(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0106894
(43) 공개일자 2024년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B29C 48/00* (2019.01)
B29C 48/08 (2019.01) *B29C 55/06* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) *C08L 27/18* (2006.01)
H01L 31/049 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
B29C 48/0018 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2023-0023544
(22) 출원일자 2023년02월22일
심사청구일자 2023년02월22일
(30) 우선권주장
1020220188451 2022년12월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
조계용
부산 남구 용소로 45
손민영
부산 남구 용소로 45
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 8 항

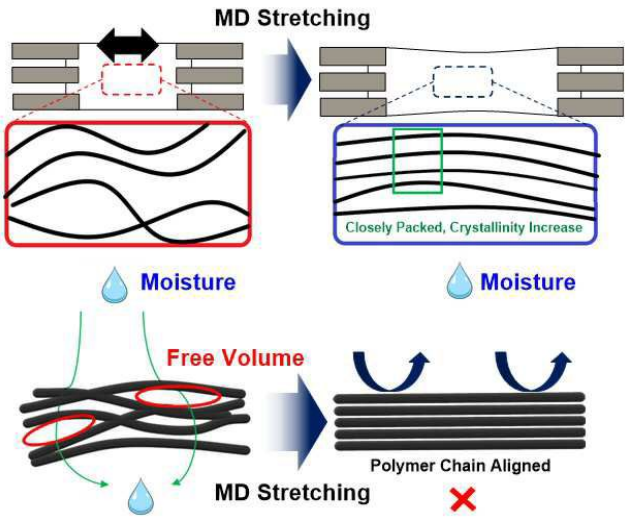
(54) 발명의 명칭 **기체 차단성 고분자 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지 모듈용 백시트**

(57) 요 약

본 발명은 기체 차단성 고분자 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지 모듈용 백시트에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 불소계 고분자인 퍼플루오로알콕시 알칸(Perfluoroalkoxy alkanes; PFA)을 용융 압출한 후 연신함으로써 결정성 피브릴의 배향을 조절하여 수분 투과도가 감소된, 기체 차단성 고분자 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지 모듈용 백시트를 제공한다.

본 발명에 따른 필름은 소수성이고 열 안정성이 높으며, 감소된 수분 투과도를 가져, 보다 효과적인 태양전지 모듈의 백시트로 활용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B29C 48/08 (2021.08)
B29C 55/06 (2013.01)
C08F 214/262 (2013.01)
C08L 27/18 (2013.01)
H01L 31/049 (2015.01)
C08J 2327/18 (2013.01)
(72) 발명자
권영제
부산 남구 용소로 45

최경민
부산 남구 용소로 45

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711156125
과제번호 2020M3H4A3106354
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 반도체/전자산업 유해물질 제거용 반응형 나노복합필터 소재 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 한국과학기술연구원
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159254
과제번호 2022R1C1C1003313
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 인시추개질합성법 (ISM) & 고분자-유도 MOF 합성법 (PMOFS) 플랫폼기술연구 기반 공기조화 시스템을 위한 고성능 제습 복합분리막 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 부경대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

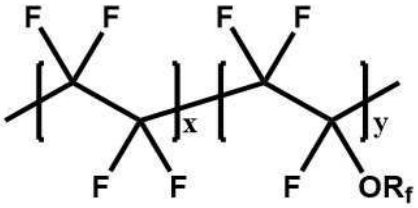
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자로 형성된, 기체 차단성 고분자 필름:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

x : y는 (20 내지 70) : 1의 비로 이루어지며,

R_f는 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 및 $-CF(CF_3)_2$로 이루어진 과불화기에서 선택됨.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 필름은,

상기 불소계 고분자를 용융 압출한 후 연신하여, 결정성 피브릴(crystal fibril)의 배향이 조절된 것을 특징으로 하는, 기체 차단성 고분자 필름.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 필름은,

수분 투과도가 감소된 것을 특징으로 하는, 기체 차단성 고분자 필름.

청구항 4

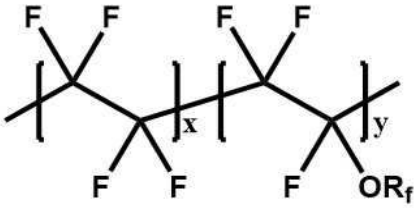
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 고분자 필름을 포함하는, 태양전지 모듈용 백시트.

청구항 5

하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자를 용융 압출하여 필름을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 필름을 연신하여 결정성 피브릴(crystal fibril)의 배향을 조절하는 단계를 포함하는, 기체 차단성 고분자 필름의 제조방법:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

x : y는 (20 내지 70) : 1의 비로 이루어지며,

R_f는 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 및 $-CF(CF_3)_2$로 이루어진 과불화기에서 선택됨.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 필름을 형성하는 단계는,

310 내지 400℃ 온도 및 20 내지 50 rpm 스크류 회전속도의 압출기에서 상기 불소계 고분자를 용융시킨 후, 슬릿을 통해 필름 형태로 토출이 수행되는 것을 특징으로 하는, 기체 차단성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 토출된 필름은,

200 내지 1200 mm/min 속도의 롤(roll)을 통과하여 평균 두께가 0.01 내지 1 mm로 형성되는 것을 특징으로 하는, 기체 차단성 고분자 필름의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 결정성 피브릴의 배향을 조절하는 단계는,

상기 형성된 필름을 50 내지 250℃ 온도에서 100 내지 300%의 연신 비율로 종방향 (MD 방향)으로 일축 연신하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 기체 차단성 고분자 필름의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 기체 차단성 고분자 필름, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 태양전지 모듈용 백시트에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산업혁명이 일어난 18세기부터 화석연료의 사용이 급증하면서 이산화탄소와 같은 온실가스가 대량으로 배출되었고, 이로 인해 지구 온난화, 이상기후, 대기오염과 같은 다양한 문제들이 발생하여 인류의 생존이 위협받고 있다. 이에 따라, 최근 화석연료의 이용을 줄이고 이를 대체할 수 있는 에너지원에 관한 관심이 높아지고 있다.

[0003] 대체 에너지(alternative energy)는 화석연료를 대체할 수 있는 에너지를 총칭하는 것으로, 수소, 연료전지 등 화석연료를 변환시켜 이용하거나 수소, 산소 등의 화학반응을 통해 전기, 열을 이용하는 '신에너지'와 태양, 풍력, 수력, 지열 등 재생 가능한 에너지를 변화시켜 이용하는 '재생에너지'로 분류할 수 있다.

[0004] 재생에너지 중 수력에너지의 경우 위치에너지를 운동에너지로 바꾸어 에너지를 생산하기 때문에 위치가 제한적

이며, 특히 한국의 경우 여름에 강우량이 집중되어 있어 비효율적이다. 풍력에너지 역시 기온 차를 통해 바람이 많이 부는 해안가와 같은 위치에 가능한 위치 제한적인 방법이며 소음이 많이 발생한다는 단점이 있다. 반면, 태양에너지의 경우 그 에너지원이 거의 무한하며 비교적 자유로운 위치 선택성을 가진다.

[0005] 태양에너지를 이용하는 대표적인 방법으로 태양전지가 있다. 태양전지는 태양의 빛 에너지를 이용하여 전기를 만들어내는 것으로, 태양전지 모듈은 일반적으로, 강화유리(glass), 상/하부 EVA(ethylene vinyl acetate) 시트, 태양전지 셀(solar cell), 백시트(backsheet)로 구성된다. EVA 시트는 유리, 셀, 백시트 각 계면의 접착과 태양전지 셀을 보호하는 역할을 하며, 백시트는 자외선, 충격, 수분 등의 외부 환경으로부터 셀과 모듈을 보호하는 역할을 한다.

[0006] 태양전지 셀은 주로 실리콘(Si) 기반으로 만들어지며, 태양에서 오는 에너지 중 약 1.12 eV와 그 근처에 해당되는 에너지를 흡수하여 이 에너지를 전기에너지로 변환하게 되는데, 태양의 자외선은 그보다 훨씬 큰 3.1 ~ 12.4 eV에 해당되는 에너지를 제공하여 태양전지 셀의 변형을 일으킬 수 있다. 또한, 외부 충격으로 인해 태양전지가 파손될 수 있고, 특히 수분으로 인한 부식은 태양전지 셀의 변형, 파손, 효율 감소 등의 문제를 일으켜 가장 큰 태양전지의 문제점으로 인식되고 있는바, 이러한 외부 환경으로부터 태양전지 셀을 보호하기 위한 백시트의 중요성이 높아지고 있다.

