



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월12일

(11) 등록번호 10-1493183

(24) 등록일자 2015년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 23/08 (2006.01) C08F 210/16 (2006.01)

H01L 31/042 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2013-7013798

(22) 출원일자(국제) 2011년10월31일

심사청구일자 2013년05월29일

(85) 번역문제출일자 2013년05월29일

(65) 공개번호 10-2013-0086054

(43) 공개일자 2013년07월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/006095

(87) 국제공개번호 WO 2012/060086

국제공개일자 2012년05월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-246253 2010년11월02일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006210906 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쓰이 가가쿠 가부시카이가이사

일본국 도쿄도 미나토구 히가시심바시 1-5-2

미쓰이 가가쿠 토세로 가부시카이가이사

일본국 도쿄도 치요다쿠 칸다미토시로초 7

(72) 발명자

이케나가 시게노부

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰

이 가가쿠 가부시카이가이사 내

다케우치 후미토

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰

이 가가쿠 가부시카이가이사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 하승균

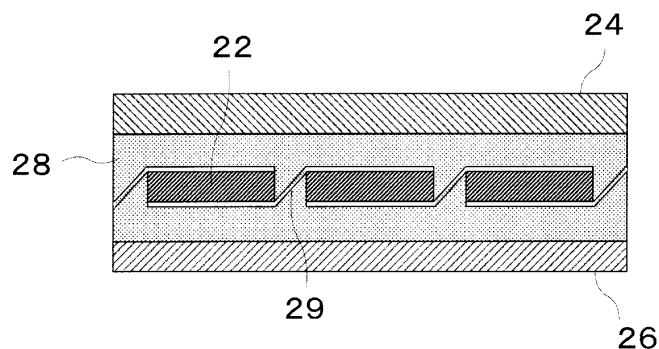
(54) 발명의 명칭 태양 전지 봉지재 및 태양 전지 모듈

(57) 요약

본 발명은, 투명성, 유연성, 접착성, 내열성, 외관, 가교 특성, 전기 특성 및 캘린더 성형성 등의 여러 가지 특성이 우수한 태양 전지 봉지재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 상기 목적을 달성하기 위해, 이하의 요건 a1)~a4)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 태양 전지 봉지재로 한다. a1) 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율이 80~90mol%임과 더불어, 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율이 10~20mol%이다. a2) ASTM D1238에 준거하여, 190℃, 2.16kg 하중의 조건에서 측정되는 MFR이 2g/10분 이상 10g/10분 미만이다. a3) ASTM D1505에 준거하여 측정되는 밀도가 0.865~0.884g/cm³이다. a4) ASTM D2240에 준거하여 측정되는 쇼어 A 경도가 60~85이다.

대표도 - 도1

20



(72) 발명자

와타나베 게이지

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

이토 도모아키

일본 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이
가가쿠 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

이하의 요건 a1)~a4)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 태양 전지 봉지재.

a1) 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율이 80~90mol%임과 더불어, 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율이 10~20mol%이다.

a2) ASTM D1238에 준거하여, 190℃, 2.16kg 하중의 조건에서 측정되는 MFR이 2g/10분 이상 10g/10분 미만이다.

a3) ASTM D1505에 준거하여 측정되는 밀도가 0.865~0.884g/cm³이다.

a4) ASTM D2240에 준거하여 측정되는 쇼어 A 경도가 60~85이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

이하의 요건 a5)를 추가로 만족시키는 태양 전지 봉지재.

a5) JIS K6911에 준거하여, 온도 100℃, 인가 전압 500V에서 측정되는 부피 고유 저항이 $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체가 이하의 요건 a6)을 추가로 만족시키는 태양 전지 봉지재.

a6) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 알루미늄 원소의 함유량이 10~500ppm이다.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체가 이하의 요건 a6)을 추가로 만족시키는 태양 전지 봉지재.

a6) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 알루미늄 원소의 함유량이 10~500ppm이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 1분간 반감기 온도가 100~170℃의 범위에 있는 유기 과산화물을 0.1~3중량부 추가로 포함하는 태양 전지 봉지재.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체가, 메탈로센 화합물과, 유기 알루미늄옥시 화합물 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 중합된 태양 전지 봉지재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 실레인 커플링제 0.1~5중량부를 포함하는 에틸렌계 수지 조성물로 이루어지는 태양 전지 봉지재.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 에틸렌계 수지 조성물은, 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 자외선 흡수제, 내열 안정제 및 힌터드 아민형 광 안정화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 0.005~5중량부 추가로 포함하는 태양 전지 봉지재.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 에틸렌계 수지 조성물은, 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 가교 조제를 0.05~5중량부 추가로 포함하는 태양 전지 봉지재.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체와 첨가제를 캘린더 성형기로 용융 혼련 후, 시트상으로 캘린더 성형하여 수득된 태양 전지 봉지재.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체의,

a7) ^{13}C -NMR 스펙트럼 및 하기 수학적 식 1로부터 구해지는 B값이 0.9~1.5이며,

a8) ^{13}C -NMR 스펙트럼에 있어서, T α α 에 대한 T α β 의 강도비(T α β /T α α)가 1.5 이하인 태양 전지 봉지재.

[수학적 식 1]

$$B\text{값}=[P_{OE}]/(2\times[P_0]\times[P_E])$$

(수학적 식 1 중,

[P_E]는 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체에 포함되는 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내고,

[P₀]는 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체에 포함되는 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내며,

[P_{OE}]는 전체 dyad 연쇄에 포함되는 α -올레핀 · 에틸렌 연쇄의 비율(몰분율)을 나타낸다)

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체의,

a9) 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 근거하는 분자량 분포 Mw/Mn이 1.2~3.5의 범위에 있는 태양 전지 봉지재.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체의,

a10) 고상 추출 처리 후의 추출액으로부터 이온 크로마토그래피에 의해 검출되는 염소 이온의 함유 비율이 2ppm

이하인 태양 전지 봉지재.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체의,

a11) 아세트산 메틸로의 추출량이 5.0중량% 이하인 태양 전지 봉지재.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

시트상인 태양 전지 봉지재.

청구항 16

표면측 투명 보호 부재와,

이면측 보호 부재와,

태양 전지 소자와,

제 1 항에 기재된 태양 전지 봉지재를 가교시켜 형성되는, 상기 태양 전지 소자를 상기 표면측 투명 보호 부재와 상기 이면측 보호 부재 사이에 봉지하는 봉지층

을 구비한 태양 전지 모듈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 태양 전지 봉지재 및 태양 전지 모듈에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지구 환경 문제, 에너지 문제 등의 심각함이 증가되는 중에, 깨끗하고 또한 고갈의 우려가 없는 에너지 생성 수단으로서 태양 전지가 주목되고 있다. 태양 전지를 건물의 지붕 부분 등의 옥외에서 사용하는 경우, 태양 전지 모듈의 형태로 사용하는 것이 일반적이다.

[0003] 상기 태양 전지 모듈은, 일반적으로, 이하의 순서에 따라서 제조된다. 우선, 다결정 실리콘, 단결정형 실리콘 등에 의해 형성되는 결정형 태양 전지 소자(이하, 발전 소자 또는 셀이라 표기하는 경우도 있음), 또는 비결정 실리콘이나 결정 실리콘 등을 유리 등의 기판 상에 수 μm 의 매우 얇은 막을 형성하여 수득되는 박막형 태양 전지 소자 등을 제조한다. 다음으로, 결정형 태양 전지 모듈을 수득하기 위해서는, 태양 전지 모듈용 보호 시트(표면 보호 시트)/태양 전지 봉지용 시트/결정형 태양 전지 소자/태양 전지 봉지용 시트/태양 전지 모듈용 보호 시트(이면 보호 시트)의 순서로 적층한다. 한편, 박막계 태양 전지 모듈을 수득하기 위해서는, 박막형 태양 전지 소자/태양 전지 봉지용 시트/태양 전지 모듈용 보호 시트(이면 보호 시트)의 순서로 적층한다. 그 후, 이들을 진공 흡인하여 가열 압착하는 라미네이션법 등을 이용하는 것에 의해 태양 전지 모듈이 제조된다. 이렇게 하여 제조되는 태양 전지 모듈은, 내후성을 가져, 건물의 지붕 부분 등의 옥외에서의 사용에도 적합한 것으로 되어 있다.

[0004] 태양 전지용 봉지막 재료로서, 에틸렌·아세트산 바이닐 공중합체(EVA)막은, 투명성, 유연성 및 접착성 등이 우수하기 때문에, 널리 사용되고 있다. 예컨대, 특허문헌 1에서는, 가교제 및 트라이멜리트산 에스터를 포함하는 EVA 조성물로 이루어지는, 접착성과 제막성의 쌍방이 우수한 봉지막이 개시되어 있다. 그러나, EVA 조성물을 태양 전지 봉지재의 구성 재료로서 사용하는 경우, EVA가 분해되어 발생하는 아세트산 가스 등의 성분이 태양 전지 소자에 영향을 줄 가능성이 우려되고 있었다.

[0005] 이것에 대하여, 폴리올레핀계의 재료, 특히 에틸렌계 재료도 절연성이 우수하기 때문에, 봉지막 재료로서 이용

하는 것이 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 2 참조).

[0006] 또한, 강성과 가교 특성의 균형과 압출 성형성이 우수한 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 이용한 태양 전지 봉지 재용 수지 조성물도 제안되어 있다(예컨대, 특허문헌 3 참조).

[0007] 또한, 최근의 태양광 발전의 보급에 수반하여, 태양 전지 발전 시스템의 대규모화가 진행되고 있다. 일반적으로 태양 전지 발전 시스템에서는, 태양 전지 모듈을 직렬로 수대 내지 수십대를 접속해 놓고, 전송 손실을 낮추는 등의 목적으로 시스템 전압을 고전압화하는 움직임도 있다. 예컨대 주택용의 소규모의 것에서 50V~500V, 메가 솔라(mega solar)라 불리는 대규모의 것에서는 600~1000V로의 운용이 이루어지고 있다. 태양 전지 모듈의 바깥 프레임에는, 강도 유지 등을 목적으로 알루미늄 프레임 등이 사용되고, 안전상의 관점에서 알루미늄 프레임은 어스되는 경우가 많다. 그 결과, 프레임과 태양 전지 소자 사이, 및 전기 저항이 낮은 유리(태양 전지 모듈의 표면에 배치되는 유리)와 태양 전지 소자 사이에는, 전위차가 발생하게 된다.

[0008] 예컨대, 태양 전지 어레이의 시스템 전압이 600V~1000V로 되면, 가장 전압이 높아지는 모듈에서는, 프레임 및 태양 전지 소자 사이의 전위차가 시스템 전압과 같이 600V~1000V로 된다. 또, 프레임을 통하여 유리와 태양 전지 소자 사이에도 고전압이 발생하게 된다. 즉, 광전 변환되고 있는 상황 하에서, 직렬 접속된 모듈은, 태양 전지 소자와 프레임 사이, 및 태양 전지 소자와 유리의 전위차가 접지측으로부터 순차적으로 커져, 가장 전위차가 큰 곳에서는, 시스템 전압의 전위차가 거의 유지된다. 이와 같은 사용 상태에 의해, 결정계 발전 소자를 갖는 태양 전지 모듈에서는, 출력이 크게 저하되고, 특성 열화가 일어나는 PID(Potential Induced Degradation의 약칭) 현상이 발생한다는 보고가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-53298호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2006-210906호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2010-258439호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들의 검토에 의하면, 전술한 폴리올레핀계 조성물은, 투명성, 내블록킹성 및 캘린더 가공시의 성형성과 같은 각종 특성을 동시에 만족시키는 것이 곤란했다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 폴리올레핀계 공중합체는, 가교 특성이 불충분하거나, 또는 가교에 따라 생기는 변형이 커지는 등의 문제가 있기 때문에, 유리 기판의 변형이나 균열을 일으킬 가능성이 있다. 또한, 특허문헌 3에 기재된 에틸렌· α -올레핀 공중합체로 이루어지는 태양 전지 봉지재용 수지 조성물은, 전기 특성(절연성)과 가교 특성(젤화물의 발생의 억제)의 균형이 불충분하다.

[0011] 본 발명은, 이러한 종래 기술이 갖는 문제점에 비추어 이루어진 것으로, 그 과제로 하는 바는, 특정한 요건을 만족시킨 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 태양 전지 봉지재에 있어서, 원하는 물성을 얻기 위한 지침을 명확히 하여, 투명성, 유연성, 접착성, 내열성, 외관, 가교 특성, 전기 특성 및 캘린더 성형성 등의 여러 가지 특성이 우수한 태양 전지 봉지재를 제공하는 것에 있다. 더욱이 본 발명의 과제로 하는 바는, 이러한 태양 전지용 봉지재를 이용한 태양 전지 모듈을 제공하는 것에 있다. 또한 본 발명의 과제로 하는 바는, 전술한 PID의 발생을 억제 가능한 태양 전지 봉지재를 제공하는 것, 추가로는 이와 같은 태양 전지용 봉지재를 사용한 태양 전지 모듈을 제공하는 것에도 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 상기 과제를 달성하기 위해 예의 검토한 결과, 에틸렌 단위의 함유 비율, 밀도, MFR, 및 쇼어 A 경도가 소정의 요건을 만족시키는 특정한 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 이용하는 것에 의해, 투명성, 유연성, 접착성, 내열성, 외관, 가교 특성, 전기 특성 및 캘린더 성형성 등의 여러 가지 특성이 우수한 태양 전지 봉지재가 수득된다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 더욱이 알루미늄 원소의 함유량이 특정의 범

위를 만족시킴으로써, 가교 특성(겔화물의 발생의 억제) 및 전기 특성(절연성)이 더욱 우수하다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명에 의하면, 이하에 나타내는 태양 전지 봉지재가 제공된다.

[0014] [1] 이하의 요건 a1)~a4)를 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 태양 전지 봉지재.

[0015] a1) 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율이 80~90mol%임과 더불어, 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율이 10~20mol%이다.

[0016] a2) ASTM D1238에 준거하여, 190℃, 2.16kg 하중의 조건에서 측정되는 MFR이 2g/10분 이상 10g/10분 미만이다.

[0017] a3) ASTM D1505에 준거하여 측정되는 밀도가 0.865~0.884g/cm³이다.

[0018] a4) ASTM D2240에 준거하여 측정되는 쇼어 A 경도가 60~85이다.

[0019] [2] 상기 태양 전지 봉지재가 이하의 요건 a5)를 추가로 만족시키는 [1]에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0020] a5) JIS K6911에 준거하여, 온도 100℃, 인가 전압 500V에서 측정되는 부피 고유 저항이 $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

[0021] [3] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체가 이하의 요건 a6)을 추가로 만족시키는 [1]에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0022] a6) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 알루미늄 원소의 함유량이 10~500ppm이다.

[0023] [4] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체가 이하의 요건 a6)을 추가로 만족시키는 [2]에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0024] a6) 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 알루미늄 원소의 함유량이 10~500ppm이다.

[0025] [5] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 1분간 반감기 온도가 100~170℃의 범위에 있는 유기 과산화물을 0.1~3중량부 추가로 포함하는 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0026] [6] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체가, 메탈로센 화합물과, 유기 알루미늄옥시 화합물 및 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 중합된 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0027] [7] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 실레인 커플링제 0.1~5중량부를 포함하는 에틸렌계 수지 조성물로 이루어지는 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0028] [8] 상기 에틸렌계 수지 조성물은, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 자외선 흡수제, 내열 안정제 및 힌더드 아민형 광 안정화제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 0.005~5중량부 추가로 포함되는 [7]에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0029] [9] 상기 에틸렌계 수지 조성물은, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 가교 조제를 0.05~5중량부 추가로 포함하는 [7] 또는 [8]에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0030] [10] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체와 첨가제를 캘린더 성형기에서 용융 혼련 후, 시트상으로 캘린더 성형하여 수득된 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.

[0031] [11] 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체의,

[0032] a7) ¹³C-NMR 스펙트럼 및 하기 수학적 식 1로부터 구해지는 B값이 0.9~1.5이며,

[0033] a8) ¹³C-NMR 스펙트럼에 있어서의 T_{αα}에 대한 T_{αβ}의 강도비(T_{αβ}/T_{αα})가 1.5 이하인 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.

수학적 식 1

- [0034] $B_{\text{값}} = [P_{\text{OE}}] / (2 \times [P_{\text{O}}] \times [P_{\text{E}}])$
- [0035] (수학적 식 1 중, $[P_{\text{E}}]$ 는 에틸렌 · α -올레핀 공중합체에 포함되는 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내고, $[P_{\text{O}}]$ 는 에틸렌 · α -올레핀 공중합체에 포함되는 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내며, $[P_{\text{OE}}]$ 는 전체 dyad 연쇄에 포함되는 α -올레핀 · 에틸렌 연쇄의 비율(몰분율)을 나타낸다)
- [0036] [12] 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체의,
- [0037] a9) 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 근거하는 분자량 분포 Mw/Mn이 1.2~3.5의 범위에 있는 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.
- [0038] [13] 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체의,
- [0039] a10) 고상(固相) 추출 처리 후의 추출액으로부터 이온 크로마토그래피에 의해 검출되는 염소 이온의 함유 비율이 2ppm 이하인 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.
- [0040] [14] 상기 에틸렌 · α -올레핀 공중합체의,
- [0041] a11) 아세트산 메틸로의 추출량이 5.0중량% 이하인 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.
- [0042] [15] 시트상인 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재.
- [0043] [16] 표면측 투명 보호 부재와, 이면측 보호 부재와, 태양 전지 소자와, [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 태양 전지 봉지재를 가교시켜 형성되는, 상기 태양 전지 소자를 상기 표면측 투명 보호 부재와 상기 이면측 보호 부재 사이에 봉지하는 봉지층을 구비한 태양 전지 모듈.

발명의 효과

- [0044] 본 발명에 의하면, 특정한 에틸렌 · α -올레핀 공중합체를 이용하는 것에 의해, 투명성, 유연성, 접착성, 내열성, 외관, 가교 특성, 전기 특성 및 캘린더 성형성 등의 여러 가지 특성이 우수한 태양 전지 봉지재를 제공할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 의하면, 이러한 태양 전지 봉지재를 이용함으로써, 상기 여러 가지 특성의 균형이 우수한 것에 더하여, 태양 전지 모듈의 사용시에 온도 상승하더라도, 봉지재가 변형되거나 하는 것과 같은 문제를 회피하는 것이 가능하다. 그리고, 태양 전지의 외관을 손상하는 일도 없고, 비용 등의 경제성이 우수한 태양 전지 모듈을 제공할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 물성을 겸비한 봉지재를 사용하는 것에 의해, 태양 전지 어레이로 했을 때에, 프레임과 태양 전지 소자 사이에 고전압을 인가한 상태를 유지하더라도 PID의 발생을 대폭 억제할 수 있는 태양 전지 모듈을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 상기한 목적, 및 그 밖의 목적, 특징 및 이점은, 이하에 기술하는 바람직한 실시형태 및 그것에 부수되는 이하의 도면에 의해서 더욱 밝혀진다.
- 도 1은 본 발명의 태양 전지 모듈의 일 실시형태를 모식적으로 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 태양 전지 소자의 수광면과 이면의 일 구성예를 모식적으로 나타내는 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 이하에, 본 발명의 실시형태에 대하여 설명한다. 한편, 「~」는 특별히 말하지 않으면, 이상 내지 이하를 나타낸다.

