백해질 것이다. 상기의 본 발명의 원리에 대한 개요는 본 발명의 각각의 예시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기의 상세한 설명은 본 명세서에 개시된 원리를 이용하는 소정의 바람직한 실시 형태들을 더욱 특정하게 예시한다.

발명의 상세한 설명

[0010] 본 발명은 중합체 층에 결합된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 포함하는, 개선된 특성을 갖는 태양전지판 이면 필름이다. PET 필름은 광전지 모듈에 대해 이면 필름으로서 사용될 때 모듈에 증가된 내구성 및 수명과, 성능 향상을 제공한다. 태양전지판 이면 필름은 그의 기본 형태에 있어서 PET 필름 및 PET 필름에 부착된 중합체 층을 포함하는 다층 구조체이다. PET 필름은 시차 주사 열량계에 의해 측정될 때 유리 전이점 중점으로부터 230℃까지 측정된 약 -15 J/g 내지 약 5 J/g의 순 피크 영역을 갖는다. 부가적으로, PET 필름은 필름을 불투명화시키는 첨가제를 포함한다. PET 필름의 생산시, 기계 방향으로의 연신과 횡방향으로의 연신의 곱은 연신 면적(stretch area)으로 불릴 수 있다. 이러한 연신 면적은 전형적으로 약 11 초과, 바람직하게는 12 초과이다. 이는 12.5 초과 또는 13 초과일 수 있다.

[0011] PET 필름

[0012] 일반적으로, 본 발명에 사용하기에 적합한 PET 필름은 필름의 분자 구조를 배향시키는 텐터링(tentering)으로 불리는 잘 알려진 공정에 의해 제조될 수 있다. 필름은 종래의 인정된 기술에 의해 순차적으로 또는 동시에 2축 배향될 수 있다. 유리 전이 중점으로부터 230℃까지 측정된 PET 필름에 대한 순 피크 영역은 PET 필름을 제조하는 데 사용되는 공정 파라미터에 의해 달라질 수 있다. 특히, PET 필름 텐터링 라인의 열 경화 및 냉각 구역을 포함한 여러 구역에서의 온도, 체류 시간 및 공기 속도가 이러한 특성을 조절하는 데 사용될 수 있다. 열 경화 온도는 240℃ 미만, 더 바람직하게는 230℃ 이하가 바람직하다. 열 경화 조건이 너무 낮으면, 생성된 필름은 충분히 또는 적절히 결정화되지 못할 수 있다. 기계 방향 및 횡방향으로의 연신비(draw ratio)는 PET 필름에서 요구되는 여러 특성을 달성하는 데 사용될 수 있다.