[0007] 현재까지 태양전지 백시트로 주로 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET) 기반 소재와 폴리올레핀(polyolefin) 소재가 가장 많이 사용되고 있지만, 보다 효과적인 소재를 이용한 태양전지 백시트의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1512435호 (2015.04.16. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

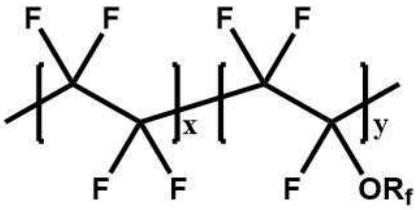
[0009] 본 발명의 목적은 우수한 기체 차단성과 열 안정성을 가지는 불소계 고분자 필름 및 이를 포함하는 태양전지 모듈용 백시트를 제공하는 데에 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 우수한 기체 차단성과 열 안정성을 가지는 불소계 고분자 필름을 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자로 형성된, 기체 차단성 고분자 필름을 제공한다:

[0012] <화학식 1>

[0013] 

[0014] 상기 화학식 1에서, x : y는 (20 내지 70) : 1의 비로 이루어지며, R_f는 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 및 $-CF(CF_3)_2$로 이루어진 과불화기에서 선택될 수 있다.

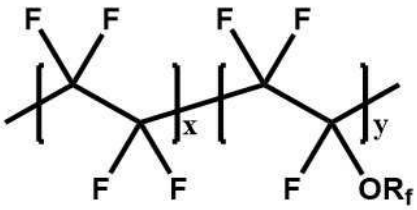
[0015] 상기 필름은, 상기 불소계 고분자를 용융 압출한 후 연신하여, 결정성 피브릴(crystal fibril)의 배향이 조절될 수 있다.

[0016] 상기 필름은, 수분 투과도가 감소된 것일 수 있다.

[0017] 본 발명은 상기의 고분자 필름을 포함하는, 태양전지 모듈용 백시트를 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자를 용융 압출하여 필름을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 연신하여 결정성 피브릴(crystal fibril)의 배향을 조절하는 단계를 포함하는, 기체 차단성 고분자 필름의 제조방법을 제공할 수 있다:

[0019] <화학식 1>

[0020] 

[0021] 상기 화학식 1에서, x : y는 (20 내지 70) : 1의 비로 이루어지며, R_f는 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 및 $-CF(CF_3)_2$로 이루어진 과불화기에서 선택될 수 있다.

[0022] 상기 필름을 형성하는 단계는, 310 내지 400℃ 온도 및 20 내지 50 rpm 스크류 회전속도의 압출기에서 상기 불소계 고분자를 용융시킨 후, 슬릿을 통해 필름 형태로 토출이 수행될 수 있다.

[0023] 상기 토출된 필름은, 200 내지 1200 mm/min 속도의 롤(roll)을 통과하여 평균 두께가 0.01 내지 1 mm로 형성될 수 있다.

[0024] 상기 결정성 피브릴의 배향을 조절하는 단계는, 상기 형성된 필름을 50 내지 250℃ 온도에서 100 내지 300%의 연신 비율로 종방향 (MD 방향)으로 일축 연신하여 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 기체 차단성 고분자 필름은 불소계 고분자 퍼플루오로알콕시 알칸(Perfluoroalkoxy alkanes; PFA)을 기반으로 하여 소수성이고 열 안정성이 높으며, 감소된 수분 투과도 및 산소 투과도를 가질 수 있다.

[0026] 본 발명에 따른 기체 차단성 고분자 필름은 얇은 두께에도 수분 투과도가 높지 않아, 수분을 포함한 기체의 차단막 역할을 하여 태양전지 모듈의 보호를 위한 백시트 소재로 활용될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 기체 차단성 고분자 필름은 일축 연신공정을 통해 결정성 피브릴의 배향을 조절함으로써 수분 투과도를 조절할 수 있어, 포장재, 절연필름 등 다양한 산업 분야에서 적절하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 퍼플루오로알콕시 알칸(Perfluoroalkoxy alkanes; PFA) 필름의 연신을 통한 결정성 피브릴 배향 및 성장과 수분 차단 효과를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 PFA의 푸리에 변환 적외선 분광 분석(FT-IR) 결과이다.

도 3은 PFA의 X선 광전자 분광 분석(XPS) 결과이다.

도 4는 PFA의 시차주사열량분석(DSC), 열중량 분석(TGA), 및 동적 점성도(Dynamic viscosity) 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 PFA 필름 제조를 위한 고온 용융 압출 공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 6은 도 5에 따라 제조된 PFA 필름이다.

도 7은 도 5에 따라 제조된 PFA 필름의 연신 공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 8은 온도 및 연신 비율에 따른 PFA 필름의 변화를 확인한 것이다.

도 9는 250℃ 온도에서 연신 비율에 따른 PFA 필름의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 10은 250℃ 온도에서 연신 비율에 따른 PFA 필름의 결정화도를 X선 회절 분석(XRD) 및 DSC 분석을 통해 확인한 것이다.

도 11은 50℃, 100℃, 150℃, 및 200℃ 온도에서 연신 비율에 따른 PFA 필름의 XRD 및 DSC 분석 결과이다.

도 12 및 도 13은 각각 50℃ 및 100℃ 온도에서 연신 비율에 따른 PFA 필름의 SEM 이미지이다.

도 14는 타 사(한화솔루션)의 백시트 물성값을 나타낸 것이다.

도 15는 상기 PFA 필름의 열 수축률을 분석한 것이다.

도 16은 도 15의 분석 결과의 원인을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 17은 250℃ 온도에서 PFA 필름의 연신 비율에 따른 절연 파괴 특성 및 수분 투과도를 개략적으로 나타낸 것으로, 타사 제품들과 두께 요소를 반영하여 비교한 값을 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

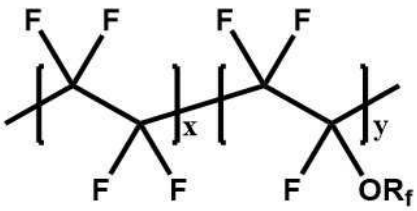
[0030] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0031] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[0033] 본 발명자는 불소계 고분자 중 연구가 많이 되고 있지 않은 퍼플루오로알콕시 알칸(Perfluoroalkoxy alkanes; PFA) 소재를 이용하여 필름을 제조하였고 이를 특정 온도 및 연신 비율로 일축 연신하여 필름 내 결정화도를 높여 수분에 대한 차단 효과를 확인하였으며, 더불어 이러한 공정으로 제조된 수분 투과도가 낮은 PFA 필름을 태양전지 모듈의 백시트로의 활용 가능성을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0035] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자로 형성된 기체 차단성 고분자 필름을 제공한다:

[0036] <화학식 1>

[0037] 

[0038] 상기 화학식 1에서, x : y는 (20 내지 70) : 1의 비로 이루어질 수 있으며, R_f는 C1 내지 C4의 과불화기에서 선택될 수 있다.

[0039] 바람직하게는, 상기 x : y는 (25 내지 30) : 1의 비로 이루어질 수 있고, 보다 바람직하게는 (26 내지 28) : 1의 비로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 바람직하게는, 상기 R_f는 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 및 $-CF(CF_3)_2$로 이루어진 과불화기에서 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 또는 $-CF(CF_3)_2$에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 명세서에서, "과불화기(perfluoro/perfluorinated group)"란 분자 내 사슬(chain)의 모든 C-H가 C-F로 치환된 것을 의미한다.

[0042] 바람직하게는, 상기 불소계 고분자는 퍼플루오로알콕시 알칸(Perfluoroalkoxy alkanes; PFA)으로, 테트라플루오로에틸렌(Tetrafluoroethylene; TFE) 및 퍼플루오로알킬 비닐에테르(Perfluoroalkyl vinyl ether; PAVE)의 공중합체이다.

[0043] 상기 PFA는 고온 및 화학/기계적 저항성이 높은 결정성 고분자로, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)의 뛰어난 특성을 유지하면서 용융 유동성이 좋으며, 열가소성 수지로서 사출 성형이나 압출 성형 등의 용융 성형에 유리한 불소 수지이다.