- [0049] 1. 태양 전지 봉지재에 대하여
- [0050] 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 이하에 나타내는 특정한 요건을 만족시키는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함한다.
- [0051] (에틸렌· α -올레핀 공중합체)
- [0052] 본 발명의 태양 전지 봉지재에 사용되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀을 공중합하는 것에 의해 수득된다. α -올레핀으로서는, 통상, 탄소수 3~20의 α -올레핀을 1종류 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도 바람직한 것은, 탄소수가 10 이하인 α -올레핀이며, 특히 바람직한 것은 탄소수가 3~8인 α -올레핀이다. 이러한 α -올레핀의 구체예로서는, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 3-메틸-1-부텐, 3,3-다이메틸-1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 입수의 용이함에서 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 바람직하다. 한편, 에틸렌· α -올레핀 공중합체는 랜덤 공중합체이어도, 블록 공중합체이어도 좋지만, 유연성의 관점에서 랜덤 공중합체가 바람직하다.
- [0053] 이하, 요건 a1)~a4)에 대하여 설명한다.
- [0054] (요건 a1)
- [0055] 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는, 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 함유 비율은, 80~90mol%이다. 또한 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위(이하, 「 α -올레핀 단위」라고도 기재한다)의 비율은 10~20mol%이며, 바람직하게는 12~20mol%, 보다 바람직하게는 12~18mol%, 더 바람직하게는 13~18mol%이다. α -올레핀 단위의 함유 비율이 10mol% 미만이면, 결정성이 높고, 투명성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 캘린더 성형시에 캘린더 롤 사이의 수지 저장소(reservoir)(이하, 「뱅크」라고도 기재)에의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 침입(intrusion) 불량이 발생하거나, 캘린더 롤에의 붙들림(clinging)이 악화되거나 한다. 그 때문에, 캘린더 성형시의 온도는, 예컨대 100℃ 이상의 고온으로 할 필요가 있다. 한편, 캘린더 성형시의 온도를 높이면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 유기 과산화물을 혼련해 넣는 경우에 가교 반응이 진행되기 쉽다. 이것에 의해, 태양 전지 봉지재의 시트에 겔상의 이물이 발생하여, 시트의 외관이 악화되는 경향이 있다. 또한, 고온 조건 하에서 캘린더 성형을 행하면, 실레인 커플링제, 유기 과산화물 및 그 밖의 안정제 등이 휘발되기 쉽게 되므로, 접착성이나 내열성, 장기 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 유연성이 낮아, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시에 태양 전지 소자의 균열이나, 박막 전극의 깨짐 등이 발생하는 경우가 있다.
- [0056] 한편, α -올레핀 단위의 함유 비율이 20mol% 초과이면, 수지 조성물이 끈적거리기 때문에, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 시트에 끈적거림이 발생하기 때문에 블록킹되어 버려, 시트의 조출성(繰出性)이 악화되는 경향도 있다. 또한, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0057] (요건 a2)
- [0058] ASTM D1238에 준거하여, 190℃, 2.16kg 하중의 조건에서 측정되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 용융 유량(MFR)은 2g/10분 이상 10g/10분 미만이며, 바람직하게는 2~9.5g/10분, 더욱 바람직하게는 2.5~9.5g/10분이다. 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 MFR은, 후술하는 중합 반응시의 중합 온도, 중합 압력, 및 중합계 내의 에틸렌 및 α -올레핀의 모노머 농도와 수소 농도의 몰비율 등을 조정하는 것에 의해 조정할 수 있다.
- [0059] MFR이 2g/10분 미만이면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 포함하는 수지 조성물의 탄성률이 높아진다. 이것 때문에, 캘린더 성형시에, 수지 조성물 중의 각종 첨가제의 균일 분산을 행하기 위해서 혼련 횟수가 많아져 생산성이 저하된다. 또한, 수지 조성물의 스코치(scorch)성이 높아져 겔화되기 쉬워져, 겔물에 의해 시트의 표면에 요철이 발생하여, 외관이 나빠지는 경우가 있다. 한편, 겔물을 포함하는 시트에 전압을 걸면, 시트 내부의 겔물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저하된다. 게다가, 겔물 계면에서 투습(透濕)하기 쉬워져, 투습성이 높아진다. 또한, 탄성률이 높기 때문에, 얇은 두께의 시트를 수득하기 어려워지거나, 두께의 제어가 곤란해지거나 하는 경우가 있다. 또한, 시트 표면에 발생한 요철에 의해, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 태양 전지 소자, 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착이 불충분해지거나, 태양 전지 소자가 균열되거나 하는 경우가 있다.

- [0060] 한편, MFR이 10g/10분 이상이면, 분자량이 낮음과 더불어 탄성률도 저하된다. 이것에 의해, 캘린더 롤면에서의 수지 조성물의 부착이 일어나, 박리가 곤란해지기 때문에 균일한 두께의 시트 성형이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 1개의 캘린더 롤에만 붙들리지 않고, 2개의 캘린더 롤에 나뉘어 붙들리거나(이하, 「티어링(tearing)」으로도 기재함), 캘린더 롤로부터 자중(自重)으로 늘어뜨려지거나 하는 경우가 있다. 또한, 수지 조성물에 「끈기」(腰)가 없어지기 때문에, 예컨대 0.3mm 이상의 두꺼운 시트를 성형하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시의 가교 특성(특히 가교 속도)이 저하되어, 충분한 가교체가 수득되지 않고, 내열성이 저하되는 경향이 있다.
- [0061] (요건 a3)
- [0062] ASTM D1505에 준거하여 측정되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 밀도는 $0.865\sim 0.884\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 바람직하게는 $0.866\sim 0.883\text{g}/\text{cm}^3$, 보다 바람직하게는 $0.866\sim 0.880\text{g}/\text{cm}^3$, 더 바람직하게는 $0.867\sim 0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 밀도는, 에틸렌 단위의 함유 비율과 α -올레핀 단위의 함유 비율의 균형에 의해 조정할 수 있다. 즉, 에틸렌 단위의 함유 비율을 높게 하면 결정성이 높아져, 밀도가 높은 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다. 한편, 에틸렌 단위의 함유 비율을 낮게 하면 결정성이 낮아져, 밀도가 낮은 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다.
- [0063] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 밀도가 $0.884\text{g}/\text{cm}^3$ 초과이면, 결정성이 높고, 투명성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 캘린더 성형시의 뱅크에서의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 침입성이 저하되거나, 또는 캘린더 롤에서의 붙들림이 불충분해진다. 이것 때문에, 예컨대 100°C 이상의 고온에서 캘린더 성형을 행할 필요가 있어, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 유기 과산화물을 혼련해 넣는 경우에 가교 반응이 진행되기 쉽다. 이것에 의해, 태양 전지 봉지재의 시트에 겔상의 이물이 발생하여, 시트의 외관이 악화되는 경향이 있다. 또한, 고온 조건 하에서 캘린더 성형을 행하면, 실레인 커플링제, 유기 과산화물 및 그 밖의 안정제 등이 휘발되기 쉬우므로, 접착성이나 내열성, 장기 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 유연성이 낮아, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시에 태양 전지 소자의 균열이나, 박막 전극의 깨짐 등이 발생하는 경우가 있다.
- [0064] 한편, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 밀도가 $0.865\text{g}/\text{cm}^3$ 미만이면, 수지 조성물이 끈적거리기 때문에, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 시트에 끈적거림이 발생하기 때문에 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향도 있다. 또한, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0065] (요건 a4)
- [0066] ASTM D2240에 준거하여 측정되는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 쇼어 A 경도는 $60\sim 85$ 이며, 바람직하게는 $62\sim 83$, 보다 바람직하게는 $62\sim 80$, 더 바람직하게는 $65\sim 80$ 이다. 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 쇼어 A 경도는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 에틸렌 단위의 함유 비율이나 밀도를 전술한 수치 범위로 제어하는 것에 의해 조정할 수 있다. 즉, 에틸렌 단위의 함유 비율이 높고, 밀도가 높은 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 쇼어 A 경도가 높아진다. 한편, 에틸렌 단위의 함유 비율이 낮고, 밀도가 낮은 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 쇼어 A 경도가 낮아진다.
- [0067] 쇼어 A 경도가 60 미만이면, 에틸렌 함량이 낮아진다(α -올레핀 함량이 높아진다). 따라서, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 시트에 끈적거림이 발생하기 때문에 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향도 있다. 또한, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0068] 한편, 쇼어 A 경도가 85 초과이면, 결정성이 높고, 투명성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 캘린더 성형시의 뱅크에서의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 침입성이 저하되거나, 또는 캘린더 롤에서의 붙들림이 불충분해진다. 이것 때문에, 예컨대 100°C 이상의 고온에서 캘린더 성형을 행할 필요가 있어, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 유기 과산화물을 혼련해 넣을 경우에, 가교 반응이 진행되기 쉽다. 이것에 의해, 태양 전지 봉지재의 시트에 겔상의 이물이 발생하여, 시트의 외관이 악화되는 경향이 있다. 또한, 고온 조건 하에서 캘린더 성형을 행하면, 실레인 커플링제, 유기 과산화물 및 그 밖의 안정제 등이 휘발되기 쉬우므로, 접착성이나 내열성, 장기 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 유연성이 낮아, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시에 태양 전지 소자의

균열이나, 박막 전극의 깨짐 등이 발생하는 경우가 있다.

[0069] 또, 본 발명의 태양 전지 봉지재는 이하의 요건 a5)~ a11)의 요건을 추가로 만족시키는 것이 바람직하다.

[0070] (요건 a5)

[0071] 본 발명의 태양 전지 봉지재는, JIS K6911에 준거하여, 온도 100℃, 인가 전압 500V에서 측정되는 부피 고유 저항이 $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것이 바람직하다. 부피 고유 저항이 작은 태양 전지 봉지재는, PID를 발생 시키기 쉬운 특성을 갖는 경향이 있다. 또한, 태양 전지 모듈의 사용시, 태양광이 조사되는 시간대에는, 모듈 온도가 예컨대 70℃ 이상으로 되는 경우가 있다. 따라서, 장기 신뢰성의 관점에서, 종래 보고되고 있는 상온(23℃)에서의 부피 고유 저항보다, 고온 조건 하에서의 부피 고유 저항에 주목해야 하고, 온도 100℃에서의 부피 고유 저항이 중요하게 된다.

[0072] 상기 조건에서 측정되는 부피 고유 저항은, 바람직하게는 $1.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$, 더 바람직하게는 $5.0 \times 10^{14} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$, 특히 바람직하게는 $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

[0073] 상기 조건에서 측정되는 부피 고유 저항이 $1.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 미만이면, 85℃, 85%Rh에서의 항온 항습 시험에 있어서 1일 정도의 짧은 기간에 PID 현상을 발생시키는 경향이 있다. 부피 고유 저항이 $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 초과하면, 태양 전지 봉지재의 시트가 정전기를 띠어 버려, 먼지[塵]를 흡착하기 쉬워진다. 그 때문에, 태양 전지 모듈 내에 먼지가 혼입되어, 발전 효율이나 장기 신뢰성의 저하를 초래하는 경향이 있다.

[0074] 한편, 상기 부피 고유 저항이 $5.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이면, 태양 전지 모듈에서의 PID 현상의 발생의 억제가 더욱 장기화될 수 있는 경향이 있어 바람직하다. 예컨대, 85℃, 85%Rh에서의 항온 항습 시험에 있어서도, PID 현상의 발생의 억제를 확인할 수 있다.

[0075] 부피 고유 저항은, 태양 전지 봉지재를 시트상으로 성형한 후, 진공 라미네이터, 열 프레스, 가교로(架橋爐) 등으로 가교시키고, 평탄한 시트로 가공한 후에 측정한다. 또한, 태양 전지 모듈 적층체 중의 태양 전지 봉지재의 부피 고유 저항을 측정하는 경우에는, 다른 층을 제거하여 측정한다.

[0076] (요건 a6)

[0077] 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는, 알루미늄 원소(이하, 「Al」이라고도 기재한다)의 함유량(잔사량)은, 바람직하게는 10~500ppm이며, 보다 바람직하게는 20~400ppm, 더 바람직하게는 20~300ppm이다. ppm의 기준은 중량이다. Al 함유량은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 중합 과정에서 첨가하는 유기 알루미늄옥시 화합물이나 유기 알루미늄 화합물의 농도에 의존한다.

[0078] 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 메탈로센 화합물과 유기 알루미늄옥시 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물을 조합시킨 메탈로센 촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 에틸렌· α -올레핀 공중합체에서의 Al 함유량을 저감시키는 데는(예컨대, 10ppm 미만으로 하는 데는), 메탈로센 촉매에서의 유기 알루미늄옥시 화합물이나 유기 알루미늄 화합물의 양을 저감시키면 된다. 그러나, 메탈로센 촉매에서의 유기 알루미늄옥시 화합물이나 유기 알루미늄 화합물의 양이 지나치게 적으면, 메탈로센 화합물이 충분히 활성화되지 않는다. 그 때문에, 메탈로센 촉매에, 「메탈로센 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물」을 추가로 첨가할 필요가 생긴다. 한편으로, 「상기 이온쌍을 형성하는 화합물」이 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중에 잔류하면, 예컨대 100℃ 등의 고온에서의 전기 특성의 저하를 일으키는 경향이 있다.

[0079] 따라서, 메탈로센 촉매를 사용하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 제조하는 경우에는, 메탈로센 촉매에 유기 알루미늄옥시 화합물 및/또는 유기 알루미늄 화합물을 충분히 첨가하는 것이 바람직하고; 그 결과, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에서의 Al 잔존량이 10ppm 이상으로 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0080] 또한 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 종래 공지된 지글러-나타 촉매와, 유기 알루미늄 화합물을 촉매로 한 계에서 제조할 수도 있다. 이 경우, Al 함유량을 적게 하기 위해서는, 산이나 알칼리로의 탈회 처리가 필요하게 된다. 탈회 처리를 행하면, 수득되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 산이나 알칼리가 잔류하기 쉽고, 이들 산이나 알칼리가 전극의 부식을 일으키는 경향이 있다. 또한, 탈회 처리의 필요성에 의해서, 제조 비용도 상승한다. 따라서, Al 함유량은, 10ppm 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0081] 한편, Al 함유량이 500ppm을 초과하면, 캘린더 성형기 내에서 가교 반응이 진행되어 버려, 태양 전지 봉지재의

시트에 겔상의 이물이 발생하여, 시트의 외관이 악화되는 경향이 있다.

[0082] 상기와 같은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는 알루미늄 원소의 양을 제어하는 수법으로서, 예컨대, 후술하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 제조방법에 기재된 (II-1) 유기 알루미늄옥시 화합물 및 (II-3) 유기 알루미늄 화합물의 에틸렌· α -올레핀 공중합체 제조 공정에 있어서의 농도의 조정, 또는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 제조 공정에서의 메탈로센 화합물의 중합 활성을 조정하는 수법을 들 수 있다.

[0083] (요건 a7)

[0084] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의, ^{13}C -NMR 스펙트럼 및 하기 수학적 식 1로부터 구해지는 B값은 0.9~1.5인 것이 바람직하고, 0.9~1.3인 것이 더 바람직하고, 0.95~1.3인 것이 보다 바람직하고, 0.95~1.2인 것이 특히 바람직하고, 1.0~1.2인 것이 가장 바람직하다. B값은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 중합할 때의 중합 촉매를 변경하는 것에 의해 조정 가능하다. 보다 구체적으로는, 후술하는 메탈로센 화합물을 이용함으로써, B값이 상기의 수치 범위에 있는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다.

[0085] [수학적 식 1]

[0086]
$$B\text{값}=[P_{OE}]/(2\times[P_O]\times[P_E])$$

[0087] (수학적 식 1 중, $[P_E]$ 는 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내고, $[P_O]$ 는 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내며, $[P_{OE}]$ 는 전체 dyad 연쇄에 포함되는 α -올레핀·에틸렌 연쇄의 비율(몰분율)을 나타낸다)

[0088] 이 B값은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중에서의 에틸렌 단위와 α -올레핀 단위의 분포 상태를 나타내는 지표이며, J. C. Randall(Macromolecules, 15, 353(1982)), J. Ray(Macromolecules, 10, 773(1977)) 등의 보고에 근거하여 구할 수 있다.

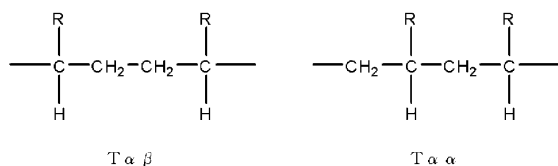
[0089] B값이 클수록, 에틸렌 단위 또는 α -올레핀 공중합체의 블록적 연쇄가 짧아져, 에틸렌 단위와 α -올레핀 단위의 분포가 균일하고, 공중합 고무의 조성 분포가 좁음을 나타내고 있다. 한편, B값이 0.9 미만이면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 조성 분포가 넓어진다. 특히, 에틸렌 단위의 블록적 연쇄가 많아져, 결정성이 높고, 투명성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 캘린더 성형시의 뱅크에의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 침입성이 저하되거나, 또는 캘린더 롤에의 붙들림이 불충분해진다. 이것 때문에, 예컨대 100℃ 이상의 고온에서의 캘린더 성형을 행할 필요가 있어, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 유기 과산화물을 혼입해 넣는 경우에, 가공 반응이 진행되기 쉽다. 이것에 의해, 태양 전지 봉지재의 시트에 겔상의 이물이 발생하여, 시트의 외관이 악화되는 경향이 있다. 또한, 고온 조건 하에서 캘린더 성형을 행하면, 실레인 커플링제, 유기 과산화물 및 그 밖의 안정제 등이 휘발되기 쉬워지므로, 접착성이나 내열성, 장기 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 유연성이 낮아, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시에 태양 전지 소자의 균열이나, 박막 전극의 깨짐 등이 발생하는 경우가 있다.

[0090] (요건 a8)

[0091] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의, ^{13}C -NMR 스펙트럼에 있어서의 $T\alpha\alpha$ 에 대한 $T\alpha\beta$ 의 강도비($T\alpha\beta/T\alpha\alpha$)는 1.5 이하인 것이 바람직하고, 1.2 이하인 것이 더 바람직하고, 1.0 이하인 것이 특히 바람직하고, 0.7 미만인 것이 가장 바람직하다. $T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ 는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 중합할 때의 중합 촉매를 변경하는 것에 의해 조정 가능하다. 보다 구체적으로는, 후술하는 메탈로센 화합물을 이용함으로써, $T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ 가 상기의 수치 범위에 있는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다.

[0092] ^{13}C -NMR 스펙트럼에 있어서의 $T\alpha\alpha$ 와 $T\alpha\beta$ 는, 탄소수 3 이상의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위 중의 「 CH_2 」의 피크 강도에 대응한다. 보다 구체적으로는, 이하와 같이, 제3급 탄소에 대한 위치가 다른 2종류의 「 CH_2 」의 피크 강도를 각각 의미하고 있다.

화학식 1



[0093]

[0094]

Tαβ/Tαα는 이하와 같이 하여 구할 수 있다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 NMR 측정 장치(예컨대, 니혼전자사(JEOL Ltd.)제의 상품명 「JEOL-GX270」)를 사용하여 측정한다. 측정은, 시료 농도가 5 중량%가 되도록 조정된 헥사클로로부타다이엔/d6-벤젠=2/1(부피비)의 혼합 용액을 이용하여, 67.8MHz, 25℃, d6-벤젠(128ppm) 기준으로 행한다. 측정된 ¹³C-NMR 스펙트럼을, 린데만-아담스의 제안(Analysis Chemistry, 43, p1245(1971)), J. C. Randall(Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201(1989))에 따라서 해석하여, Tαβ/Tαα를 구한다.

[0095]

에틸렌·α-올레핀 공중합체의 ¹³C-NMR에서의 Tαα에 대한 Tαβ의 강도비(Tαβ/Tαα)는, 중합 반응 중에서의, α-올레핀의 중합 촉매에의 배위 상태를 나타내고 있다. Tαβ형에서 α-올레핀이 중합 촉매에 배위한 경우, α-올레핀의 치환기가 폴리머쇄의 중합 성장 반응의 방해가 되어, 저분자량 성분의 생성을 조장하는 경향이 있다. 따라서, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 시트에 끈적거림이 발생하므로 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향도 있다. 또, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다. 또한, 저분자량 성분이 시트 표면으로 블리드(bleed)하여 오기 때문에 접착의 저해가 되어, 접착성이 저하된다.

[0096]

(요건 a9)

[0097]

(분자량 분포 Mw/Mn)

[0098]

에틸렌·α-올레핀 공중합체의, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)로 측정한 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로 표시되는 분자량 분포 Mw/Mn은, 1.2~3.5의 범위에 있는 것이 바람직하고, 1.7~3.0의 범위에 있는 것이 더 바람직하고, 1.7~2.7의 범위에 있는 것이 보다 바람직하고, 1.9~2.4의 범위에 있는 것이 특히 바람직하다. 에틸렌·α-올레핀 공중합체의 분자량 분포 Mw/Mn은, 중합할 때에, 후술하는 메탈로센 화합물을 이용하는 것에 의해 조절할 수 있다.