- [0013] 본 발명의 목적을 위해, PET 필름 샘플은 티에이 인스트루먼트(TA Instruments) 모델 2920 모듈레이티드(Modulated)(등록상표) 시차 주사 열량계(MDSC)를 사용하여 분석될 수 있다. 4℃/분의 선형 가열 속도가 매 60 초마다 $\pm 0.636^\circ\text{C}$ 의 섭동 진폭(perturbation amplitude)을 가지고서 인가된다. 시편은 -10 내지 300℃의 온도 범위에 걸친 열 프로파일에 처해졌다. 이는 열 유동, 반전 열 유동(reversing heat flow) 및 비-반전 열 유동(non-reversing heat flow)으로 명명되는 3개의 신호를 생성한다.
- [0014] 유리 전이 중점은 반전 열 유동 신호를 사용하여 분석 소프트웨어에 의해 결정될 수 있다. 이 중점과 주요 용융 전이 후 기준선으로의 복귀 사이의 선형 기준선은 열 유동 신호를 적분하는 데 사용된다. 그리고 나서, 열 유동 신호에 대한 230℃와 유리 전이 중점 사이의 순 피크 영역이 각각의 샘플에 대해 평가될 수 있다. 피크 영역 적분 결과는 샘플 중량에 대해 정규화되어 줄/그램(J/g) 단위로 보고된다. 적분 한계는 주요 용융의 개시 이전인 230℃에서 선택된다.
- [0015] 그리고 나서, 발열 피크를 양수로 그리고 흡열 피크를 음의 값으로 기재하는 관례를 사용하여, Tg 중점으로부터 230℃까지의 온도 영역에 대한 적분 결과가 개별적인 PET 필름들을 비교하는 데 이용될 수 있다. 본 발명의 필름은 전형적으로 유리 전이 중점 내지 230℃ 사이의 영역에서 미미한 피크를 포함하며, 이때 순 피크 영역은 약 -15 J/g 내지 약 5 J/g, 바람직하게는 약 -7 J/g 내지 0 J/g의 범위이다. 바람직한 PET 필름은 125 내지 130℃ 부근에서 발열 냉결정화(cold-crystallization) 피크를 나타내지 않는다. 본 발명의 PET 필름은 바람직하게는 230℃ 전에서 미미한 흡열 피크를 나타내거나, 열 유동 곡선이 선형 적분 기준선에 근사하는 순 흡열 피크 영역을 나타낸다.
- [0016] 본 발명에 따라 제조된 PET 필름은 다른 중합체 층과 조합된다. 그와 관련하여, 중합체 층과의 조합 후 PET 필름의 상당한 수축은 의도된 태양전지판 이면 필름의 최종 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 유의한 수축은 심지어 태양전지판 이면 필름의 주름형성을 초래할 수 있다. 따라서, PET 필름의 수축률은 바람직하게는 약 1% 이하이며, 응용에 따라 가장 바람직하게는 0.5% 미만이다. 수축률은 ASTM 2305-02에 규정된 바와 같이 150℃에서 15분간 측정된다. 열 경화 구역에서의 온도 및/또는 체류 시간이 감소됨에 따라, PET 필름의 수축률은 증가하려는 경향이 있을 것이며, 궁극적으로는 이 증가를 저지할 단계가 필요해질 수 있다. 수축률은 제조 공정 동안에 필름에 주어지는 배향 및 구속에 의해 어느 정도 제어될 수 있다. 또한, PET 필름을 열 경화 직후에 또는 후속 2차 공정에서 추가적인 열 처리에 노출시킴으로써 수축률을 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 사용되는 온도는 본래의 열 경화 공정에 사용된 온도보다 낮고, PET 필름은 수축이 제거되게 하기 위해 다소 또는 완전히 구속되지 않아야 한다. 롤 투 롤(roll to roll)의 연속 또는 배치(batch) 공정에서 열 수축을 감소시키는 바람직한 온도는 보통 140℃ 내지 220℃의 범위이다. PET 필름의 수축은 또한 다른 층이 태양전지 모듈 이면 필름을 제조하도록 부착된 후에 감소될 수도 있지만, 보통은 재료를 PET 필름에 적용하기 전에 필름 수축을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0017] 본 발명의 PET 필름은 일반적으로 약 0.02 mm(1 밀(mil)) 초과, 바람직하게는 0.05 mm(2 밀) 이상의 두께를 갖는다. 다른 실시 형태에서, PET 필름은 또한 PET의 다수의 층으로부터 형성될 수 있다. 얇은 PET 층 단독으로는 최종 사용 응용에서의 기계적인 힘을 견디지 못할 수 있으며, 이는 PET 필름의 균열로 이어질 수 있다.
- [0018] PET 필름의 불투명화는 태양전지판 이면 필름에서 원하는 수준의 반사율을 달성하는 데 바람직하다. CaCO_3 , ZnO , BaSO_4 또는 TiO_2 와 같은 무기물을 포함한 다양한 첨가제들이 조합되어 또는 단독으로 PET를 불투명화시키기 위해 사용될 수 있다. PET 필름 내에 과도한 미소 공극형성(micro-voiding)을 유발하지 않는 것들이 바람직하다. 미소 공극형성이란 작은 공극 또는 공동(cavity)이 필름 내에 형성될 수 있음을 의미한다. 이러한 미소 공극형성은 필름의 불투명도에 기여할 수 있지만, 필름을 또한 약화시킬 수 있다. 과도하다면, 이는 환경 에이징(aging) 동안에 필름의 박리의 원인이 될 수 있다. 박리는 PET 필름이 응집 메커니즘(cohesive mechanism)을 통해 그 자체 내에서 파괴되는 것을 의미하며, 여기서 필름의 층 또는 조각이 PET 필름으로부터 쉽게 제거된다. 미소 공극형성의 정도는 또한 PET 필름 제조 조건; 분자 배향, 열 경화 온도 및 보다 작은 분자량의 PET에 의해 영향을 받을 수 있는데, 이들 모두는 PET 필름이 더욱 박리되기 쉽게 할 수 있다.
- [0019] PET 필름을 불투명화시키기에 바람직한 첨가제는 TiO_2 이다. 전술된 바와 같이, BaSO_4 가 또한 필름을 불투명화시키는 데 사용될 수 있지만, 소정 조건 및/또는 수준 하에서 이는 PET 필름의 박리의 원인이 될 수 있다. 바람직하게는, PET 필름은 적어도 50% 불투명하고 전형적으로 적어도 5 중량%의 첨가제를 함유하는데, 이때 최대 10% 이상의 수준이 종종 채워진다. 태양전지 모듈 이면 필름의 전체 불투명도는 보통 80% 이상이고, 종종 최대 90% 또는 심지어 95% 이상이다. 태양전지 모듈 이면 필름의 불투명도는 PET 필름 단독으로, 또는 다른 불투명