[0044] 이에, 상기 필름은 상기 불소계 고분자를 용융 압출(melting extrusion)하여 제조된 것일 수 있고, 이후 이를 연신함으로써 결정성 피브릴(crystal fibril)의 배향 또는 성장을 조절한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 필름은 연신에 의해 결정성 피브릴의 배향을 조절함으로써 수분 투과도를 조절할 수 있고, 바람직하게는 상기 결정성 피브릴을 성장시켜 상기 필름의 수분 투과도를 감소시킬 수 있다. 이에, 상기 필름은 수분 또는 산소 등의 기체에 대한 차단막(barrier) 역할을 할 수 있다.

[0046] 상기 필름은 평균 두께가 50㎛ 이하일 수 있고, 바람직하게는 0.01 내지 1 ㎜ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본 발명은 상기의 기체 차단성 고분자 필름을 포함하는, 태양전지 모듈용 백시트를 제공한다.

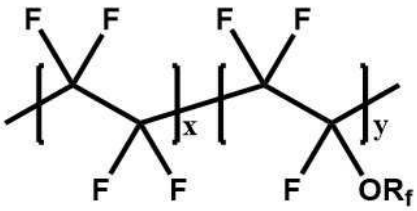
[0049] 상기 고분자 필름은 용융 압출 후 연신하여 결정성 피브릴의 배향을 조절할 수 있고, 이에 따라 수분 투과도를 조절함으로써 수분 투과도를 감소시킬 수 있다. 이에, 상기 고분자 필름은 수분에 대한 차단막 역할을 할 수 있어 태양전지 모듈용 백시트로 활용할 수 있다.

[0050] 상기 백시트는 상기 필름 상 또는 상기 필름에 인접하여 형성되는, 수분 등 외부 환경 차단 효과가 우수한 코팅 제재를 더 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자를 이용한, 기체 차단성 고분자 필름의 제조방법을 제공한다.

[0053] 보다 상세하게는, 상기 고분자 필름의 제조방법은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 고분자를 용융 압출하여 필름을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 필름을 연신하여 결정성 피브릴(crystal fibril)의 배향을 조절하는 단계를 포함할 수 있다:

[0054] <화학식 1>

[0055] 

[0056] 상기 화학식 1에서, x : y는 (20 내지 70) : 1의 비로 이루어질 수 있으며, R_f는 C1 내지 C4의 과불화기에서 선택될 수 있다.

[0057] 바람직하게는, 상기 x : y는 (25 내지 30) : 1의 비로 이루어질 수 있고, 보다 바람직하게는 (26 내지 28) : 1의 비로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 바람직하게는, 상기 R_f는 $-CF_3$, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 및 $-CF(CF_3)_2$로 이루어진 과불화기에서 선택될 수 있고, 보다 바람직하게는, $-CF_2CF_3$, $-CF_2CF_2CF_3$ 또는 $-CF(CF_3)_2$에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명에 따른 고분자 필름의 제조방법에 있어서, 상기 필름을 형성하는 단계는 압출기에서 상기 불소계 고분자를 용융시킨 후, 슬릿을 통해 필름 형태로 토출함으로써 수행될 수 있다.

[0061] 상기 압출기의 온도 및 스크류(screw) 회전속도로 상기 불소계 고분자의 용융 정도를 조절할 수 있다. 바람직하게는, 상기 불소계 고분자는 310 내지 400℃, 보다 바람직하게는 340 내지 360℃ 온도; 20 내지 50 rpm, 보다

바람직하게는 25 내지 40 rpm 스크류 회전속도;의 압출기에서 용융될 수 있고, 상기의 온도 및 회전속도의 범위 미만에서는 상기 불소계 고분자 펠렛이 충분히 녹지 않고 섞이지 않으며, 또는 용융된 고분자가 빨리 식어 충분히 토출이 되지 않을 수 있는 바, 상기 범위의 온도 및 회전속도에서 수행하는 것이 보다 바람직할 것이다.

[0062] 상기 토출된 필름은 상기 압출기의 롤(roll)의 속도를 조절함으로써 상기 필름의 두께를 조절할 수 있다. 구체적으로 상기 토출된 필름은 200 내지 1200 mm/min 속도의 롤을 통과함으로써 평균 두께가 0.01 내지 1 mm로 형성될 수 있고, 바람직하게는, 400 내지 1000 mm/min 속도의 롤을 통과함으로써 0.05 내지 0.2 mm로 형성될 수 있으며, 보다 바람직하게는 800 mm/min 속도의 롤을 통과함으로써 0.08 내지 0.1 mm 두께의 필름으로 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 상기와 같은 용융 압출(melting extrusion) 방법은 비교적 용융점이 낮고 흐름성이 좋은 물질을 이용하는 방법으로, 지속적인 공정이 가능하고 재료의 공급이 충분하면 오랜시간 장기적으로 압출을 수행할 수 있으며, 다양한 변수들을 통해 압출된 물질(필름)의 물성을 조절할 수 있다. 또한, 가해지는 공정 조건이 종래의 페이스트 압출(paste extrusion)에 비해 비교적 마일드한 조건에서 공정이 가능하며, 작은 규모에서도 가능한 장점이 있다.

[0065] 본 발명에 따른 고분자 필름의 제조방법에 있어서, 상기 결정성 피브릴의 배향을 조절하는 단계는 상기 형성된 필름을 연신함으로써 수행될 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 상기 형성된 필름을 50 내지 250℃ 온도에서 100 내지 300%의 연신 비율로 종방향 (MD 방향)으로 일축 연신함으로써, 결정성 피브릴의 배향을 조절할 수 있고, 보다 바람직하게는 200 내지 250℃ 온도 및 250 내지 300% 연신 비율로 종방향 일축 연신이 수행될 때 가장 우수한 수분 차단 효과를 가지도록 결정성 피브릴의 배향을 조절할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 상기 연신은 건식 또는 습식에서 이루어질 수 있으며, 특히 건식에서 이루어지는 경우, 공정 온도, 비율, 속도 등이 제어가 쉽고, 용매 없이 진행이 가능해 세척 및 건조 과정이 불필요한 장점이 있다.

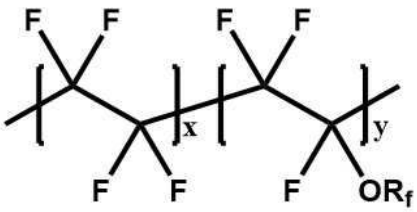
[0068] 상기 연신에 의한 결정성 피브릴 배향을 조절함으로써 상기 필름의 수분 투과도를 조절할 수 있고, 태양전지 모듈에 적합한 기체 차단성, 특히 낮은 수분 투과도를 갖는 필름을 제조할 수 있다.

[0070] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0072] **<실시예 1> 태양전지 모듈의 백시트를 위한 불소 기반 고분자 선정 및 특성 분석**

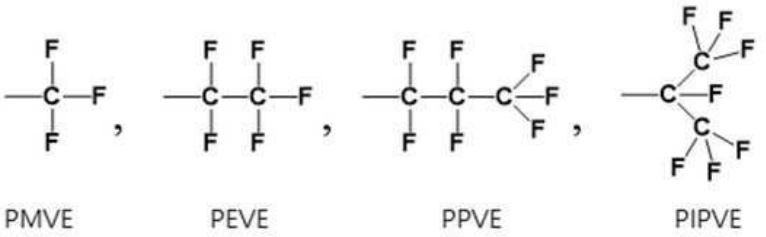
[0073] 태양전지 모듈용 백시트 고분자 필름을 제조하기 위해, 먼저 하기 화학식 1로 나타나는 퍼플루오로알콕시 알칸(Perfluoroalkoxy alkanes; PFA)을 DAIKIN (상품명: AP-201)에서 구매하였다.

[0074] <화학식 1>

[0075] 

[0076] 여기서, x : y는 약 (26 ~ 28) : 1의 비를 가지며, R_f는 하기 화학식 2에서 선택될 수 있다.

[0077] <화학식 2>



[0078]

[0080] 상기 PFA는 불소계 고분자의 일종으로, 구체적으로는 테트라플루오로에틸렌(Tetrafluoroethylene; TFE)과 퍼플루오로알킬 비닐에테르(Perfluoroalkyl vinyl ether; PAVE)의 공중합체이다. 종래의 불소 기반 고분자로 사용되던 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)의 뛰어난 특성을 유지하면서 용융 유동성이 좋은 특징을 가진다.

