

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0057564 (43) 공개일자 2014년05월13일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 31/049 (2014.01) H01L 31/042 (2014.01) B32B 27/00 (2006.01) B32B 27/20 (2006.01)		(71) 출원인 후지필름 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 미나토구 니시 아자부 2초메 26방 30고
(21) 출원번호 10-2014-7004971		(72) 발명자 시라사키 유우이치 일본 시즈오카현 후지노미야시 오나카자토 200반치 후지필름 가부시키키가이샤 나이
(22) 출원일자(국제) 2012년08월31일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 특허법인코리아나
(85) 번역문제출일자 2014년02월26일		
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/072220		
(87) 국제공개번호 WO 2013/031974 국제공개일자 2013년03월07일		
(30) 우선권주장 JP-P-2011-189993 2011년08월31일 일본(JP)		

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 태양 전지용 백 시트 및 태양 전지 모듈

(57) 요약

폴리머 기재와, 상기 폴리머 기재 상에 직접 배치되어 있고, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더 및 함유량이 2.5 ~ 8.5 g/m² 인 안료를 함유하고, 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대해 50 N/cm 이상의 접착력을 갖는 착색층을 갖는 태양 전지용 백 시트.

특허청구의 범위

청구항 1

폴리머 기재와,

상기 폴리머 기재 상에 직접 배치되어 있고, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더 및 함유량이 2.5 ~ 8.5 g/m² 인 안료를 함유하고, 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대해 50 N/cm 이상의 접착력을 갖는 착색층을 갖는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 착색층은, 추가로 상기 바인더에 대해 0.5 ~ 50 질량% 의 가교제에서 유래하는 구조 부분을 함유하는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 가교제가 옥사졸린계 가교제 또는 트리아진계 가교제인, 태양 전지용 백 시트.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 기재 상에 형성된 적어도 1 개의 층이 불소계 계면 활성제를 함유하는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 안료가 백색 안료이고, 상기 착색층이 형성된 면에 있어서의 파장 550 nm 의 광에 대한 반사율이 80 % 이상인, 태양 전지용 백 시트.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 봉지재와 상기 착색층을 직접 접촉시켜 120 °C, 100 %RH 의 분위기하에 60 시간 보존했을 때, 보존 후의 상기 봉지재와 상기 착색층의 접착력이 보존 전의 상기 봉지재와 상기 착색층의 접착력의 60 % 이상이고, 또한 상기 폴리머 기재와 상기 착색층 사이에서 박리가 생기지 않는 것인, 태양 전지용 백 시트.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 기재는 카르복실기의 함량이 20 당량/톤 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 기재는 카르복실기의 함량이 17 당량/톤 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바인더가 폴리올레핀으로 구성되어 있는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 기재가 폴리에틸렌테레프탈레이트와 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트의 전체 질량에 대해 0.1 질량 % ~ 10 질량% 의 말단 봉지제를 함유하여 구성되어 있는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 기재가 무기 입자 또는 유기 입자를 함유하고, 상기 입자의 평균 입경이 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 또한 상기 입자의 함유량이 폴리머 기재의 전체 질량에 대해 0 ~ 50 질량% 인, 태양 전지용 백 시트.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리머 기재의 적어도 상기 착색층이 형성되어 있는 측의 면이 코로나 처리, 글로우 방전 처리, 및 화염 처리의 적어도 1 종의 방법으로 표면 처리되어 있는, 태양 전지용 백 시트.

청구항 13

태양 전지 소자와,

상기 태양 전지 소자를 봉지하는 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재와,

상기 봉지재와 접촉하고, 수광면측을 보호하는 표면 보호 부재와,

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 기재된 태양 전지용 백 시트를 함유하고, 상기 착색층이 상기 봉지재와 직접 접촉하고, 상기 수광면과는 반대측을 보호하는 이면 보호 부재를 갖는, 태양 전지 모듈.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 태양 전지 소자의 태양광 입사측의 반대측에 형성되는 태양 전지용 백 시트 및 태양 전지 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 태양 전지는, 발전시에 이산화탄소의 배출이 없어 환경 부하가 작은 발전 방식이고, 최근 급속히 보급이 진행되고 있다.

[0003] 태양 전지 모듈은, 통상적으로 태양광이 입사하는 측의 표면 유리와, 태양광이 입사하는 측과는 반대측(이면측)에 배치되는, 이른바 백 시트의 사이에 태양 전지 셀이 삽입된 구조를 가지고 있으며, 표면 유리 및 태양 전지 셀 사이, 및 태양 전지 셀과 백 시트 사이는 각각 EVA (에틸렌-비닐아세테이트) 수지 등으로 봉지되어 있다.

[0004] 백 시트는, 태양 전지 모듈의 이면으로부터의 수분의 침입을 방지하는 작용을 갖는 것이다. 종래는 유리나 불소 수지 등이 백 시트로서 사용되고 있었지만, 최근에는 비용의 관점에서 폴리에스테르가 사용되도록 되고 있다. 그리고, 백 시트는 단순한 폴리머 시트인 경우뿐만 아니라, 여러 가지 기능이 부여된 폴리머 시트인 경우가 있다.

[0005] 백 시트는, 통상적으로 지지체가 되는 폴리머 기재 상에 다른 기능을 갖는 층이 적층된 구조가 채용되고 있다. 기능층을 적층하는 수단으로는, 예를 들어, 요구에 따른 기능을 갖는 폴리머 시트를 지지체에 첩합(貼合)하는 방법이 있다. 예를 들어, 복수의 수지 필름을 접착제를 개재하여 첩합함으로써 백 시트를 형성하는 방법이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 일본 공개특허공보 2002-100788호, 일본 공개특허공보 2007-128943호 참조).

[0006] 또한, 첩합보다 저비용으로 백 시트를 형성하는 방법으로서, 요구에 따른 기능을 갖는 층을 형성하기 위한 도포

액을 지지체에 도포하는 방법이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 일본 공개특허공보 2006-210557호, 일본 공개특허공보 2003-060218호 참조).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은, 의장성 또는 반사성을 가짐과 함께, 층간 박리되기 어렵고, 봉지재와의 밀착력이 높고, 장기간 사용해도 습도 및 열에 의한 시간 경과적인 밀착력의 저하가 적은 태양 전지용 백 시트를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 장기간에 걸쳐서 발전 성능을 안정적으로 유지할 수 있는 태양 전지 모듈을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 구체적 수단은 이하와 같다.

[0009] <1> 폴리머 기재와,

[0010] 폴리머 기재 상에 직접 배치되어 있고, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더 및 함유량이 2.5 ~ 8.5 g/m² 인 안료를 함유하고, 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대해 50 N/cm 이상의 접착력을 갖는 착색층

[0011] 을 갖는 태양 전지용 백 시트.

[0012] <2> 착색층은, 추가로 바인더에 대해 0.5 ~ 50 질량% 의 가교제에서 유래하는 구조 부분을 함유하는 <1> 에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0013] <3> 가교제가 옥사졸린계 가교제 또는 트리아진계 가교제인 <2> 에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0014] <4> 폴리머 기재 상에 형성된 적어도 1 개의 층이 불소계 계면 활성제를 함유하는 <1> ~ <3> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0015] <5> 안료가 백색 안료이고, 착색층이 형성된 면에 있어서의 파장 550 nm 의 광에 대한 반사율이 80 % 이상인 <1> ~ <4> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0016] <6> 봉지재와 착색층을 직접 접촉시켜 120 ℃, 100 %RH 의 분위기하에 60 시간 보존했을 때, 보존 후의 봉지재와 착색층의 접착력이 보존 전의 봉지재와 착색층의 접착력의 60 % 이상이고, 또한 폴리머 기재와 착색층 사이에서 박리가 생기지 않는 것인 <1> ~ <5> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0017] <7> 폴리머 기재는 카르복실기의 함량이 20 당량/톤 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는 <1> ~ <6> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0018] <8> 폴리머 기재는 카르복실기의 함량이 17 당량/톤 이하인 폴리에스테르 수지를 함유하는 <1> ~ <7> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0019] <9> 바인더가 폴리올레핀인 <1> ~ <8> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0020] <10> 폴리머 기재가 폴리에틸렌테레프탈레이트와 폴리에틸렌테레프탈레이트의 전체 질량에 대해 0.1 질량% ~ 10 질량% 의 말단 봉지재를 함유하여 구성되어 있는 <1> ~ <9> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0021] <11> 폴리머 기재가 무기 입자 또는 유기 입자를 함유하고, 입자의 평균 입경이 0.1 μm ~ 10 μm 이고, 또한 입자의 함유량이 폴리머 기재의 전체 질량에 대해 0 ~ 50 질량% 인 <1> ~ <10> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0022] <12> 폴리머 기재의 적어도 착색층이 형성되어 있는 층의 면이 코로나 처리, 글로우 방전 처리, 및 화염 처리의 적어도 1 종의 방법으로 표면 처리되어 있는 <1> ~ <11> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트.

[0023] <13> 태양 전지 소자와, 태양 전지 소자를 봉지하는 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재와 봉지재와 접촉하고, 수광면측을 보호하는 표면 보호 부재와, <1> ~ <12> 중 어느 하나에 기재된 태양 전지용 백 시트를 함유하고, 착색층이 봉지재와 직접 접촉하고, 수광면과는 반대측을 보호하는 이면 보호 부재를 갖는 태양 전지 모듈.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 의하면, 의장성 또는 반사성을 가짐과 함께, 층간 박리하기 어렵고, 봉지재와의 밀착력이 높고, 장기간 사용해도 습도 및 열에 의한 시간 경과적인 밀착력의 저하가 적은 태양 전지용 백 시트가 제공된다. 또, 장기간에 걸쳐서 발전 성능을 안정적으로 유지할 수 있는 태양 전지 모듈이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명하지만, 이하의 실시형태는 본 발명의 일례이고, 본 발명을 한정하는 것은 아니다. 또한, 본원 명세서에 있어서, 수치 범위를 나타내는 「~」 이란 그 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0026] <태양 전지용 백 시트>

[0027] 본 발명의 태양 전지용 백 시트 (적절히 백 시트라고 기재한다) 는, 폴리머 기재와, 폴리머 기재 상에 직접 배치되어 있고, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더 및 함유량이 2.5 ~ 8.5 g/m² 인 안료를 함유하고, 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대해 50 N/cm 이상의 접착력을 갖는 착색층을 갖는다.

[0028] 본 발명의 태양 전지용 백 시트는, 폴리머 기재 상에 특정한 바인더 수지와 소정량의 안료를 함유하는 착색층이 안료의 종류에 따라 우수한 광 반사성 또는 의장성을 나타냄과 함께, 태양 전지 소자를 봉지하는 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재 (이하, 적절히 「EVA 봉지재」 또는 간단히 「봉지재」 라고 기재한다) 와의 접착력이 우수한 접착 용이층으로서도 기능하고, 고습도 및 고온 환경하에서의 시간 경과에서 박리 등을 일으키지 않고 안정적으로 유지할 수 있고, 이러한 태양 전지용 백 시트를 사용함으로써 장기에 걸쳐 발전 성능을 안정적으로 유지할 수 있다.

[0029] 또, 본 발명의 태양 전지용 백 시트는, 폴리머 기재와 EVA 봉지재 사이에는 착색층만이 배치되는 구성이기 때문에, 착색층과 폴리머 기재 사이, 혹은 착색층과 봉지재 사이에 접착 용이층 등의 다른 층을 형성하는 경우에 비해 박리할 수 있는 계면이 적고, 고습도 및 고온 환경하에서의 층간 박리를 억제할 수 있다.

[0030] -폴리머 기재-

[0031] 본 발명에 있어서의 백 시트의 지지체가 되는 폴리머 기재로는, 폴리에스테르가 바람직하다. 폴리머 기재에 사용되는 폴리에스테르는, 방향족 이염기산 또는 그 에스테르 형성성 유도체와 디올 또는 그 에스테르 형성성 유도체로 합성되는 선상 포화 폴리에스테르이다. 이러한 폴리에스테르의 구체예로는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌이소프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리(1,4-시클로헥실렌디메틸렌테레프탈레이트), 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등을 들 수 있다. 이 중, 역학적 물성이나 비용의 밸런스의 점에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트가 특히 바람직하다.

[0032] 폴리에스테르는 단독 중합체여도 되고, 공중합체여도 된다. 또한, 폴리에스테르에 다른 종류의 수지, 예를 들어 폴리이미드 등을 소량 블렌드한 것이어도 된다.

[0033] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르를 중합할 때에는, 카르복실기 함량을 소정의 범위 이하로 억제하는 관점에서, Sb 계, Ge 계, Ti 계의 화합물을 촉매로서 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 특히 Ti 계 화합물이 바람직하다. Ti 계 화합물을 사용하는 경우, Ti 계 화합물을 1 ppm 이상 30 ppm 이하, 보다 바람직하게는 3 ppm 이상 15 ppm 이하의 범위에서 촉매로서 사용함으로써 중합하는 양태가 바람직하다. Ti 계 화합물의 비율이 범위 내이면, 말단 카르복실기를 하기 범위로 조정하는 것이 가능하고, 폴리머 기재의 내가수분해성을 낮게 유지할 수 있다.

[0034] Ti 계 화합물을 사용한 폴리에스테르의 합성에는, 예를 들어, 일본 특허공보 평8-301198호, 일본 특허 제 2543624호, 일본 특허 제3335683호, 일본 특허 제3717380호, 일본 특허 제3897756호, 일본 특허 제3962226호, 일본 특허 제3979866호, 일본 특허 제3996871호, 일본 특허 제4000867호, 일본 특허 제4053837호, 일본 특허 제4127119호, 일본 특허 제4134710호, 일본 특허 제4159154호, 일본 특허 제4269704호, 일본 특허 제4313538호 등에 기재된 방법을 적용할 수 있다.