층의 부가, 착색 등등을 통해 달성될 수 있다. PET 필름의 어느 면이든 이에 위치된 불투명화된 층은 하부의 PET 필름에 UV 보호를 제공하는 데 이용될 수 있다.

[0020]

PET 필름의 박리는 PET 필름을 중합체 층에 충분히 부착시킨 다음에 라미네이트를 습열(damp heat)로 에이징시킴으로써 쉽게 판단될 수 있다. 습열 조건은 85℃ 및 85% 상대 습도로 정의된다. 습열에서의 에이징 기간 후, 다른 중합체에 대한 PET 필름의 중간 점착력은 두 필름을 벗겨 분리함으로써 평가될 수 있다. 박리되는 PET 필름들은 일반적으로 실시예 부분에 기재된 박리 시험(Peel Test)을 통해 측정될 때 0.18 kg/cm (1 pli) 이하의 중간 점착력 값을 가질 것이다. PET 필름이 박리되면, PET 필름이 부착되었던 중합체의 노출된 표면 계면은 PET 필름의 잔존물을 보일 것이다. 전형적으로, 이는 시각적으로 또는 전자분광 화학분석법(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA)과 같은 표면 분석 기술을 통해 평가될 수 있다. 바람직하게는, 제2 중합체에 부착된 PET 필름은 2000 시간 이상의 습열 노출 후에 쉽게 박리되지 않으며, 파괴 메커니즘은 제2 중합체 내의 응집성 파괴 또는 점착성 파괴에 의한다. 몇몇 경우들에서, PET 필름은 특히 PET 필름이 결합되어 지는 재료보다 더 약한 경우에 균열, 인열 또는 달리 파손될 수 있다. 이는 반드시 박리로서 해석되지는 않는다. 시험에 사용되는 점착 메커니즘은 연장된 지속시간 동안 습열을 견딜 수 있어야 한다.