[0099]

Mw/Mn을 1.2 미만으로 하기 위해서는, 리빙 중합적으로 에틸렌·α-올레핀 공중합체를 중합할 필요가 있어, 촉매 활성이 얻어지지 않는다. 또는, 종래 공지된 중합 방법으로 수득된 에틸렌·α-올레핀 공중합체의 저분자량 성분, 고분자량 성분의 분리가 필요해지기 때문에, 제조 비용이 높아진다. 또한, 캘린더 성형할 수 있는 온도 폭도 좁고, 균일한 두께의 시트를 수득하기 어려워, 시트 성형이 곤란해지는 경향이 있다.

[0100]

한편, Mw/Mn이 3.5 초과이면, 저분자량 성분이 많아지기 때문에 시트에 끈적거림이 발생하여 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 일반적으로, 분자량 분포 Mw/Mn이 넓어지면 조성 분포도 넓어지는 것이 알려져 있다. 따라서, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 게다가, 티어링이 발생하거나 하는 경우도 있다. 또한, 시트에 끈적거림이 발생하므로 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향도 있다. 또한, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다. 또한, 저분자량 성분이 시트 표면으로 블리드해 오기 때문에 접착에 저해가 되어, 접착성이 저하된다.

[0101]

중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는, Waters사제의 겔 침투 크로마토그래프(상품명 「Alliance GPC-2000형」)를 사용하여, 이하와 같이 하여 측정할 수 있다. 분리 컬럼에는, 상품명 「TSKgel GMH6-HT」 2개, 및 상품명 「TSKgel GMH6-HTL」 2개를 사용했다. 컬럼 크기는, 어느 것이나 내경 7.5mm, 길이 300mm로 하고, 컬럼 온도는 140℃로 하고, 이동상에는 o-다이클로로벤젠(와코순야쿠공업사(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)제) 및 산화방지제로서 BHT(다케다약품사(Takeda Pharmaceutical Co., Ltd.)제) 0.025중량%

를 이용했다. 이동상을 1.0ml/분의 속도로 이동시키고, 시료 농도는 15mg/10ml로 하고, 시료 주입량은 500 μ l로 하며, 검출기로서 시차굴절계를 이용했다. 표준 폴리스타이렌은, 분자량이 $M_w \leq 1000$ 및 $M_w \geq 4 \times 10^6$ 인 것에 대해서는 도소사(Tosoh Corporation)제의 것을 이용했다. 또한, 분자량이 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 인 것에 대해서는 프레스 케미컬사(Pressure Chemical Co., Ltd.)제의 것을 이용했다. 분자량은, 유니버설 교정하여, 이용한 각 α -올레핀에 맞춰 에틸렌· α -올레핀 공중합체로 환산한 값이다.

[0102] (요건 a10)

[0103] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의, 고상 추출 처리 후의 추출액으로부터 이온 크로마토그래피에 의해 검출되는 염소 이온의 함유 비율은 2ppm 이하인 것이 바람직하고, 1.5ppm 이하인 것이 더 바람직하고, 1.2ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. ppm의 기준은 중량이다. 염소 이온의 함유 비율은, 후술하는 메탈로센 화합물의 구조 및 중합 조건을 조정하는 것에 의해 조정할 수 있다. 즉, 촉매의 중합 활성을 높게 하는 것에 의해, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 촉매 잔사량을 적게 하여, 염소 이온의 함유 비율이 상기의 수치 범위에 있는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다.

[0104] 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 염소 이온의 함유 비율이 2ppm 초과이면, 은 등으로 구성되는 전극을 부식시켜, 태양 전지 모듈의 장기 신뢰성을 저하시키는 경우가 있다. 한편, 염소 원자를 포함하지 않는 메탈로센 화합물을 이용함으로써, 실질적으로 염소 이온을 포함하지 않는 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다.

[0105] 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 염소 이온의 함유 비율은, 예컨대, 오토클레이브 등을 이용하여 멸균 세정된 유리 용기에 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 약 10g 정밀 칭량하고, 초순수를 100ml 가하여 밀폐한 후, 상온에서 30분간 초음파(38kHz) 추출을 행하여 수득되는 추출액을 사용하고, 다이오넥스사(Dionex Corporation)제의 이온 크로마토그래프 장치(상품명 「ICS-2000」)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0106] (요건 a11)

[0107] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의, 아세트산 메틸로의 추출량은 5.0중량% 이하인 것이 바람직하고, 4.0중량% 이하인 것이 더 바람직하고, 3.5중량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.0중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 아세트산 메틸로의 추출량이 많은 것은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 저분자량 성분이 많이 포함되어 있고, 분자량 분포 또는 조성 분포가 넓어지고 있다는 것을 나타내고 있다. 그 때문에, 후술하는 메탈로센 화합물을 사용하여, 중합 조건을 조정하는 것에 의해, 아세트산 메틸로의 추출량이 적은 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다.

[0108] 예컨대, 중합기 내에서의 중합 체류 시간을 짧게 하는 것에 의해, 중합 활성이 저하된 메탈로센 화합물을 중합계 외로 내보내면, 저분자량 성분의 생성을 억제할 수 있다. 속슬레 추출법에서의 아세트산 메틸로의 추출량이 5.0중량% 초과이면, 시트에 끈적거림이 발생하여 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 일반적으로, 분자량 분포 M_w/M_n 이 넓어지면 조성 분포도 넓어진다는 것이 알려져 있다. 따라서, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다. 또한, 저분자량이 시트 표면에 블리드해 오기 때문에 접착의 저해가 되어, 접착성이 저하된다.

[0109] 아세트산 메틸로의 추출량은, 예컨대 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 약 10g 정도 정밀 칭량하여, 아세트산 메틸이나 메틸 에틸 케톤 등의 저비점이며서 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 빈(貧)용매로 되는 유기 용매를 이용하여, 각 용매 비점 이상의 온도로 속슬레 추출을 행하여, 추출 전후의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 중량차 또는 추출 용매를 휘발시킨 잔사량으로부터 산출된다.

[0110] (용해 피크)

[0111] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의, 시차 주사 열량 측정(DSC)에 근거하는 용해피크는 30~90℃의 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 33~90℃의 범위에 존재하는 것이 더 바람직하고, 30~88℃의 범위에 존재하는 것이 특히 바람직하다. 용해 피크가 90℃ 초과이면, 결정성이 높아, 투명성이 저하되는 경향이 있다. 또한, 캘린더 성형시의 बैं크에의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 침입성이 저하되거나, 또는 캘린더 롤에의 붙들림이 불충분해진다. 이것 때문에, 예컨대 100℃ 이상의 고온에서 캘린더 성형을 행할 필요가 있어, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 유기 과산화물을 혼입해 넣는 경우에, 가교 반응이 진행되기 쉽다. 이것에 의해, 태양 전지 봉지재의 시트에 겔상의 이물이 발생하여, 시트의 외관이 악화되는 경향이 있다. 또한, 고온 조건 하에서 캘린더 성형을

행하면, 실레인 커플링제, 유기 과산화물 및 그 밖의 안정제 등이 휘발되기 쉬워지므로, 접착성이나 내열성, 장기 신뢰성이 저하되는 경우가 있다. 또한, 유연성이 낮아, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시에 태양 전지 소자의 균열이나, 박막 전극의 깨짐 등이 발생하는 경우가 있다. 용해 피크가 30℃ 미만이면, 캘린더 성형시에 시트가 캘린더 롤 표면에 달라붙기 쉬워진다. 이것 때문에, 캘린더 롤로부터 시트를 박리하는 것이 곤란해져, 두께가 균일한 태양 전지 봉지재의 시트를 수득하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 시트에 끈적거림이 발생하므로 블록킹되어 버려, 시트의 조출성이 악화되는 경향도 있다. 또한, 가교가 불충분해져, 내열성이 저하될 우려가 있다.

[0112] (MFR10/MFR2)

[0113] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의, ASTM D1238에 준거하여 190℃, 2.16kg 하중의 조건에서 측정한 용융 유량(MFR 2)과 10kg 하중에서 측정한 용융 유량(MFR10)의 비 MFR10/MFR2의 값이, 5.63 이상인 것이 바람직하고, 6.0 이상인 것이 더욱 바람직하고, 6.1 이상인 것이 특히 바람직하다. MFR10/MFR2의 값은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 장쇄 분기 정도의 지표가 된다. MFR10/MFR2의 값이 5.63 미만이면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중에 장쇄 분기가 적어서, 탄성률도 저하된다. 이것 때문에, 캘린더 롤면으로부터의 박리시에 시트가 지나치게 신장되거나 하여, 균일한 두께의 시트 성형이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 티어링이 발생하거나 하는 경우가 있다. 또한, 수지 조성물에 「끈기」가 없어지기 때문에, 예컨대 0.3mm 이상의 두꺼운 시트를 성형하는 것이 곤란해지는 경향이 있다.

[0114] (에틸렌· α -올레핀 공중합체의 제조방법)

[0115] 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 이하에 나타내는 여러 가지 메탈로센 화합물을 촉매로서 이용하여 제조할 수 있다. 메탈로센 화합물로서는, 예컨대, 일본 특허공개 2006-077261호 공보, 일본 특허공개 2008-231265호 공보, 일본 특허공개 2005-314680호 공보 등에 기재된 메탈로센 화합물을 이용할 수 있다. 단, 이들 특허문헌에 기재된 메탈로센 화합물과는 다른 구조의 메탈로센 화합물을 사용할 수도 있고, 2종 이상의 메탈로센 화합물을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0116] 메탈로센 화합물을 이용하는 중합 반응으로서, 예컨대 이하에 나타내는 태양을 적합예로서 들 수 있다.

[0117] (I) 메탈로센 화합물과, (II) (II-1) 유기 알루미늄옥시 화합물, (II-2) 상기 메탈로센 화합물(I)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (II-3) 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물(조촉매라고도 한다)로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에, 에틸렌과 α -올레핀 등으로부터 선택되는 1종 이상의 모노머를 공급한다.

[0118] (II-1) 유기 알루미늄옥시 화합물, (II-2) 상기 메탈로센 화합물(I)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물, 및 (II-3) 유기 알루미늄 화합물로서, 예컨대, 일본 특허공개 2006-077261호 공보, 일본 특허공개 2008-231265호 공보, 및 일본 특허공개 2005-314680호 공보 등에 기재된 메탈로센 화합물을 이용할 수 있다. 단, 이들 특허문헌에 기재된 메탈로센 화합물과는 다른 구조의 메탈로센 화합물을 사용해도 좋다. 이들 화합물은, 개별로, 또는 미리 접촉시켜 중합 분위기에 투입해도 좋다. 또한, 예컨대 일본 특허공개 2005-314680호 공보 등에 기재된 미립자상 무기 산화물 담체에 담지하여 사용해도 좋다.

[0119] 바람직하게는, 전술한 (II-2) 상기 메탈로센 화합물(I)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물을, 실질적으로 사용하지 않고서 제조한다. (II-2) 메탈로센 화합물(I)과 이온쌍을 형성하는 화합물이, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중에 잔류하면, 전기 특성의 저하를 야기하는 경향이 있기 때문이다.

[0120] 또한, 종래 공지된 지글러-나타 촉매와 (II-3) 유기 알루미늄 화합물을 사용한 계에서 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 제조할 수도 있다. 이 경우, 제조 후의 수지를 산 등으로 탈회 처리하여, 수지 중의 금속 성분이나 이온 함유량을 저감시킴으로써, 전기 특성이 우수한 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득할 수 있다. 그러나, 이 방법으로 수득되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체에서는 산이나 알칼리가 잔류하기 쉬워, 이들 산이나 알칼리가 전극의 부식을 일으키는 경향이 있다. 또 탈회 처리를 실시하기 때문에, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 비용도 높아진다.

[0121] 따라서, 에틸렌· α -올레핀 공중합체는, 메탈로센 화합물(I)과, (II-1) 유기 알루미늄옥시 화합물 및 (II-3) 유기 알루미늄 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물로 이루어지는 올레핀 중합용 촉매의 존재 하에서 중합하여 제조하는 것이 바람직하다.

[0122] 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 중합은, 종래 공지된 기상 중합법, 및 슬러리 중합법, 용액 중합법 등의 액상 중

합법의 어느 것으로도 행할 수 있다. 바람직하게는 용액 중합법 등의 액상 중합법에 의해 행해진다. 상기와 같은 메탈로센 화합물을 이용하여, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 공중합을 행하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 제조하는 경우, (I)의 메탈로센 화합물은, 반응 용적 1리터당, 통상 $10^{-9} \sim 10^{-1}$ 몰, 바람직하게는 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ 몰이 되는 양으로 사용된다.

[0123] 화합물(II-1)은, 화합물(II-1)과, 화합물(I) 중의 전체 전이 금속 원자(M)의 몰비[(II-1)/M]가 통상 1~10000, 바람직하게는 10~5000이 되는 양으로 사용된다. 화합물(II-2)은, 화합물(I) 중의 전체 전이 금속(M)과의 몰비[(II-2)/M]가, 통상 0.5~50, 바람직하게는 1~20이 되는 양으로 사용된다. 화합물(II-3)은, 중합 용적 1리터당, 통상 0~5밀리몰, 바람직하게는 약 0~2밀리몰이 되는 양으로 사용된다.

[0124] 용액 중합법에서는, 상술한 바와 같이 메탈로센 화합물의 존재 하에, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 공중합을 행하는 것에 의해, 코모노머 함량이 높고, 조성 분포가 좁고, 분자량 분포가 좁은 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 효율 좋게 제조할 수 있다. 여기서, 에틸렌과 탄소수 3~20의 α -올레핀의 투입 몰비는, 통상, 에틸렌: α -올레핀=10:90~99.9:0.1, 바람직하게는 에틸렌: α -올레핀=30:70~99.9:0.1, 더 바람직하게는 에틸렌: α -올레핀=50:50~99.9:0.1이다.

[0125] 탄소수 3~20의 α -올레핀으로서는, 직쇄상 또는 분기상의 α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 1-뷰텐, 2-뷰텐, 1-펜텐, 3-메틸-1-뷰텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 등을 들 수 있다. 용액 중합법에 있어서 사용할 수 있는 α -올레핀의 예에는, 극성기 함유 올레핀도 포함된다. 극성기 함유 올레핀으로서는, 예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 무수 말레산 등의 α, β -불포화 카복실산류, 및 이들의 나트륨염 등의 금속염류; 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸 등의 α, β -불포화 카복실산 에스테르류; 아세트산 바이닐, 프로피온산 바이닐 등의 바이닐 에스테르류; 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜 등의 불포화 글리시딜류 등을 들 수 있다. 또한, 방향족 바이닐 화합물, 예컨대, 스타이렌, o-메틸스타이렌, m-메틸스타이렌, p-메틸스타이렌, o,p-다이메틸스타이렌, 메톡시스타이렌, 바이닐벤조산, 바이닐벤조산 메틸, 바이닐벤질 아세테이트, 하이드록시스타이렌, p-클로로스타이렌, 다이바이닐벤젠 등의 스타이렌류; 3-페닐프로필렌, 4-페닐프로필렌, α -메틸스타이렌 등을 반응계에 공존시켜 고온 용액 중합을 진행시키는 것도 가능하다. 이상 기술한 α -올레핀 중에서는, 프로필렌, 1-뷰텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 및 1-옥텐이 바람직하게 사용된다. 또한, 용액 중합법에 있어서, 탄소수가 3~20인 환상 올레핀류, 예컨대, 사이클로펜텐, 사이클로헥텐, 노보넨, 5-메틸-2-노보넨 등을 병용할 수도 있다.

[0126] 「용액 중합법」이란, 후술하는 불활성 탄화수소 용매 중에 폴리머가 용해된 상태로 중합을 행하는 방법의 총칭이다. 용액 중합법에 있어서의 중합 온도는, 통상 0~200℃, 바람직하게는 20~190℃, 더 바람직하게는 40~180℃이다. 용액 중합법에 있어서는, 중합 온도가 0℃ 미만인 경우, 그 중합 활성은 극단적으로 저하되고, 중합열의 제열(除熱)도 곤란해져 생산성의 점에서 실용적이지 않다. 또한, 중합 온도가 200℃를 초과하면, 중합 활성이 극단적으로 저하되기 때문에 생산성의 점에서 실용적이지 않다.

[0127] 중합 압력은, 통상, 상압~10MPa 게이지압, 바람직하게는 상압~8MPa 게이지압의 조건 하이다. 공중합은, 회분식, 반연속식, 연속식의 어느 방법으로도 행할 수 있다. 반응 시간(공중합 반응이 연속법으로 실시되는 경우에는, 평균 체류 시간)은, 촉매 농도, 중합 온도 등의 조건에 따라서도 다르고, 적절히 선택할 수 있지만, 통상 1분간~3시간, 바람직하게는 10분간~2.5시간이다. 또한, 중합을 반응 조건이 다른 2단 이상으로 나눠 행하는 것도 가능하다. 수득되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 분자량은, 중합계 중의 수소 농도나 중합 온도를 변화시키는 것에 의해서도 조절할 수 있다. 또한, 사용하는 화합물(II)의 양에 의해 조절할 수도 있다. 수소를 첨가하는 경우, 그 양은, 생성되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체 1kg당 0.001~5,000NL 정도가 적당하다. 또한, 수득되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 분자 말단에 존재하는 바이닐기 및 바이닐리덴기는, 중합 온도를 높게 하는 것, 수소 첨가량을 최대한 적게 하는 것으로 조절할 수 있다.

[0128] 또한, 에틸렌계 중합체 중의 장쇄 분기 구조는, β -수소 탈리 반응에 의해 생성된 말단 바이닐기를 갖는 분자쇄(매크로모노머)가, 재삽입됨으로써 생성된다고 생각되고 있다. 따라서, 수득되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 MFR10/MFR2의 값은, 후술하는 실시예와 같은 배위 중합의 경우, 용액 중의 매크로모노머 농도 및 에틸렌 농도에 의해 변동된다고 생각된다. 그 때문에, 용액 중의 매크로모노머 농도와 에틸렌 농도의 비([매크로모노머]/[에틸렌])를 증감시킴으로써, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 MFR10/MFR2를 제어할 수 있다. 일반적으로 [매크로모노머]/[에틸렌]의 값이 높으면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 장쇄 분기량은 증가되는 경향이 있다. 한편, [매크로모노머]/[에틸렌]의 값이 낮으면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 장쇄 분기량은 저하되는 경향이 있다. 용액 중의 [매크로모노머]/[에틸렌]의 값을 증감시키는 구체적인 수법으로서는, 이하에 나타내는

수법([1]~[4] 등)을 들 수 있다.

[0129] [1] 중합 온도

[0130] 중합 온도가 낮을수록, β -수소 탈리 반응이 일어나기 어려워진다. 그 때문에, 중합 온도를 낮게 하면, [매크로모노머]/[에틸렌]의 값이 작아져, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 MFR10/MFR2의 값은 저하된다.

[0131] [2] 폴리머 농도

[0132] 용액 중의 폴리머 농도를 낮게 하면, 상대적으로 매크로모노머 농도도 낮아진다. 이것 때문에, [매크로모노머]/[에틸렌]의 값이 작아져, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 MFR10/MFR2가 저하된다.

[0133] [3] 에틸렌 전화율

[0134] 에틸렌 전화율을 낮게 하면, 용액 중의 에틸렌 농도가 높아진다. 이것 때문에, [매크로모노머]/[에틸렌]의 값이 작아져, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 MFR10/MFR2가 저하된다.

[0135] [4] 용매종

[0136] 중합 용매로서 고비점의 용매를 사용하면, 용액 중의 에틸렌 농도가 높아진다. 이것 때문에, [매크로모노머]/[에틸렌]의 값이 작아져, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 MFR10/MFR2가 저하된다.

[0137] 그밖에도, β -수소 탈리 반응을 제어하는 것 이외에, AI에의 연쇄 이동 반응 등을 제어하는 것에 의해 [매크로모노머]/[에틸렌]의 값을 증감시켜, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 MFR10/MFR2를 변화시킬 수 있다.