[0035] 폴리머 기재를 구성하는 폴리에스테르 수지의 카르복실기 함량은, 바람직하게는 35 당량/톤 이하이고, 보다 바람직하게는 20 당량/톤 이하, 특히 바람직하게는 17 당량/톤 이하이다.

[0036] 폴리머 기재를 구성하는 폴리에스테르 수지의 카르복실기 함량이 35 당량/톤 이하이면, 내가수분해성을 유지하고, 고습도 및 고온하에서 시간 경과했을 때의 강도 저하를 작게 억제할 수 있다. 카르복실기 함량의 하한은, 폴리머 기재의 표면에 형성되는 착색층과의 사이의 접착성을 유지하는 점에서, 2 당량/톤이 바람직하다.

또한, 본 명세서에 있어서, 「당량/톤」이란, 1 톤당의 몰 당량을 나타낸다.

- [0037] 카르복실기 함량 (AV) 은 이하의 방법에 의해 측정되는 값이다. 즉, 수지 0.1 g 을 벤질알코올 10 ml 에 용해 후, 추가로 클로로포름을 첨가하여 혼합 용액을 얻고, 이것에 페놀 레드 지시약을 적하한다. 이 용액을 기준액 (0.01 N KOH-벤질알코올 혼합 용액) 으로 적정하고, 적하량으로부터 말단 카르복실기 함량을 구한다.
- [0038] 폴리에스테르 중의 카르복실기 함량은, 중합 촉매중, 제막 (製膜) 조건 (제막 온도나 시간) 에 의해 조정하는 것이 가능하다.
- [0039] 본 발명에 있어서의 폴리머 기재를 구성하는 폴리에스테르는, 중합 후에 고상 중합되어 있는 것이 바람직하다. 이로써, 바람직한 카르복실기 함량을 달성할 수 있다. 고상 중합은, 연속법 (타워 중에 수지를 충만시키고, 이것을 가열하면서 천천히 소정 시간 체류시킨 후, 송출하는 방법) 이어도 되고, 배치법 (용기 중에 수지를 투입하고, 소정 시간 가열하는 방법) 이어도 된다. 구체적으로는, 고상 중합에는, 일본 특허 제2621563호, 일본 특허 제3121876호, 일본 특허 제3136774호, 일본 특허 제3603585호, 일본 특허 제3616522호, 일본 특허 제3617340호, 일본 특허 제3680523호, 일본 특허 제3717392호, 일본 특허 제4167159호 등에 기재된 방법을 적용할 수 있다.
- [0040] 고상 중합의 온도는 170 ℃ 이상 240 ℃ 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 180 ℃ 이상 230 ℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 190 ℃ 이상 220 ℃ 이하이다. 또, 고상 중합 시간은 5 시간 이상 100 시간 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 시간 이상 75 시간 이하이고, 더욱 바람직하게는 15 시간 이상 50 시간 이하이다. 고상 중합은, 진공 중 혹은 질소 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0041] 본 발명에 있어서의 폴리머 기재는, 예를 들어 상기의 폴리에스테르를 필름상으로 용융 압출을 실시한 후, 캐스팅 드럼으로 냉각 고화시켜 미연신 필름으로 하고, 이 미연신 필름을 $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ 에서 길이 방향으로 1 회 혹은 2 회 이상 합계의 배율이 3 배 ~ 6 배가 되도록 연신하고, 그 후 $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ 에서 폭 방향으로 배율이 3 ~ 5 배가 되도록 연신한 2 축 연신 필름인 것이 바람직하다.
- [0042] 또한, 필요에 따라 180 ~ 230 ℃ 에서 1 ~ 60 초간의 열처리를 실시한 것이어도 된다.
- [0043] 폴리머 기재의 두께는 25 ~ 300 μm 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 125 ~ 260 μm 이다. 폴리머 기재의 두께는 25 μm 이상이면 역학 강도가 양호하고, 300 μm 이하이면 비용적으로 유리하다.
- [0044] 폴리머 기재는 두께가 증가함에 수반하여 내가수분해성이 악화되어, 장기 사용에 견딜 수 없는 경향이 있고, 본 발명에 있어서는, 두께가 120 μm 이상 300 μm 이하이고, 또한 폴리에스테르 중의 카르복실기 함량이 2 ~ 20 당량/톤인 경우, 보다 고습도 및 고온하에서의 내구성의 향상 효과가 발휘된다.
- [0045] 폴리머 기재는, 필요에 따라 적어도 착색층이 형성되어 있는 측의 면에 대해, 코로나 처리, 화염 처리, 글로우 방전 처리와 같은 표면 처리를 실시해도 된다.
- [0046] 코로나 방전 처리는, 통상적으로 유도체를 피막한 금속 롤 (유전체 롤) 과 절연된 전극간에 고주파, 고전압을 인가하여, 전극간의 공기의 절연 파괴를 발생시킴으로써, 전극간의 공기를 이온화시켜, 전극간에 코로나 방전을 발생시킨다. 그리고, 이 코로나 방전 동안에 폴리머 기재를 통과시킴으로써 실시한다.
- [0047] 본 발명에서 사용하는 바람직한 처리 조건은, 전극과 유전체 롤의 갭 클리어런스 1 ~ 3 mm, 주파수 1 ~ 100 kHz, 인가 에너지 0.2 ~ 5 kV · A · 분/m² 정도가 바람직하다.
- [0048] 글로우 방전 처리는, 진공 플라즈마 처리 또는 저압 플라즈마 처리라고도 불리는 방법으로, 저압 분위기의 기체 (플라즈마 가스) 중에서의 방전에 의해 플라즈마를 발생시켜 기재 표면을 처리하는 방법이다. 본 발명의 처리에서 사용하는 저압 플라즈마는 플라즈마 가스의 압력이 낮은 조건에서 생성되는 비평형 플라즈마이다. 본 발명의 처리는, 이 저압 플라즈마 분위기 내에 피처리 필름 (폴리머 기재) 을 둬으로써 실시된다.
- [0049] 본 발명의 글로우 방전 처리에 있어서, 플라즈마를 발생시키는 방법으로는, 직류 글로우 방전, 고주파 방전, 마이크로파 방전 등의 방법을 이용할 수 있다. 방전에 사용하는 전원은 직류여도 되고 교류여도 된다. 교류를 사용하는 경우에는 30 Hz ~ 20 MHz 정도의 범위가 바람직하다.
- [0050] 교류를 사용하는 경우에는 50 또는 60 Hz 의 상용 주파수를 사용해도 되고, 10 ~ 50 kHz 정도의 고주파를 사용해도 된다. 또, 13.56 MHz 의 고주파를 사용하는 방법도 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 글로우 방전 처리에서 사용하는 플라즈마 가스로서, 산소 가스, 질소 가스, 수증기 가스, 아르곤 가

스, 헬륨 가스 등의 무기 가스를 사용할 수 있고, 특히, 산소 가스, 또는 산소 가스와 아르곤 가스의 혼합 가스가 바람직하다. 구체적으로는, 산소 가스와 아르곤 가스의 혼합 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 산소 가스와 아르곤 가스의 혼합 가스를 사용하는 경우, 양자의 비율로는, 분압비로 산소 가스 : 아르곤 가스 = 100 : 0 ~ 30 : 70 정도, 보다 바람직하게는 90 : 10 ~ 70 : 30 정도가 바람직하다. 또, 특히 기체를 처리 용기에 도입하지 않고, 리크에 의해 처리 용기에 들어가는 대기나 피처리물로부터 나오는 수증기 등의 기체를 플라즈마 가스로서 사용하는 방법도 바람직하다.

[0052] 플라즈마 가스의 압력으로는, 비평형 플라즈마 조건이 달성되는 저압이 필요하다. 구체적인 플라즈마 가스의 압력으로는 0.005 ~ 10 Torr (0.666 ~ 1333 Pa), 보다 바람직하게는 0.008 ~ 3 Torr (1.067 ~ 400 Pa) 정도의 범위가 바람직하다. 플라즈마 가스의 압력이 0.666 Pa 이상이면, 접착성 개량 효과가 충분해지고, 1333 Pa 이하이면, 전류가 증대되어 방전이 불안정해지는 것이 억제된다.

[0053] 플라즈마 출력으로는, 처리 용기의 형상이나 크기, 전극의 형상 등에 따라 일률적으로는 말할 수 없지만, 100 ~ 2500 W 정도, 보다 바람직하게는 500 ~ 1500 W 정도가 바람직하다.

[0054] 본 발명의 글로우 방전 처리의 처리 시간은, 바람직하게는 0.05 ~ 100 초, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 30 초 정도이다. 처리 시간이 0.05 초 이상이면 접착성 개량 효과가 충분히 얻어지고, 100 초 이하이면 피처리 필름의 변형이나 착색 등을 방지할 수 있다.

[0055] 본 발명의 글로우 방전 처리의 방전 처리 강도는 플라즈마 출력과 처리 시간에 따르지만, 0.01 ~ 10 kV·A·분/m²의 범위가 바람직하고, 0.1 ~ 7 kV·A·분/m²가 보다 바람직하다.

[0056] 방전 처리 강도를 0.01 kV·A·분/m² 이상으로 함으로써 충분한 접착성 개량 효과가 얻어지고, 10 kV·A·분/m² 이하로 함으로써 피처리 필름의 변형이나 착색과 같은 문제를 피할 수 있다.

[0057] 본 발명의 글로우 방전 처리에서는, 미리 피처리 필름을 가열해 두는 것도 바람직하다. 이 방법에 의해, 가열을 실시하지 않았던 경우에 비해, 단시간에 양호한 접착성이 얻어진다. 가열 온도는 40 ℃ ~ 피처리 필름의 연화 온도 + 20 ℃의 범위가 바람직하고, 70 ℃ ~ 피처리 필름의 연화 온도의 범위가 보다 바람직하다. 가열 온도를 40 ℃ 이상으로 함으로써 충분한 접착성의 개량 효과가 얻어진다. 또, 가열 온도를 피처리 필름의 연화 온도 이하로 함으로써 처리 중에 양호한 필름의 취급성을 확보할 수 있다.

[0058] 진공 중에서 피처리 필름의 온도를 높이는 구체적 방법으로는, 적외선 히터에 의한 가열, 열 물에 접촉시키는 것에 의한 가열 등을 들 수 있다.

[0059] 화염 처리로는, 예를 들어 실란 화합물을 도입한 화염을 사용하는 화염 처리를 들 수 있다.

[0060] 또, 폴리머 기재는, 말단 봉지제를 첨가하여 내가수분해성(내후성)을 향상시킨 것을 사용해도 된다.

[0061] (말단 봉지제)

[0062] 본 발명의 폴리머 기재는, 폴리에스테르 필름은, 폴리에스테르 수지와 폴리에스테르 수지의 전체 질량에 대해 0.1 ~ 10 질량%의 말단 봉지제를 함유할 수 있다. 폴리머 기재를 구성하는 폴리에스테르 수지의 전체 질량에 대한 말단 봉지제의 상기 첨가량은 보다 바람직하게는 0.2 ~ 5 질량%, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 2 질량%이다.

[0063] 폴리에스테르의 가수분해는, 말단 카르복실산 등으로부터 발생하는 H⁺의 촉매 효과에 의해 가속되기 때문에, 내가수분해성(내후성)을 향상시키려면, 말단 카르복실산과 반응하는 말단 봉지제를 첨가하는 것이 유효하다.

[0064] 말단 봉지제의 첨가량이 폴리에스테르 수지의 전체 질량에 대해 0.1 질량% 이상이면, 내후성 향상 효과가 발현하기 쉽고, 10 질량% 이하이면, 폴리에스테르에 대해 가수제로서 작용하는 것이 억제되어, 역학 강도, 내열성의 저하가 억제된다.

[0065] 말단 봉지제로는, 에폭시 화합물, 카르보디이미드 화합물, 옥사졸린 화합물, 카보네이트 화합물 등을 들 수 있지만, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 친화성이 높고 말단 봉지능이 높은 카르보디이미드가 바람직하다.

[0066] 말단 봉지제(특히 카르보디이미드 말단 봉지제)는 고분자량인 것이 바람직하다. 이로써 용융 제막 중의 휘산을 저감시킬 수 있다. 분자량은 200 ~ 10 만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2000 ~ 8 만, 더욱 바람직하게는 1 만 ~ 5 만이다. 말단 봉지제(특히 카르보디이미드 말단 봉지제)의 분자량이 상기 범위 내이면, 폴리에스테르 중에 균일 분산되기 쉽고 내후성 개량 효과를 충분히 발현하기 쉬워지고, 또, 압출, 제막

중에 잘 휘산되지 않고, 내후성 항상 효과를 발현하기 쉬워진다.

[0067] 또한, 말단 봉지제의 분자량은, 중량 평균 분자량을 의미한다.

[0068] 카르보다이미드계 말단 봉지제 :

[0069] 카르보다이미드기를 갖는 카르보다이미드 화합물은, 1 관능성 카르보다이미드와 다관능성 카르보다이미드가 있고, 1 관능성 카르보다이미드로는, 디시클로헥실카르보다이미드, 디이소프로필카르보다이미드, 디메틸카르보다이미드, 디이소부틸카르보다이미드, 디옥틸카르보다이미드, t-부틸이소프로필카르보다이미드, 디페닐카르보다이미드, 디-t-부틸카르보다이미드 및 디-β-나프틸카르보다이미드 등을 들 수 있다. 특히 바람직하게는, 디시클로헥실카르보다이미드나 디이소프로필카르보다이미드이다.

[0070] 또, 다관능성 카르보다이미드로는, 중합도 3 ~ 15 의 카르보다이미드가 바람직하게 사용된다. 구체적으로는, 1,5-나프탈렌카르보다이미드, 4,4'-디페닐메탄카르보다이미드, 4,4'-디페닐디메틸메탄카르보다이미드, 1,3-페닐렌카르보다이미드, 1,4-페닐렌디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌카르보다이미드, 2,6-톨릴렌카르보다이미드, 2,4-톨릴렌카르보다이미드와 2,6-톨릴렌카르보다이미드의 혼합물, 헥사메틸렌카르보다이미드, 시클로헥산-1,4-카르보다이미드, 자일릴렌카르보다이미드, 이소포론카르보다이미드, 디시클로헥실메탄-4,4'-카르보다이미드, 메틸시클로헥산카르보다이미드, 테트라메틸자일릴렌카르보다이미드, 2,6-디이소프로필페닐카르보다이미드 및 1,3,5-트라이소프로필벤젠-2,4-카르보다이미드 등을 예시할 수 있다.