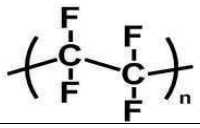
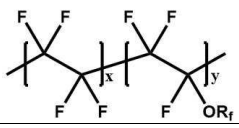
[0082] PFA의 FT-IR을 분석한 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, PFA의 R_f기에 따른 파장을 확인할 수 있다.

[0083] 또한, PFA의 XPS를 분석한 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 공중합체의 비율을 확인할 수 있다.

[0085] 하기 표 1은 PFA의 물성을 나타낸 것으로, PTFE 와 비교하였다.

표 1

[0086]

물성	PTFE	PFA
구조		
용융점 (T_m)	327 ℃	305~310 ℃
유리전이온도 (T_g)	119 ℃	250 ℃
용융흐름률 (Melting flow rate)	0.2~1 g/10min	30g/10min

[0087] 상기 표 1 및 도 4를 참조하면, PFA는 종래의 PTFE에 비해 용융점이 낮고, 용융지수 (Melt Flow Index; MFI)가 높아 우수한 흐름성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 이러한 특성 분석을 통해 PFA 필름 제조시 용융 압출 공정에서의 적합한 온도 (310℃ < 공정 온도 < 400℃) 및 스크류 rpm (약 25 내지 50)을 설정할 수 있다.

[0089] **<실시예 2> 태양전지 모듈의 백시트를 위한 불소 기반 고분자 필름 제조 및 특성 분석**

[0090] 2-1. 필름 제조

[0091] 상기 실시예 1에 따른 분석을 통해, PFA는 용융점이 낮고 흐름성이 좋아 필름을 형성하는 것이 용이하며, 적절한 공정 온도 및 스크류 rpm 조건에서 용융 압출 공정을 이용함이 바람직할 것으로 판단하였다.

[0092] 도 5를 참조하여, PFA 고분자 펠렛을 주입구(feed) 측에 주기적으로 공급하고, 약 350℃ 온도 및 25 rpm 이상의 스크류(screw) 회전 속도로 압출기(extruder)에서 상기 고분자 펠렛을 녹여 토출가능한 상태로 조절하였다. 상기 고분자 펠렛의 녹는점 이상에서 압출이 되긴 하나, 충분한 토출량을 얻기 위해서는 약 350℃ 전후에서 용융을 시켜야하며, 스크류의 rpm이 너무 낮을 경우에는 고분자 펠렛이 충분히 녹지 않고 섞이지도 않기 때문에, 상기의 조건에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0093] 이후, T-die 에서 원하는 필름 형태로 토출을 진행하기 위해 슬릿(slit) 형태를 사용하였다. T-die의 온도가 너

무 낮을 경우, 고분자 용융액이 빠르게 식어 토출이 진행되지 않으므로, 적절한 온도, 현재는 토출기와 같은 온도(350℃)로 진행하였다.

[0094] 더불어, 고온 용융 압출 시, 스크류의 회전속도와 롤(Roll)의 속도를 조절함으로써, 필름의 두께를 조절하여 필름을 제조할 수 있다 (도 6).

[0096] 하기 표 2는 압출기 및 T-die의 온도가 350℃, 스크류 속도가 40 rpm 일 때, 롤 속도에 따라 조절된 필름의 두께를 나타낸 것이다.

표 2

[0097]

압출기 온도 (℃)	스크류 속도 (RPM)	롤 속도 (mm/min)	필름 두께 (mm)
350	40	1200	0.035 ~ 0.045
		800	0.1 ~ 0.08
		400	0.2 ~ 0.15
		200	0.4 ~ 0.2

[0099] 2-2. 연신 공정

[0100] 도 7에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 2-1에 따라 제조된 PFA 필름을 종방향 (MD 방향)으로 연신하였다. 상기 PFA 필름을 세로 약 4 cm, 가로 약 4 cm 크기로 잘라내고 온도 (50, 100, 150, 200, 250℃) 및 연신 비율 (150, 200, 250, 300%)에 따라 연신을 진행하여 샘플을 제조하였다.

[0101] 그 결과, 도 8을 참조하면, 동일 온도에서는 연신 비율이 증가함에 따라 필름 샘플의 길이가 증가한 반면, 동일한 연신 비율에서는 온도가 증가해도 필름 샘플의 길이는 비슷하게 유지되는 것으로 나타났다. 연신 비율을 증가시켜 외부 힘을 통해 고분자 사슬을 연신 시킴으로써 결정성 피브릴(crystal fibril) 배향을 조절할 수 있다.

[0102] 특히, PFA의 유리전이온도보다 높은 250℃ 온도에서 다양한 연신 비율에 따라 제조된 PFA 필름의 SEM 이미지를 확인한 결과, 도 9에 나타난 바와 같이, 연신 비율이 증가함에 따라 고분자 피브릴 배향성이 증가하며, 두께는 점점 얇아지는 경향을 보였다.

[0103] 250℃ 온도에서 다양한 연신 비율에 따라 제조된 PFA 필름의 XRD를 분석한 결과, 도 10에 나타난 바와 같이, 연신비율이 증가함에 따라 세기(intensity)가 증가하는 경향을 보였고, 이를 통해 연신에 의해 결정성 피브릴이 성장함을 확인할 수 있다. 결정에 의해 나타나는 피크(peak)의 넓이를 전체 피크의 넓이로 나누어 결정화도를 계산한 결과, 아무 처리하지 않은 PFA 필름의 경우 대략 40 ~ 45% 정도의 결정화도를 갖는 것으로 나타난 반면, 250℃ 온도에서 연신 비율이 증가함에 따라 PFA 필름의 결정화도도 증가하여 약 70% 정도까지의 높은 결정화도를 가질 수 있음을 확인하였다. DSC 분석 결과도 이와 마찬가지로, 250℃ 온도에서 연신 비율이 증가함에 따라 전반적으로 녹는 점이 증가하는 경향을 나타내었다.

[0104] 더불어, 다양한 온도 및 연신 비율에 따라 제조된 PFA 필름의 XRD 및 DSC를 분석하고 이의 구조를 SEM을 통해 확인한 결과, 도 11 내지 13에 나타난 바와 같이, 고분자 사슬이 같은 온도에서 연신 비율이 증가함에 따라 일자에 가까운 형태로 정렬됨을 확인할 수 있다. 즉, 온도 및 연신 비율 증가에 따라 결정성 배향이 성장함을 확인할 수 있으며, 그 중 250℃ 온도 및 250%의 연신 비율일 때 결정성 성장 및 두께가 얇아지는 효과로 인해 가장 낮은 수분 투과도를 보여 가장 최적 제조 조건임을 확인할 수 있다.

[0105] 즉, 제조된 필름을 MD 방향으로 연신하면 고분자 사슬이 정렬되어 결정성 피브릴이 배열된다. 기존에는 필름 내 존재하는 자유 체적(free volume)을 통해 수분 등의 기체 분자가 통과할 수 있었으나, 연신공정으로 결정성 피브릴의 배향성 조절을 통해 수분 투과도를 낮출 수 있다. 이러한 특성이 나아가 태양전지에 적용될 수 있다면, 태양전지의 가장 큰 약점인 수분으로 인한 부식 등으로 인한 태양전지의 성능 저하 문제를 해결할 수 있다.

[0107] **<실시예 3> 태양전지 모듈의 백시트로서의 활용 가능 여부 확인**

[0108] 상기 실시예 2에 따라 제조된 필름이 태양전지 모듈의 백시트로 활용 가능한지 여부를 판단하기 위해, 한화솔루

션에서 제공받은 백시트 물성표 (도 14)를 기준으로 물성 항목을 평가하였다.

[0110] 3-1. 열 수축률 (heat shrinkage)

[0111] 열 수축률의 경우 MD 방향 1% 이하, TD 방향 0.5% 이하로 수축이 일어나야 백시트로써 가능성이 있다. 도 15를 참조하면, PFA를 온도 및 연신비율에 따라 제조한 샘플은 모두 TD 방향으로는 수축이 없었고 샘플들 중에서 250℃에서 연신한 샘플은 모든 연신비율에서 MD 방향 수축이 없었는데, 이는 PFA의 유리전이온도(T_g)가 240℃ 부근으로 연신 온도보다 낮아 연신을 하였을 때 고분자 사슬이 정렬되어 나타나는 현상으로 보인다.