[0138] 용액 중합법에 있어서 사용되는 용매는, 통상 불활성 탄화수소 용매이며, 바람직하게는 상압 하에서의 비점이 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 인 포화 탄화수소이다. 구체적으로는, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 옥테인, 데케인, 도데케인, 등유 등의 지방족 탄화수소; 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 메틸사이클로펜테인 등의 지환족 탄화수소를 들 수 있다. 한편, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류나, 에틸렌 클로라이드, 클로로벤젠, 다이클로로메테인 등의 할로젠화 탄화수소도 「불활성 탄화수소 용매」의 범주에 들어가고, 그의 사용을 제한하는 것은 아니다.

[0139] 상기한 바와 같이, 용액 중합법에 있어서는, 종래 빈번히 사용되어 온 방향족 탄화수소에 용해되는 유기 알루미늄옥시 화합물뿐만 아니라, 지방족 탄화수소나 지환족 탄화수소에 용해되는 MMAO와 같은 수식 메틸 알루미늄옥산을 사용할 수 있다. 이 결과, 용액 중합용의 용매로서 지방족 탄화수소나 지환족 탄화수소를 채용하면, 중합계 내나 생성되는 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중에 방향족 탄화수소가 혼입될 가능성을 거의 완전히 배제하는 것이 가능해진다. 즉, 용액 중합법은, 환경 부하를 경감화할 수 있고, 인체 건강에의 영향을 최소화할 수 있다고 하는 특징도 갖는다. 한편, 물성치의 편차를 억제하기 위해, 중합 반응에 의해 수득된 에틸렌· α -올레핀 공중합체, 및 소망에 따라 첨가되는 다른 성분은, 임의의 방법으로 용융되어, 혼련, 조립(造粒) 등을 실시하는 것이 바람직하다.

[0140] (에틸렌계 수지 조성물)

[0141] 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 전술한 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부와 에틸렌성 불포화 실레인 화합물 등의 실레인 커플링제 0.1~5중량부와, 유기 과산화물 등의 가교제 0.1~3중량부를 함유하는 에틸렌계 수지 조성물로 이루어지는 것이, 바람직한 태양이다.

[0142] 또한, 에틸렌계 수지 조성물에는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물이 0.1~4중량부와, 유기 과산화물이 0.2~3중량부가 함유되는 것이 바람직하고, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물이 0.1~3중량부, 유기 과산화물이 0.2~2.5중량부 함유되는 것이 특히 바람직하다.

[0143] (에틸렌성 불포화 실레인 화합물)

[0144] 에틸렌성 불포화 실레인 화합물이 0.1중량부 미만이면, 접착성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물이 5중량부 초과이면, 태양 전지 봉지재의 비용과 성능의 균형이 나쁘고, 또한, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물을 태양 전지 모듈의 라미네이트시에 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 그래프트 반응시키기 위한 유기 과산화물의 첨가량이 많아지는 경향이 있다. 이것 때문에, 태양 전지 봉지재를 캘린더 성형기에서 시트상으로 하여 수득할 때에 겔화를 일으켜, 겔물에 의해 시트의 표면에 요철이 발생하여, 외관이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 겔물을 포함하는 시트에 전압을 걸면 시트 내부의 겔물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저

하된다. 또한, 젤물 계면에서의 투습이 일어나기 쉬워져, 투습성이 저하된다. 또한, 시트 표면에 요철이 발생하기 때문에, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 태양 전지 소자, 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착성도 저하된다. 또한, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물이 과잉이면, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물 자체가 축합 반응을 일으켜, 태양 전지 봉지재에 흰 줄무늬로서 존재하여, 제품 외관이 악화된다. 또한, 과잉의 실레인 커플링제는, 유리 등의 피착체와 축합 반응을 한 후, 유기 과산화물의 양이 적은 경우에, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 주쇄에의 그래프트 반응이 불충분해져, 접착성이 저하되는 경향도 있다.

[0145] 에틸렌성 불포화 실레인 화합물은, 종래 공지된 것을 사용할 수 있고, 특별히 제한은 없다. 구체적으로는, 바이닐트라이에톡시실레인, 바이닐트라이메톡시실란, 바이닐트리스(β -메톡시에톡시실레인), γ -글리시독시프로필트라이메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 접착성이 양호한 γ -글리시독시프로필메톡시실레인, γ -아미노프로필트라이에톡시실레인, γ -메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인, 바이닐트라이에톡시실레인을 들 수 있다.

[0146] (유기 과산화물)

[0147] 유기 과산화물이 0.1중량부 미만이면, 태양 전지 봉지재의 가교 정도나 가교 속도 등의 가교 특성이 저하되거나, 또는 에틸렌성 불포화 실레인 화합물의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 주쇄에의 그래프트 반응이 불충분해져, 내열성 및 접착성이 저하된다. 한편, 유기 과산화물이 3중량부 초과이면, 태양 전지 봉지재를 캘린더 성형기에서 시트상으로 하여 수득할 때에 젤화가 일어나, 젤물에 의해 시트의 표면에 요철이 발생하여, 외관이 악화되는 경우가 있다. 또한, 젤물을 포함하는 시트에 전압을 걸면 시트 내부의 젤물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저하된다. 또한, 젤물 계면에서의 투습이 일어나기 쉬워져, 투습성이 저하된다. 또한, 시트 표면에 요철이 발생하기 때문에, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 태양 전지 소자, 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착성도 저하된다. 또한, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시의 가교가 지나치게 진행되어 열수축이 커져, 태양 전지 모듈의 단부가 충분히 태양 전지 봉지재로 매입(埋入)되지 않거나, 열수축이 지나치게 크기 때문에 태양 전지 소자가 균열되거나 하는 경우가 있다. 또한, 가교가 지나치게 진행된다면, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 열화도 진행되어, 내열성, 색조 및 유연성이 악화되는 경우가 있다.

[0148] 유기 과산화물은, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물과 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 그래프트 변성시의 라디칼 개시제로서, 또한, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시의 가교 반응시의 라디칼 개시제로서 사용된다. 에틸렌· α -올레핀 공중합체에, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물을 그래프트 변성하는 것에 의해, 유리, 백 시트, 태양 전지 소자, 전극과의 접착성이 양호한 태양 전지 모듈이 수득된다. 또한, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 가교하는 것에 의해, 내열성, 접착성이 우수한 태양 전지 모듈을 수득할 수 있다.

[0149] 바람직하게 사용되는 유기 과산화물은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 에틸렌성 불포화 실레인 화합물을 그래프트 변성, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 가교하는 것이 가능한 것이지만, 캘린더 성형에서의 생산성과 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시의 가교 속도의 균형에서, 1분간 반감기 온도는 100~170℃이다. 유기 과산화물의 1분간 반감기 온도가 100℃ 미만이면, 태양 전지 봉지재를 캘린더 성형기에서 시트상으로 하여 수득할 때에 젤화를 일으켜, 젤물에 의해 시트의 표면에 요철이 발생하여, 외관이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 전압을 걸면 시트 내부의 젤물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저하된다. 또한, 젤물 계면에서의 투습이 일어나기 쉬워져, 투습성이 저하된다. 또한, 시트 표면에 요철이 발생하기 때문에, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 태양 전지 소자, 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착성도 저하된다. 또한, 태양 전지 봉지재를 장기 보존 후에 사용할 때에, 유기 과산화물이 반응하여 태양 전지 봉지재의 가교가 촉진되어, 라미네이트 가공시의 유동성이 저하되거나, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물의 그래프트 반응의 개시제로서 사용되는 유기 과산화물의 양이 감소하여, 접착성이 저하되는 경우가 있다. 유기 과산화물의 1분간 반감기 온도가 170℃ 초과이면, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시의 가교 속도가 느리고, 태양 전지 모듈의 생산성이 대폭 저하된다. 또한, 태양 전지 봉지재의 내열성, 접착성이 저하된다.

[0150] 유기 과산화물로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 1분간 반감기 온도가 100~170℃의 범위에 있는 유기 과산화물의 바람직한 구체예로서는, 다이라우로일퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸뷰틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 다이벤조일퍼옥사이드, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-뷰틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-뷰틸퍼옥시아이소뷰티레이트, t-뷰틸퍼옥시말레산, 1,1-다이(t-아밀퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-다이(t-아밀퍼옥시)사이클로헥세인, t-아밀퍼옥시아이소노나노에이트, t-아밀퍼옥시노멀옥토에이트, 1,1-다이(t-뷰틸퍼옥시)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인, 1,1-다이(t-뷰틸퍼옥시)사이클로헥세인, t-뷰틸퍼옥

시아이소프로필카보네이트, t-뷰틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트, 2,5-다이메틸-2,5-다이(벤조일퍼옥시)헥세인, t-아밀-퍼옥시벤조에이트, t-뷰틸퍼옥시아세테이트, t-뷰틸퍼옥시아이소노나노에이트, 2,2-다이(t-뷰틸퍼옥시)뷰테인, t-뷰틸퍼옥시벤조에이트 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 다이라우로일퍼옥사이드, t-뷰틸퍼옥시아이소프로필카보네이트, t-뷰틸퍼옥시아세테이트, t-뷰틸퍼옥시아이소노나노에이트, t-뷰틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트, t-뷰틸퍼옥시벤조에이트 등을 들 수 있다.

[0151] (자외선 흡수제, 광 안정화제, 내열 안정제)

[0152] 에틸렌계 수지 조성물에는, 자외선 흡수제, 광 안정화제, 및 내열 안정제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 첨가제가 함유되는 것이 바람직하다. 이들 첨가제의 배합량은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 0.005~5중량부인 것이 바람직하다. 또한, 상기 3종으로부터 선택되는 적어도 2종의 첨가제를 함유하는 것이 바람직하고, 특히, 상기 3종 모두가 함유되어 있는 것이 바람직하다. 상기 첨가제의 배합량이 상기 범위에 있으면, 고온 고습에의 내성, 열 사이클의 내성, 내후 안정성, 및 내열 안정성을 향상시키는 효과를 충분히 확보하고, 또한, 태양 전지 봉지재의 투명성이나 유리, 백 시트, 태양 전지 소자, 전극, 알루미늄과의 접착성의 저하를 막을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0153] 자외선 흡수제로서는, 구체적으로는, 2-하이드록시-4-노몰옥틸옥시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2,2-다이하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시-4-카복시벤조페논, 2-하이드록시-4-N-옥톡시벤조페논 등의 벤조페논계; 2-(2-하이드록시-3,5-다이-t-뷰틸페닐)벤조트라이아졸, 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트라이아졸 등의 벤조트라이아졸계; 페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트 등의 살리실산 에스터계의 것이 사용된다.

[0154] 광 안정화제로서는, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 폴리[6-(1,1,3,3-테트라메틸뷰틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-다이일]{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}] 등의 힌더드 아민계, 힌더드 피페리딘계 화합물 등의 것이 바람직하게 사용된다.

[0155] 내열 안정제로서는, 구체적으로는, 트리스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐)포스파이트, 비스[2,4-비스(1,1-다이메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스터아인산, 테트라키스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐)[1,1-바이페닐]-4,4'-다이일비스포스포나이트, 및 비스(2,4-다이-tert-뷰틸페닐)펜타에리트리톨다이포스파이트 등의 포스파이트계 내열 안정제; 3-하이드록시-5,7-다이-tert-뷰틸-퓨란-2-온과 o-자일렌의 반응 생성물 등의 락톤계 내열 안정제; 3,3',3'',5,5',5''-헥사-tert-뷰틸-a',a'',a'''-(메틸렌-2,4,6-트라이일)트라이-p-크레졸, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)벤질벤젠, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 싸이오다이에틸렌비스[3-(3,5-다이-tert-뷰틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트] 등의 힌더드 페놀계 내열 안정제; 황계 내열 안정제; 아민계 내열 안정제 등을 들 수 있다. 또한, 이들을 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다. 그 중에서도, 포스파이트계 내열 안정제 및 힌더드 페놀계 내열 안정제가 바람직하다.

[0156] (그 밖의 첨가제)

[0157] 태양 전지 봉지재를 구성하는 에틸렌계 수지 조성물에는, 이상 상세히 기술한 여러 가지 성분 이외의 각종 성분을, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서 적절히 함유시킬 수 있다. 예컨대, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 이외의 각종 폴리올레핀, 스타이렌계나 에틸렌계 블록 공중합체, 프로필렌계 중합체 등을 들 수 있다. 이들은, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 0.0001~50중량부, 바람직하게는 0.001~40중량부 함유되어 있어도 좋다. 또한, 폴리올레핀 이외의 각종 수지, 및/또는 각종 고무, 가소제, 충전제, 안료, 염료, 대전 방지제, 향균제, 방미제(防黴劑), 난연제, 가교 조제 및 분산제 등으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 적절히 함유할 수 있다.

[0158] 특히, 가교 조제를 함유시키는 경우에 있어서, 가교 조제의 배합량은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여 0.05~5중량부이면, 적절한 가교 구조를 가질 수 있고, 내열성, 기계 물성, 접착성을 향상시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0159] 가교 조제로서는, 올레핀계 수지에 대하여 일반적으로 사용되는 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 이러한 가교 조제는, 분자 내에 2중 결합을 갖는 화합물이다. 구체적으로는, t-뷰틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 2-메톡시에틸 아크릴레이트, 에틸카비톨 아크릴레이트, 메톡시 트라이프로필렌글리콜 아크릴레이트 등의 모노아크릴레이트; t-뷰틸 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 세틸 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 메톡시 에틸렌 글리콜 메타크릴레이트, 메톡시 폴리

에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 등의 모노메타크릴레이트; 1,4-뷰테인다이올 다이아크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이아크릴레이트, 1,9-노네인다이올 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트 등의 다이아크릴레이트; 1,3-뷰테인다이올 다이메타크릴레이트, 1,6-헥세인다이올 다이메타크릴레이트, 1,9-노네인다이올 다이메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트 등의 다이메타크릴레이트; 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 테트라메틸올메테인 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 등의 트라이아크릴레이트; 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트, 트라이메틸올메테인 트라이메타크릴레이트 등의 트라이메타크릴레이트; 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 테트라메틸올메테인 테트라아크릴레이트 등의 테트라아크릴레이트; 다이바이닐벤젠, 다이-*i*-프로펜일벤젠 등의 다이바이닐 방향족 화합물; 트라이알릴사이아누레이드, 트라이알릴아이소사이아누레이드 등의 사이아누레이드; 다이알릴프탈레이트 등의 다이알릴 화합물; 트라이알릴 화합물: *p*-퀴논다이옥심, *p*-*p'*-다이벤조일퀴논다이옥심 등의 옥심; 페닐말레이미드 등의 말레이미드를 들 수 있다. 이들 가교 조제 중에서 보다 바람직한 것은, 다이아크릴레이트, 다이메타크릴레이트, 다이바이닐 방향족 화합물, 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트, 테트라메틸올메테인 트라이아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 등의 트라이아크릴레이트; 트라이메틸올프로페인 트라이메타크릴레이트, 트라이메틸올메테인 트라이메타크릴레이트 등의 트라이메타크릴레이트; 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 테트라메틸올메테인 테트라아크릴레이트 등의 테트라아크릴레이트, 트라이알릴사이아누레이드, 트라이알릴아이소사이아누레이드 등의 사이아누레이드, 다이알릴프탈레이트 등의 다이알릴 화합물, 트라이알릴 화합물, *p*-퀴논다이옥심, *p*-*p'*-다이벤조일퀴논다이옥심 등의 옥심, 페닐말레이미드 등의 말레이미드이다. 더욱이 이들 중에서 특히 바람직한 것은, 트라이알릴아이소사이아누레이드이며, 라미네이트 후의 태양 전지 봉지재의 기포 발생이나 가교 특성의 균형이 가장 우수하다.

[0160]

태양 전지 봉지재에 사용되는 에틸렌계 수지 조성물은, 큐어라스토미터(curelaster)로 150℃, 반전 속도 100cpm에서 측정된 최대 토크치의 90%에 도달하는 시간(Tc90)이 8~14분인 것도 바람직한 태양의 하나이다. 보다 바람직하게는 8~13분, 더 바람직하게는 9~12분이다. Tc90이 8분 미만인 경우, 태양 전지 봉지재를 캘린더 성형기에서 시트상으로 하여 수득할 때에 겔화를 일으켜, 겔물에 의해 시트 표면에 요철이 발생하여, 외관이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 전압을 걸면 시트 내부의 겔물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저하된다. 또한, 겔물 계면에서의 투습이 일어나기 쉬워져, 투습성이 저하된다. 또한, 시트 표면에 요철이 발생하기 때문에, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 태양 전지 소자, 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착성도 저하된다. Tc90이 14분 초과인 경우, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시의 가교에 요하는 시간이 길어져, 태양 전지 모듈의 제조 시간이 길어지는 경향이 있다.

[0161]

태양 전지 봉지재에 사용되는 에틸렌계 수지 조성물은, 마이크로레올로지 컴파운더로 120℃, 30rpm의 조건에서 혼련을 행하여, 최저 토크치로부터 0.1Nm 오른 시간이 10~100분인 것도 바람직한 태양의 하나이다. 보다 바람직하게는 최저 토크치로부터 0.1Nm 오른 시간이 10~90분, 더 바람직하게는 최저 토크치로부터 0.1Nm 오른 시간이 10~80분이다. 최저 토크치로부터 0.1Nm 오른 시간이 10분 미만이면, 태양 전지 봉지재를 캘린더 성형기에서 시트상으로 하여 수득할 때에 겔화를 일으켜, 겔물에 의해 시트의 표면에 요철이 발생하여, 외관이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 겔물을 포함하는 시트에 전압을 걸면 시트 내부의 겔물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저하된다. 또한, 겔물 계면에서의 투습이 일어나기 쉬워져, 투습성이 저하된다. 또한, 시트 표면에 요철이 발생하기 때문에, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 박막 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착성도 저하된다. 최저 토크치로부터 0.1Nm 오른 시간이 100분 초과이면, 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형시의 가교 특성이 불충분해져, 내열성, 유리 접착성이 저하된다.

[0162]

(태양 전지 봉지재)

[0163]

본 발명의 태양 전지 봉지재는, 유리, 백 시트, 박막 전극, 알루미늄 프레임, 태양 전지 소자 등의 각종 태양 전지 부재와의 접착성, 내열성, 캘린더 성형성 및 가교 특성의 균형이 우수하고, 또한, 투명성, 유연성, 내후성, 부피 고유 저항, 전기 절연성, 투습성, 전극 부식성, 프로세스 안정성이 우수하다. 이것 때문에, 종래 공지된 태양 전지 모듈의 태양 전지 봉지재로서 적합하게 사용된다. 본 발명의 태양 전지 봉지재의 제조방법으로서, 통상 사용되고 있는 방법, 니더, 팬버리 믹서, 압출기, 캘린더 성형기 등에 의해 용융 블렌드하는 것에 의해 제조하는 것이 가능하지만, 그 중에서도 캘린더 성형기에서의 제조가 바람직하다.

[0164]

태양 전지 봉지재는, 그 전체 형상이 시트상인 것도 바람직한 실시형태의 하나이다. 또한, 전술한 에틸렌계 수

지 조성물로 이루어지는 시트를 적어도 1층 갖는, 다른 층과 복합화된 태양 전지 봉지재도 적합하게 이용할 수 있다. 태양 전지 봉지재의 층의 두께는, 통상 0.01~2mm, 바람직하게는 0.05~1.5mm, 더 바람직하게는 0.1~1.2mm, 특히 바람직하게는 0.2~1mm, 보다 바람직하게는 0.3~0.9mm, 가장 바람직하게는 0.3~0.8mm이다. 두께가 이 범위 내이면, 라미네이트 공정에서의 유리, 태양 전지 소자, 박막 전극 등의 파손을 억제할 수 있고, 또한, 충분한 광선 투과율을 확보하는 것에 의해 높은 광 발전량을 얻을 수 있다. 게다가, 저온에서의 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형이 가능하므로 바람직하다.