[0071] 카르보다이미드 화합물은, 열분해에 의해 이소시아네이트계 가스가 발생하기 때문에, 내열성이 높은 카르보다이미드 화합물이 바람직하다. 내열성을 높이기 위해서는, 분자량 (중합도) 이 높을수록 바람직하고, 보다 바람직하게는 카르보다이미드 화합물의 말단을 내열성이 높은 구조로 하는 것이 바람직하다. 또, 한 번 열분해를 일으키면, 추가적인 열분해를 일으키기 쉬워지기 때문에, 폴리에스테르의 압출 온도를 가능한 한 저온하로 하는 등의 연구가 필요하다.

[0072] 말단 봉지제의 카르보다이미드는, 고리형 구조를 가지는 것 (예를 들어, 일본 공개특허공보 2011-153209호에 기재된 것) 도 바람직하다. 이들은 저분자량으로도 상기 고분자량 카르보다이미드와 동등한 효과를 발현한다. 이것은 폴리에스테르의 말단 카르복실산과 고리형의 카르보다이미드가 개환 반응하고, 일방이 이 폴리에스테르와 반응, 개환한 타방이 다른 폴리에스테르와 반응하여 고분자량화하기 때문에, 이소시아네이트계 가스가 발생하는 것을 억제하기 때문이다.

[0073] 이들 고리형 구조를 가지는 것 중에서도, 본 발명에서는, 말단 봉지제가 카르보다이미드기를 갖고, 그 제 1 질소와 제 2 질소가 결합기에 의해 결합되어 있는 고리형 구조를 포함하는 카르보다이미드 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 말단 봉지제는, 방향 고리에 인접한 카르보다이미드기를 적어도 1 개 갖고, 방향 고리에 인접한 카르보다이미드기의 제 1 질소와 제 2 질소가 결합기에 의해 결합되어 있는 고리형 구조를 포함하는 카르보다이미드 (방향족 고리형 카르보다이미드라고도 한다) 인 것이 보다 바람직하다.

[0074] 방향족 고리형 카르보다이미드는, 고리형 구조를 복수 가지고 있어도 된다.

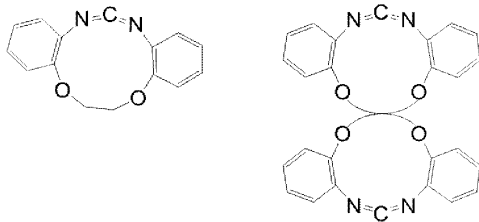
[0075] 방향족 고리형 카르보다이미드는 분자 내에 2 개 이상의 카르보다이미드기의 제 1 질소와 제 2 질소가 연결기에 의해 결합된 고리 구조를 갖지 않는 방향족 카르보다이미드인 것, 즉 단고리인 것도 바람직하게 사용할 수 있다.

[0076] 고리형 구조는, 카르보다이미드기 ($-N=C=N-$) 를 1 개 갖고, 그 제 1 질소와 제 2 질소가 결합기에 의해 결합되어 있다. 1 개의 고리형 구조 중에는, 1 개의 카르보다이미드기만을 갖지만, 예를 들어, 스피로 고리 등, 분자 중에 복수의 고리형 구조를 갖는 경우에는 스피로 원자에 결합하는 각각의 고리형 구조 중에 1 개의 카르보다이미드기를 가지고 있으면, 화합물로서 복수의 카르보다이미드기를 가지고 있어도 되는 것은 말할 필요도 없다. 고리형 구조 중의 원자수는, 바람직하게는 8 ~ 50, 보다 바람직하게는 10 ~ 30, 더욱 바람직하게는 10 ~ 20, 특히 10 ~ 15 가 바람직하다.

[0077] 여기서, 고리형 구조 중의 원자수란, 고리형 구조를 직접 구성하는 원자의 수를 의미하고, 예를 들어, 8 원자 고리이면 8, 50 원자 고리이면 50 이다. 고리형 구조 중의 원자수가 8 보다 작으면, 고리형 카르보다이미드 화합물의 안정성이 저하되고, 보관, 사용이 곤란해지는 경우가 있기 때문이다. 또, 반응성의 관점에서는 고리 원자수의 상한치에 관해서는 특별한 제한은 없지만, 50 이하의 원자수의 고리형 카르보다이미드 화합물은 합성의 곤란성이 작아, 비용을 낮게 억제할 수 있다. 이러한 관점에서 고리형 구조 중의 원자수는, 바람직하게는 10 ~ 30, 보다 바람직하게는 10 ~ 20, 특히 바람직하게는 10 ~ 15 의 범위가 선택된다.

[0078] 고리형 구조를 갖는 카르보다이미드계 말단 봉지제의 구체예로는, 이하의 화합물을 들 수 있다. 단, 본 발명은 이하의 구체예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0079] [화합식 1]



[0080]

[0081] 에폭시계 말단 봉지제 :

[0082] 또, 에폭시 화합물의 바람직한 예로는, 글리시딜에스테르 화합물이나 글리시딜에테르 화합물 등을 들 수 있다.

[0083] 글리시딜에스테르 화합물의 구체예로는, 벤조산글리시딜에스테르, t-Bu-벤조산글리시딜에스테르, P-톨루일산글리시딜에스테르, 시클로헥산카르복실산글리시딜에스테르, 펠라르곤산글리시딜에스테르, 스테아르산글리시딜에스테르, 라우르산글리시딜에스테르, 팔미트산글리시딜에스테르, 베헨산글리시딜에스테르, 바사틱산글리시딜에스테르, 올레산글리시딜에스테르, 리놀산글리시딜에스테르, 리놀레산글리시딜에스테르, 베헤놀산글리시딜에스테르, 스테아롤산글리시딜에스테르, 테레프탈산디글리시딜에스테르, 이소프탈산디글리시딜에스테르, 프탈산디글리시딜에스테르, 나프탈렌디카르복실산디글리시딜에스테르, 메틸테레프탈산디글리시딜에스테르, 헥사하이드로프탈산디글리시딜에스테르, 테트라하이드로프탈산디글리시딜에스테르, 시클로헥산디카르복실산디글리시딜에스테르, 아디프산디글리시딜에스테르, 숙신산디글리시딜에스테르, 세바크산디글리시딜에스테르, 도데칸디온산디글리시딜에스테르, 옥타데칸디카르복실산디글리시딜에스테르, 트리멜리트산트리글리시딜에스테르 및 피로멜리트산테트라글리시딜에스테르 등을 들 수 있고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0084] 또, 글리시딜에테르 화합물의 구체예로는, 페닐글리시딜에테르, O-페닐글리시딜에테르, 1,4-비스(β , γ -에폭시프로폭시)부탄, 1,6-비스(β , γ -에폭시프로폭시)헥산, 1,4-비스(β , γ -에폭시프로폭시)벤젠, 1-(β , γ -에폭시프로폭시)-2-에폭시에탄, 1-(β , γ -에폭시프로폭시)-2-벤질옥시에탄, 2,2-비스-[p-(β , γ -에폭시프로폭시)페닐]프로판 및 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)프로판이나 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)메탄 등의 비스페놀과 에피클로르하이드린의 반응으로 얻어지는 비스글리시딜폴리에테르 등을 들 수 있고, 이들은 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0085] 옥사졸린계 말단 봉지제 :

[0086] 또, 옥사졸린 화합물로는, 비스옥사졸린 화합물이 바람직하고, 구체적으로는, 2,2'-비스(2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4,4'-디에틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-프로필-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-부틸-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-페닐-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-시클로헥실-2-옥사졸린), 2,2'-비스(4-벤질-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-o-페닐렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌비스(4,4-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌비스(4,4-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-헥사메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-데카메틸렌비스(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌비스(4-메틸-2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌비스(4,4-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-9,9'-디페녹시에탄비스(2-옥사졸린), 2,2'-시클로헥실렌비스(2-옥사졸린) 및 2,2'-디페닐렌비스(2-옥사졸린) 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서는, 폴리에스테르와의 반응성의 관점에서, 2,2'-비스(2-옥사졸린) 이 가장 바람직하게 사용된다. 또한, 상기에서 예시한 비스옥사졸린 화합물은 본 발명의 목적을 달성하는 한, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 되며 어느 쪽이어도 된다.

[0087] 이와 같은 말단 봉지제는 폴리에스테르 필름 중에 반죽하는 것이 필요하다. 즉, 폴리에스테르 분자와 직접 반응시키지 않으면 상기 효과가 얻어지지 않는다. PET 상의 도포층에 첨가해도 폴리에스테르와 말단 봉지제는 반응하지 않기 때문이다.

[0088] 또, 폴리머 기재는 무기 입자 또는 유기 입자를 혼합한 폴리에스테르 필름을 사용해도 된다. 이로써 광의 반사율(백색도)을 향상시켜 태양 전지의 발전 효율을 높일 수 있다.

- [0089] 입자의 평균 입경은 0.1 ~ 10 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 μm , 더욱 바람직하게는 0.15 ~ 1 μm 의 입자이다. 입자의 평균 입경이 0.1 ~ 10 μm 이면, 첨가량을 높이지 않아도 필름의 백색도를 50 이상으로 할 수 있다.
- [0090] 입자의 함유량은, 필름 전체 질량에 대해 0 ~ 50 질량%, 바람직하게는 1 ~ 10 질량%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 5 질량% 함유된다. 입자의 첨가량이 1 질량% 이상이면, 백색도를 50 이상으로 하는 것이 용이해지고, 50 질량% 이하이면 필름 중량의 증대를 억제하여, 가공 등에서의 취급이 용이해진다. 또한, 여기서 말하는 평균 입경, 함유량은, 기재가 되는 필름이 다층 구조인 경우, 각 층의 평균치를 가리킨다. 즉, (각 층의 입자경, 함유량) $\times$ (각 층의 두께/전체층의 두께) 를 층마다 산출하여, 총합으로 한 것이다.
- [0091] 또한, 본 발명의 폴리머 기재에 함유되는 입자의 평균 입경은 전현법(電顯法)에 의해 구한다. 구체적으로는, 이하의 방법에 따른다.
- [0092] 입자를 주사형 전자 현미경으로 관찰하고, 입자의 크기에 따라 적절히 배율을 바꾸어 사진 촬영한 것을 확대 카피한다. 이어서, 랜덤하게 선택한 적어도 200 개 이상의 입자에 대해, 각 입자의 외주를 트레이스한다. 화상 해석 장치로 이들 트레이스 이미지로부터 입자의 원 상당 직경을 측정하고, 그들의 평균치를 평균 입경으로 한다.
- [0093] 입자는 무기 입자 또는 유기 입자 중 어느 것이어도 되고, 양자 병용해도 된다. 이로써 광의 반사율을 향상시켜 태양 전지의 발전 효율을 높일 수 있다. 바람직하게 사용되는 무기 입자로는, 예를 들어, 습식 및 건식 실리카, 콜로이드 실리카, 탄산칼슘, 규산알루미늄, 인산칼슘, 알루미늄, 탄산마그네슘, 탄산아연, 산화티탄, 산화아연(아연화), 산화안티몬, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화주석, 산화탄탄, 산화마그네슘, 탄산바륨, 탄산아연, 염기성 탄산납(연백(鉛白)), 황산바륨, 황산칼슘, 황산납, 황화아연, 마이카, 운모, 티탄, 텔크, 클레이, 카올린, 불화리튬 및 불화칼슘 등을 사용할 수 있지만, 특히 이산화티탄, 황산바륨이 바람직하다. 또한, 산화티탄은 아나타제형, 루틸형 중 어느 것이어도 된다. 또, 입자 표면에 알루미늄이나 실리카 등의 무기 처리를 실시해도 되고, 실리콘계 혹은 알코올계 등의 유기 처리를 실시해도 된다.
- [0094] 이들 입자 중에서도 이산화티탄이 바람직하고, 이로써 광 조사하에서도 우수한 내구성을 발휘할 수 있다. 구체적으로는, 63 $^{\circ}\text{C}$, 50 %Rh, 조사 강도 100 mW/cm^2 로 100 시간 UV 조사했을 경우, 파단 신장 유지율이 바람직하게는 35 % 이상, 보다 바람직하게는 40 % 이상이다. 이와 같이 광 조사에 의해서도 본 발명의 폴리머 기재는 광 분해나 열화가 억제되기 때문에, 옥외에서 사용되는 태양 전지의 이면 보호막으로서 보다 바람직하다.
- [0095] 이산화티탄에는 루틸형과 아나타제형이 존재하지만, 본 발명의 폴리머 기재에 루틸형을 주체로 하는 이산화티탄 입자를 첨가하는 것이 바람직하다. 아나타제형은 자외선의 분광 반사율이 매우 큰 데 반해, 루틸형은 자외선의 흡수율이 크다(분광 반사율이 작다)는 특성을 가지고 있다. 본 발명자는, 이산화티탄의 결정 형태에 있어서의 이러한 분광 특성의 차이에 주목하고, 루틸형의 자외선 흡수 성능을 이용함으로써, 태양 전지 이면 보호용 폴리에스테르 필름(태양 전지용 백 시트)에 있어서, 내광성을 향상시킬 수 있다. 이로써 다른 자외선 흡수제를 실질적으로 첨가하지 않아도 광 조사하에서의 필름 내구성이 우수하다. 그 때문에, 자외선 흡수제의 블리드 아웃에 의한 오염이나 밀착성의 저하가 잘 발생하지 않는다.
- [0096] 또한, 상기와 같이, 본 발명에 관련된 이산화티탄 입자는 루틸형을 주체로 하는 것이지만, 여기서 말하는 「주체」란, 전체 이산화티탄 입자 중의 루틸형 이산화티탄량이 50 질량%를 초과하고 있는 것을 의미한다.
- [0097] 또, 전체 이산화티탄 입자 중의 아나타제형 이산화티탄량이 10 질량% 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 질량% 이하, 특히 바람직하게는 0 질량%이다. 아나타제형 이산화티탄의 함유량이 상기 상한치를 초과하면, 전체 이산화티탄 입자 중에 차지하는 루틸형 이산화티탄량이 적어지기 때문에 자외선 흡수 성능이 불충분해지는 경우가 있는 것 외에, 아나타제형 이산화티탄은 광 촉매 작용이 강하기 때문에, 이 작용에 의해서도 내광성이 저하되는 경향이 있다. 루틸형 이산화티탄과 아나타제형 이산화티탄은, X 선 구조 회절이나 분광 흡수 특성에 의해 구별할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 루틸형 이산화티탄 입자는, 입자 표면에 알루미늄이나 실리카 등의 무기 처리를 실시해도 되고, 실리콘계 혹은 알코올계 등의 유기 처리를 실시해도 된다. 루틸형 이산화티탄은, 폴리에스테르 조성물에 배합하기 전에, 정제 프로세스를 사용하여, 입경 조정, 조대(粗大) 입자 제거를 실시해도 된다. 정제 프로세스의 공업적 수단으로는, 분쇄 수단으로 예를 들어 제트 밀, 볼 밀을 적용할 수 있고, 분급 수단으로는, 예를 들어 건식 혹은 습식의 원심 분리를 적용할 수 있다.