[0112] 유리전이온도란 고분자 사슬이 자체적으로 움직일 수 있는 온도인데, 그 보다 낮은 온도에서 연신을 할 경우 외부 힘에 의해 사슬이 정렬된 형태로 고정이 일어난 상태라 열을 가하면 다시 원래대로 돌아가려고 하지만, 유리전이온도보다 높은 온도에서 연신할 경우 고분자 사슬이 움직여 연신된 방향으로 스스로 정렬된 형태를 가지기 때문에 수축이 일어나지 않는 것으로 판단된다 (도 16).

[0114] 3-2. 절연 파괴 특성 및 수분 투과도

[0115] 250℃ 온도에서 PFA 필름의 연신 비율에 따른 절연 파괴 특성 및 수분 투과도를 확인한 결과, 도 17의 위 그래프에 나타난 바와 같이, 250℃에서 연신을 할수록 절연 파괴 특성이 증가하는 경향을 보이며 (Breakdown voltag는 두께를 반영하지 않은 수치, Strength는 두께를 반영한 수치임), 수분 투과도 (W.V.T.R) 역시 연신을 함에 따라 250%까지 감소하는 경향을 보이나 두께가 너무 얇아진 300%에서는 오히려 증가하는 경향을 보였다. PFA의 이론적인 최대 연신율이 300% 까지이다.

[0116] 실제 사용되고 있는 제품을 기준으로 두께 factor는 50 μm로 설정하여 상대 비교를 한 결과, 도 17의 아래 그래프에 나타난 바와 같이, 수분투과도는 한화에서 사용 중인 백시트 (검정색 네모) 및 PET 기반 백시트 (파란색 세모) 보다 전체적으로 낮은 범위에서 PFA 샘플 (빨간색 별표)이 낮은 것으로 나타났다. 즉, 본 발명에 따른 PFA 필름의 수분이 잘 투과되지 않음을 확인할 수 있다. 절연 특성 역시 한화 및 듀퐁 사에서 사용 중인 제품보다 훨씬 향상된 특성을 보였다

[0118] 3-3. 산소 투과도

[0119] 상기 수분 차단 특성 외에도 PFA는 산소 등 다른 기체의 차단 성질을 가진다. 같은 연신 비율에서 연신 온도 증가에 따른 산소 투과도를 확인한 결과, 하기 표 3과 같이, 전반적으로 산소 투과도가 감소하는 경향을 보였다.

[0120] 하기 표 3은 동일한 연신 비율(150%)에서 온도에 따른 PFA 필름의 산소 투과도를 ASTM D3958-17 기준으로 측정한 값이다.

표 3

[0121]

산소투과도	TEST 1 (cc/m²day)
PFA 50-150%	3925.8
PFA 100-150%	3259.3
PFA 150-150%	3877.1
PFA 200-150%	2725.3
PFA 250-150%	2712.8

[0123] 이는 상술한 내용과 같이, T_g에 가까워질수록 고분자 사슬이 자유롭게 움직일 수 있으며 그로 인해 정렬되기가 쉬워서, 같은 연신 비율이라도 탄성에 의해 다시 원래대로 돌아가지 않고 연신된 상태를 그대로 유지하려고 하

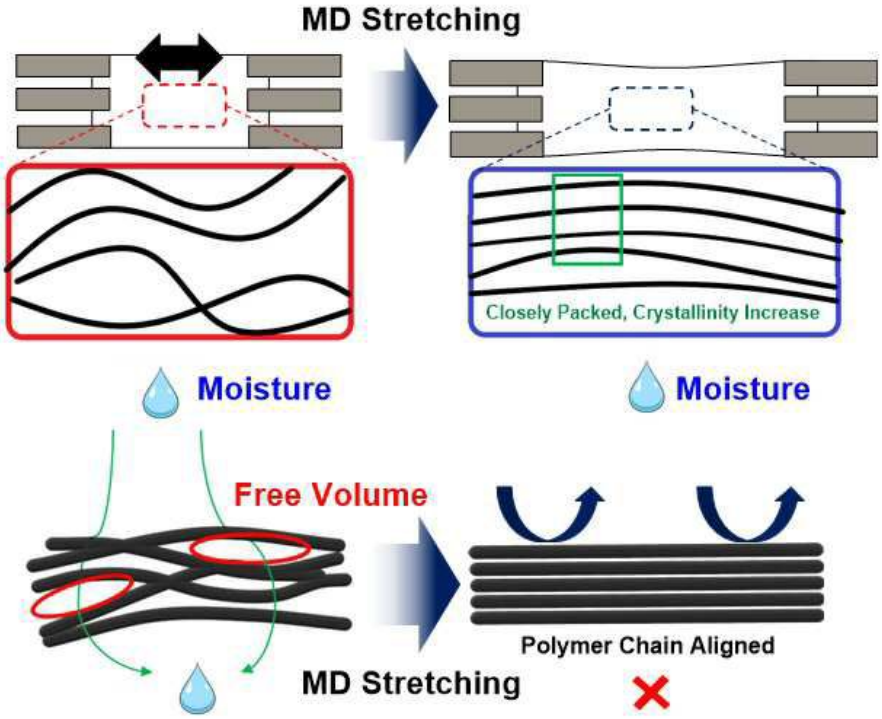
기 때문에, 같은 연신 비율에서 온도 (T_g에 가까울수록)가 높아질수록 더 낮은 산소 투과도를 나타내었다. 250 ℃에서 연신 비율이 늘어나게 되면 결정성 피브릴이 성장하고 그로 인해 기체 차단막 특성이 더 높아질 것으로 예상된다.

[0125] 따라서, 두께 (모든 샘플이 50 μm 이하), 수분투과도, 열 수축률, 절연파괴 전압 등의 물성 항목에서, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 PFA 필름이 태양 전지용 백시트에 적합함을 확인할 수 있다.

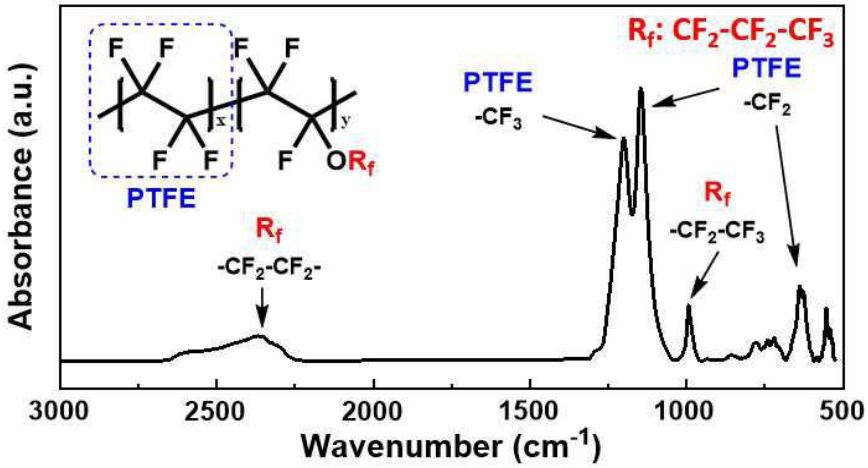
[0127] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며,이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다. 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