[0165]

태양 전지 봉지재의 시트의 성형 방법에는 특별히 제한은 없지만, 공지된 각종의 성형 방법(캐스팅 성형, 압출 시트 성형, 인플레이션 성형, 사출 성형, 압축 성형, 캘린더 성형 등)을 채용하는 것이 가능하다. 특히, 용융 수지를 가열한 금속 롤(캘린더 롤)로 압연하는 것에 의해 원하는 두께의 시트나 필름을 제작하는 캘린더 성형기를 사용하여, 에틸렌· α -올레핀 공중합체와, 실레인 커플링제, 유기 과산화물, 자외선 흡수제, 광 안정제, 내열 안정제, 및 필요에 따라 사용되는 그 밖의 첨가제의 용융 혼련을 행하면서 캘린더 성형을 행하여, 시트상의 태양 전지 봉지재를 수득하는 것이 가장 바람직한 실시형태이다. 캘린더 성형기로서는, 공지된 각종 캘린더 성형기를 사용할 수 있고, 믹싱 롤, 3본 캘린더 롤, 4본 캘린더 롤을 사용할 수 있다. 4본 캘린더 롤로서는, 특히, I형, S형, 역L형, Z형, 사(斜)Z형 등을 사용할 수 있다. 또한, 캘린더 롤에 걸기 전에, 에틸렌계 수지 조성물을 적절한 온도까지 가열해 놓는 것이 바람직하고, 예컨대, 밴버리 믹서, 니더, 압출기 등을 설치하는 것도 바람직한 실시형태의 하나이다. 캘린더 성형의 온도 범위는, 롤 온도를 통상 40~100℃로 한다. 롤 온도를 40℃ 미만으로 하면, 에틸렌계 수지 조성물의 뱅크에의 침입성이 저하되어 버려, 태양 전지 봉지재의 생산성이 저하된다. 한편, 롤 온도를 100℃ 초과로 하면, 태양 전지 봉지재를 캘린더 성형기에서 시트상으로 하여 수득할 때에 젤화가 일어나, 젤물에 의해 시트 표면에 요철이 발생하여, 외관이 나빠지는 경우가 있다. 또한, 젤물을 포함하는 시트에 전압을 걸면 시트 내부의 젤물 주변에 크랙이 생겨, 절연 파괴 저항이 저하된다. 또한, 젤물 계면에서의 투습이 일어나기 쉬워져, 투습성이 저하된다. 또한, 시트 표면에 요철이 발생하기 때문에, 태양 전지 모듈의 라미네이트 가공시에 유리, 태양 전지 소자, 전극, 백 시트와의 밀착성이 악화되어, 접착성도 저하된다.

[0166]

또, 태양 전지 봉지재의 시트(또는 층)의 표면에는, 엠보싱 가공이 실시되어도 좋다. 태양 전지 봉지재의 시트 표면을 엠보싱 가공에 의해서 장식함으로써, 봉지 시트끼리, 또는 봉지 시트와 다른 시트 등의 블록킹을 방지할 수 있다. 또한, 엠보싱이, 태양 전지 봉지재의 저장 탄성률을 저하시키기 때문에, 태양 전지 봉지재와 태양 전지 소자를 라미네이트할 때에 태양 전지 소자 등에 대한 쿠션이 되어, 태양 전지 소자의 파손을 방지할 수 있다.

[0167]

태양 전지 봉지재 시트의 단위 면적당 오목부의 합계 부피 V_H 와, 태양 전지 봉지재 시트의 겉보기 부피 V_A 의 백분비 $V_H/V_A \times 100$ 으로 표시되는 공극률 $P(\%)$ 가, 10~50%인 것이 바람직하고, 10~40%인 것이 보다 바람직하고, 15~40%인 것이 더 바람직하다. 한편, 태양 전지 봉지재 시트의 겉보기 부피 V_A 는, 단위 면적에 태양 전지 봉지재의 최대 두께를 곱하는 것에 의해 얻어진다. 공극률 P 가 10% 미만이면, 태양 전지 봉지재의 탄성률을 충분히 저하시킬 수 없고, 충분한 쿠션성이 얻어지지 않는다. 이것 때문에, 모듈의 제조 공정에서, 2단계로 라미네이트 가공(가압 공정)할 때에, 결정형 태양 전지에서는, 결정형 태양 전지 소자나 결정형 태양 전지 소자와 전극을 고정하는 땀납이 깨지거나 하고; 박막계 태양 전지에서는, 은 전극이 깨지거나 하는 경우가 있다. 즉, 에틸렌계 수지 조성물로 이루어지는 시트를 포함하는 태양 전지 봉지재의 공극률이 10% 미만이면, 태양 전지 봉지재에 국소적으로 압력이 가해진 경우에, 압력이 가해진 볼록부가 찌그러지도록 변형되지 않는다. 이것 때문에, 라미네이트 가공시에, 예컨대 결정형 태양 전지 소자 등에 대하여 국소적으로 큰 압력이 가해져 결정형 태양 전지 소자가 깨져 버린다. 또한, 태양 전지 봉지재의 공극률이 10% 미만이면, 공기의 통로가 적기 때문에, 라미네이트 가공시에 탈기 불량이 된다. 이것 때문에, 태양 전지 모듈에 공기가 잔류하여 외관이 악화되거나, 장기 사용시에는, 잔류한 공기 중의 수분에 의해 전극의 부식이 생기거나 하는 경우가 있다. 또한, 라미네이트시에, 유동한 에틸렌계 수지 조성물이 공극을 매우지 않기 때문에, 태양 전지 모듈의 각 피착체의 외부로 비어져 나와, 라미네이터를 오염시키는 일도 있다.

[0168]

한편, 공극률 P 가 80%보다도 크면, 라미네이트 가공의 가압시에 공기를 모두 탈기할 수 없어, 태양 전지 모듈 내에 공기가 잔류하기 쉽다. 이것 때문에, 태양 전지 모듈의 외관이 악화되거나, 장기 사용시에는, 잔류한 공기 중의 수분에 의해 전극의 부식을 일으키거나 한다. 또한, 라미네이트 가공의 가압시에 공기를 모두 탈기할 수 없기 때문에, 태양 전지 봉지재와 피착체의 접착 면적이 저하되어, 충분한 접착 강도가 얻어지지 않는다.

[0169]

공극률 P 는, 다음과 같은 계산에 의해 구할 수 있다. 엠보싱 가공이 실시된 태양 전지 봉지재의 겉보기 부피

$V_A(\text{mm}^3)$ 는, 태양 전지 봉지재의 최대 두께 $t_{\max}(\text{mm})$ 와 단위 면적(예컨대 $1\text{m}^2=1000\times1000=10^6\text{mm}^2$)의 곱에 의해서, 하기 수학적 식 2와 같이 하여 산출된다.

수학적 식 2

$$V_A(\text{mm}^3)=t_{\max}(\text{mm})\times10^6(\text{mm}^2)$$

한편, 이 단위 면적의 태양 전지 봉지재의 실제 부피 $V_0(\text{mm}^3)$ 는, 태양 전지 봉지재를 구성하는 수지의 비중 ρ (g/mm^3)와 단위 면적(1m^2)당 태양 전지 봉지재의 실제 무게 $W(\text{g})$ 를 하기 수학적 식 3에 대입하는 것에 의해 산출된다.

수학적 식 3

$$V_O(\text{mm}^3)=W/\rho$$

태양 전지 봉지재의 단위 면적당 오목부의 합계 부피 $V_H(\text{mm}^3)$ 는, 하기 수학적 식 4로 나타내는 바와 같이, 「태양 전지 봉지재의 겉보기 부피 V_A 」로부터 「실제 부피 V_0 」를 빼는 것에 의해 산출된다.

수학적 식 4

$$V_H(\text{mm}^3)=V_A-V_O=V_A-(W/\rho)$$

따라서, 공극률(%)은 다음과 같이 하여 구할 수 있다.

$$\text{공극률 } P(\%)=V_H/V_A\times100$$

$$=(V_A-(W/\rho))/V_A\times100$$

$$=1-W/(\rho\cdot V_A)\times100$$

$$=1-W/(\rho\cdot t_{\max}\cdot10^6)\times100$$

공극률(%)은, 상기의 계산식에 의해서 구할 수 있지만, 실제 태양 전지 봉지재의 단면이나 엠보싱 가공이 실시된 면을 현미경 촬영하여, 화상 처리 등을 하는 것에 의해 구할 수도 있다.

엠보싱 가공에 의해 형성되는 오목부의 깊이는, 태양 전지 봉지재의 최대 두께의 20~95%인 것이 바람직하고, 50~95%인 것이 보다 바람직하고, 65~95%인 것이 보다 바람직하다. 시트의 최대 두께 t_{\max} 에 대한 오목부의 깊이 D의 백분비를 오목부의 「깊이율」이라고 칭하는 경우가 있다.

엠보싱 가공의 오목부의 깊이란, 엠보싱 가공에 의한 태양 전지 봉지재의 요철면의 볼록부의 최정부(最頂部)와 오목부의 최심부(最深部)의 고저차 D를 나타낸다. 또한, 태양 전지 봉지재의 최대 두께 t_{\max} 란, 태양 전지 봉지재의 한쪽 면에 엠보싱 가공하여 놓은 경우, 한쪽 볼록부의 최정부로부터 다른 쪽 면까지의(태양 전지 봉지재 두께 방향의) 거리를 나타내고, 태양 전지 봉지재의 양쪽 면에 엠보싱 가공이 실시되어 있는 경우는, 한쪽 면의 볼록부의 최정부로부터 다른 쪽 볼록부의 최정부까지의(태양 전지 봉지재 두께 방향의) 거리를 나타낸다.

엠보싱 가공은, 태양 전지 봉지재의 편면에 실시되어 있어도, 양면에 실시되어 있어도 좋다. 엠보싱 가공의 오목부의 깊이를 크게 하는 경우는, 태양 전지 봉지재의 편면에만 형성하는 것이 바람직하다. 엠보싱 가공이 태양 전지 봉지재의 편면에만 실시되어 있는 경우, 태양 전지 봉지재의 최대 두께 t_{\max} 는 0.01mm~2mm이며, 바람직

하계는 0.05~1mm이며, 더 바람직하게는 0.1~1mm이며, 더 바람직하게는 0.15mm~1mm이며, 더 바람직하게는 0.2~1mm이며, 더 바람직하게는 0.2~0.9mm이며, 더 바람직하게는 0.3~0.9mm이며, 가장 바람직하게는 0.3~0.8mm이다. 태양 전지 봉지재의 최대 두께 t_{\max} 가 이 범위 내이면, 라미네이트 공정에서, 유리, 태양 전지 소자, 박막 전극 등의 파손을 억제할 수 있고, 비교적 저온에서도 태양 전지 모듈의 라미네이트 성형을 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 태양 전지 봉지재는, 충분한 광선 투과율을 확보할 수 있고, 그것을 이용한 태양 전지 모듈은 높은 광 발전량을 갖는다.

[0184] 또한, 그 시트는, 태양 전지 모듈 크기에 맞춰 재단된 매엽(枚葉) 형식, 또는 태양 전지 모듈을 제작하기 직전에 크기에 맞춰 재단 가능한 롤 형식으로 태양 전지 봉지재로서 이용할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시 형태인 시트상의 태양 전지 봉지재는, 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층을 적어도 1층 갖고 있으면 된다. 따라서, 본 발명의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층의 수는, 1층이어도 좋고, 2층 이상이어도 좋다. 구조를 단순히 하여 비용을 낮추는 관점, 및 층간에서의 계면 반사를 최대한 작게 하여, 광을 유효히 활용하는 관점 등에서는, 1층인 것이 바람직하다.

[0185] 태양 전지 봉지재는, 본 발명의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층만으로 구성되어 있어도 좋고, 태양 전지 봉지재를 함유하는 층 이외의 층(이하, 「그 밖의 층」이라고도 기재한다)을 갖고 있어도 좋다. 그 밖의 층의 예로서는, 목적으로 분류하면, 표면 또는 이면 보호를 위한 하드 코팅층, 접착층, 반사 방지층, 가스 배리어층, 방오층 등을 들 수 있다. 재질로 분류하면, 자외선 경화성 수지로 이루어지는 층, 열경화성 수지로 이루어지는 층, 폴리에틸렌 수지로 이루어지는 층, 카복실산 변성 폴리에틸렌 수지로 이루어지는 층, 불소 함유 수지로 이루어지는 층, 환상 올레핀 (공)중합체로 이루어지는 층, 무기 화합물로 이루어지는 층 등을 들 수 있다.

[0186] 본 발명의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층과 그 밖의 층의 위치 관계에는 특별히 제한은 없고, 본 발명의 목적과의 관계에서 바람직한 층 구성이 적절히 선택된다. 즉, 그 밖의 층은, 2 이상의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층 사이에 설치되어도 좋고, 태양 전지 봉지재의 최외층에 설치되어도 좋고, 그 이외의 개소에 설치되어도 좋다. 또한, 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층의 편면에만 그 밖의 층이 설치되어도 좋고, 양면에 그 밖의 층이 설치되어도 좋다. 그 밖의 층의 층수에 특별히 제한은 없고, 임의의 수의 그 밖의 층을 설치할 수 있고, 그 밖의 층을 설치하지 않아도 좋다.

[0187] 구조를 단순히 하여 비용을 낮추는 관점, 및 계면 반사를 최대한 작게 하여 광을 유효하게 활용하는 관점 등에서는, 그 밖의 층을 설치하지 않고, 본 발명의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층만으로 태양 전지 봉지재를 제작하면 바람직하다. 단, 목적과의 관계에서 필요 또는 유용한 그 밖의 층이 있으면, 적절히 그와 같은 그 밖의 층을 설치하면 좋다. 그 밖의 층을 설치하는 경우에 있어서, 본 발명의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층과 다른 층과의 적층 방법에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 예컨대 (i) 캐스팅 성형기, 압출 시트 성형기, 인플레이션 성형기, 사출 성형기 등의 공지된 용융 압출기를 이용하여 공압출하여 적층체를 수득하는 방법, (ii) 미리 성형된 한쪽 층 상에 다른 쪽의 층을 용융 또는 가열 라미네이트하여 적층체를 수득하는 방법, 또는 (iii) 복수대의 캘린더 성형기를 늘어 세워, 각 캘린더 성형기로부터 배출된 시트를 겹쳐 압연하는 방법 등이 바람직하다. 또한, 적당한 접착제(예컨대, 무수 말레산 변성 폴리에틸렌 수지(미쓰이화학사(Mitsui Chemicals, Inc.)제의 상품명 「아드머(ADMER)」, 미쓰비시화학사(Mitsubishi Chemical Corporation)제의 상품명 「모디크(MODIC)」 등), 불포화 폴리에틸렌 등의 저(비)결정성 연질 중합체, 에틸렌/아크릴산 에스터/무수 말레산 3원 공중합체(스미카 시디에프 화학사(Sumica CDF)제의 상품명 「본다인(BONDINE)」 등)를 비롯한 아크릴계 접착제, 에틸렌/아세트산 바이닐계 공중합체, 또는 이들을 포함하는 접착성 수지 조성물 등)를 이용한 드라이 라미네이트법, 또는 히트 라미네이트법 등에 의해 적층할 수도 있다. 접착제로서는, 120~150℃ 정도의 내열성이 있는 것이 바람직하게 사용되고, 폴리에스터계 또는 폴리우레탄계 접착제 등이 바람직한 것으로서 예시된다. 또한, 양 층의 접착성을 개량하기 위해서, 예컨대, 실레인계 커플링 처리, 티타늄계 커플링 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 이용해도 좋다.

[0188] 2. 태양 전지 모듈에 대하여

[0189] 태양 전지 모듈은, 예컨대, 통상, 다결정 실리콘 등에 의해 형성된 태양 전지 소자를 태양 전지 봉지재로 끼어 적층하고, 추가로 표리 양면을 보호 시트로 커버한 결정형 태양 전지 모듈을 들 수 있다. 즉, 전형적인 태양 전지 모듈은, 태양 전지 모듈용 보호 시트(표면 보호 부재)/태양 전지 봉지재/태양 전지 소자/태양 전지 봉지재/태양 전지 모듈용 보호 시트(이면 보호 부재)라는 구성으로 되어 있다. 단, 본 발명의 바람직한 실시형태의 하나인 태양 전지 모듈은, 상기의 구성에는 한정되지 않고, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위에서, 상기의 각 층의 일부를 적절히 생략하거나, 또는 상기 이외의 층을 적절히 설치할 수 있다. 상기 이외의 층으로서,

예컨대 접착층, 충격 흡수층, 코팅층, 반사 방지층, 이면 재반사층, 및 광 확산층 등을 들 수 있다. 이들 층은, 특별히 한정되는 없지만, 각 층을 설치할 목적이나 특성을 고려하여, 적절한 위치에 설치할 수 있다. 모듈에 사용되는 상기 태양 전지 소자가 결정계 발전 소자이면, PID가 관측될 가능성이 있기 때문에, 본 발명을 특히 바람직하게 적용할 수 있다.

[0190] (결정 실리콘계의 태양 전지 모듈)

[0191] 도 1은, 본 발명의 태양 전지 모듈의 일 실시형태를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 한편, 도 1에 있어서는, 결정 실리콘계의 태양 전지 모듈(20)의 구성의 일례가 나타나 있다. 도 1에 나타난 바와 같이, 태양 전지 모듈(20)은, 인터커넥터(29)에 의해 전기적으로 접속된 복수의 결정 실리콘계의 태양 전지 소자(22)와, 그것을 협지하는 한 쌍의 표면 보호 부재(24)와 이면 보호 부재(26)를 갖고, 이들 보호 부재와 복수의 태양 전지 소자(22) 사이에, 봉지층(28)이 충전되어 있다. 봉지층(28)은, 본 발명의 태양 전지 봉지재를 접합한 후, 가열 압착하여 수득되고, 태양 전지 소자(22)의 수광면 및 이면에 형성된 전극과 접하고 있다. 전극이란, 태양 전지 소자(22)의 수광면 및 이면에 각각 형성된 집전 부재이며, 후술하는 집전선, 탭 부작용 모선 및 이면 전극층 등을 포함한다.

[0192] 도 2는, 태양 전지 소자의 수광면과 이면의 일 구성예를 모식적으로 나타내는 평면도이다. 도 2에 있어서는, 태양 전지 소자(22)의 수광면(22A)과 이면(22B)의 구성의 일례가 나타나 있다. 도 2(A)에 나타나는 바와 같이, 태양 전지 소자(22)의 수광면(22A)에는, 라인상으로 다수 형성된 집전선(32)과, 집전선(32)으로부터 전하를 수집함과 더불어, 인터커넥터(29)(도 1)와 접속되는 탭 부작용 모선(버스바)(34A)이 형성되어 있다. 또한, 도 2(B)에 나타나는 바와 같이, 태양 전지 소자(22)의 이면(22B)에는, 전체 면에 도전층(이면 전극)(36)이 형성되고, 그 위에 도전층(36)으로부터 전하를 수집함과 더불어, 인터커넥터(29)와 접속되는 탭 부작용 모선(버스바)(34B)이 형성되어 있다. 집전선(32)의 선폭은, 예컨대 0.1mm 정도이며; 탭 부작용 모선(34A)의 선폭은, 예컨대 2~3mm 정도이며; 탭 부작용 모선(34B)의 선폭은, 예컨대 5~7mm 정도이다. 집전선(32), 탭 부작용 모선(34A) 및 탭 부작용 모선(34B)의 두께는, 예컨대 20~50 μm 정도이다.

[0193] 집전선(32), 탭 부작용 모선(34A) 및 탭 부작용 모선(34B)은, 도전성이 높은 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 도전성이 높은 금속의 예에는, 금, 은, 구리 등이 포함되지만, 도전성이나 내부식성이 높은 점 등에서, 은이나 은 화합물, 은을 함유하는 합금 등이 바람직하다. 도전층(36)은, 도전성이 높은 금속뿐만 아니라, 수광면에서 받은 광을 반사시켜 태양 전지 소자의 광전 변환 효율을 향상시킨다고 하는 관점 등에서, 광 반사성이 높은 성분, 예컨대 알루미늄을 포함하는 것이 바람직하다. 집전선(32), 탭 부작용 모선(34A), 탭 부작용 모선(34B) 및 도전층(36)은, 태양 전지 소자(22)의 수광면(22A) 또는 이면(22B)에, 상기 도전성이 높은 금속을 포함하는 도전재 도료를, 예컨대 스크린 인쇄에 의해 50 μm 의 도막 두께로 도포한 후, 건조하고, 필요에 따라 예컨대 600~700℃로 소부하는 것에 의해 형성된다.