- [0099] 본 발명에서는 유기 입자도 사용할 수 있다. 폴리에스테르 제막 중의 열에 견디는 것이 바람직하고, 예를 들어 가교형 수지로 이루어지는 것이 사용되며, 구체적으로는 디비닐벤젠으로 가교한 폴리스티렌 등이 사용된다. 입자의 사이즈나 첨가량은 무기 입자의 경우와 동일하다.
- [0100] 폴리머 기재가 되는 필름 중으로의 입자의 첨가는 공지된 방법을 사용하는 방법으로서, 종래부터 공지된 각종 방법을 사용할 수 있다. 그 대표적인 방법으로서, 하기 방법을 들 수 있다.
- [0101] (A) 폴리에틸렌테레프탈레이트 합성시의 에스테르 교환 반응 혹은 에스테르화 반응 종료 전에 입자를 첨가, 또는 중축합 반응 개시 전에 입자를 첨가하는 방법.
- [0102] (B) 폴리에틸렌테레프탈레이트에 입자를 첨가하고, 용융 혼련하는 방법.
- [0103] (C) 상기 (A), (B)의 방법에 있어서 입자를 다량으로 첨가한 마스터 펠릿 (또는 마스터 배치 (MB) 라고도 한다)을 제조하고, 이들과 입자를 함유하지 않는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 혼련하여, 소정량의 입자를 함유시키는 방법.
- [0104] (D) 상기 (C)의 마스터 펠릿을 그대로 사용하는 방법.
- [0105] 이 중에서 사전에 폴리에스테르 수지와 입자를 압출기로 혼합해 두는 마스터 배치법 (MB 법 : 상기 (C))이 바람직하다. 또, 사전에 건조시키지 않은 폴리에스테르 수지와 입자를 압출기에 투입하고, 수분이나 공기 등을 탈기하면서 MB를 제조하는 방법을 채용할 수도 있다. 또한, 바람직하게는 사전에 조금이라도 건조시킨 폴리에스테르 수지를 사용하여 MB를 제조하는 것이 폴리에스테르의 산가 상승을 억제할 수 있다. 이 경우, 탈기하면서 압출하는 방법이나, 충분히 건조시킨 폴리에스테르 수지에 의해 탈기를 하지 않고 압출하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0106] 예를 들어, MB를 제조하는 경우에는 투입하는 폴리에스테르 수지는 미리 건조에 의해 수분율을 저감시키는 것이 바람직하다. 건조 조건으로는, 바람직하게는 100 ~ 200 °C, 보다 바람직하게는 120 ~ 180 °C에 있어서, 1시간 이상, 보다 바람직하게는 3시간 이상, 더욱 바람직하게는 6시간 이상 건조시킨다. 이로써, 폴리에스테르 수지의 수분량을 바람직하게는 50 ppm 이하, 보다 바람직하게는 30 ppm 이하가 되도록 충분히 건조시킨다. 예비 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 배치에 의한 방법이어도 되고, 단축 혹은 2축 이상의 혼련 압출기에 의해서도 좋다. 탈기하면서 MB를 제조하는 경우에는, 250 °C ~ 300 °C, 바람직하게는 270 °C ~ 280 °C의 온도에서 폴리에스테르 수지를 용해하고, 예비 혼련기에 1개, 바람직하게는 2이상의 탈기구를 형성하고, 0.05 MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.1 MPa 이상의 연속 흡인 탈기를 실시하여, 혼합기 내의 감압을 유지하는 것 등의 방법을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 폴리머 기재는, 내부에 미세한 공동 (보이드)을 다수 함유해도 된다. 이로써, 보다 높은 백색도를 바람직하게 얻을 수 있다. 그 경우의 겉보기 비중은 0.7 이상 1.3 이하, 바람직하게는 0.9 이상 1.3 이하, 보다 바람직하게는 1.05 이상 1.2 이하이다. 0.7 이상이면, 폴리머 기재에 강성이 구비되어, 태양 전지 모듈 제조시의 가공이 용이해질 수 있다. 겉보기 비중이 1.3 이하이면, 폴리머 기재의 중량이 작기 때문에 태양 전지의 경량화에 기여할 수 있다.
- [0108] 상기의 미세한 공동은, 입자 및/또는 후술하는 폴리에스테르에 비상용의 열가소성 수지에서 유래하여 형성할 수 있다. 또한, 입자 또는 폴리에스테르에 비상용의 열가소성 수지에서 유래하는 공동이란, 입자 또는 열가소성 수지의 주위에 공동이 존재하는 것을 말하며, 예를 들어 폴리머 기재의 전자 현미경에 의한 단면 사진 등으로 확인할 수 있다.
- [0109] 공동 형성을 위해서 폴리에스테르 필름 중에 첨가하는 수지란, 폴리에스테르와 비상용인 수지가 바람직하고, 이에 따라 광을 산란시켜 광 반사율을 높일 수 있다. 바람직한 비상용인 수지로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리메틸펜텐과 같은 폴리올레핀 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리아크릴레이트 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 폴리페닐렌술폰 수지, 폴리스ulfone 수지, 셀룰로오스계 수지, 및 불소계 수지 등이 바람직하게 사용된다. 이들 비상용 수지는, 단독 중합체여도 되고 공중합체여도 되며, 나아가서는 2종 이상의 비상용 수지를 병용해도 된다. 이들 중에서도, 표면 장력이 작은 폴리프로필렌이나 폴리메틸펜텐과 같은 폴리올레핀 수지나 폴리스티렌계 수지가 바람직하고, 나아가서는 폴리메틸펜텐이 가장 바람직하다. 폴리메틸펜텐은 상대적으로 폴리에스테르와의 표면 장력차가 크고, 또한 용점이 높기 때문에, 폴리에스테르 제막 공정에 있어서 폴리에스테르와의 친화성이 낮아 보이드 (공동)를 형성하기 쉽고, 비상용 수지로서 특히 바람직한 것이다.

- [0110] 비상용 수지를 함유하는 경우에는, 그 양은, 폴리에스테르 필름 전체에 대해 0 ~ 30 질량% 이고, 보다 바람직하게는 1 ~ 20 질량%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 15 질량% 의 범위이다. 비상용 수지의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우에는, 반사율이 높고, 또한 폴리머 기재 전체의 겉보기 밀도가 지나치게 낮아지지 않고, 연신 시에 필름 파괴 등이 잘 발생하지 않아, 생산성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0111] 입자를 첨가하는 경우, 입자의 평균 입경은 0.1 ~ 10 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 μm , 더욱 바람직하게는 0.15 ~ 1 μm 의 입자이다. 이 범위 내이면 높은 반사율 (백색도) 이 얻어지고, 또한, 역학 강도의 저하가 억제된다. 입자의 함유량은 필름 전체 질량에 대해 0 ~ 50 질량%, 바람직하게는 1 ~ 10 질량%, 더욱 바람직하게는 2 ~ 5 질량% 함유된다. 이 범위 내이면 반사율 (백색도) 이 높고, 보이드에 의한 역학 강도의 저하가 억제된다. 바람직한 입자로서 폴리에스테르와 친화성이 낮은 것을 들 수 있고, 구체적으로는 황산바륨 등을 들 수 있다.
- [0112] 이들 백색 폴리에스테르, 즉, 입자 함유 및/또는 공동 형성 폴리에스테르 필름은, 단층 또는 2 층 이상의 다층으로 이루어지는 적층 구성이어도 상관없다. 적층 구성으로는, 백색도가 높은 층 (보이드나 입자가 많은 층) 과 백색도가 낮은 층 (보이드나 입자가 적은 층) 을 조합하는 것이 바람직하다. 보이드나 입자가 많은 층에서 광의 반사 효율을 높게 할 수 있지만, 보이드나 입자에 의한 역학 강도의 저하 (취화 (脆化)) 가 발생하기 쉬워, 이것을 보충하기 위해 백색도가 낮은 층과 조합하는 것이 바람직하다. 이 때문에 백색도가 높은 층은 외층에 사용하는 것이 바람직하고, 편면에 사용해도 되고, 양면에 사용해도 된다. 또, 이산화티탄을 입자에 사용한 고백색층을 외층에 사용하면, UV 흡수능을 갖는 점에서 내광성을 향상시키는 효과도 갖는다.
- [0113] 백색도가 높은 층은, 입자 첨가의 경우, 입자량이 5 질량% 이상 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6 질량% 이상 20 질량% 이하가 보다 바람직하다. 공동 형성의 경우, 백색도가 높은 층의 겉보기 비중은 0.7 이상 1.2 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이상 1.1 이하이다. 한편, 백색도가 낮은 층은, 입자 첨가의 경우, 입자량이 5 질량% 미만 0 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하 1 질량% 이상이 보다 바람직하다. 공동 형성의 경우, 백색도가 낮은 층의 겉보기 비중은 0.9 이상 1.4 이하이고 또한 고백색층보다 고밀도의 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0 이상 1.3 이하이고 또한 고백색층보다 고밀도의 것이다. 저백색층은 입자나 공동을 포함하지 않는 것이어도 상관없다.
- [0114] 바람직한 층 구성으로서, 고백색층/저백색층, 고백색층/저백색층/고백색층, 고백색층/저백색층/고백색층/저백색층, 고백색층/저백색층/고백색층/저백색층/고백색층 등을 들 수 있다.
- [0115] 각 층의 두께비는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 각 층의 두께는 전체 층두께의 1 % 이상 99 % 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 % 이상 95 % 이하이다. 이 범위의 상한치를 초과하거나 혹은 하한치 미만에서는, 상기 반사 효율 향상, 내광 (UV) 성 부여의 효과를 얻기 어렵다. 폴리에스테르 필름의 전체층의 두께는, 필름으로서 제막 가능한 범위이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로 20 ~ 500 μm , 바람직하게는 25 ~ 300 μm 의 범위이다.
- [0116] 본 발명에 있어서의 폴리머 기재로서 사용하는 폴리에스테르 필름의 적층 방법은, 용융 압출기를 2 대 또는 3 대 이상 사용한, 이른바 공압출법이 바람직하게 사용된다.
- [0117] 또한, 본 발명에 있어서 백색도를 증가시키기 위해 티오펜디일 등의 형광 증백제를 사용하는 것도 바람직하다. 바람직한 첨가량은 0.01 질량% 이상 1 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.05 질량% 이상 0.5 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이상 0.3 질량% 이하이다. 이 범위 내이면 광선 반사율 향상의 효과를 얻기 쉽고, 압출에서의 열분해에 의한 황변이 억제되어, 반사율의 저하가 억제된다. 이와 같은 형광 증백제로는, 예를 들어 이스트만 코닥사 제조 OB-1 등을 사용할 수 있다.
- [0118] 본 발명의 폴리머 기재로서 사용할 수 있는 백색 폴리에스테르 필름은, 조도 : 100 mW/cm², 온도 : 60 °C, 상대습도 : 50 %RH, 조사 시간 : 48 시간으로 자외선 조사한 후의 황색미 변화량 (Δb 치) 이 5 미만인 것이 바람직하다. Δb 치는 보다 바람직하게 4 미만이고, 더욱 바람직하게는 3 미만이다. 이로써 태양광의 조사를 장시간 받았다고 하더라도 색 변화를 줄일 수 있는 점에서 유용하다. 이와 같은 효과는, 적층형의 경우, 특히 태양 전지 모듈의 백 시트층으로부터 조사를 받았을 경우에 현저하게 나타난다.
- [0119] -착색층-
- [0120] 본 발명에 있어서의 착색층은, 폴리머 기재 상에 직접 배치되어 있고, 2.5 ~ 8.5 g/m² 의 안료 및 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더를 함유하며, 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대해 50 N/cm 이상의 접착력을 갖는다.

착색층은, 필요에 따라, 추가로 상기 이외의 수지, 각종 첨가제 등의 다른 성분을 함유하여 구성되어도 된다.