[0021]

불투명화 첨가제는 전형적으로 상업적으로 입수된 농축물을 통해 첨가되거나, 당업계에 잘 알려진 방법을 통해 배합될 수 있다. 대안적으로, 이들은 중합 동안에 PET에 첨가될 수 있다. 첨가제 및 담체 수지 둘 모두는, 농축물이 사용되는 경우, 때때로 PET 필름의 가수분해 수명을 단축시킬 수 있다. PET 필름 내에서의 첨가제 분산의 개선은 그의 영향을 감소시킬 수 있다.

[0022]

일반적으로 PET 압출 조건이 PET 필름의 성능을 더욱 열화시킬 수 있는 것으로 당업계에서 인식되고 있다. 불투명화된 PET 필름의 고유 점도(intrinsic viscosity, IV)는 적어도 0.5, 바람직하게는 0.55 이상일 수 있고, 0.6, 0.62 또는 0.65만큼 클 수 있다. 다른 실시 형태들에서, 필름 IV는 0.7만큼 크거나 심지어 0.8 이상일 수 있다. IV가 증가됨에 따라, PET 필름 제조에 대한 요건은 보다 더 많은 것이 요구될 수 있다. 필름 및 수지 IV는 당업계에 잘 알려진 기술에 의해 쉽게 측정될 수 있다. 광범위한 IV를 갖는 구매가능한 수지가 예를 들어 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. du Pont de Nemours and Company); 미국 캔자스주 위치타 소재의 인비스타(Invista); 또는 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Company)로부터 입수가능하다. 게다가, 다양한 IV의 수지들이 특정 IV를 달성하기 위해 블렌딩될 수 있다. 또한, PET 필름 제조 공정으로부터의 재생물 또는 에지 트림(edge-trim) 또는 이전의 열 노출을 경험하였던 수지의 사용은 PET 필름의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 바람직하게는, 재생 PET 수지의 양은 50% 미만이다. 이전의 열적 이력(thermal history) 또는 보다 낮은 IV를 갖는 재사용 재료의 유해한 영향을 완화시키는 데 고상(solid state) 중합과 같은 기술이 적용가능하다. 필름을 제조하는 데 사용되는 PET 수지는 일반적으로 당업계에 공지된 것들이며, 기타 첨가제, 안정제 및 말단 캡핑제(end-capping agent)를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 이들은 분지제(branching agent)를 함유하지 않는다.

[0023]

PET 필름의 IV가 0.65 이상일 때, 불투명도는 또한 태양전지판 이면 필름 내에 다른 층들을 통합시킴으로써 제공될 수 있다. 이들 층은 PET 필름의 어느 면에도 위치될 수 있다. 대안적으로, 본 발명에 따른 필름은 필름을 불투명화시키는 첨가제를 배제할 수 있다. 불투명화된 필름에 대한 본 발명의 교시는 그러한 첨가제 또는 불투명화 층이 없는 필름에 적용될 수 있다. 생성된 필름은 태양전지판 전면(front side) 필름으로서 적합할 수 있다.

[0024]

중합체 층

[0025]

중합체 층은 일반적으로 태양전지판 이면 필름의 기능적 수명을 연장시키도록 내후성 층으로서 적용되지만, PET 필름의 어느 면에도 적용되는 층일 수 있다. 중합체 층은 환경 조건을 견딜 수 있는 임의의 중합체를 포함할 수 있다. 다양한 유형의 재료가 중합체 층으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이면 필름은 PET 필름 및/또는 태양전지 모듈의 내부 층 또는 다른 구성요소를 UV 및 자연력과 같은 환경 노출로부터 보호하는 층 또는 수단을 포함한다. 바람직한 층은 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드, 클로로-트라이플루오로에틸렌, 테트라플루오에틸렌 또는 그 조합의 다른 비-플루오르화, 부분 플루오르화 또는 완전 플루오르화 단량체와의 공중합체 및 단일중합체를 포함하지만 이로 한정되지 않는 플루오로중합체로 이루어진다. 적합한 플루오로중합체의 예는 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 테들라(Tedlar)로서 입수가능한 폴리비닐플루오라이드, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드, 에틸렌-코-테트라플루오로에틸렌 중합체와 같은 중합체, 또는 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)(미국 미네소타주 오크데일 소재)로부터의 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 또는 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체를 포함한다.