[0194] 표면 보호 부재(24)는, 수광면측에 배치되기 때문에, 투명할 필요가 있다. 표면 보호 부재(24)의 예에는, 투명 유리판이나 투명 수지 필름 등이 포함된다. 한편, 이면 보호 부재(26)는 투명할 필요는 없고, 그 재질은 특별히 한정되지 않는다. 이면 보호 부재(26)의 예에는 유리 기판이나 플라스틱 필름 등이 포함되지만, 내구성이나 투명성의 관점에서 유리 기판이 적합하게 사용된다.

[0195] 태양 전지 모듈(20)은 임의의 제조방법으로 수득할 수 있다. 태양 전지 모듈(20)은, 예컨대 이면 보호 부재(26), 태양 전지 봉지재, 복수의 태양 전지 소자(22), 태양 전지용 봉지재 및 표면 보호 부재(24)를 이 순서로 적층한 적층체를 수득하는 공정; 상기 적층체를 라미네이터 등에 의해 가압하여 접합하고, 동시에 필요에 따라 가열하는 공정; 상기 공정 후, 추가로 필요에 따라 적층체를 가열 처리하여, 상기 봉지재를 경화시키는 공정에 의해 수득할 수 있다.

[0196] 태양 전지 소자에는, 통상, 발생한 전기를 추출하기 위한 집전 전극이 배치된다. 집전 전극의 예에는, 버스바 전극, 핑거 전극 등이 포함된다. 일반적으로, 집전 전극은, 태양 전지 소자의 표면과 이면의 양면에 배치되지만, 수광면에 집전 전극을 배치하면, 집전 전극이 광을 가려 버리기 때문에 발전 효율이 저하된다고 하는 문제가 생길 수 있다.

[0197] 최근, 발전 효율을 향상시키기 위해서, 수광면에 집전 전극을 배치하지 않는 백 콘택트형 태양 전지 소자가 제안되고 있다. 백 콘택트형 태양 전지 소자의 일 태양양으로는, 태양 전지 소자의 수광면의 반대측(이면측)에, p 도핑 영역과 n 도핑 영역을 교대로 설치하는 태양을 들 수 있다. 또한 백 콘택트형 태양 전지 소자의 다른 태양양으로서는, 관통 구멍(스루 홀)을 설치한 기판에 p/n 접합을 형성하여, 스루 홀 내벽 및 이면측의 스루 홀 주

면부까지 표면(수광면)측의 도핑층을 형성하고, 이면측에서 수광면의 전류를 추출하는 태양을 들 수 있다.

[0198] (박막 실리콘계(비결정 실리콘계)의 태양 전지 모듈)

[0199] 박막 실리콘계의 태양 전지 모듈은, (1) 표면측 투명 보호 부재(유리 기판)/박막 태양 전지 소자/봉지층/이면 보호 부재를 이 순서로 적층한 것; (2) 표면측 투명 보호 부재/봉지층/박막 태양 전지 소자/봉지층/이면 보호 부재를 이 순서로 적층한 것 등일 수 있다. 표면측 투명 보호 부재, 이면 보호 부재 및 봉지층은, 전술한 「결정 실리콘계의 태양 전지 모듈」의 경우와 마찬가지로이다.

[0200] (1)의 태양에 있어서의 박막 태양 전지 소자는, 예컨대, 투명 전극층/pin형 실리콘층/이면 전극층을 이 순서로 포함한다. 투명 전극층의 예에는, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3$ 에 Sn을 첨가한 것) 등의 반도체계 산화물이 포함된다. 이면 전극층은, 예컨대 은 박막층을 포함한다. 각 층은, 플라즈마 CVD(chemical vapor deposition)법이나 스퍼터법에 의해 형성된다. 봉지층은, 이면 전극층(예컨대 은 박막층)과 접하도록 배치된다. 투명 전극층은, 표면측 투명 보호 부재 상에 형성되기 때문에, 표면 보호 부재와 투명 전극층 사이에 봉지층은 배치되지 않는 경우가 많다.

[0201] (2)의 태양에 있어서의 박막 태양 전지 소자는, 예컨대, 투명 전극층/pin형 실리콘층/금속 박, 또는 내열성 고분자 필름 상에 배치된 금속 박막층(예컨대, 은 박막층)을 이 순서로 포함한다. 금속 박의 예에는, 스테인레스 스틸 박 등이 포함된다. 내열성 고분자 필름의 예에는, 폴리이미드 필름 등이 포함된다. 투명 전극층 및 pin형 실리콘층은, 전술과 같이 CVD법이나 스퍼터법에 의해 형성된다. 즉, pin형 실리콘층은, 금속 박, 또는 내열성 고분자 필름 상에 배치된 금속 박막층에 형성되고; 추가로 투명 전극층은, pin형 실리콘층에 형성된다. 또한, 내열성 고분자 필름 상에 배치되는 금속 박막층도 CVD법이나 스퍼터법에 의해 형성될 수 있다.

[0202] 이 경우, 봉지층은, 투명 전극층과 표면 보호 부재 사이; 및 금속 박 또는 내열성 고분자 필름과 이면 보호 부재 사이에 각각 배치된다. 이와 같이, 태양 전지 봉지재로부터 수득되는 봉지층은, 태양 전지 소자의 집전선, 탭 부착용 모선 및 도전층 등의 전극과 접하고 있다. 또한 (2)의 태양에 있어서의 박막 태양 전지용 태양 전지 소자는, 실리콘층이, 결정 실리콘계의 결정형 태양 전지 소자에 비하여 얇기 때문에, 태양 전지 모듈 제조시의 가압이나 상기 모듈 가동시의 외부로부터의 충격에 의해 파손되기 어렵다. 이것 때문에, 결정 실리콘계의 태양 전지 모듈에 사용되는 것보다도 박막 태양 전지 모듈에 사용하는 태양 전지 봉지재의 유연성은 낮아도 좋다. 한편, 상기 박막 태양 전지 소자의 전극은 전술한 바와 같이 금속 박막층이기 때문에, 부식에 의해 열화된 경우, 발전 효율이 현저히 저하될 우려가 있다. 따라서, 에틸렌·아세트산 바이닐 공중합체(EVA)보다도 유연성이 뛰어나지만 분해 가스의 발생원이 되는 가교제를 반드시 필요로 하지 않는, 에틸렌계 수지 조성물로 이루어지는 시트를 포함하는 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 박막 태양 전지 모듈용의 태양 전지 봉지재로서 보다 적합하게 사용된다.

[0203] 또한, 그 밖의 태양 전지 모듈로서, 태양 전지 소자에 실리콘을 이용한 태양 전지 모듈이 있다. 태양 전지 소자에 실리콘을 이용한 태양 전지 모듈에는, 결정 실리콘과 비결정 실리콘을 적층한 하이브리드형(HIT형) 태양 전지 모듈, 흡수 파장역이 다른 실리콘층을 적층한 다접합형(탠덤형) 태양 전지 모듈, 태양 전지 소자의 수광면의 반대측에 설치된 이면측에 p 도핑 영역과 n 도핑 영역을 교대로 설치한 백 콘택트형 태양 전지 모듈, 무수한 구상 실리콘 입자(직경 1mm 정도)와 집광 능력을 높이는 직경 2~3mm의 요면경(凹面鏡)(전극을 겸한다)을 조합시킨 구상 실리콘형 태양 전지 모듈 등을 들 수 있다. 또한, 태양 전지 소자에 실리콘을 이용한 태양 전지 모듈에는, 종래의 pin 접합 구조를 가지는 비결정 실리콘형의 p형 창층(窓層)의 역할을, 「절연된 투명 전극」으로부터 「전계 효과에 의해서 유도되는 반전층」으로 바꿔 놓은 구조를 가지는 전계 효과형 태양 전지 모듈 등도 들 수 있다. 또한, 태양 전지 소자에 단결정의 GaAs를 이용한 GaAs계 태양 전지 모듈; 태양 전지 소자로서 실리콘 대신에, Cu, In, Ga, Al, Se, S 등으로 이루어지는 칼코파이라이트계라고 불리는 I-III-VI족 화합물을 이용한 CIS 또는 CIGS계(칼코파이라이트(chalcopyrite)계) 태양 전지 모듈; 태양 전지 소자로서 Cd 화합물 박막을 이용한 CdTe-CdS계 태양 전지, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 태양 전지 모듈 등을 들 수 있다. 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 이들 모든 태양 전지 모듈의 태양 전지 봉지재로서 이용할 수 있다.

[0204] 특히, 태양 전지 모듈을 구성하는 광기전력 소자의 아래에 적층하는 충전재층은, 광기전력 소자의 상부에 적층되는 충전재층·전극·이면 보호층과의 접착성을 갖는 것이 필요하다. 또한, 광기전력 소자로서의 태양 전지 소자의 이면의 평활성을 유지하기 위해서, 열가소성을 갖는 것이 필요하다. 또한, 광기전력 소자로서의 태양 전지 소자를 보호하기 위해서, 내스크래치성, 충격 흡수성 등이 우수한 것이 필요하다.

[0205] 상기 충전재층으로서는, 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 특히, 태양 전지 모듈 제조시에, 진공 흡인하여 가열

압착하는 라미네이션법 등에 있어서의 가열 작용이나, 태양 전지 모듈 등의 장기간의 사용에 있어서의 태양광 등의 열의 작용 등에 의해, 충전재층을 구성하는 에틸렌계 수지 조성물이 변질되거나, 열화 내지 분해되거나 하지 않는 것이 바람직하다. 가령, 상기 에틸렌계 수지 조성물에 포함되는 첨가제 등이 용출되거나, 분해물이 생성되거나 하면, 그들이 태양 전지 소자의 기전력면(소자면)에 작용하여, 그 기능, 성능 등을 열화시켜 버리게 된다. 이것 때문에, 내열성은, 태양 전지 모듈의 충전재층이 갖는 특성으로서 필요 불가결한 것이다. 또한, 상기 충전재층은, 방습성이 우수한 것이 바람직하다. 이 경우, 태양 전지 모듈의 이면측으로부터의 수분의 투과를 막을 수 있어, 태양 전지 모듈의 광기전력 소자의 부식, 열화를 막을 수 있다.

[0206] 상기 충전재층은, 광기전력 소자 위에 적층하는 충전재층과 달리, 반드시 투명성을 가질 것을 필요로 하지 않는다. 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 상기의 특성을 갖고 있고, 결정형 태양 전지 모듈의 이면측의 태양 전지 봉지재, 수분 침투에 의한 박막형 태양 전지 모듈의 태양 전지 봉지재로서 적합하게 이용할 수 있다.

[0207] (태양 전지 모듈용 표면 보호 부재)

[0208] 태양 전지 모듈에 사용되는 태양 전지 모듈용 표면 보호 부재는, 특별히 제한은 없지만, 태양 전지 모듈의 최표층에 위치하기 때문에, 내후성, 발수성, 내오염성, 기계 강도를 비롯하여, 태양 전지 모듈의 옥외 폭로에 있어서의 장기 신뢰성을 확보하기 위한 성능을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 태양광을 유효하게 활용하기 위해서, 광학 손실이 작고, 투명성이 높은 시트인 것이 바람직하다.

[0209] 태양 전지 모듈용 표면 보호 부재의 재료로서는, 폴리에스터 수지, 불소 수지, 아크릴 수지, 환상 올레핀 (공) 중합체, 에틸렌-아세트산 바이닐 공중합체 등으로 이루어지는 수지 필름이나 유리 기판 등을 들 수 있다. 수지 필름은, 바람직하게는, 투명성, 강도, 비용 등의 점에서 우수한 폴리에스터 수지, 특히 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지나, 내후성이 좋은 불소 수지 등이다. 불소 수지의 예로서는, 사불화에틸렌-에틸렌 공중합체(ETFE), 폴리불화바이닐 수지(PVF), 폴리불화바이닐리덴 수지(PVDF), 폴리사불화에틸렌 수지(TFE), 사불화에틸렌-옥불화프로필렌 공중합체(FEP), 폴리삼불화염화에틸렌 수지(CTFE)가 있다. 내후성의 관점에서는 폴리불화바이닐리덴 수지가 우수하지만, 내후성 및 기계적 강도의 양립에서는 사불화에틸렌-에틸렌 공중합체가 우수하다. 또한, 봉지재층 등의 다른 층을 구성하는 재료와의 접착성의 개량을 위해, 코로나 처리, 플라즈마 처리를 표면 보호 부재에 행하는 것이 바람직하다. 또한, 기계적 강도 향상을 위해 연신 처리가 실시되어 있는 시트, 예컨대 2축 연신의 폴리프로필렌 시트를 이용하는 것도 가능하다.

[0210] 태양 전지 모듈용 표면 보호 부재로서 유리 기판을 이용하는 경우, 유리 기판은, 파장 350~1400nm의 광의 전광선 투과율이 80% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다. 이러한 유리 기판으로서, 적외선의 흡수가 적은 백판 유리를 사용하는 것이 일반적이지만, 청판 유리여도 두께가 3mm 이하이면 태양 전지 모듈의 출력 특성에의 영향은 적다. 또한, 유리 기판의 기계적 강도를 높이기 위해서 열처리에 의해 강화 유리를 수득할 수 있지만, 열처리 없는 플로트 판유리를 사용해도 좋다. 또한, 유리 기판의 수광면측에 반사를 억제하기 위해서 반사 방지의 코팅을 해도 좋다.

[0211] (태양 전지 모듈용 이면 보호 부재)

[0212] 태양 전지 모듈에 사용되는 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재는, 특별히 제한은 없지만, 태양 전지 모듈의 최표층에 위치하기 때문에, 상술한 표면 보호 부재와 마찬가지로, 내후성, 기계 강도 등의 여러 가지 특성을 요구하게 된다. 따라서, 표면 보호 부재와 같은 재질로 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재를 구성해도 좋다. 즉, 표면 보호 부재로서 사용되는 전술한 각종 재료를 이면 보호 부재로서도 이용할 수 있다. 특히, 폴리에스터 수지 및 유리를 바람직하게 이용할 수 있다. 또한, 이면 보호 부재는, 태양광의 통과를 전제로 하지 않기 때문에, 표면 보호 부재에서 요구되는 투명성은 반드시 요구되는 것은 아니다. 그래서, 태양 전지 모듈의 기계적 강도를 늘리기 위해서, 또는 온도 변화에 의한 변형, 휨을 방지하기 위해서, 보강판을 붙여도 좋다. 보강판은, 예컨대, 강판, 플라스틱판, FRP(유리 섬유 강화 플라스틱)판 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0213] 또한, 본 발명의 태양 전지 봉지재가 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재와 일체화되어 있어도 좋다. 태양 전지 봉지재와 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재를 일체화시키는 것에 의해, 모듈 조립시에 태양 전지 봉지재 및 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재를 모듈 크기로 재단하는 공정을 단축할 수 있다. 또한, 태양 전지 봉지재와 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재를 각각 레이업하는 공정을, 일체화한 시트로 레이업하는 공정으로 함으로써, 레이업 공정을 단축·생략할 수도 있다. 태양 전지 봉지재와 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재를 일체화시키는 경우에 있어서, 태양 전지 봉지재와 태양 전지 모듈용 이면 보호 부재의 적층 방법은 특별히 제한되지 않는다. 적층 방법으로서, (i) 캐스팅 성형기, 압출 시트 성형기, 인플레이션 성형기, 사출 성형기 등의 공지된 용융

압출기를 이용하여 공압출하여 적층체를 수득하는 방법, (ii) 미리 성형된 한쪽 층 상에, 다른 쪽의 층을 용융 또는 가열 라미네이트하여 적층체를 수득하는 방법, 또는 (iii) 복수대의 캘린더 성형기를 늘어 세워, 각 캘린더 성형기로부터의 시트를 겹쳐 압연하는 방법 등이 바람직하다.

[0214] 또한, 적당한 접착제(예컨대, 무수 말레산 변성 폴리올레핀 수지(미쓰이화학사제의 상품명 「아드머」, 미쓰비시화학사제의 상품명 「모디크」 등), 불포화 폴리올레핀 등의 저(비)결정성 연질 중합체, 에틸렌/아크릴산 에스터/무수 말레산 3원 공중합체(스미카 시디에프 화학사제의 상품명 「본다인」 등)를 비롯한 아크릴계 접착제, 에틸렌/아세트산 바이닐계 공중합체, 또는 이들을 포함하는 접착성 수지 조성물 등)를 이용한 드라이 라미네이트법, 또는 히트 라미네이트법 등에 의해 적층해도 좋다.

[0215] 접착제로서는, 120~150℃ 정도의 내열성이 있는 것이 바람직하고, 구체적으로는 폴리에스터계 또는 폴리우레탄계 접착제 등이 바람직하다. 또한, 두개의 층의 접착성을 향상시키기 위해서, 적어도 한쪽 층에, 예컨대 실레인계 커플링 처리, 티타늄계 커플링 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등을 실시하여도 좋다.

[0216] (태양 전지 소자)

[0217] 태양 전지 모듈에 사용되는 태양 전지 소자는, 반도체의 광기전력 효과를 이용하여 발전할 수 있는 것이면, 특별히 제한은 없다. 태양 전지 소자는, 예컨대, 실리콘(단결정계, 다결정계, 비결정(amorphous)계) 태양 전지, 화합물 반도체(III-III족, II-VI족, 기타) 태양 전지, 습식 태양 전지, 유기 반도체 태양 전지 등을 이용할 수 있다. 이들 중에서는, 발전 성능과 비용의 균형 등의 관점에서, 다결정 실리콘 태양 전지가 바람직하다.

[0218] 실리콘 태양 전지 소자, 화합물 반도체 태양 전지 소자 모두, 태양 전지 소자로서 우수한 특성을 갖고 있지만, 외부로부터의 응력, 충격 등에 의해 파손되기 쉬운 것으로 알려져 있다. 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 유연성이 우수하기 때문에, 태양 전지 소자에의 응력, 충격 등을 흡수하여, 태양 전지 소자의 파손을 막는 효과가 크다. 따라서, 본 발명의 태양 전지 모듈에 있어서는, 본 발명의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 층이 태양 전지 소자와 직접적으로 접합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 태양 전지 봉지재가 열가소성을 갖고 있으면, 일단, 태양 전지 모듈을 제작한 후이어도, 비교적 용이하게 태양 전지 소자를 취출할 수 있기 때문에, 리사이클성이 우수하다. 본 발명의 태양 전지 봉지재를 구성하는 에틸렌계 수지 조성물은, 열가소성을 갖기 때문에, 태양 전지 봉지재 전체로서도 열가소성을 갖고 있어, 리사이클성의 관점에서도 바람직하다.

[0219] (전극)

[0220] 태양 전지 모듈에 사용되는 전극의 구성 및 재료는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적인 예로서는, 투명 도전막과 금속막의 적층 구조를 갖는다. 투명 도전막은 SnO₂, ITO, ZnO 등으로 이루어진다. 금속막은 은, 금, 구리, 주석, 알루미늄, 카드뮴, 아연, 수은, 크로뮴, 폴리브덴, 텅스텐, 니켈, 바나듐 등의 금속으로 이루어진다. 이들 금속막은 단독으로 사용되어도 좋고, 복합화된 합금으로서 사용되어도 좋다. 투명 도전막과 금속막은 CVD, 스퍼터, 증착 등의 방법에 의해 형성된다.

[0221] (태양 전지 모듈의 제조방법)

[0222] 이하에, 본 발명의 태양 전지 모듈의 제조방법을, 결정 실리콘계의 태양 전지 모듈을 제조하는 방법을 예로 설명한다. 결정 실리콘계의 태양 전지 모듈을 제조하는 방법으로서, 예컨대 (i) 표면층 투명 보호 부재와, 본 발명의 태양 전지 봉지재와, 태양 전지 소자(셀)와, 태양 전지 봉지재와, 이면층 보호 부재를 이 순서로 적층하여 적층체를 형성하는 공정과, (ii) 수득된 적층체를 가압 및 가열하여 일체화하는 공정을 포함하는 방법으로 할 수 있다.

[0223] 상기 태양 전지 봉지재를 적층하는 공정 (i)에서는, 태양 전지 봉지재의 요철 형상(엠보싱 형상)을 갖는 면이, 태양 전지 소자측으로 되도록 배치하는 것이 바람직하다.