- [0121] 본 발명에 있어서의 착색층의 제 1 기능은, 반사 기능 또는 장식 기능이고, 예를 들어, 백색의 안료를 함유하면, 입사광 중 태양 전지 셀을 통과하여 발전에 사용되지 않고 백 시트에 도달한 광을 반사시켜 태양 전지 셀에 되돌림으로써, 태양 전지 모듈의 발전 효율을 높이는 것에 있다. 또, 예를 들어 청색 또는 흑색의 안료를 함유하면, 태양 전지 모듈을 태양광이 입사하는 측 (표면측) 에서 보았을 경우의 외관의 장식성을 향상시킨다. 일반적으로 태양 전지 모듈을 표면측 (수광측) 에서 보면, 태양 전지 셀의 주위에 백 시트가 보이고 있어, 백 시트가 착색층을 가짐으로써 장식성을 향상시켜 외관을 개선할 수 있다.
- [0122] (안료)
- [0123] 본 발명에 있어서의 착색층은, 적어도 1 종의 안료를 함유한다.
- [0124] 안료로는, 예를 들어, 산화티탄, 황산바륨, 산화규소, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 카올린, 탭크, 군청, 감청, 카본 블랙 등의 안료를 적절히 선택하여 함유할 수 있다. 예를 들어, 반사성의 향상을 고려하는 경우에는 백색 안료를 사용하고, 의장성 (장식성) 을 고려하는 경우에는 청색 안료 또는 흑색 안료를 사용할 수 있다.
- [0125] 본 발명에 있어서의 착색층 중에는 안료를 2.5 ~ 8.5 g/m² 의 범위에서 함유한다. 착색층 중에 있어서의 안료의 함유량이 2.5 g/m² 미만이면, 필요한 착색을 얻지 못하고, 반사성이나 장식성이 불충분해진다. 또, 착색층 중에 있어서의 안료의 함유량이 8.5 g/m² 를 초과하면, EVA 봉지재와의 접착성이 불충분해져, 50 N/cm 이상의 접착력을 얻을 수 없는 것 외에, 착색층의 면상이 악화되고, 막강도가 저하된다.
- [0126] 이들 관점에서, 착색층 중의 안료의 바람직한 함유량은 3.5 ~ 7.5 g/m² 의 범위이고, 보다 바람직하게는 4.5 ~ 6.5 g/m² 이다.
- [0127] 안료의 평균 입경으로는, 체적 평균 입경으로 0.03 ~ 0.8 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.15 ~ 0.5 μm 정도이다. 평균 입경이 범위 내이면, 광의 반사 효율이 높다. 평균 입경은, 레이저 해석/산란식 입자경 분포 측정 장치 LA950 [(주) 호리바 제작소 제조] 에 의해 측정되는 값이다.
- [0128] (바인더)
- [0129] 본 발명의 착색층은, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더를 함유한다. 착색층의 바인더의 산가가 2 mgKOH/g 이상이면 안정적으로 바인더를 수분산할 수 있고, 10 mgKOH/g 이하이면 EVA 와의 밀착력이 나올 수 있다.
- [0130] 착색층에 사용하는 바인더의 산가는, 시료를 자일렌과 디메틸포름아미드 (1 + 1) 를 혼합한 적정 용제에 녹여, 진위차 적정법에 의해 0.1 mol/l 수산화칼륨·에탄올 용액으로 적정하고, 적정 곡선 상의 변곡점을 중점으로 하여, 그 중점까지의 적정량으로부터 산가가 구해진다.
- [0131] 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더이면, 산가가 10 mgKOH/g 을 초과하는 폴리에스테르 등의 수지에 비해, 가수분해되기 어렵고, 고습도 및 고온하에서의 시간 경과에 의한 열화가 억제되어, 옥외의 가혹한 환경하에 있어서도 장기에 걸쳐 EVA 봉지재와의 밀착성을 높게 유지할 수 있다. 이 원인의 자세한 것은 불분명하지만, 아마 바인더 수지의 주사슬이 고습도 및 고온하에서의 시간 경과에 의해 잘 분해되지 않기 때문이라고 추측된다. 착색층은, 특히 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 폴리올레핀을 함유하는 것이 바람직하다.
- [0132] 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 폴리올레핀으로서 시판되고 있는 것으로는, 예를 들어 유니티카사 제조의 애로우 베이스 SE-1013N 을 들 수 있다.
- [0133] 착색층에 있어서의 바인더의 함유량은, 안료에 대해 15 ~ 200 질량% 의 범위가 바람직하고, 17 ~ 100 질량% 의 범위가 보다 바람직하다. 바인더의 함유량은, 15 질량% 이상이면, 착색층의 강도가 충분히 얻어지고, 또 200 질량% 이하이면, 반사율이나 장식성을 양호하게 유지할 수 있다.
- [0134] 본 발명의 착색층은, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더 이외에, 필요에 따라 이 이외의 폴리머를 바인더로서 혼합해도 된다. 예를 들어, 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 의 범위 밖에 있는 폴리에스테르, 폴리우레탄 등을 들 수 있다. 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 의 범위 밖에 있는 수지의 첨가량은 전체 바인더의 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 질량% 이하인 것이 바람직하다. 이들 수지의 비율이 전체 바인더의 30 질량% 이하이면, 고습도 및 고온하에서의 시간 경과에 의해 박리 등의 문제가 잘 발생하지 않는다.
- [0135] 본 발명에 있어서의 착색층을 형성하는 경우, 상기 바인더 수지 및 안료 이외에, 필요에 따라, 추가로 다른 수

지, 가교제, 계면 활성제, 필러 등의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0136] (가교제)

[0137] 착색층은, 적어도 한 종류의 가교제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0138] 착색층에 바람직한 가교제로는, 에폭시계, 이소시아네이트계, 멜라민계, 카르보디이미드계, 트리아진계, 옥사졸린계 등의 가교제를 들 수 있다. 그 중에서도, 고습도 및 고온하에서의 시간 경과 후의 접착성을 확보하는 관점에서, 트리아진계 가교제 또는 옥사졸린계 가교제가 바람직하다.

[0139] 트리아진계 가교제의 구체예로는, 2,4디클로로-6-하이드록시-1,3,5트리아진나트륨염을 들 수 있다.

[0140] 옥사졸린계 가교제의 구체예로는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2,2'-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-트리메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-테트라메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-헥사메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-옥타메틸렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-에틸렌-비스-(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 2,2'-p-페닐렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌-비스-(2-옥사졸린), 2,2'-m-페닐렌-비스-(4,4'-디메틸-2-옥사졸린), 비스-(2-옥사졸리닐시클로헥산)술폰아이드, 비스-(2-옥사졸리닐노르보르난)술폰아이드 등을 들 수 있다. 또한, 이들 화합물의 (공)중합체도 바람직하게 사용되고, 특히 2-이소프로페닐-2-옥사졸린이 특히 바람직하다.

[0141] 또, 옥사졸린기를 갖는 화합물로서, 에포크로스 K2010E, 동 K2020E, 동 K2030E, 동 WS-500, 동 WS-700 (모두 닛폰 촉매 화학 공업 (주) 제조) 등도 이용할 수 있다.

[0142] 카르보디이미드계 가교제의 구체예로는, 카르보디라이트 V-02-L2, 카르보디라이트 SV-02, 카르보디라이트 V-02, 카르보디라이트 E-01 (이상 카르보디라이트계 가교제, 닛신보 (주) 제조) 을 들 수 있다.

[0143] 착색층을 형성하기 위한 도포액에 가교제를 첨가하는 경우, 그 첨가량 (착색층을 구성하는 바인더 수지에 대한 가교제에서 유래하는 구조 부분의 비율) 으로는, 바인더 수지에 대해, 0.5 ~ 40 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.7 ~ 35 질량% 이고, 특히 바람직하게는 1.0 ~ 30 질량% 이다. 가교제의 첨가량이 0.5 질량% 이상이면, 착색층의 강도 및 접착성을 유지하면서 충분한 가교 효과가 얻어지고, 40 질량% 이하이면, 도포액의 포트 라이프를 길게 유지할 수 있어 비용의 증대도 억제된다. 가교제의 첨가량이 40 질량% 를 초과하는, 포트 라이프가 짧은 도포액을 사용하면, 도포층 중에 응집물이 발생하는 경우가 있고, 또한 비용도 증대된다.

[0144] (계면 활성제)

[0145] 계면 활성제로는, 아ни온계나 논이온계 등의 공지된 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제를 첨가하는 경우, 그 첨가량은 0.1 ~ 15 mg/m² 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 5 mg/m² 이다. 계면 활성제의 첨가량은, 0.1 mg/m² 이상이면, 크레이터링의 발생을 억제하여 양호한 층 형성이 얻어지고, 15 mg/m² 이하이면, 접착을 양호하게 실시할 수 있다.

[0146] (미립자)

[0147] 착색층은, 안료 이외의 무기 미립자를 함유해도 된다.

[0148] 무기 미립자로는, 예를 들어, 실리카, 탄산칼슘, 산화마그네슘, 탄산마그네슘, 산화주석 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 고습도 및 고온의 분위기에 노출되었을 때의 접착성의 저하가 작은 점에서, 산화주석, 실리카의 미립자가 바람직하다.

[0149] 무기 미립자의 입경은, 체적 평균 입경으로 10 ~ 700 nm 정도가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 ~ 300 nm 정도이다. 입경이 이 범위 내이면, 보다 양호한 접착 용이성을 얻을 수 있다. 입경은, 레이저 해석/산란식 입자경 분포 측정 장치 LA950 [(주) 호리바 제작소 제조] 에 의해 측정되는 값이다.

[0150] 무기 미립자의 형상에는 특별히 제한은 없고, 구형, 부정형, 침상형 등 중 어느 것을 사용할 수 있다.

[0151] 무기 미립자의 함유량은, 착색층 중의 바인더 수지에 대해 5 ~ 400 질량% 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 무기 미립자의 함유량은, 5 질량% 미만이면, 습열 분위기에 노출되었을 때에도 양호한 접착성을 유지하기 쉽고, 400 질량% 이하이면, 착색층의 면상이 잘 악화되지 않는다.

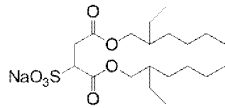
- [0152] 그 중에서도, 무기 미립자의 함유량은 50 ~ 300 질량% 의 범위가 바람직하다.
- [0153] (물성)
- [0154] -두께-
- [0155] 착색층의 두께에는 특별히 제한은 없지만, 통상은 0.05 ~ 15 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 10 μm 의 범위이다. 착색층의 두께는, 0.05 μm 이상이면, 반사성 또는 의장성을 바람직하게 얻을 수 있음과 함께, 필요한 접착 용이성을 바람직하게 얻을 수 있고, 15 μm 이하이면 면상이 보다 양호해진다.
- [0156] -접착력-
- [0157] 착색층은 2.5 ~ 8.5 g/m² 의 안료 및 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더를 함유함으로써, 태양 전지 소자를 봉지할 때에 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대해 50 N/cm 이상의 접착력을 가질 수 있다. 또, 봉지재와 착색층을 접촉시켜 120 °C, 100 %RH 의 분위기하에 60 시간 보존했을 때, 보존 후의 봉지재와의 접착력이 보존 전의 봉지재와의 접착력의 60 % 이상이고, 폴리머 기재와 착색층 사이에서 박리가 생기지 않는 태양 전지용 백 시트가 된다.
- [0158] 또한, 백 시트의 EVA 봉지재와 접촉시키는 면 (착색층) 에 전술한 코로나 처리, 글로우 방전 처리 등의 표면 처리를 실시함으로써 접착력을 높여도 된다.
- [0159] 또한, 본 발명에 있어서, 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재에 대한 착색층의 접착력은 이하와 같이 측정한다.
- [0160] 측정 대상으로 하는 샘플 시트를 20 mm 폭 $\times$ 150 mm 길이로 커트하여, 샘플편을 1 장 준비한다. 이 샘플편을 착색층측이 내측이 되도록 유리에 배치하고, 이 사이에 20 mm 폭 $\times$ 100 mm 길이로 커트한 EVA 시트 (미즈이 화학 파브로 (주) 제조의 EVA 시트 : SC50B) 를 사이에 두고, 진공 라미네이터 (닛신보 (주) 제조의 진공 라미네이터기) 를 사용하여 핫 프레스함으로써, EVA 와 접촉시킨다. 이 때의 접착 조건은 이하와 같이 한다.
- [0161] 진공 라미네이터를 사용하여 128 °C 에서 3 분간의 진공화 후, 2 분간 가압하여 가접착한다. 그 후, 드라이 오븐을 사용하여 150 °C 에서 30 분간, 본접착 처리를 실시한다. 샘플편의 일단으로부터 20 mm 의 부분은 EVA 와 미접착이고, 나머지 100 mm 의 부분에 EVA 시트가 접착되도록 전술한 바와 같이 접착을 실시하여 접착 평가용 시료를 얻는다.
- [0162] 얻어진 접착 평가용 시료의 EVA 미접착 부분을 텐실론 (ORIENTEC 제조 RTC-1210A) 으로 상하 클립에 끼워, 박리 각도 180° , 인장 속도 300 mm/분으로 인장 시험을 실시하여 접착력을 측정한다.
- [0163] -반사율-
- [0164] 착색층에 안료로서 백색 안료를 첨가하여 반사층으로 하는 경우, 착색층이 형성된 면에 있어서의 550 nm 의 광에 대한 반사율은 80 % 이상인 것이 바람직하다. 또한, 광 반사율이란, 반사층측으로부터 입사한 광이 반사층 (착색층) 에서 반사한 광량의 입사 광량에 대한 비율이다.
- [0165] 광 반사율이 80 % 이상이면, 셀을 그냥 지나쳐 내부에 입사한 광을 효과적으로 셀로 되돌릴 수 있어, 발전 효율의 향상 효과가 크다. 착색층에 있어서의 백색 안료의 함유량을 2.5 ~ 8.5 g/m² 의 범위로 제어함으로써, 광 반사율을 80 % 이상으로 조정할 수 있다.
- [0166] 착색층을 반사층으로서 형성하는 경우, 반사층의 두께는 1 ~ 20 μm 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 10 μm 정도이다. 이 두께가 1 μm 이상이면, 필요한 장식성이나 반사율을 얻을 수 있고, 또 20 μm 이하이면, 면상을 양호하게 유지할 수 있다.
- [0167] (착색층의 형성 방법)
- [0168] 본 발명에 있어서의 착색층은, 착색층을 형성하기 위한 도포액 (착색층 형성용 도포액) 을 폴리머 기재에 직접 도포함으로써 형성할 수 있다. 예를 들어, 안료 등을 함유하는 수지 필름을 우레탄이나 폴리에스테르 등의 접착제를 개재하여 첩합하는 경우, 태양 전지용 백 시트 전체의 두께가 두꺼워지는 것 외에, 장기간의 사용에 의해 접착제가 가수분해하여 열화되어 박리가 생기기 쉽다. 또, 예를 들어, 폴리머 기재에 폴리머층을 개재하여 착색층을 형성하는 경우, 폴리머층과 착색층의 계면에서 박리가 생기는 경우가 있다. 한편, 도포에 의해 폴리머 기재에 착색층을 직접 형성하면, 간편함과 함께, 균일성의 박막으로의 형성이 가능한 것 외에, 박리가 잘 생기지 않는다.