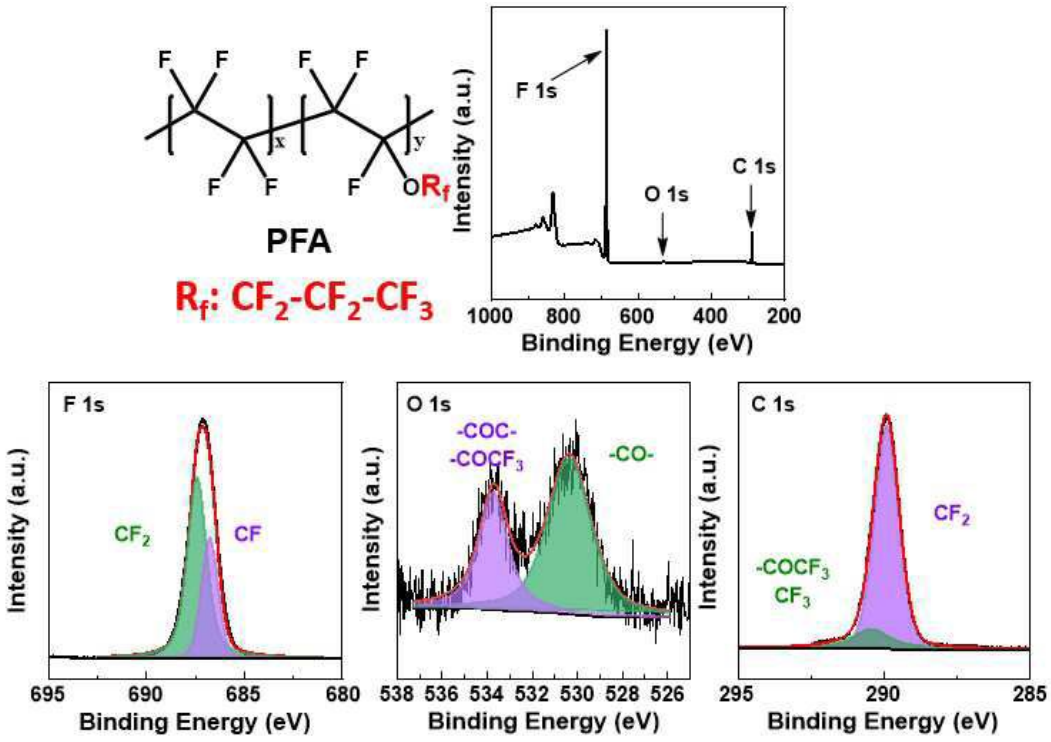
도면1



도면2



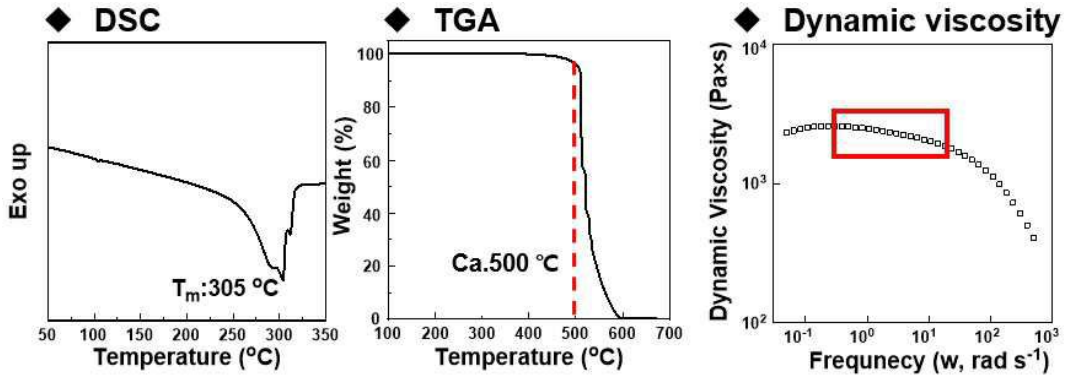
도면3



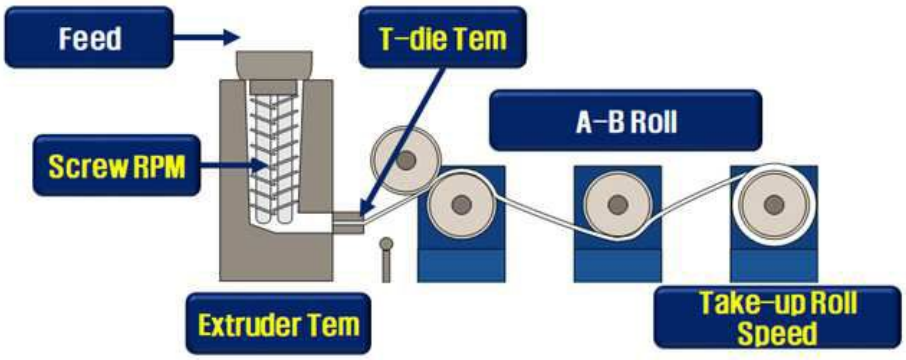
	F 1s	O 1s	C 1s
Atomic Concentration (%)	80.5 ± 0.25	0.7 ± 0.14	18.7 ± 0.23

F: 4X + 3Y + 7Y = 80.5
O: Y = 0.7
X=18.38, Y=0.7 ⇒ X/Y=26.3/1

도면4


◆ DSC
Exo up
T_m:305 °C
50 100 150 200 250 300 350
Temperature (°C)
◆ TGA
Weight (%)
Ca.500 °C
100 200 300 400 500 600 700
Temperature (°C)
◆ Dynamic viscosity
Dynamic Viscosity (Pa×s)
10^4
10^3
10^2
10^{-1} 10^0 10^1 10^2 10^3
Frequnecy (w, rad s^{-1})

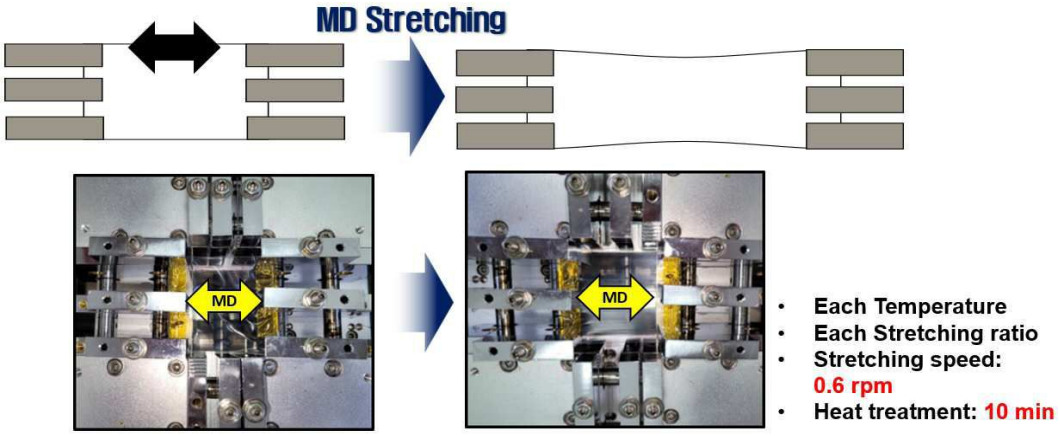
도면5


Feed
T-die Tem
A-B Roll
Screw RPM
Extruder Tem
Take-up Roll Speed

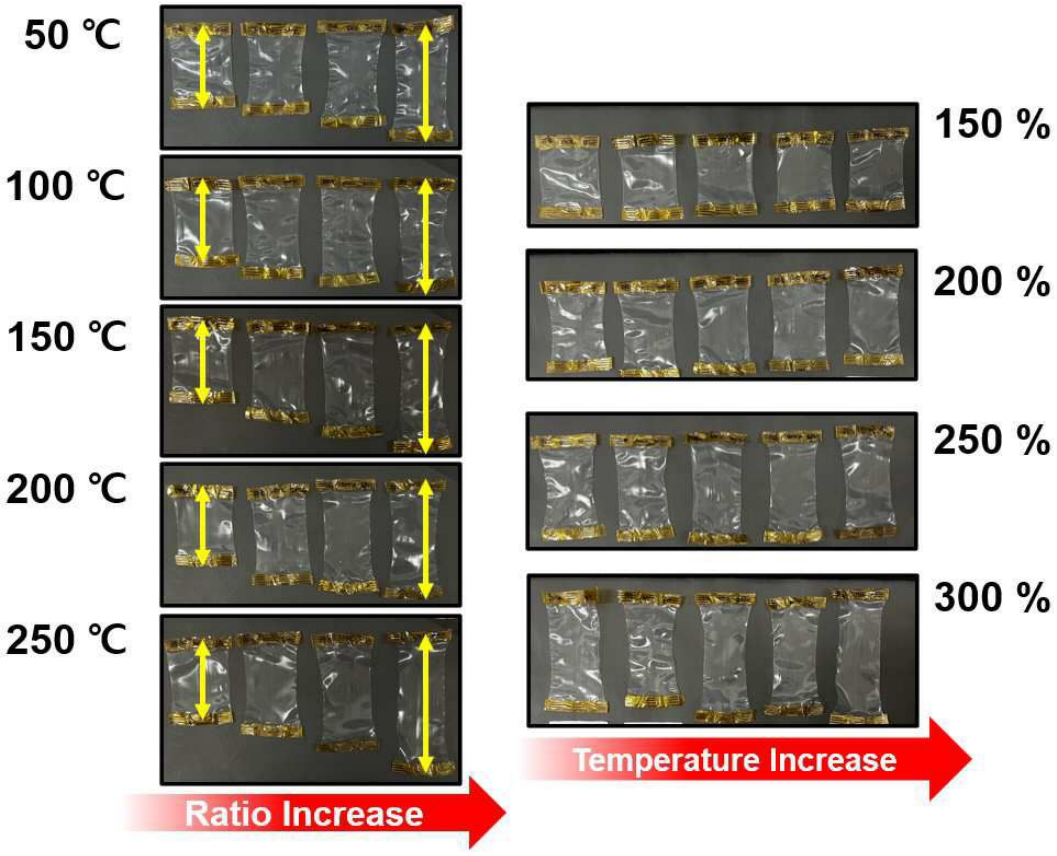
도면6


Neat PFA Film
(0.05mm, 50 μm)