[0224] 또한, 공정 (ii)에 있어서, 공정 (i)에서 수득된 적층체를, 통상적 방법에 따라서 진공 라미네이터, 또는 열 프레스를 이용하여 가열 및 가압하여 일체화(봉지)한다. 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 쿠션성이 높기 때문에, 봉지시에 태양 전지 소자를 손상시키는 것을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 탈기성이 양호하기 때문에 공기가 말려 들어가지도 않아, 고품질의 태양 전지 모듈을 수율이 높게 제조할 수 있다.

[0225] 한편, 적층체를 가압 및 가열하여 일체화할(공정 (ii)) 때에는, 상기 태양 전지 봉지재에 포함되는 에틸렌· α -올레핀계 공중합체를 가교 경화시킨다. 공정 (ii)에서는, 예컨대 가교제가 실질적으로 분해되지 않고, 또한 본 발명의 태양 전지 봉지재가 용융되는 온도에서, 태양 전지 봉지재를 태양 전지 소자나 보호 부재에 가접착시키

면서 에틸렌· α -올레핀계 공중합체의 가교를 행해도 좋고; 가교제가 분해되는 온도로 가열하여, 태양 전지 봉지재를 태양 전지 소자나 보호 부재에 접촉시킴과 동시에, α -올레핀계 공중합체의 가교를 행해도 좋다.

[0226] 예컨대, 가교 전에 가접착을 행하는 경우, 온도 125~160℃, 진공압 10Torr 이하에서, 3~6분간 가열한다. 이어서, 대기압에 의한 가압을 1~15분간 정도 행하여, 상기 적층체를 가접착한다. 그 후, 예컨대, 터널식의 연속식 가교로는, 봉단식(棚段式)의 배치식 가교로를 사용하여, 상기 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 가교시킨다. 한편, 그 때의 가열 온도는, 통상 130~155℃로 하고, 가열 시간은 20~60분 정도로 한다.

[0227] 한편, 태양 전지 봉지재를 태양 전지 소자나 보호 부재에 접촉시키는 것과 동시에 가교를 행하는 경우, 온도 145~170℃, 진공압 10Torr 이하에서, 3~6분간 진공하에서 가열한다. 이어서, 대기압에 의한 가압을 6~30분간 정도 행하여, 가교와 동시에, 상기 적층체를 일체화시킨다.

[0228] 한편, 태양 전지 봉지재가 유기 과산화물을 함유하는 경우에는, 우수한 가교 특성을 갖는다. 그 때문에, 태양 전지 모듈의 생산성 등의 관점에서는, 일체화와 동시에 가교를 행하는 것이 바람직하다.

[0229] 또한, 상기 가교는, 가교 후의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 겔분율이 50~95%로 되는 정도까지 행하는 것이 바람직하다. 겔분율은, 보다 바람직하게는 50~90%, 더 바람직하게는 60~90%, 가장 바람직하게는 65~90%이다. 겔분율의 산출은 하기의 방법으로 행할 수 있다. 예컨대, 태양 전지 모듈로부터 봉지재 시트의 샘플을 1g 채취하여, 비등 톨루엔에서의 속슬레 추출을 10시간 행한다. 추출액을, 30메쉬에서의 스테인레스 메쉬로 여과하고, 메쉬를 110℃에서 8시간 감압 건조를 행한다. 메쉬 상에 잔존한 잔존물의 중량을 측정하여, 처리 전의 샘플량(1g)에 대한, 메쉬 상에 잔존한 잔존물의 중량의 비(%)를 겔분율로 한다.

[0230] 상기 겔분율이 50% 미만인 경우에는, 태양 전지 봉지재의 내열성이 불충분해져, 예컨대 85℃×85%RH에서의 항온항습 시험, 블랙 패넬 온도 83℃에서의 고강도 제논 조사 시험, -40℃~90℃에서의 열 사이클 시험, 내열 시험 등에서 접착성이 저하되는 경향이 있다. 한편, 겔분율이 95% 초과인 경우에는, 태양 전지 봉지재의 유연성이 저하되어, -40℃~90℃에서의 열 사이클 시험에서의 온도 추종성이 저하되기 때문에, 박리 등이 발생하는 경향이 있다.

[0231] (발전 설비)

[0232] 본 발명의 태양 전지 모듈은 생산성, 발전 효율, 수명 등이 우수하다. 이것 때문에, 이러한 태양 전지 모듈을 이용한 발전 설비는, 비용, 발전 효율, 수명 등이 우수하여, 실용상 높은 가치를 갖는다. 상기의 발전 설비는, 가옥의 지붕에 설치하거나, 캠프 등의 아웃도어용의 이동 전원으로서 이용하거나, 자동차 배터리의 보조 전원으로서 이용하는 등의, 옥외, 옥내를 막론하고 장기간의 사용에 적합하다.

[0233] **실시예**

[0234] 이하, 본 발명을 실시예에 근거하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0235] (1) 측정 방법

[0236] [에틸렌 단위 및 α -올레핀 단위의 함유 비율]

[0237] 시료 0.35g을 헥사클로로부타다이에넬 2.0ml에 가열 용해시키고 수득된 용액을 글래스 필터(G2) 여과한 후, 중수소화 벤젠 0.5ml를 가하고, 내경 10mm의 NMR 튜브에 장입했다. 니혼전자제의 JNM GX-400형 NMR 측정장치를 사용하여, 120℃에서 ^{13}C -NMR 측정을 행했다. 적산횟수는 8000회 이상으로 했다. 수득된 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터, 공중합체 중의 에틸렌 단위의 함유 비율, 및 α -올레핀 단위의 함유 비율을 정량했다.

[0238] [MFR2]

[0239] ASTM D1238에 준거하여, 190℃, 2.16kg 하중의 조건에서 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 MFR2를 측정했다.

[0240] [밀도]

[0241] ASTM D1505에 준거하여, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 밀도를 측정했다.

[0242] [쇼어 A 경도]

[0243] 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 190℃, 가열 4분, 10MPa로 가압한 후, 10MPa에서 상온까지 5분간 가압 냉각하여 3mm 두께의 시트를 수득했다. 수득된 시트를 이용하여, ASTM D2240에 준거하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체의

쇼어 A 경도를 측정했다.

[0244] [알루미늄 원소의 함유량]

[0245] 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 습식 분해한 후, 순수로 정용(定容)하고, ICP 발광 분석 장치(시마즈제작소사(Shimadzu Corporation)제, ICPS-8100)에 의해 알루미늄을 정량하여, 알루미늄 원소의 함유량을 구했다.

[0246] [B값]

[0247] 상술한 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터, 하기 수학적 식 1에 따라서 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 「B값」을 산출했다.

[0248] [수학적 식 1]

[0249]
$$B\text{값} = [P_{OE}] / (2 \times [P_O] \times [P_E])$$

[0250] (수학적 식 1 중, $[P_E]$ 는 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는 에틸렌에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내고, $[P_O]$ 는 에틸렌· α -올레핀 공중합체에 포함되는 탄소수 3~20의 α -올레핀에서 유래하는 구성 단위의 비율(몰분율)을 나타내며, $[P_{OE}]$ 는 전체 dyad 연쇄에 포함되는 α -올레핀·에틸렌 연쇄의 비율(몰분율)을 나타낸다)

[0251] [$T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$]

[0252] 전술한 문헌의 기재를 참고로 하여, 상술한 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로부터 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 「 $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$ 」를 산출했다.

[0253] [분자량 분포(M_w/M_n)]

[0254] Waters사제의 겔 침투 크로마토그래프(상품명 「Alliance GPC-2000형」)를 사용하여, 아래와 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 중량평균 분자량(M_w) 및 수평균 분자량(M_n)을 측정하여, M_w/M_n 을 산출했다. 분리 컬럼에는, 상품명 「TSKgel GMH6-HT」 2개, 및 상품명 「TSKgel GMH6-HTL」 2개를 사용했다. 컬럼 크기는, 어느 것이나 내경 7.5mm, 길이 300mm로 하고, 컬럼 온도는 140℃로 하고, 이동상에는 *o*-다이클로로벤젠(와코순야쿠공업사제) 및 산화방지제로서 BHT(다케다약품사제) 0.025중량%를 이용했다. 이동상을 1.0ml/분의 속도로 이동시키고, 시료 농도는 15mg/10ml로 하며, 시료 주입량은 500 μ l로 하고, 검출기로서 시차 굴절계를 이용했다. 표준 폴리스타이렌은, 분자량이 $M_w \leq 1000$ 및 $M_w \geq 4 \times 10^6$ 인 것에 대해서는 도소사제의 것을 이용했다. 또한, 분자량이 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 인 것에 대해서는 프레셔 케미컬사제의 것을 이용했다.

[0255] [염소 이온 함유 비율]

[0256] 오토클레이브 등을 이용하여 멸균 세정된 유리 용기에 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 약 10g 정밀 칭량하고, 초순수를 100ml 가하여 밀폐한 후, 상온에서 30분간 초음파(38kHz) 추출을 행하여 추출액을 수득했다. 수득된 추출액을, 다이오넥스사제의 이온 크로마토그래프 장치(상품명 「ICS-2000」)를 이용하여 분석하는 것에 의해, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 염소 이온의 함유 비율을 측정했다.

[0257] [아세트산 메틸 추출량]

[0258] 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 약 10g 정도 정밀 칭량하고, 아세트산 메틸을 이용하여, 아세트산 메틸의 비점 이상의 온도로 속슬레 추출을 행했다. 추출 전후의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 중량차 또는 추출 용매를 휘발시킨 잔사량으로부터, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 아세트산 메틸 추출량을 산출했다.

[0259] [유리 접착 강도]

[0260] 태양 전지용의 표면측 투명 보호 부재인 투명 유리판과, 두께 500 μ m의 태양 전지 봉지재로 이루어지는 시트 샘플을 적층하여 진공 라미네이터(NPC사제, LM-110X160S) 내에 투입하고, 150℃로 온도 조절한 핫 플레이트 상에 놓고 3분간 감압, 15분간 가열하여, 투명 유리판/시트 샘플의 적층체인 접착 강도용 샘플을 제작했다. 이 접착 강도용 샘플의 시트 샘플층을 15mm 폭으로 잘라서, 유리와의 박리 강도(유리 접착 강도)를 180도 박리(peel)로 측정했다. 측정에는, 인스트론사(Instron Corporation)제의 인장 시험기(상품명 「Instron1123」)를 사용했다. 180도 박리로, 스펜 간격 30mm, 인장 속도 30mm/분으로 23℃에서 측정을 행하여, 3회의 측정의 평균치를 채용했다.

- [0261] [전광선 투과율]
- [0262] 파장 350~800nm의 범위 내에서 흡수율을 갖지 않는 백판 유리를 사용하여, 백판 유리/태양 전지 봉지재로 이루어지는 시트 샘플/백판 유리의 구성으로, 상기 접착 강도용 샘플의 조제와 같은 조건에서 적층체를 수득했다. 히타치제작소사(Hitachi, Ltd.)제의 분광 광도계(상품명 「U-3010」)에 ϕ 150mm의 적분구를 부착한 것을 사용하여, 350~800nm의 파장역에 있어서, 상기 적층체 중의 시트 샘플의 분광 전광선 투과율을 측정했다. 그리고, 측정 결과에, 표준광 D65 및 표준 시감 효율 $V(\lambda)$ 를 곱하여, 가시광의 전광선 투과율(T_{vis})을 산출했다.
- [0263] [부피 고유 저항]
- [0264] 태양 전지 봉지재로 이루어지는 시트 샘플을 10cm×10cm의 크기로 재단한 후, 150℃, 진공 3분, 가압 15분으로 라미네이트 장치(NPC사제, LM-110X160S)로 라미네이트하여 측정용의 가교 시트를 제작했다. 제작한 가교 시트의 부피 고유 저항($\Omega \cdot \text{cm}$)을 JIS K6911에 준거하여 인가 전압 500V에서 측정했다. 한편, 측정시, 고온 측정 챔버 「12708」(어드밴스트사(Advantest Corporation)제)를 이용하여 온도 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 하고, 미소 전류계 「R8340A」(어드밴스트사제)를 사용했다.
- [0265] [전극 부식성]
- [0266] 중앙부에 은을 스퍼터링한 한 쌍의 유리판(박막 전극) 사이에, 태양 전지 봉지재로 이루어지는 시트 샘플을 끼웠다. 이것을, 상술한 접착 강도용 샘플을 제작했을 때의 조건과 같은 조건에서 처리하여 적층체를 수득했다. 수득된 적층체를, JIS C8917에 준거하여, 스가시험기사(Suga Test Instruments Co., Ltd.)제의 상품명 「XL75」 특수 사양으로, 시험조내 온도 85℃, 습도 85%의 조건 하에서 적층체의 촉진 시험을 2000시간 행했다. 수득된 촉진 시험 샘플의 박막 전극의 상태를 육안 관찰하여, 전극 부식성을 평가했다.
- [0267] [태양 전지 소자(셀) 균열]
- [0268] 두께 150 μm 의 실리콘 결정형 태양 전지 소자를 잉곳으로부터 절삭 채취하여, 백판 유리/시트 샘플/실리콘 결정형 태양 전지 소자/시트 샘플/PET제 백 시트의 구성으로, 상기 접착 강도용 샘플의 조제와 같은 조건에서 적층체를 수득했다. 수득된 적층체 내의 실리콘 결정형 태양 전지 소자를 육안 관찰하여, 균열을 평가했다.
- [0269] [내열성]
- [0270] 태양 전지 봉지재로 이루어지는 시트 샘플을 진공 라미네이터 내에 투입하고, 150℃로 온도 조절한 핫 플레이트 상에 놓고 3분간 감압, 15분간 가열하여, 가교 시트 샘플을 수득했다. 수득된 가교 시트 샘플을 폭 1cm, 길이 5cm로 잘라내었다. 표선을 3cm의 길이로 긋고, 잘라낸 샘플의 3배 무게의 추를 달아 매고 100℃의 오븐 중에 1시간 방치하여, 내열 시험을 실시했다. 시험 후 샘플의 표선 사이의 신장률을 측정했다. 한편, 내열 시험 중에 낙하한 샘플에 대해서는, 「낙하」라고 평가했다.
- [0271] 내열성 시험은, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 가교 특성의 지표로서 이용하고 있고, 가교가 충분하면 내열 시험 중의 신도가 작고, 가교가 불충분하면 내열 시험 중의 신도가 크고, 더욱 불충분하면 「낙하」하는 경우가 있다.
- [0272] [시트 블록킹성]
- [0273] 엠보싱 전사용 금속판을 사용하여, 100℃로 4분간 가열, 및 10MPa로 2분간 가압하여 가열 프레스 성형을 행하여, 캘린더 롤 시트(태양 전지 봉지재로 이루어지는 시트 샘플)에 엠보싱 형상을 전사했다. 시트 샘플의 공극률은 28%였다. 추가로, 시트 샘플의 엠보싱면을 상측으로 하여 2장 포개고, 유리/시트 샘플/시트 샘플/유리의 구성에서, 엠보싱면을 상측으로 하여, 그 위에 400g의 추를 얹었다. 40℃의 오븐에서 24시간 방치한 후, 취출하여 실온까지 냉각하여, 시트의 박리 강도를 측정했다. 측정에는, 인스트론사제의 인장 시험기(상품명 「Instron1123」)를 사용하여, 시트 사이의 180도 박리로, 스펀 간격 30mm, 인장 속도 10mm/분, 23℃의 조건에서 행했다. 3회의 측정치의 평균치를 채용하여, 이하의 기준에 따라서 시트 블록킹성을 평가했다.
- [0274] ○: 박리 강도가 50gf/cm 미만
- [0275] △: 박리 강도가 50~100gf/cm
- [0276] ×: 박리 강도가 100gf/cm 초과
- [0277] [캘린더 롤 가공성]

- [0278] 후술하는 캘린더 롤 조건 하에서 캘린더 성형을 행했을 때의 「티어링」 및 「박리 상태」를 평가했다. 한편, 「티어링」이란, 1개의 캘린더 롤에만 붙들리지 않고, 2개의 캘린더 롤에 나뉘어 붙들리는 상태를 의미한다. 또한, 「박리 불량」이란, 점착성이 높아, 롤에 달라붙어 박리되지 않는 상태를 의미한다.
- [0279] ○: 티어링 및 박리 불량이 발생하지 않아, 캘린더 롤 가공이 가능했던 경우
- [0280] △: 티어링 또는 박리 불량이 발생하지만, 어쨌든 캘린더 롤 가공이 가능했던 경우
- [0281] ×: 티어링 및 박리 불량이 심하여, 캘린더 롤 가공이 불가능했던 경우
- [0282] [시트 외관]
- [0283] 후술하는 캘린더 롤 조건 하에서 캘린더 성형 후의 시트 외관을 평가했다.
- [0284] ○: 플로우 마크 없음, 요철이 없음, 및 두께가 균일
- [0285] △: 플로우 마크, 두께 불균일, 또는 요철이 약간 있음
- [0286] ×: 플로우 마크, 두께 불균일, 및 요철이 심함
- [0287] (2) 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 합성(합성에 1)
- [0288] 교반 날개를 갖춘 내용적 50L의 연속 중합기의 하나의 공급구에, 공촉매로서 메틸 알루미늄옥산의 톨루엔 용액을 8mmol/hr, 주촉매로서 비스(1,3-다이메틸사이클로펜타다이엔일)지르코늄 다이클로라이드의 헥세인 슬러리를 0.025mmol/hr, 트리아이소부틸알루미늄의 헥세인 용액을 0.6mmol/hr의 비율로 공급하고, 추가로 촉매 용액과 중합 용매의 합계가 20L/hr이 되도록 탈수 정제한 노멀 헥세인을 연속적으로 공급했다. 동시에 중합기의 다른 공급구에, 에틸렌을 3kg/hr, 1-뷰텐을 15kg/hr, 수소를 1.5NL/hr의 비율로 연속 공급하고, 중합 온도 90℃, 전 체압 3MPaG, 체류 시간 1.0시간의 조건 하에서 연속 용액 중합을 행했다. 중합기에서 생성된 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인/톨루엔 혼합 용액은, 중합기의 저부에 설치된 배출구를 통해서 연속적으로 배출시켜, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인/톨루엔 혼합 용액이 150~190℃가 되도록, 자켓부가 3~25kg/cm² 스팀으로 가열된 연결 파이프에 이끌었다. 한편, 연결 파이프에 이르기 직전에는, 촉매 실효제인 메탄올이 주입되는 공급구가 부설되어 있고, 약 0.75L/hr의 속도로 메탄올을 주입하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인/톨루엔 혼합 용액에 합류시켰다. 스팀 자켓 부착 연결 파이프 내에서 약 190℃로 보온된 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인/톨루엔 혼합 용액은, 약 4.3MPaG를 유지하도록, 연결 파이프 중단부에 설치된 압력 제어 밸브의 개방도의 조정에 의해서 연속적으로 플래시조로 송출되었다. 한편, 플래시조 내로의 이송에 있어서는, 플래시조 내의 압력이 약 0.1MPaG, 플래시조 내의 증기부의 온도가 약 180℃를 유지하도록 용액 온도와 압력 조정 밸브 개방도 설정이 행하여졌다. 그 후, 다이스 온도를 180℃로 설정한 단축 압출기를 통과시키고, 수조로 스트랜드를 냉각하고, 펠렛 커터로 스트랜드를 절단하여, 펠렛으로서 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 2.0kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0289] (합성에 2)
- [0290] 주촉매로서 [다이메틸(t-뷰틸아마이드)(테트라메틸- η 5-사이클로펜타다이엔일)실레인]티타늄 다이클로라이드의 헥세인 용액을 0.012mmol/hr, 공촉매로서 트라이페닐카베늄(테트라키스펜타플루오로페닐)보레이트의 톨루엔 용액을 0.05mmol/hr, 트리아이소부틸알루미늄의 헥세인 용액을 0.4mmol/hr의 비율로 각각 공급함과 더불어, 1-뷰텐을 5kg/hr, 수소를 95NL/hr의 비율로 공급한 것 이외는, 전술한 합성에 1과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 1.3kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0291] (합성에 3)
- [0292] 주촉매로서 비스(p-톨릴)메틸렌(사이클로펜타다이엔일)(1,1,4,4,7,7,10,10-옥타메틸-1,2,3,4,7,8,9,10-옥타하이드로다이벤즈(b,h)-플루오렌일)지르코늄 다이클로라이드의 헥세인 용액을 0.003mmol/hr, 공촉매로서 메틸 알루미늄옥산의 톨루엔 용액을 3.0mmol/hr의 비율로 각각 공급한 것; 에틸렌을 4.3kg/hr의 비율로 공급한 것; 1-뷰텐 대신에 1-옥텐을 6.4kg/hr의 비율로 공급한 것; 1-옥텐과 촉매 용액과 중합 용매로서 이용하는 탈수 정제한 노멀 헥세인의 합계가 20L/hr이 되도록 탈수 정제한 노멀 헥세인을 연속적으로 공급한 것; 수소를 10NL/hr의 비율로 공급한 것; 및 중합 온도를 130℃로 한 것 이외는, 합성에 1과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 4.1kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0293] (합성에 4)