- [0169] 도포 방법으로는, 예를 들어, 그라비아 코터, 바 코터 등의 공지된 도포 방법을 이용할 수 있다.
- [0170] 도포액은, 도포 용매로서 물을 사용한 수계여도 되고, 톨루엔이나 메틸에틸케톤 등의 유기 용매를 사용한 용제 계여도 된다. 그 중에서도, 환경 부하의 관점에서, 물을 용매로 하는 것이 바람직하다. 도포 용매는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.
- [0171] -내후성층-
- [0172] 본 발명의 태양 전지용 백 시트는, 폴리머 기재의 착색층이 배치되어 있는 면과는 반대측의 면에, 추가로 불소 계 수지 및 실리콘-아크릴 복합 수지의 적어도 일방을 함유하는 내후성층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0173] 내후성층 형성용 도포액이 함유하는 불소계 수지로는, 예를 들어, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 불화비닐리덴, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌·에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체를 들 수 있다. 그 중에서도, 용해성, 및 내후성의 관점에서, 비닐계 화합물과 공중합시킨 클로로트리플루오로에틸렌·비닐에테르 공중합체가 바람직하다.
- [0174] 내후성층 형성용 도포액의 전체 고형분 질량에 대한 불소계 수지의 함유량은, 내후성과 막강도의 관점에서, 40 질량% ~ 90 질량% 인 것이 바람직하고, 50 질량% ~ 80 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0175] 내후성층 형성용 도포액이 함유하는 실리콘-아크릴 복합 수지로는, 세라네이트 WSA1060, WSA1070 [모두 DIC (주) 제조] 과 H7620, H7630, H7650 [모두 아사히 화학 케미칼즈 (주) 제조] 을 들 수 있다.
- [0176] 내후성층 형성용 도포액 전체 고형분 질량에 대한 실리콘-아크릴 복합 수지의 함유량은, 내후성과 막강도의 관점에서, 40 질량% ~ 90 질량% 인 것이 바람직하고, 50 질량% ~ 80 질량% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0177] 내후성층 형성용 도포액의 도포량은, 내후성 및 폴리머 기재와의 밀착성의 관점에서, 0.05 g/m² ~ 30 g/m² 로 하는 것이 바람직하고, 1 g/m² ~ 20 g/m² 로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0178] 내후성층 형성용 도포액을 도포하기 위한 방법은 특별히 제한은 없다.
- [0179] 도포 방법으로는, 예를 들어 그라비아 코터나 바 코터를 이용할 수 있다.
- [0180] 내후성층 형성용 도포액의 도포 용매로는 바람직하게는 물이 사용되고, 내후성층 형성용 도포액에 함유되는 용매 중의 60 질량% 이상이 물인 것이 바람직하다. 수계 도포액은, 환경에 부하를 가하기 어려운 점에서 바람직하고, 또 물의 비율이 60 질량% 이상임으로써, 방폭성, 및 안전성의 점에서 유리하다.
- [0181] 내후성층 형성용 도포액 중의 물의 비율은, 환경 부하의 관점에서는, 더욱 많은 것이 바람직하고, 물이 전체 용매의 70 질량% 이상 함유되는 경우가 보다 바람직하다.
- [0182] 내후성층은, 착색층에 함유시켜도 되는 무기 미립자, 무기 미립자 이외의 미립자, 자외선 흡수제, 산화 방지제, 계면 활성제 등의 여러 가지 첨가제를 함유하고 있어도 된다.
- [0183] 내후성층의 층두께는 0.3 μm ~ 15.0 μm 인 것이 바람직하고, 0.5 μm ~ 12.0 μm 인 것이 보다 바람직하다. 막두께를 0.3 μm 이상으로 함으로써, 내후성을 충분히 발휘할 수 있고, 15.0 μm 이하로 함으로써, 면상 악화를 억제할 수 있다.
- [0184] 또한, 내후성층은 단층이어도 되고, 2 층 이상을 적층하여 구성해도 된다.
- [0185] 또, 폴리머 기재의 표면에 직접 또는 다른 층을 개재하여 형성되어 있는 적어도 1 개의 층에는, 피막면상을 향상시키기 위해 계면 활성제를 함유하는 것이 바람직하다. 계면 활성제로는, 논이온 계면 활성제, 아니온 계면 활성제, 카티온 계면 활성제, 양쪽성 계면 활성제, 불소계 계면 활성제 등을 들 수 있다.
- [0186] 본 발명에 사용되는 논이온 계면 활성제는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리스티릴페닐에테르류, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르류, 글리세린 지방산 부분 에스테르류, 소르비탄 지방산 부분 에스테르류, 펜타에리트리톨 지방산 부분 에스테르류, 프로필렌글리콜모노 지방산 에스테르류, 수크로오스 지방산 부분 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 부분 에스테르류, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 부분 에스테르류, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르류, 폴리글리세린 지방산 부분 에스테르류, 폴리옥시에틸렌화 피마자유류, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 부분 에스테르류, 지방산 디에탄올아미드류, N,N-비스-2-하이드록시알킬아민류, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 트리에탄올아민 지방산 에스테르, 트리아알킬아민옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴

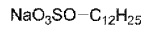
리에틸렌글리콜과 폴리프로필렌글리콜의 공중합체를 들 수 있다.

- [0187] 본 발명에 사용되는 아니온 계면 활성제는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 지방산염류, 아비에틴산염류, 하이드록시알칸술폰산염류, 알칸술폰산염류, 디알킬술폰숙신산에스테르염류, 직사슬 알킬벤젠술폰산염류, 분기 사슬 알킬벤젠술폰산염류, 알킬나프탈렌술폰산염류, 알킬페녹시폴리옥시에틸렌프로필술폰산염류, 폴리옥시에틸렌알킬술폰페닐에테르염류, N-메틸-N-올레일 타우린나트륨염, N-알킬술폰숙신산모노아미드 2 나트륨염, 석유 술폰산염류, 황산화 우지유, 지방산 알킬에스테르의 황산에스테르염류, 알킬황산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산에스테르염류, 지방산 모노글리세라이드황산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르황산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌스티릴페닐에테르황산에스테르염류, 알킬인산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르염류, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르인산에스테르염류, 스티렌/무수 말레산 공중합물의 부분 비누화물류, 올레핀/무수 말레산 공중합물의 부분 비누화물류, 나프탈렌술폰산염포르말린 축합물류를 들 수 있다.
- [0188] 본 발명에 사용되는 카티온 계면 활성제는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 알킬아민염류, 제 4 급 암모늄염류, 폴리옥시에틸렌알킬아민염류, 폴리에틸렌폴리아민 유도체를 들 수 있다.
- [0189] 본 발명의 폴리머 기재 상의 층에 함유되는 계면 활성제는, 아니온계 계면 활성제, 양쪽성계 계면 활성 및 불소계 계면 활성제에서 선택되는 적어도 1 개인 것이 바람직하다.
- [0190] 또한, 상도층과 안료층의 양방에 불소계 계면 활성제를 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0191] 본 발명에 사용되는 양쪽성 계면 활성제는 특별히 한정되지 않고, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 카르복시베타인류, 아미노카르복실산류, 술폰베타인류, 아미노황산에스테르류, 이미다졸린류를 들 수 있다.
- [0192] 또한, 상기 계면 활성제 중에서, 「폴리옥시에틸렌」 이라는 것은, 폴리옥시메틸렌, 폴리옥시프로필렌, 폴리옥시부틸렌 등의 「폴리옥시알킬렌」 으로 바꿔 읽을 수도 있고, 본 발명에 있어서는, 그들의 계면 활성제도 사용할 수 있다.
- [0193] 더욱 바람직한 계면 활성제로는, 분자 내에 퍼플루오로알킬기를 함유하는 불소계 계면 활성제를 들 수 있다. 이와 같은 불소계 계면 활성제로는, 예를 들어, 퍼플루오로알킬카르복실산염, 퍼플루오로알킬술폰산염, 퍼플루오로알킬인산에스테르 등의 아니온형 ; 퍼플루오로알킬베타인 등의 양쪽성형 ; 퍼플루오로알킬트리메틸암모늄염 등의 카티온형 ; 퍼플루오로알킬아민옥사이드, 퍼플루오로알킬에틸렌옥사이드 부가물, 퍼플루오로알킬기 및 친수성기를 함유하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기 및 친유성기를 함유하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기, 친수성기 및 친유성기를 함유하는 올리고머, 퍼플루오로알킬기 및 친유성기를 함유하는 우레탄 등의 논이온형을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 소62-170950호, 동 62-226143호 및 동 60-168144호의 각 공보에 기재되어 있는 불소계 계면 활성제도 바람직하게 들 수 있다.
- [0194] 계면 활성제는, 본 발명의 폴리머 기재 상의 층 중에 불휘발성 성분에 대해 바람직하게는 0.001 ~ 10 질량%, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 5 질량% 의 범위에서 사용된다. 또, 계면 활성제는 단독으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0195] 바람직한 계면 활성제의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되지 않는다.

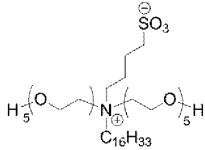
[0196] [화합식 2]



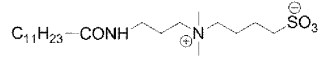
아니온계 계면 활성제 1



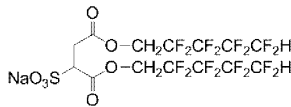
아니온계 계면 활성제 2



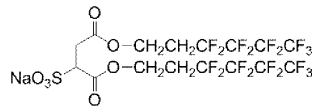
양쪽성계 계면 활성제 3



양쪽성계 계면 활성제 4



불소계 계면 활성제 5



불소계 계면 활성제 6

[0197]

[0198] -백 시트의 제조-

[0199] 본 발명의 태양 전지용 백 시트는, 상기와 같이 폴리머 기재의 위에 상기 착색층을 도포에 의해 형성함으로써 바람직하게 제조할 수 있다.

[0200] 또한, 착색층 형성용 도포액은 2.5 ~ 8.5 g/m²의 안료와 산가가 2 ~ 10 mgKOH/g 인 바인더를 함유하는 도포액이고, 도포액을 구성하는 성분이나 양적 범위의 자세한 것에 대해서는 이미 기술한 바와 같다.

[0201] 바람직한 도포법도 이미 기술한 바와 같고, 예를 들어 그라비아 코터나 바 코터를 이용할 수 있다.

[0202] 착색층 형성용 도포액으로는, 이것에 함유되는 용매 중의 60 질량% 이상이 물인 수계 도포액인 것이 바람직하다. 수계 도포액은, 환경 부하의 점에서 바람직하고, 또 물의 비율이 60 질량% 이상임으로써, 환경 부하가 특히 작아지는 점에서 유리하다.

[0203] 착색층 형성용 도포액 중의 물의 비율은, 환경 부하의 관점에서는, 더욱 많은 것이 바람직하고, 물이 전체 용매의 90 질량% 이상 함유되는 경우가 보다 바람직하다.

[0204] 또, 본 발명에 있어서의 도포 공정에서는, 폴리머 기재의 표면에 직접적으로 착색층 형성용 도포액을 도포하여, 폴리머 기재 상에 직접 착색층을 형성할 수 있다.

[0205] <태양 전지 모듈>

[0206] 본 발명의 태양 전지 모듈은, 태양 전지 소자와, 태양 전지 소자를 봉지하는 에틸렌-비닐아세테이트 봉지재와, 봉지재와 접촉하고, 수광면측을 보호하는 표면 보호 부재와, 본 발명의 태양 전지용 백 시트를 함유하고, 착색층이 봉지재와 직접 접촉하고, 수광면과는 반대측을 보호하는 이면 보호 부재를 갖는 태양 전지 모듈이다. 태양광의 광 에너지를 전기 에너지로 변환하는 태양 전지 소자를 태양광이 입사하는 투명성의 기관(표면 보호 부재)과 이미 기술한 본 발명의 태양 전지용 백 시트 사이에 배치하고, 기관과 백 시트 사이를 에틸렌-비닐아세테이트(EVA) 봉지재로 봉지하여 구성된다.

[0207] 태양 전지 모듈, 태양 전지 셀, 백 시트 이외의 부재에 대해서는, 예를 들어, 「태양광 발전 시스템 구성 재료」(스기모토 에이이치 감수, (주)공업 조사회, 2008년 발행)에 상세하게 기재되어 있다.

[0208] 투명성의 기관은, 태양광이 투과할 수 있는 광 투과성을 가지고 있으면 되고, 광을 투과하는 기재로부터 적절히 선택할 수 있다. 발전 효율의 관점에서는, 광의 투과율이 높은 것일수록 바람직하고, 이와 같은 기관으로서, 예를 들어 유리 기관, 아크릴 수지 등의 투명 수지 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0209] 태양 전지 소자로는, 단결정 실리콘, 다결정 실리콘, 아모르퍼스 실리콘 등의 실리콘계, 동-인듐-갈륨-셀렌, 동-인듐-셀렌, 카드뮴-텔루르, 갈륨-비소 등의 III-V 족이나 II-VI 족 화합물 반도체계 등, 각종 공지된 태양 전지 소자를 적용할 수 있다.