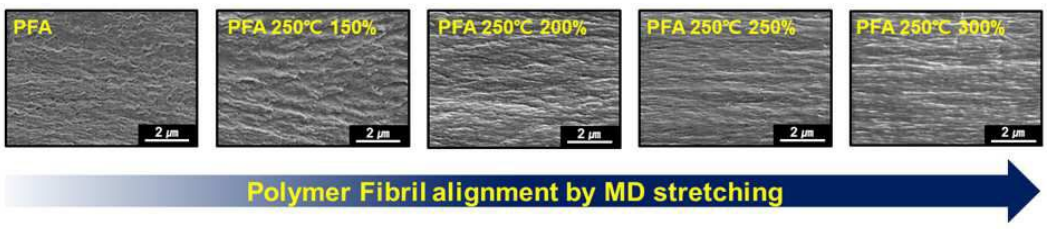
도면7


MD Stretching
MD
MD
Each Temperature
Each Stretching ratio
Stretching speed:
0.6 rpm
Heat treatment: 10 min

도면8

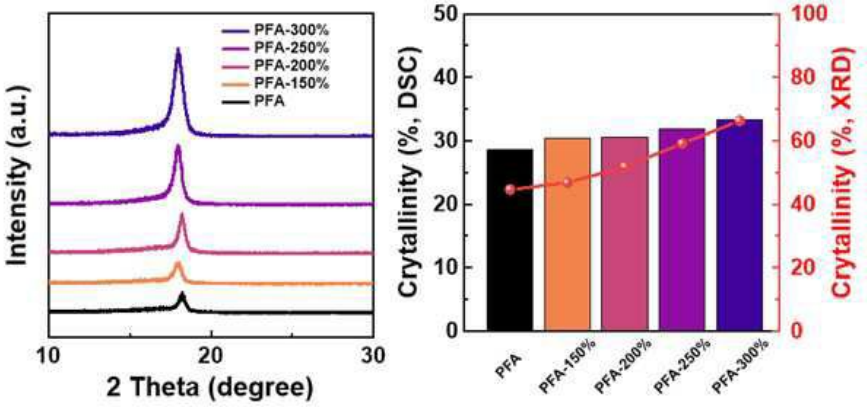

50 ℃
100 ℃
150 ℃
200 ℃
250 ℃
150 %
200 %
250 %
300 %
Temperature Increase
Ratio Increase

도면9

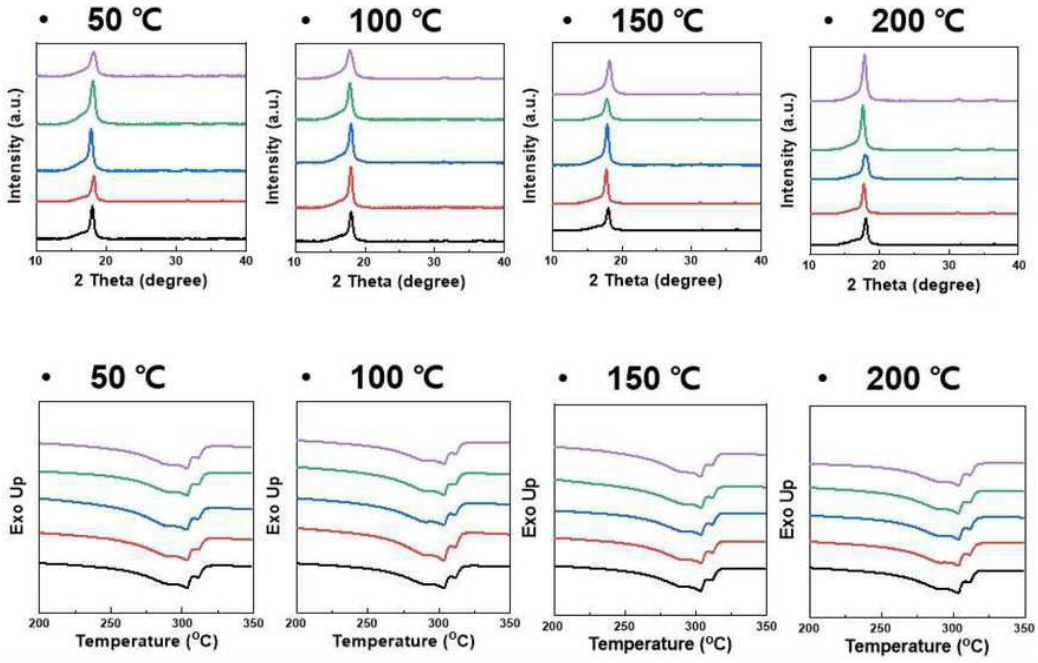

PFA
PFA 250℃ 150%
PFA 250℃ 200%
PFA 250℃ 250%
PFA 250℃ 300%
2 μm
Polymer Fibril alignment by MD stretching

도면10

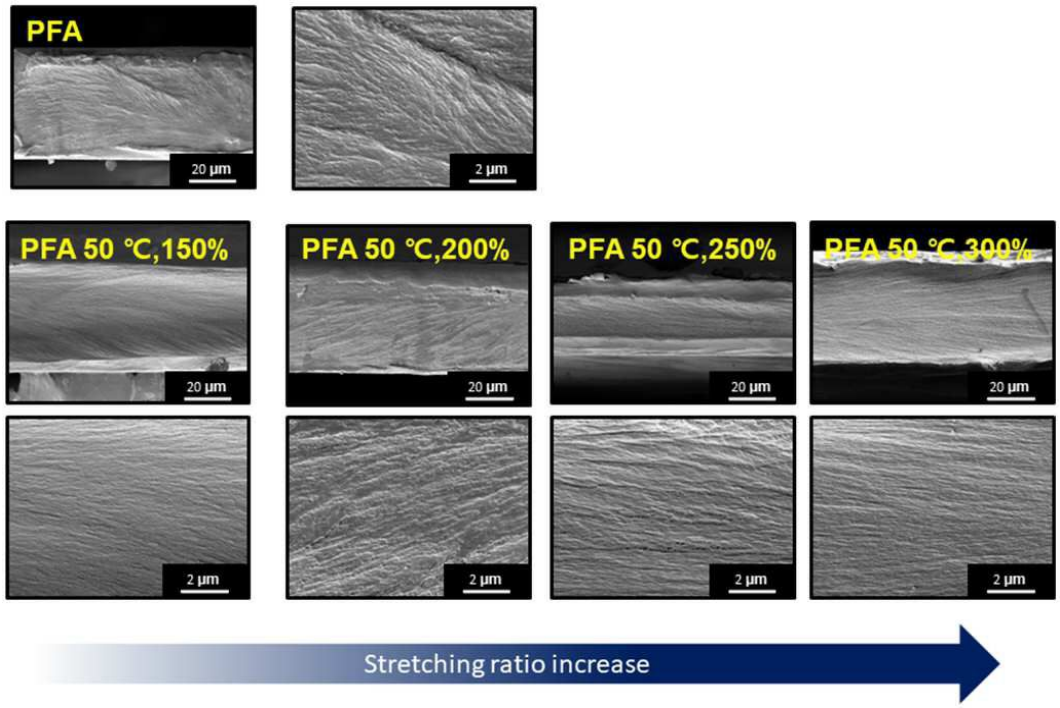
Crystallinity (%) – 250℃ 연신		PTFE (Heat of fusion) : 82 J/g	
	XRD	Heat of fusion	DSC
PFA	44.6	23.5	28.6
150(%)	46.8	24.9	30.4
200(%)	51.8	25.1	30.6
250(%)	59.1	26.1	31.9
300(%)	66.3	27.3	33.3