- [0026] PET 필름과 조합되는 중합체 층은 또한 이오노머 및 EVA 수지를 포함한, 폴리올레핀과 같은, 태양 전지를 봉지하는 데 사용되는 재료를 포함할 수 있다. 또한, 태양전지판 이면 필름은 태양전지 모듈을 제조하는 데 사용되는 동일한 라미네이션 단계로 형성될 수 있다. 임의의 중합체 층은 안료, 충전제, 가교결합제, 안정제 및 다른 개질 첨가제를 함유할 수 있다.
- [0027] 태양전지판 이면 필름
- [0028] PET 필름 및 중합체 층은 일반적으로 조합되어 태양전지판 이면 필름을 형성한다.
- [0029] 다층 태양전지 모듈 이면 필름의 예는 (1) 플루오로중합체 층, 접착제, PET 필름 및 폴리올레핀 층을 포함하는 4층 구조체; (2) 태양전지 봉지재로서 또한 역할할 수 있는 중합체 층에 부착된 PET 필름에 부착되어진 UV 보호층을 포함하는 3층 구조체; (3) PET 필름에 부착된 제2 PET 층; 및 (4) 폴리올레핀에 부착된 PET 필름을 포함하는 것으로 이로 한정되지 않는다. 물론 모든 실시 형태들은 태양전지 모듈에 결합될 수 있을 것이다. 다층 필름 내의 개별 층의 두께는 최종 사용 응용 요건에 따라 달라지고 맞춰질 수 있다.
- [0030] 선택적으로, 임의의 개수의 추가 층이 태양전지판 이면 필름에 부착될 수 있다. 추가 층은 장벽 특성을 향상시키는 금속 산화물과 같은 증착된 재료를 포함한, 프라이머(primer), 접착제, 코팅, 스크림(scrim), 메쉬(mesh), 포일(foil) 또는 다른 중합체로서 간주될 수 있다. 이들 층은 PET 필름 또는 제2 중합체 층에 부착될 수 있거나 그 둘 사이에 위치될 수 있다.
- [0031] 많은 경우들에서, 코팅, 프라이머, 접착제, 장벽 코팅이나 층, 또는 유사한 제제가 PET 필름과 중합체 층 사이의 계면에 존재할 수 있다. 습열 에이징 후의 박리는 PET의 잔존물이 PET 필름 표면으로부터 제거되어 PET 필름에 대한 파괴 계면에서 검출될 수 있으면 유사하게 해석된다. PET 필름과 다른 중합체의 라미네이트는 바람직하게는 습열 노출 지속시간 후에 적어도 0.18 kg/cm (1 pli(pounds per linear inch)), 바람직하게는 0.27 kg/cm (1.5 pli)로부터 0.36 kg/cm (2 pli)까지의 박리 강도를 나타낼 것이다.
- [0032] 가장 유용하게 되기 위해서는, 본 발명의 태양전지판 이면 필름은 사용 동안에 탈층(delamination)되지 않아야 한다. 즉, 예를 들어 습기, 열, 추위, 바람, 화학물질 및/또는 다른 환경적 노출에 노출시 상이한 층들이 분리되는 것을 방지하기 위하여, 상이한 층들 사이의 접착 결합 강도는 충분히 강하고 안정적이어야 한다. 모든 경우에서 층간 점착력을 증가시키는 다양한 방법들이 일반적으로 당업계의 숙련자에게 공지되어 있다.
- [0033] 본 발명의 중합체 재료들을 결합시키는 데 다양한 방법들이 채용되었다. 예를 들어, 두 층 사이의 접착 물질의 층에 의해서 층들이 접착에 의해 함께 결합될 수 있다. 대안적으로는, 독립적으로 또는 접착 물질과 함께 사용되는 하나 또는 둘 모두의 층의 표면 처리가 두 가지 유형의 물질들을 함께 결합하는 데 사용되었다. 예를 들어, 플루오로중합체를 함유하는 층은 하전된 기체 분위기로 처리된 후 비-플루오르화 중합체의 층과 라미네이션되었다. 다른 접근법으로서, 플루오로중합체 물질을 실질적으로 비-플루오르화 중합체를 함유하는 물질의 층에 결합하기 위하여 "타이층"(tie-layer)이 사용되었다.
- [0034] 플루오로중합체를 이용한 층간 점착력의 개선을 위한 타이층 방법은 베이스(base) 및 방향족 물질, 예를 들어 카테콜 노볼락 수지, 카테콜 크레졸 노볼락 수지, 폴리하이드록시 방향족 수지(선택적으로 상 전달 촉매와 함께)를 플루오로중합체와 블렌딩하고, 이어서 어느 하나의 층에 적용한 후 결합시키는 것을 포함한다. 대안적으로, 이 조성물은, 미국 특허 출원 공개 제2005/0080210 A1호에 개시된 것과 같이, 별도의 타이층 없이 플루오로중합체 층으로서 사용될 수 있다.
- [0035] 플루오로중합체를 결합시키기 위한 다른 타이층 방법은 베이스, 크라운 에테르 및 비-플루오로중합체의 조합을 사용하는 것이다. 이 방법은 미국 특허 제6,767,948호에 개시되어 있다.
- [0036] 플루오로중합체를 결합시키기 위한 타이층으로서 또는 프라이머로서 사용될 수 있는 다른 방법은 아미노 치환된 유기실란의 사용을 포함한다. 이 방법은 미국 특허 제6,753,087호에 완전히 개시되어 있다. 유기실란은 작용화된 중합체와 선택적으로 블렌딩될 수 있다.
- [0037] 층들 사이의 접착은 또한 무수물 또는 산 개질된 폴리올레핀의 적용, 실란 프라이머의 적용, 전자 빔 방사선의 이용, 자외광 및 열의 이용, 코로나 처리 또는 이들의 조합을 포함하는 다양한 방식으로 달성될 수 있다.
- [0038] 당업계의 숙련자는 적절한 종래의 결합 기술을 선택된 다층 물질에 매칭하여 원하는 수준의 층간 점착력을 달성할 수 있다.
- [0039] PET 필름 및 중합체 층을 포함하는 생성된 태양전지 모듈 이면 필름은 광의 가시 범위 내 또는 약 450 내지 약