[0210] 실시예

- [0211] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 주지를 벗어나지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특별히 언급이 없는 한, 「부」는 질량 기준이다.
- [0212] (실시예 1)
- [0213] -폴리머 기재의 제조-
- [0214] <폴리에스테르의 합성>
- [0215] 고순도 테레프탈산 (미츠이 화학 (주) 제조) 100 kg 과 에틸렌글리콜 (닛폰 촉매 (주) 제조) 45 kg 의 슬러리를 미리 비스(하이드록시에틸)테레프탈레이트 약 123 kg 이 주입되고, 온도 250 ℃, 압력 1.2×10^5 Pa 로 유지된 에스테르화 반응조에 4 시간에 걸쳐 순차 공급하고, 공급 종료 후에도 추가로 1 시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 실시하였다. 그 후, 얻어진 에스테르화 반응 생성물 123 kg 을 중축합 반응조에 이송하였다.
- [0216] 계속해서, 에스테르화 반응 생성물이 이송된 중축합 반응조에 에틸렌글리콜을 얻어지는 폴리머에 대해 0.3 질량% 첨가하였다. 5 분간 교반한 후, 아세트산코발트 및 아세트산망간의 에틸렌글리콜 용액을 얻어지는 폴리머에 대해 각각 30 ppm, 15 ppm 이 되도록 첨가하였다. 또한, 5 분간 교반한 후, 티탄알콕사이드 화합물의 2 질량% 에틸렌글리콜 용액을 얻어지는 폴리머에 대해 5 ppm 이 되도록 첨가하였다. 티탄알콕사이드 화합물에는, 일본 공개특허공보 2005-340616호의 단락 번호 [0083] 의 실시예 1 에서 합성하고 있는 티탄알콕사이드 화합물 (Ti 함유량 = 4.44 질량%) 을 사용하였다. 그 5 분 후, 디에틸포스포노아세트산에틸의 10 질량% 에틸렌글리콜 용액을 얻어지는 폴리머에 대해 5 ppm 이 되도록 첨가하여 저중합체를 얻었다.
- [0217] 그 후, 저중합체를 30 rpm 으로 교반하면서, 반응계를 250 ℃ 에서 285 ℃ 까지 서서히 승온시킴과 함께, 압력을 40 Pa 까지 내렸다. 최종 온도, 최종 압력 도달까지의 시간은 모두 60 분으로 하였다. 그대로 3 시간 반응을 계속하고, 그 후 반응계를 질소 퍼지하고, 상압으로 되돌려, 중축합 반응을 정지시켰다. 그리고, 얻어진 폴리머 용융물을 냉수에 스트랜드상으로 토출하고, 즉시 커팅하여 폴리머의 펠릿 (직경 약 3 mm, 길이 약 7 mm) 을 제조하였다.
- [0218] <고상 중합>
- [0219] 상기로 얻어진 펠릿을 40 Pa 로 유지된 진공 용기 중, 220 ℃ 의 온도에서 30 시간 유지하고, 고상 중합을 실시하였다.
- [0220] <베이스 형성>
- [0221] 이상과 같이 고상 중합을 거친 후의 펠릿을 280 ℃ 에서 용융하여 금속 드럼 상에 캐스트하고, 두께 약 2.5 mm 의 미연신 베이스를 제조하였다. 그 후, 90 ℃ 에서 종방향으로 3 배로 연신하고, 추가로 120 ℃ 에서 횡방향으로 3.3 배로 연신하였다. 그 후, 215 ℃ 에서 1 분간 열고정시키고, 두께 250 μ m 의 2 축 연신 폴리에틸렌테레프탈레이트 기재 (이하, 「PET 기재」라고 칭하는 경우가 있다) 를 얻었다.
- [0222] 고상 중합의 조건을 변경하는 것 이외에는 동일하게 하여 각각 카르복실기의 함량 (AV) 이 16 당량/톤, 18 당량/톤, 22 당량/톤인 PET 기재를 얻었다.
- [0223] (AV)
- [0224] 폴리에스테르 시료 0.1 g 을 벤질알코올 10 ml 에 용해 후, 추가로 클로로포름을 첨가하여 혼합 용액을 얻고, 이것에 페놀 레드 지시약을 적하하였다. 이 용액을 기준액 (0.01 N KOH-벤질알코올 혼합 용액) 으로 적정하고, 적하량으로부터 말단 카르복실기량을 구하였다.
- [0225] <착색층>
- [0226] -이산화티탄 분산물의 조제-
- [0227] 하기 조성 중의 성분을 혼합하고, 그 혼합물을 다이노밀형 분산기에 의해 1 시간, 분산 처리를 실시하였다.
- [0228] (이산화티탄 분산물의 조성)
- [0229] · 이산화티탄 (백색 안료, 체적 평균 입경 0.3 μ m) ... 45.6 질량%
- [0230] [타이페이크 CR95, 이시하라 산업 (주) 제조, 고형분 100 %]
- [0231] · 폴리비닐알코올 ... 22.8 질량%

- [0232] [PVA-105, (주) 쿠라레 제조, 고형분 10 %]
- [0233] · 계면 활성제 ... 5.5 질량%
- [0234] [테몰 EP, 카오 (주) 제조, 고형분 25 %]
- [0235] · 증류수 ... 전체에서 100 % 가 되도록 첨가
- [0236] -착색층 형성용 도포액의 조제-
- [0237] 하기 조성 중의 성분을 혼합하여, 착색층 형성용 도포액을 조제하였다.
- [0238] (도포액의 조성)
- [0239] · 이산화티탄 분산물 ... 31.0 질량%
- [0240] · 폴리올레핀 ... 54.2 질량%
- [0241] [애로우 베이스 SE-1013N, 유니티카 (주) 제조, 산가 : 2 mgKOH/g, 고형분 : 20 질량%]
- [0242] · 폴리옥시알킬렌알킬에테르 ... 2.5 질량%
- [0243] [나로아크티 CL95, 산요 화성 공업 (주) 제조, 고형분 : 1 질량%]
- [0244] · 옥사졸린 화합물 ... 2.8 질량%
- [0245] [에포크로스 WS-700, 닛폰 촉매 (주) 제조, 고형분 : 25 % ; 가교제]
- [0246] · 증류수 ... 1.2 질량%
- [0247] (산가의 측정 방법)
- [0248] 착색층에 사용하는 바인더의 산가는, 시료를 자일렌과 디메틸포름아미드 (1 + 1) 를 혼합한 적정 용제에 녹여, 전위차 적정법에 의해 0.1 mol/ℓ 수산화칼륨·에탄올 용액으로 적정하고, 적정 곡선 상의 변곡점을 종점으로 하여, 그 종점까지의 적정량으로부터 산가를 구하였다.
- [0249] -착색층의 형성-
- [0250] 얻어진 도포액을 상기의 2 축 연신 PET 기재 상의 일방의 면에 도포하고, 180 ℃ 에서 1 분간 건조시켜, 두께가 5 μm 이고, 이산화티탄량이 5.5 g/m², 바인더량이 4.2 g/m² 인 착색층 (백색층) 을 형성하였다.
- [0251] <이면 하도층>
- [0252] -안료 분산물의 조제-
- [0253] 하기 조성 중의 각 성분을 혼합하고, 그 혼합물을 다이노밀형 분산기에 의해 1 시간, 분산 처리를 실시하였다.
- [0254] (안료 분산물의 조성)
- [0255] · 이산화티탄 (백색 안료, 체적 평균 입경 0.3 μm) ... 45.6 질량%
- [0256] [타이페이크 CR95, 이시하라 산업 (주) 제조, 고형분 100 %]
- [0257] · 폴리비닐알코올 ... 22.8 질량%
- [0258] [PVA-105, (주) 쿠라레 제조, 고형분 10 %]
- [0259] · 계면 활성제 ... 5.5 질량%
- [0260] [테몰 EP, 카오 (주) 제조, 고형분 25 %]
- [0261] · 증류수 ... 전체에서 100 % 가 되도록 첨가
- [0262] -이면 하도층 형성용 도포액의 조제-
- [0263] 하기 조성 중의 각 성분을 혼합하여, 하도층 형성용 도포액을 조제하였다.
- [0264] (도포액의 조성)

- [0265] · 실리콘 폴리머 수분산물 ... 36.4 질량부
- [0266] (세라네이트 WSA1070, DIC (주) 제조, 고형분 농도 37.4 질량%)
- [0267] · 옥사졸린계 가교제 ... 11.2 질량부
- [0268] (에포크로스 WS-700, 닛폰 촉매 화학 공업 (주) 제조 (고형분 : 25 질량%) ; 옥사졸린기를 갖는 가교제)
- [0269] · 인산수소 2 암모늄 (오늄 화합물) ... 0.4 질량부
- [0270] · 안료 분산물 ... 49.4 질량부
- [0271] · 증류수 ... 1.1 질량부
- [0272] -이면 하도층의 형성-
- [0273] 얻어진 하도층 형성용 도포액을 PET 기재의 백색층을 형성한 면의 반대면에 바인더량이 도포량으로 6.1 g/m² 가 되도록 도포하고, 180 °C 에서 1 분간 건조시켜, 건조 두께가 약 8 μm 인 하도층을 형성하였다.
- [0274] <이면 내후성층>
- [0275] -이면 내후성층 형성용 도포액의 조제-
- [0276] 하기 조성 중의 각 성분을 혼합하여, 이면 내후성층 형성용 도포액을 조제하였다.
- [0277] (도포액의 조성)
- [0278] · 불소 폴리머 수분산물 ... 20.7 질량%
- [0279] (오블리가드 AW0011F, AGC 코텍 (주), 고형분 농도 36.1 질량%)
- [0280] · 폴리옥시알킬렌알킬에테르 ... 0.4 질량%
- [0281] [나로아크티 CL-95, 산요 화성 공업 (주) 제조, 고형분 1 %]
- [0282] · 옥사졸린계 가교제 ... 6.0 질량%
- [0283] (에포크로스 WS-700, 닛폰 촉매 화학 공업 (주) 제조 (고형분 : 25 질량%) ; 옥사졸린기를 갖는 가교제)
- [0284] · 실리카 졸 ... 0.2 질량%
- [0285] [스노우 텍스 UP, 닛산 화학 공업 (주) 제조, 고형분 20 %]
- [0286] · 실란 커플링제 ... 4.7 질량%
- [0287] [TSL8340, 모멘티브 · 퍼포먼스 · 머티리얼사 제조, 고형분 1 %]
- [0288] · 폴리올레핀 왁스 분산물 ... 12.5 질량%
- [0289] [케미펠 W950, 미츠이 화학 (주) 제조, 고형분 5 %]
- [0290] · 증류수 ... 전체에서 100 % 가 되도록 첨가
- [0291] -이면 내후성층의 형성-
- [0292] 얻어진 이면 내후성층 형성용 도포액을 이면 하도층의 위에 바인더량이 도포량으로 1.3 g/m² 가 되도록 도포하고, 180 °C 에서 1 분간 건조시켜, 건조 두께 약 1.3 μm 의 이면 내후성층을 형성하였다.
- [0293] 이렇게 하여, PET 기재의 양면에 도포에 의해 각 층을 형성한 백 시트 시료를 제조하였다. 이 시료에 대해, 이하의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0294] <평가>
- [0295] -1. 접착성-
- [0296] [A] 고습도 및 고온하에서의 시간 경과 전의 접착성 (Fr)
- [0297] 상기와 같이 하여 제조한 샘플 시트를 20 mm 폭 × 150 mm 길이로 커트하여, 샘플편을 1 장 준비하였다. 이 샘플편을 백색층측이 내측이 되도록 유리에 배치하고, 이 사이에 20 mm 폭 × 100 mm 길이로 커트한 EVA 시트

(미즈이 화학 파브로 (주) 제조의 EVA 시트 : SC50B) 를 사이에 두고, 진공 라미네이터 (닛신보 (주) 제조의 진공 라미네이터기) 를 사용하여 핫 프레스함으로써, EVA 와 접착시켰다. 이 때의 접착 조건은 이하와 같이 하였다.

[0298] 진공 라미네이터를 사용하여 128 ℃ 에서 3 분간의 진공화 후, 2 분간 가압하여 가접착하였다. 그 후, 드라이 오븐을 사용하여 150 ℃ 에서 30 분간, 본접착 처리를 실시하였다. 이와 같이 하여 접착한 샘플편의 일단으로부터 20 mm 의 부분은 EVA 와 미접착이고, 나머지 100 mm 의 부분에 EVA 시트가 접착되도록 전술한 바와 같이 접착을 실시하여, 접착 평가용 시료를 얻었다.

[0299] 얻어진 접착 평가용 시료의 EVA 미접착 부분을 텐실론 (ORIENTEC 제조 RTC-1210A) 으로 상하 클립에 끼워, 박리 각도 180° , 인장 속도 300 mm/분으로 인장 시험을 실시하여 접착력을 측정하였다.

[0300] 측정된 EVA 와 백색층간의 접착력을 평가함과 함께, 백색층과 기재 계면에서 박리된 경우에는, 이하의 평가 기준에 따라 순위매김하였다.

[0301] <평가 기준 : 계면 박리>

[0302] A : 밀착이 매우 양호하였다 (계면 박리 발생 확률 10 % 미만)

[0303] B : 밀착은 양호하였다 (계면 박리 발생 확률 10 % 이상 70 % 미만)

[0304] C : 밀착이 불량이었다 (계면 박리 발생 확률 70 % 이상)

[0305] [B] 습열 시간 경과 후의 접착성 (PCT)

[0306] 얻어진 접착 평가용 시료를 120 ℃ , 100 %RH 의 환경 조건하에서 48 시간 유지 (고습도 및 고온하에서의 시간 경과) 한 후, [A] 와 동일한 방법으로 접착력을 측정하였다. 측정된 유지 후의 접착력에 대해, 동일한 접착 평가용 시료의 [A] 고습도 및 고온하에서의 시간 경과 전의 접착력에 대한 비율 [%; = 고습도 및 고온하에서의 시간 경과 후의 접착력/[A] 고습도 및 고온하에서의 시간 경과 전의 접착력 × 100] 을 산출하였다. 또, 측정된 고습도 및 고온하에서의 시간 경과 후의 접착력을 기초로, [A] 와 동일한 방법으로 접착력을 평가하였다.