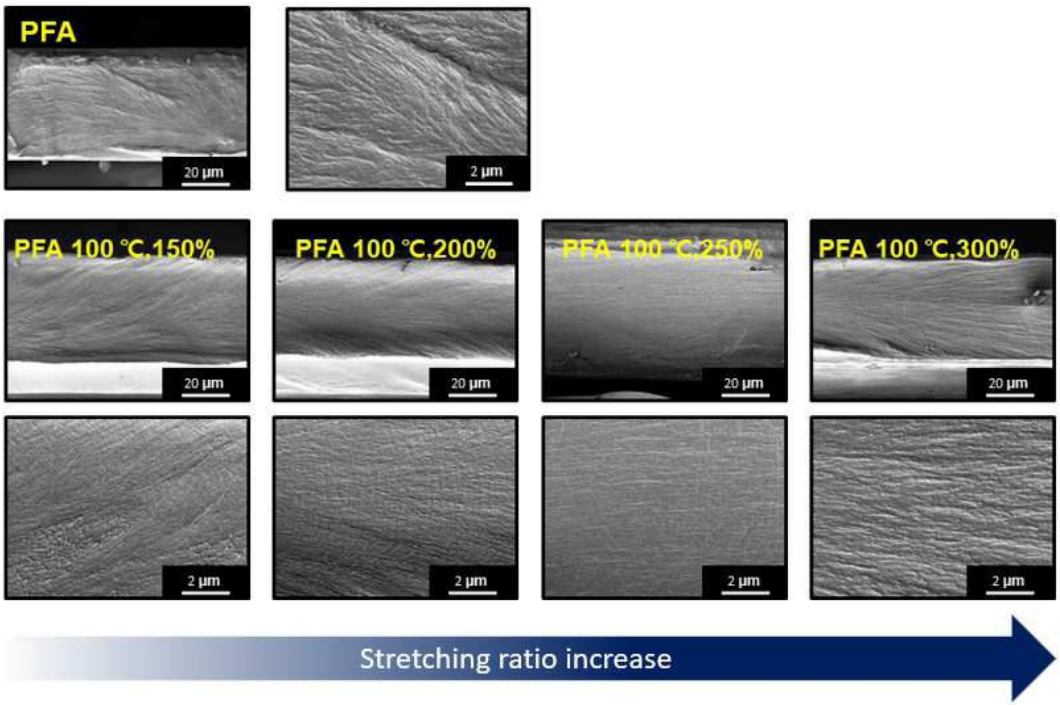
도면11



도면12


PFA
20 μm
2 μm
PFA 50 ℃,150%
PFA 50 ℃,200%
PFA 50 ℃,250%
PFA 50 ℃,300%
Stretching ratio increase

도면13


PFA
20 μm
2 μm
PFA 100 ℃,150%
PFA 100 ℃,200%
PFA 100 ℃,250%
PFA 100 ℃,300%
Stretching ratio increase

도면14

Property Chart of Hanhwa Solution Backsheets (PET type)

Property		Spec	IEC Standard (Old)		IEC Standard (New)	
			HBS-P295-01R (General)	HBS-R500-02 (High insulation)	HBS-P220-01A (General)	HBS-P365-02A (High Insulation)
Total thickness (㎛)	-	-	291	561	216	361
PE Film(㎛)	-	-	100	170	50	50
PET Film(㎛)	-	-	125	250	100	250
PET Film(㎛, W)	-	-	50	125	50	50
Tensile Strength (N/㎟)	MD	> 60	110	97	120	112
	TD	> 60	131	146	133	158
Elongation at Break (%)	MD	> 60	194	121	142	190
	TD	> 30	114	79	121	114
Peel Strength (N/10mm)	Layer	> 4.0	8.6	12.1	6.1	6.1
	to EVA en	> 40	132	179.7	161	145
M.V.T.R (g/㎡·day)	38℃, 90%	< 3.0	1.88	1.14	2.28	1.51
Heat Shrinkage (%)	MD (150℃, 30min)	< 1.0	0.61	0.70	0.68	0.05
	TD (150℃, 30min)	< 0.5	0.03	0.10	0.05	0.05
Breakdown Voltage (kV)	-	> 10	20	32	18	28
Partial Discharge Voltage(vDC)	Air	> 700	>1,000	>1,500	>1,000	>1,000
	Oil		>1,000	>1,500	>1,000	>1,000

Compare with PFA samples (Possibility for backsheets)

도면15

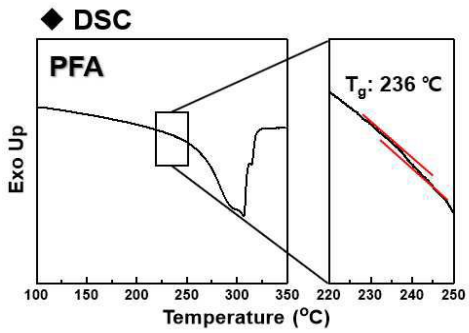
Heat Shrinkae (%) (under MD 1%, TD 0.5%) No shrinkage of TD for all sample

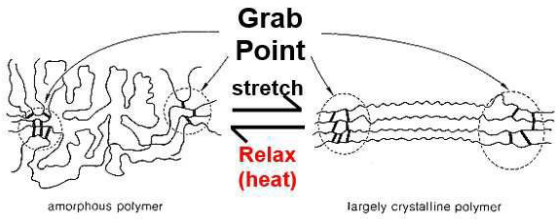
Sample (MD)	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
150(%)	10%	10%	15%	10%	0%
200(%)	20%	20%	20%	0%	0%
250(%)	30%	30%	15%	0%	0%
300(%)	40%	20%	20%	0%	0%

Decreasing

Experiment condition: 150 ℃, 30 min 1cm*1cm sample

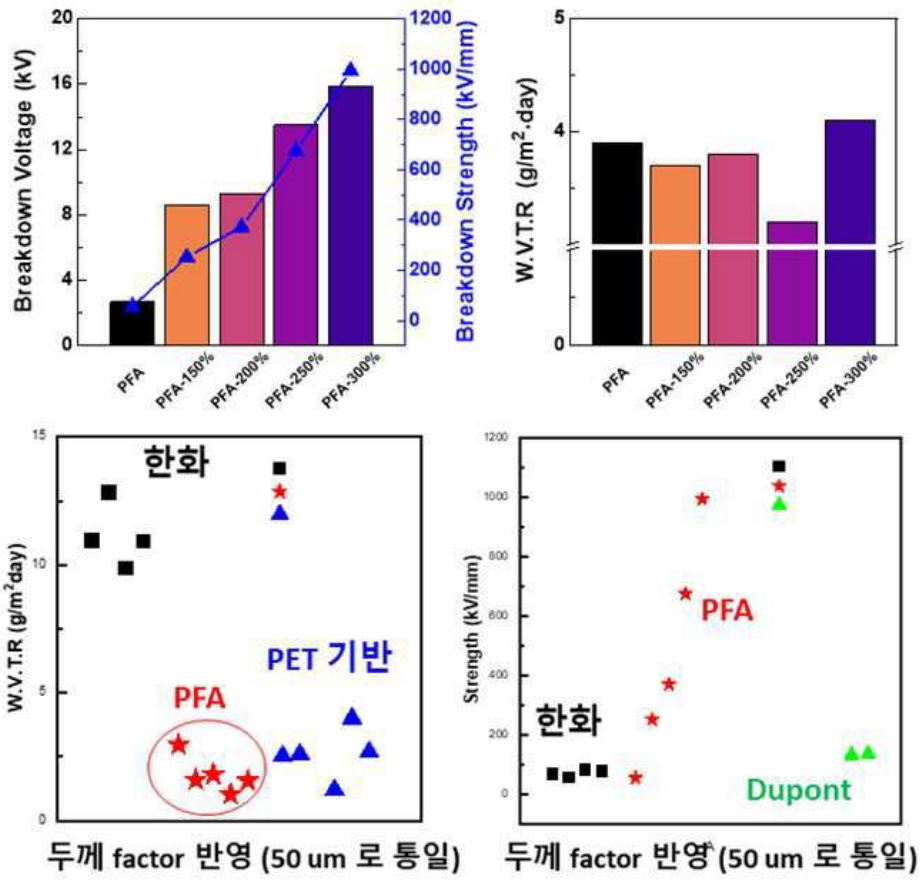
도면16





Fixed structure was relaxed by heat

도면17


Breakdown Voltage (kV)
Breakdown Strength (kV/mm)
PFA
PFA-150%
PFA-200%
PFA-250%
PFA-300%
W.V.T.R (g/m².day)
한화
PET 기반
PFA
두께 factor 반영 (50 um 로 통일)
Strength (kV/mm)
PFA
한화
Dupont
두께 factor 반영 (50 um 로 통일)