700 nm의 범위 내의 일 지점에서, 더 바람직하게는 전기를 발생시키기 위해 태양전지에 의해 이용될 수 있는 광 범위의 대부분에 걸쳐 적어도 50%의 반사율을 갖는다. 더 바람직하게는, 태양전지 모듈 이면 필름은 70% 또는 80% 이상의 반사율을 가질 수 있다. 태양전지 모듈 이면 필름의 다른 층들이 반사율에 부분적으로 기여할 수 있거나 이를 증가시킬 수 있다. 바람직하게는, PET 필름 자체가 대부분의 반사율을 제공한다.

[0040] 불투명화 첨가제의 혼입은 PET 필름을 기계적으로 약화시켜, 환경 조건에의 노출시 조기 취화(pre-mature embrittlement)로 이어질 수 있다. 필름의 취화는 태양전지 모듈 이면 필름으로서 태양전지 모듈의 이면에 라미네이팅된 때 습열 노출 동안에 PET 필름의 궁극적인 균열에 의해 입증된다. 태양전지판 이면 필름은 필름을 유리판 또는 태양전지 모듈에 결합시키고 그 구조체를 동일한 전술된 습열 조건에 처하게 함으로써 평가될 수 있다. 시험 기간의 종료시, 구조체는 습열로부터 제거되어 주위 조건으로 냉각되게 된다. PET 필름이 충분한 특성을 보유하지 않으면, 이는 균열을 나타낼 것이다. 이들 균열은 특히 PET 필름이 다른 불투명한 재료의 층으로 덮이지 않은 경우에 육안으로 볼 수 있을 것이다. 바람직하게는, PET 필름은 태양전지 모듈 이면 필름으로서 태양전지 모듈의 이면에 라미네이팅된 때 습열에의 2000시간의 노출 후에 균열되지 않을 것이다.