- [0294] 수소를 100NL/hr의 비율로 공급한 것 이외는, 합성에 2와 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 1.2kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0295] (합성에 5)
- [0296] 수소를 9NL/hr의 비율로 공급한 것 이외는, 합성에 3과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 4.0kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0297] (합성에 6)
- [0298] 에틸렌을 2.5kg/hr, 1-뷰텐을 21kg/hr, 수소를 1.2NL/hr의 비율로 각각 공급한 것 이외는, 합성에 1과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 1.9kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0299] (합성에 7)
- [0300] 1-뷰텐을 12kg/hr, 수소를 1.2NL/hr의 비율로 각각 공급한 것 이외는, 합성에 1과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 2.3kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0301] (합성에 8)
- [0302] 교반 날개를 갖춘 내용적 2L의 유리제의 연속 중합기의 하나의 공급구에, 공축매로서 에틸알루미늄세스퀴클로라이드의 헥세인 용액을 40mmol/hr, 주축매로서 다이클로로에톡시바나듐 옥사이드의 헥세인 용액을 2.0mmol/hr의 비율로 공급하고, 촉매 용액과 중합 용매의 합계가 2L/hr이 되도록 탈수 정제한 노멀 헥세인을 연속적으로 공급했다. 동시에 중합기의 다른 공급구에, 에틸렌을 180NL/hr, 1-뷰텐을 85NL/hr, 수소를 4NL/hr의 비율로 연속 공급하고, 중합 온도 30℃, 상압, 체류 시간 0.5시간의 조건 하에서 연속 용액 중합을 행했다. 중합기에서 생성된 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인/톨루엔 혼합 용액은, 중합기의 저부에 설치된 배출구를 통해서 연속적으로 배출시켰다. 촉매 실험제인 메탄올의 공급구로부터, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인 혼합 용액에, 약 0.2mL/min의 속도로 메탄올을 주입하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인 혼합 용액에 합류시켰다. 이 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인 혼합 용액 2L를, 내용적 5L의 교반 날개를 갖춘 유리 용기에 취하고, 0.5N의 묽은 염산을 약 5mL, 순수 2L를 첨가하여, 교반한 후, 수상을 분리했다. 그 후, 순수 2L 첨가하고, 마찬가지로 교반과 수상 분리를 5회 행하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 촉매 잔사를 탈회했다. 탈회 처리 후의 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 노멀 헥세인 혼합 용액은, 130℃의 진공 건조기로 건조하여, 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 250g/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0303] (합성에 9)
- [0304] 공축매로서 메틸 알루미늄옥산의 톨루엔 용액을 33mmol/hr의 비율로 공급한 것 이외는, 합성에 1과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 2.0kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0305] (합성에 10)
- [0306] 공축매로서 메틸 알루미늄옥산의 톨루엔 용액을 40mmol/hr의 비율로 공급한 것 이외는, 합성에 1과 같이 하여 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 수득했다. 수득량은 2.1kg/hr였다. 물성을 표 1에 나타낸다.

표 1

	합성에 1	합성에 2	합성에 3	합성에 4	합성에 5	합성에 6	합성에 7	합성에 8	합성에 9	합성에 10
α -올레핀의 종류	1-부텐	1-부텐	1-옥텐	1-부텐	1-옥텐	1-부텐	1-부텐	1-부텐	1-부텐	1-부텐
α -올레핀 단위의 함유 비율 [mol%]	14	18	11	17	11	21	11	18	14	14
에틸렌 단위의 함유 비율 [mol%]	86	82	89	83	89	79	89	83	86	86
밀도 [g/cm^3]	0.870	0.865	0.864	0.866	0.864	0.863	0.865	0.866	0.870	0.870
MFR 2Lg/10 분]	4.0	9.5	2.1	11	1.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
쇼어 A 경도 [-]	70	60	84	62	84	56	86	62	70	70
B 값 [-]	1.11	1.11	1.16	1.12	1.16	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
$T\alpha\beta/T\alpha\alpha$ [-]	<0.01	0.5	<0.01	0.4	<0.01	<0.01	<0.01	1.6	<0.01	<0.01
M_w/M_n [-]	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.1	2.1	2.8	2.2	2.2
염소 이온 함유 비율 [ppm]	1.1	0.5	0.1	0.4	0.1	1.1	0.9	5.1	1.1	1.1
아세트산 메틸 추출 비율 [중량%]	0.7	0.7	0.8	1.8	0.9	1.4	1.5	2.1	0.7	0.7
AI 함유량 [ppm]	108	7	22	9	24	121	100	5	450	515

(3) 태양 전지 봉지재(시트)의 제조

(실시예 1)

합성에 1의 에틸렌· α -올레핀 공중합체 100중량부에 대하여, 에틸렌성 불포화 실레인 화합물로서 γ -메타크릴 옥시프로필트라이메톡시실레인을 0.5중량부, 유기 과산화물로서 1분간 반감기 온도가 166℃인 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트를 0.6중량부, 가교 조제로서 트라이알릴아이스사이아누레이트를 1.2중량부, 자외선 흡수제로서 2-하이드록시-4-노말-옥틸옥시벤조페논을 0.4중량부, 라디칼 포착제로서 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트를 0.2중량부, 내열 안정제 1로서 트리스(2,4-다이-tert-부틸페닐)포스파이트 0.1중량부, 내열 안정제 2로서 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트 0.1중량부를 배합했다.

표면 온도를 100℃로 조정한, 도요세이키사(Toyo Seiki Co., Ltd.)제 믹싱 롤(2본 롤, 롤 직경: 5인치, 회전수: 18, 15rpm)에, 상기에서 배합한 에틸렌계 조성물을 100g 투입하고, 캘린더 롤에서의 성형을 행하여, 두께 500 μm 의 캘린더 시트(태양 전지 봉지재 시트)를 수득했다. 수득된 시트의 각종 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0312]

(실시예 2~7)

[0313]

에틸렌계 조성물의 배합을, 표 2에 나타내는 배합으로 한 것 이외는, 전술한 실시예 1과 같이 하여 캘린더 시트(태양 전지 봉지재 시트)를 수득했다. 수득된 시트의 각종 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

[0314]

(비교예 1~4)

[0315]

에틸렌계 조성물의 배합을, 표 2에 나타내는 배합으로 한 것 이외는, 전술한 실시예 1과 같이 하여 캘린더 시트(태양 전지 봉지재 시트)를 수득했다. 수득된 시트의 각종 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
에틸렌· α -올레핀 공중합체(A)											
합성예 1	100			100		100					
합성예 2		100									
합성예 3			100		100			100			
합성예 4											
합성예 5									100		
합성예 6										100	
합성예 7											100
합성예 8							100				
에틸렌성 불포화 선계인 화합물	0.5	0.5	0.5	0.25	4.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
무기 과산화물	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	2.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
기교 조제	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
지오션 올수제	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
라디칼 포착제	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
내열 안정제 1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
내열 안정제 2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
전광선 투과율 [%]	92	93	90	92	90	92	90	92	90	93	89
유리 점착 강도 [N/cm]	40	37	34	30	32	38	21	31	32	29	39
셀 균열	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	변화 있음	셀 균열
내열성	0.2%신장	0.8%신장	0.1%신장	0.7%신장	0.5%신장	0.1%신장	0.7%신장	1.5%신장	0.2%신장	1.5%신장	—
전극 부식성	부식 없음	부식 없음	부식 없음	부식 없음	부식 없음	부식 없음	부식 있음	부식 있음	부식 없음	부식 없음	부식 없음
시트 블록킹성	○	△	○	○	○	○	△	△	○	×	○
시트 외관	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
캘린더 가공성	○	△	○	○	○	○	○	△	△	△	△

[0316]

[0317]

상기 표 2에 나타나는 바와 같이, 본원에서 특정하는 a1)~a4)의 요건을 만족시키는 합성예 1~3, 및 8의 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 배합한 실시예 1~7의 태양 전지 봉지재(시트)에서는, 전광선 투과율이 높고, 또한 시트 외관도 우수했다. 또한, 태양 전지 소자의 균열 등도 생기지 않았다. 또한, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 염소 이온 함유 비율이 2ppm 이하인 실시예 1~6에 있어서는, 전극 부식성이 양호했다. 단, 염소 이온의 함유 비율이 2ppm을 초과하는 에틸렌· α -올레핀 공중합체(합성예 8)를 배합한 실시예 7에서는, 전극에 일부 부

식이 생겼다.

- [0318] 또한, MFR2가 본원에서 규정하는 값보다 높은 합성에 4의 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 배합한 비교예 1에서는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 저분자량 성분이 많고, 탄성률이 낮기 때문에, 실시예 1 등과 비교하여, 캘린더 가공성이나 시트 블록킹성 등이 나빴다. 또한 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 가교성도 낮고, 내열성이 낮았다.
- [0319] MFR2가 본원에서 규정하는 값보다 낮은 합성에 5의 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 배합한 비교예 2에서는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 탄성률이 높고, 시트 성형성이 낮기 때문에, 실시예 1 등과 비교하여, 시트 외관성이 낮았다.
- [0320] 또한, 밀도가 본원에서 규정하는 값보다 낮은 합성에 6의 에틸렌· α -올레핀 공중합체를 배합한 비교예 3에서는, 시트에 끈적거림이 발생하고, 시트 블록킹성 등이 실시예 1 등과 비교하여 저하되었다. 또한, 가교성도 충분하지 않고, 내열성이 낮았다.
- [0321] 또한 쇼어 A 경도가 본원에서 규정하는 값보다 높은 비교예 4에서는, 에틸렌· α -올레핀 공중합체의 결정성이 높기 때문에, 실시예 1 등과 비교하여, 시트의 투명성이 낮아졌다. 또 게다가 시트의 유연성이 충분하지 않아, 적층체 제작시에, 태양 전지 소자가 균열되었다.
- [0322] (실시예 8~13)
- [0323] 표 3에 나타내는 배합으로 한 것 이외는, 전술한 실시예 1과 같이 하여 태양 전지 봉지재 시트를 수득했다. 수득된 시트의 각종 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

배합 (중량부)	에틸렌· α -올레핀 공중합체 (A)	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13
합성에 1	100						
합성에 2	100						
합성에 3			100				
합성에 8				100			
합성에 9					100		
합성에 10						100	
에틸렌성 불포화 실레인 화합물	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
유기 과산화물	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
가교 조제	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
자외선 흡수제	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
라디칼 포착제	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2
내열 안정제1	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1	0.05	0.1
내열 안정제2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
평가	부피 고유 저항 @100°C [$\Omega \cdot \text{cm}$]	2.3×10^{15}	4.3×10^{14}	2.5×10^{15}	1.7×10^{15}	1.2×10^{15}	9.5×10^{14}
시트 블록킹성	○	○	○	○	△	○	○
시트 외관	○	○	○	○	○	○	△

[0324]

[0325]

상기 표 3에 나타나는 바와 같이, 본원에서 특정하는 a1)~a4)의 요건을 만족시키는 합성에 1~3, 8, 9, 및 10을 배합한 실시예 8~13의 태양 전지 봉지재 시트에서는, 모두 시트 블록킹성이 높고, 또한 태양 전지 봉지재의 부피 고유 저항이 $1.0 \times 10^{13} \sim 1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 되어, 양호한 결과가 얻어졌다. 또한, 에틸렌· α -올레핀 공중합체 중의 알루미늄 함유량이 500ppm 이하인 실시예 8~12에 있어서는, 시트 외관이 양호했다. 한편으로, 알루미늄 함유량이 500ppm 이상인 에틸렌· α -올레핀 공중합체(합성에 10)를 배합한 실시예 13에서는, 시트 성형시에, 시트 외관에 일부 두께 불균일 등이 보였다.

[0326]

(실시예 14)

[0327]

실시예 8에 기재된 태양 전지 봉지재를 이용하여, 단결정 셀을 18셀 직렬 접속한 소 모듈을 제작하여, 평가했다. 유리에는, 24×21cm로 절단한 아사히가라스 파브리테크(Asahi Glass Fabric Co., Ltd.)제의 백판 플롯트 유리 3.2mm 두께의 엠보싱 부착 열처리 유리를 이용했다. 결정계 셀(Shinsung제의 단결정 셀)은 수광면 측의 버스바 은 전극을 중앙으로 하여 5×3cm로 절단한 것을 이용했다. 이 셀을, 구리박에 공정(共晶) 땀납을 표면 코팅한 구리 리본 전극을 이용하여, 18셀 직렬 접속했다. 백 시트로서, 실리카 증착 PET를 포함하는 PET

게 백 시트를 이용했다. 백 시트의 일부에 셀로부터의 취출 부위에 커터 나이프로 약 2cm 절결을 넣어, 18셀 직렬 접속한 셀의 플러스 단자와 마이너스 단자를 취출했다. 그 후, 진공 라미네이터(NPC제: LM-110x160-S)를 이용하여 열반 온도 150℃, 진공 시간 3분, 가압 시간 15분으로 라미네이트했다. 라미네이트 후, 유리로부터 비어져나온 봉지재, 백 시트를 절단하고, 유리 에지에는 단면 봉지재를 부여하고, 알루미늄 프레임을 부착했다. 추가로 백 시트로부터 취출한 단자 부분의 절결 부위는 RTV 실리콘을 부여하여 경화시켰다.

[0328] 이 미니 모듈의 플러스 단자와 마이너스 단자를 단락하여, 전원의 고압측 케이블을 접속했다. 또한 전원의 저압측의 케이블을 알루미늄 프레임에 접속하고, 알루미늄 프레임은 접지했다. 이 모듈을 85℃, 85%Rh의 항온 항습조 내에 세팅하여, 온도 상승을 기다린 후, -600V를 인가한 채로 유지했다.

[0329] 고압 전원에는, 마츠사다 프레시전(Matsusada Precision Inc.)제 HARb-3 R10-LF를 이용하고, 항온 항습조에는 에탁(ETAC)제 FS-214C2를 이용했다.

[0330] 24시간 및 240시간 전압을 인가 후, 이 모듈을 AM(에어 매스) 1.5 클래스 A의 광 강도 분포를 갖는 제논 광원을 이용하여 IV 특성을 평가했다. IV 평가에는 닛신보 메카트로닉스(Nisshinbo Mechatronics Inc.)제의 PVS-116i-S를 이용했다. 또한, 시험 후의 IV 특성의 최대 출력 전력 Pmax가 초기치와 비교하여 5% 이상 저하된 경우에 불량이라고 판단했다. 본 실시예에 있어서, 고압 시험 후의 Pmax의 변화량은 0.5 이하의 저하에 머물러, 양호한 결과였다.

[0331] (실시예 15)

[0332] 실시예 10에 기재된 태양 전지 봉지재를 이용한 것 이외는 실시예 14와 같이 시험했다. 본 실시예에 있어서, Pmax의 저하는 0.5% 이하이며 양호한 결과였다.

[0333] (실시예 16)

[0334] 실시예 9에 기재된 봉지재를 이용한 것 이외는 실시예 14와 같이 시험을 행했다. 24시간 전압을 인가한 후의 Pmax의 저하는 0.5% 이하로, 양호한 결과였다.

[0335] (비교예 5) (변성 폴리바이닐아세탈 수지의 합성)

[0336] 에틸렌 함유량 15몰%, 비누화도 98몰%, 평균 중합도 1700의 폴리바이닐알코올(쿠라레사(Kuraray Co., Ltd.)제, PVA-117) 100g을 증류수에 용해하여, 농도 10중량%의 폴리바이닐알코올 수용액을 수득했다. 이 수용액을 40℃로 한 상태로 앵거형 교반 날개를 이용하여 교반하면서 35중량% 염산을 32g 첨가 후, 뷰틸알데하이드 60g을 적하했다. 수용액 중에 폴리바이닐아세탈 수지가 석출된 것을 확인한 후, 추가로 35중량% 염산을 64g 첨가하면서 50℃까지 승온시켰다. 그 후, 4시간 교반하여 반응을 완결시켜, 변성 폴리바이닐아세탈 수지의 분산액을 수득했다. 수득된 분산액을 냉각하고, 30중량% 수산화나트륨 수용액에 의해 분산액의 pH를 7.5까지 중화했다. 여과 후, 폴리머에 대한 20배량의 증류수로 수세/건조하여 평균 중합도 1700, 아세탈화도 65몰%의 변성 폴리바이닐아세탈 수지를 수득했다.

[0337] (시트의 제작)

[0338] 변성 폴리바이닐아세탈 수지 100질량부, 트라이에틸렌글리콜-다이-2-에틸헥사네이트 30질량부를 100℃에서 5분간, 30rpm의 조건에서, 라보 플라스토밀(도요세키사제)로 혼련하여, 변성 폴리바이닐아세탈 수지 조성물을 수득했다. 수득된 조성물을, 진공 라미네이터를 이용하여, 두께 0.5mm의 25×25cm의 개구부를 갖는 SUS제의 금속 프레임을 이용하고 프레임 내부의 시트를 세팅하여 열반 온도 100℃에서 진공 시간 3분, 가압 시간 10분으로 평탄한 시트를 제작했다.

[0339] 이의 시트 부피 고유 저항은 100℃에서는 측정 한계보다도 낮은 저항치이며, $10^8 \Omega \text{cm}$ 이하의 부피 저항이었다. 이 시트를 이용하여, 라미네이터의 열반 온도를 125℃로 설정한 것 이외는 실시예 12와 같이 모듈을 제작하여, 마찬가지로 고압 인가 시험을 실시했다.

[0340] 24시간 전압을 인가한 후의 Pmax의 저하량은 6%이며, 특성 열화가 일어났다.

산업상 이용가능성

[0341] 본 발명의 태양 전지 봉지재는, 투명성, 유연성, 접착성, 내열성, 외관, 가교 특성, 전기 특성 및 캘린더 성형성 등의 여러 가지 특성이 우수한 것이다. 이것 때문에, 본 발명의 태양 전지 봉지재를 사용하면, 외관이 양호

함과 더불어, 성능 및 비용 등의 경제성이 우수한 태양 전지 모듈을 제공할 수 있다.

부호의 설명

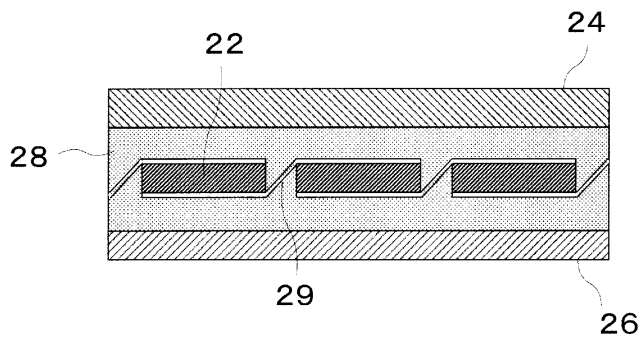
[0342]

- 20: 태양 전지 모듈
- 22: 태양 전지 소자
- 22A: (태양 전지 소자의) 수광면
- 22B: (태양 전지 소자의) 이면
- 24: 표면 보호 부재
- 26: 이면 보호 부재
- 28: 봉지층
- 29: 인터커넥터
- 32: 집전선
- 34A, 34B: 탭 부착용 모선
- 36: 도전층

도면

도면1

20



도면2