[0041] PET 필름은 또한 습열 에이징 후에 태양전지판 이면 필름으로부터 추출될 수 있고, 그의 기계적 특성이 측정될 수 있다. 바람직하게는, 2000시간의 습열 노출 후의 PET 필름은 적어도 2%, 더 바람직하게는 5% 또는 심지어 10% 이상의 파단신율(elongation to break)을 가질 것이다. 파단신율을 측정하는 시험 방법은 실시예 부분에 기재된다.

[0042] 태양전지 모듈

[0043] 태양전지 모듈 또는 태양전지판은 전형적으로 광전 효과에 의해 전기를 발생시킬 수 있는 하나 이상의 소자를 구비한 유리 층을 포함한다. 소자들은 전기적으로 연결되며, 전형적으로 그들을 격리시키고 유리에 부착시키기 위해 중합체 내에 봉지된다. 태양전지 모듈 이면 필름은 전자 생성 소자 후방에 부착되어 태양전지 모듈을 형성한다. 태양전지판 이면 필름은 봉지재에 직접 부착되거나, 타이층 또는 접착제 층과 같은 다른 종래의 수단을 통하는 것에 의해 부착될 수 있다. 본 발명의 태양전지판 이면 필름을 이용한 태양전지 모듈의 구성은 종래의 수단을 통해 달성된다.

실시예

[0044] 본 발명과 관련하여 하기의 시험 절차가 사용된다.

[0045] 반사율: 8도의 입사각에서 총 시감 반사율(Total Luminous Reflectance, TLR)로서 반사율을 측정하였다. ASTM E903에 따라, 150 mm 적분구 액세서리(integrating sphere accessory)를 구비한 퍼킨 엘머 람다(Perkin Elmer Lambda) 950 기구에서 측정을 하였다.

[0046] 박리 시험: 멀린(Merlin) 소프트웨어 패키지를 구비한 인스트론(Instron) 장력계 모델 5564를 사용하여 ASTM D1876-02에 따라 박리 시험을 행하였다. 필름의 샘플을 1.27 cm 폭 × 15.2 cm 길이(½" 폭 × 6" 길이)로 절단하였다. 박리 계면에서 개시하여 약 2.5 cm(1") 박리하였다. 박리한 PET 층을 하부 조오(jaw)에 배치하였다. 중합체 층을 상부 조오에 배치하였다. 샘플을 15.2 cm(6 인치)의 크로스헤드 이동 길이에 대해 15.2 cm/분(6 인치/분)으로 박리하였다. 하중 대 신장 곡선의 가장 안정한 부분에 대해 수행되는 적분 계산에 의해 평균 박리 값을 N/cm 및 kg/cm (pli) 단위로 보고한다. 5개의 샘플의 평균으로서 결과를 보고한다.

[0047] 파단신율 시험: 1.2 cm(½ 인치) 샘플들을 사용하여 5 cm/분(2 인치/분)의 신장 속도로 ASTM D882에 따라 적어도 5개 시편의 결과를 평균하여 측정할 수 있다.

[0048] 비교예 1

[0049] 미국 사우스 캐롤라이나주 그리어 소재의 미쓰비시(Mitsubishi)로부터의 상표명 WDW인 구매가능한 0.07 mm(3 밀) 백색 불투명 PET 필름을 85℃ 및 85% 상대 습도의 습열 조건에 처하였다. 그의 파단신율을 매 10일마다 측정하였다. 70일째에, 필름은 측정가능한 신장율을 갖지 않았으며 쉽게 균열되었다. Tg 중점으로부터 230℃까지의 순 피크 영역은 15 J/g이었다.

[0050] 비교예 2

[0051] 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터의 상표명 멜리넥스(Melinex) 329인 불투명 백색 PET 필름의 샘플을 비교예 1에서와 같이 시험하였다. 최종 측정가능한 파단신율 값은 50일째에서 1.8%였다.

[0052]

PET 필름 제조

[0053]

PET 필름 실시예 1: PET 필름을 생산 규모의 텐터링 라인에서 제조하였다. 기재 수지(base resin)는 약 0.59의 초기 IV를 갖는 에틸렌 글리콜 및 DMT의 중합체였다. 여기에 모두 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트만 케미칼 컴퍼니로부터 입수가 가능한 15%의 0.74 IV 이스타팩(Estapak) 7352 PET 수지, 50% 농축물로부터의 약 13%의 TiO₂ 및 1%의 OB-1 형광증백제(optical brightener)를 마스터배치(masterbatch)를 통해 첨가하였다. 모든 백분율은 최종 PET 필름 조성의 중량 백분율로서 주어진다. 캐스팅된 웨브를 약 78℃ 내지 82℃의 범위 내로 예비 가열하여, 기계 방향으로 3.23:1로 연신하였다. 후속적으로, 필름을 약 97℃ 내지 103℃ 범위 내로 더욱 가열한 다음에, 약 9초의 기간 동안 횡방향으로 4.3:1로 연신하였다. 열 경화 구역 온도를 약 235℃의 평균치로 설정하였으며, 체류 시간은 약 9초였다. 열 경화 구역으로부터 빠져나갈 때, 웨브는 약 90℃ 내지 100℃의 제1 냉각 구역으로 그리고 이어서 약 40℃ 내지 50℃의 제2 냉각 구역으로 진입하였다. 각각의 냉각 구역에서의 시간은 약 3초였다. 생성된 필름은 공칭 0.07 mm(3 밀) 두께였고, 약 95%의 불투명도를 가졌으며, 감소된 구속 하에 180℃의 제2의 단시간 열 노출에 노출되었다. 생성된 필름은 15분 동안 150℃에서 측정시 기계 방향으로 0.81% 및 횡방향으로 1.02%의 수축률 값을 가졌다. 유리 전이 중점으로부터 230℃까지 DSC에 의해 측정된 순 피크 영역은 -5 J/g이었다. 이 필름을 비교예 1과 동일한 습열 시험 조건에 처하였고, 80일째에 13.4% 그리고 100일째에 4.4%가 측정되었다.

[0054]

열 경화 구역에서의 온도를 225℃로 감소시킨 것을 제외하고는 PET 필름 실시예 1에 대해 기재된 바와 같이 PET 필름 실시예 2를 제조하였다. 생성된 필름은 15분 동안 150℃에서 측정시 기계 방향으로 1.53% 및 횡방향으로 1.65%의 수축률을 가졌다. 유리 전이 중점으로부터 230℃까지 DSC에 의해 측정된 순 피크 영역은 -1.93 J/g이었다. 이 필름을 비교예 1과 동일한 습열 시험 조건에 처하였고, 80일째에 47.3% 그리고 100일째에 6.0%가 측정되었다.

[0055]

PET 필름 샘플 1 및 샘플 2를 각각 10분 동안 150℃에서의 추가 열 노출로 처리하여, 15분 동안 150℃에서 측정시 그들의 수축률을 거의 0%로 감소시켰다. 이러한 추가 열처리는 그들의 취화 수명에 영향을 미치는 것으로 보이지 않았다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름

【변경후】

상기 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름