[0307] -2. 내가수분해성-

[0308] 상기와 같이 하여 제조한 샘플 시트를 20 mm 폭 × 150 mm 길이로 커트하여, 샘플편을 2 장 준비하였다. 이 샘플편을 1 장은 그대로 (Fr 이라고 약기한다), 1 장은 120 ℃ , 100 %RH 의 환경 조건하에서 60 시간 유지 (고습도 및 고온하에서의 시간 경과, PCT60h 라고 약기) 한 후, 텐실론 (ORIENTEC 제조 RTC-1210A) 으로 상하 클립에 끼워, 인장 속도 300 mm/분으로 인장 시험을 실시하여 파단 신도를 측정하였다. PCT60h 후의 파단 신도 /Fr 의 파단 신도를 구하고, 이하의 평가 기준에 따라 순위매김하였다.

[0309] A : 내가수분해성이 매우 양호하였다 (80 % 이상)

[0310] B : 내가수분해성이 양호하였다 (60 % 이상 80 % 미만)

[0311] C : 내가수분해성이 충분하지 않다 (40 % 이상 60 % 미만)

[0312] D : 내가수분해성이 약간 부족 (20 % 이상 40 % 미만)

[0313] E : 내가수분해성이 부족 (20 % 미만)

[0314] -3. 반사율의 측정-

[0315] 얻어진 태양 전지용 백 시트에 대해, 반사율을 이하에 나타내는 측정 방법에 의해 측정하였다.

[0316] 분광 광도계 ((주) 히타치 제작소 제조, U-3410 Spectrophotometer) 에 ϕ60 적분구 130-0632 ((주) 히타치 제작소) 및 10° 경사 스페이서를 장착하여, 백 시트의 반사율을 측정하였다. 또한, 샘플로 한 백 시트는, 길이 방향이 상하 방향이 되도록 세트하고, 밴드 파라미터는 2/servo 로 하고, 계인은 3 으로 설정하며, 187 nm ~ 2600 nm 의 범위를 120 nm/min 의 검출 속도로 측정하였다. 또, 반사율을 기준화하기 위해, 표준 반사판으로서 부속의 Al2O3 을 사용하였다. 또한, 반사율은 550 nm 파장에 있어서의 반사율로서 산출하였다. 또한, 착색층이 존재하는 층의 면에 대해 측정을 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0317] -4. 크레이터링-

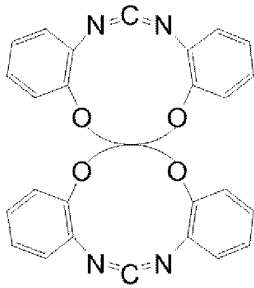
[0318] 얻어진 태양 전지용 백 시트에 대해, 도포면상을 투과광으로 육안 검사하여, 0.5 mm 이상의 크레이터링의 유무

를 확인하였다. 검사 결과를 이하의 평가 기준에 따라 순위매김하였다.

- [0319] A : 0 개/A4 사이즈
- [0320] B : 1 개 이상 5 개 이하/A4 사이즈
- [0321] (실시예 2 ~ 4)
- [0322] 실시예 1 과 동일한 PET 기재를 사용하여, 착색층의 가교제를 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다. 또한, 트리아진계 가교제로는, 2,4디클로로-6-하이드록시-1,3,5트리아진나트륨염을 사용하였다.
- [0323] (실시예 5)
- [0324] PET 기재로서 AV 치가 18 당량/톤의 PET 기재를 사용한 것 이외에는 실시예 2 와 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0325] (비교예 1)
- [0326] 착색층에 가교제를 사용하지 않고, 안료의 함유량을 늘린 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0327] (비교예 2)
- [0328] 착색층에 가교제를 사용하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0329] (비교예 3)
- [0330] 착색층의 가교제로서 카르보다이미드계 가교제 (카르보디라이트 V-02-L2, 닛신보 홀딩스 (주) 제조) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0331] (실시예 6)
- [0332] PET 기재로서 후지 필름사 제조 (AV 치 : 22 당량/톤) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0333] (비교예 4)
- [0334] 착색층의 바인더로서 하이테크 S-3148 (토호 화학사 제조) (산가 : 25 mgKOH/g) 을 사용한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0335] (비교예 5)
- [0336] <하도층>
- [0337] -하도층 형성용 도포액의 조제-
- [0338] 하기 조성 중의 각 성분을 혼합하여, 하도층 형성용 도포액을 조제하였다.
- [0339] (도포액의 조성)
- [0340] · 아크릴계 바인더 ... 2.6 질량부
- [0341] (AS-563A 다이셀 파인켄 제조 고형분 : 28 질량%)
- [0342] · 올레핀계 바인더 ... 3.6 질량부
- [0343] (에로우 베이스 SE-1013N, 유니티카 (주) 제조, 고형분 : 20 질량%)
- [0344] · 카르보다이미드 화합물 (가교제) ... 1.7 질량부
- [0345] (카르보디라이트 V-02-L2, 닛세이 방적 (주) 제조, 고형분 : 10 질량%)
- [0346] · 옥사졸린 화합물 (가교제) ... 0.3 질량부
- [0347] (에포크로스 WS700, (주) 닛폰 촉매 제조, 고형분 : 25 질량%)

- [0348] · 계면 활성제 ... 1.5 질량부
- [0349] (나로아크티 CL95, 산요 화성 공업 (주) 제조, 고형분 : 1 질량%)
- [0350] · 증류수 ... 89.4 질량부
- [0351] -하도층의 형성-
- [0352] 얻어진 하도층 형성용 도포액을 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 PET 기재의 일방의 면에, 바인더량이 도포량으로 0.1 g/m² 가 되도록 도포하고, 180 °C 에서 1 분간 건조시켜, 건조 두께가 약 0.1 μm 인 하도층을 형성하였다.
- [0353] <착색층>
- [0354] 하도층 상에 착색층을 형성하였다. 착색층은 가교제를 사용하지 않았던 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 형성하였다. 이로써 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0355] (비교예 6)
- [0356] 비교예 5 와 동일하게 하도층을 형성한 후, 하도층 상에 실시예 2 와 동일한 착색층을 형성하여 태양 전지용 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0357] (실시예 7)
- [0358] 착색층의 바인더를 (유니티카사 제조, 상품명 : 산성분 2 배품, 산가 : 5 mgKOH/g) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0359] (실시예 8)
- [0360] 착색층의 바인더를 (유니티카사 제조, 상품명 : 산성분 6 배품, 산가 : 10 mgKOH/g) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 하여 백 시트를 제조하고, 평가를 실시하였다.
- [0361] (실시예 9)
- [0362] 폴리에틸렌테레프탈레이트의 합성 및 폴리머 기재의 제조 방법을 이하에서 나타내는 방법으로 실시하는 것 이외에는, 실시예 2 와 동일하게 실시예 9 의 백 시트를 제조하였다.
- [0363] <폴리에틸렌테레프탈레이트의 합성>
- [0364] 에스테르 교환 반응 용기에 디메틸테레프탈레이트를 100 질량부, 에틸렌글리콜을 61 질량부, 아세트산마그네슘 4 수염을 0.06 질량부 주입하고, 150 °C 로 가열하여 용융하고 교반하였다. 반응 용기 내의 온도를 천천히 235 °C 까지 승온시키면서 반응을 진행시켜, 생성되는 메탄올을 반응 용기 외로 유출시켰다. 메탄올의 유출이 종료하면, 트리메틸인산을 0.02 질량부 첨가하였다. 트리메틸인산을 첨가한 후, 삼산화안티몬을 0.03 질량부 첨가하고, 반응물을 중합 장치로 이행하였다. 이어서 중합 장치 내의 온도를 235 °C 에서 290 °C 까지 90 분에 걸쳐 승온시키고, 동시에 장치 내의 압력을 대기압에서부터 100 Pa 까지 90 분에 걸쳐 감압하였다. 중합 장치에 있어서의 내용물의 교반 토크가 소정의 값에 도달하면, 장치 내를 질소 가스로 대기압으로 되돌려 중합을 종료하였다.
- [0365] 중합 장치 하부의 밸브를 열어 중합 장치 내부를 질소 가스로 가압하고, 중합이 완료한 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 를 스트랜드상으로 하여 수중에 토출하였다. 스트랜드는 커터에 의해 칩화하였다. 이와 같이 하여 고유 점도 IV = 0.58, 산가 (AV) = 12 의 PET 를 얻었다. 이것을 PET-A 로 하였다.
- [0366] <폴리에스테르의 고상 중합>
- [0367] PET-A 를 150 °C ~ 160 °C 에서 3 시간 예비 건조시킨 후, 100 토르 (13332 Pa), 질소 가스 분위기하, 205 °C 에서 25 시간 고상 중합을 실시하여 PET-B 를 얻었다.
- [0368] <폴리에스테르와 말단 봉지제를 함유하는 마스터 펠렛의 제조>
- [0369] 90 질량부의 PET-B 와, 말단 봉지제로서 10 질량부의 하기 화합물을 블렌드하고, 얻어진 혼합물을 2 축 혼련기에 공급하여 280 °C 에서 용융 혼련하고, 이것을 스트랜드상으로 수중에 토출하고, 커터로 재단하여 칩화하였다. 이것을 PET-C 로 하였다.

[0370] [화학적식 3]



[0371]

[0372] <폴리에스테르 필름의 제막>

[0373] PET-B 와 PET-C 를 180 °C 에서 3 시간 건조시킨 후, 말단 봉지재의 함유량이 표 1 에 나타내는 양이 되도록 혼합하여 압출기에 투입하고, 280 °C 에서 혼련하였다. 혼련물을 기어 펌프 및 여과기를 통과시킨 후, T 다이로부터 정전 인가를 가한 25 °C 의 냉각 드럼 상에 압출하고, 냉각 고화시켜 미연신 시트를 얻었다. 미연신 폴리머 기재를 90 °C 에서 종방향으로 3.4 배로 연신하고, 추가로 120 °C 에서 횡방향으로 4.5 배로 연신함으로써 2 축 연신에 제공하고, 200 °C 에서 30 초 열고정시킨 후, 190 °C 에서 10 초 열완화하여, 두께 240 μm 의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 (PET 필름) 인 폴리머 기재를 제조하였다.

[0374] 이 폴리머 기재를 사용하여 실시예 2 와 동일한 방법으로 실시예 9 의 백 시트를 제조하였다.

[0375] (실시예 10)

[0376] 실시예 1 에 있어서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지의 전체 질량에 대해 50 질량% 의 분획을 사전에 120 °C, 약 8 시간 10⁻³ torr (0.1333 Pa) 하에서 건조시켰다. 이것에 전술한 전현법에 의한 측정치에 기초하는 평균 입경 0.3 μm 를 갖는 루틸형 이산화티탄을 분획과 동 질량 혼합하고, 얻어진 혼합물을 벤트식 2 축 압출기에 공급하여, 혼련하여 탈기하면서 275 °C 에서 압출하고, 입자 (산화티탄) 함유 펠릿을 조제한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일한 방법으로 실시예 10 의 백 시트를 제조하였다.

[0377] (실시예 11)

[0378] 실시예 1 에 있어서, PET 필름의 표면 처리를 이하에서 나타내는 글로우 방전 처리로 실시한 것 이외에는, 실시예 2 와 동일한 방법으로 실시예 11 의 백 시트를 제조하였다.

[0379] <글로우 방전 처리>

[0380] 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 가열 롤러를 사용하여 145 °C 로 가열한 후, 처리 분위기 압력 0.2 Torr, 방전 주파수 30 kHz, 출력 5000 w, 방전 처리 강도 4.2 kV · A · 분/m² 의 조건으로 글로우 방전 처리에 제공하였다.

[0381] (실시예 12)

[0382] 실시예 2 에 있어서, 착색층의 도포액에 불소계 계면 활성제 나트륨 = 1,2-비스(3,3,4,4,5,5,6,6-나노플루오로헥실카르보닐)}에탄술포네이트 (FFFC 사 제조, 고형분 1.0 %) 를 3.0 질량% 첨가한 것 이외에는 실시예 2 와 동일한 방법으로 실시예 12 의 백 시트를 제조하였다.

[0383] (실시예 13)

[0384] 실시예 1 에 있어서, 착색층에 있어서의 안료의 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 실시예 13 의 백 시트를 제조하였다.

[0385] (실시예 14)

[0386] 실시예 1 에 있어서, 착색층에 있어서의 안료의 함유량을 표 1 에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 실시예 14 의 백 시트를 제조하였다.

[0387] <태양 전지 모듈의 제조>

[0388] 두께 3.2 mm 의 강화 유리, EVA 시트 [미즈이 화학 파브로사 제조의 SC50B] 와, 결정계 태양 전지 셀과, EVA 시트 [미즈이 화학 파브로사 제조의 SC50B] 와, 실시예 1 의 태양 전지용 백 시트 1 을 이 순서로 중첩하고, 진

공 라미네이터 [닛신보사 제조, 진공 라미네이트기] 를 사용하여 핫 프레스함으로써, EVA 와 접착시켰다. 백 시트는 그 착색층이 EVA 시트와 접촉하도록 배치하였다. 또, EVA 의 접착 조건은 이하와 같다.

[0389] 진공 라미네이터를 사용하여 128 ℃ 에서 3 분간의 진공화 후, 2 분간 가압하여 가접착하였다. 그 후, 드라이 오븐으로 150 ℃ 에서 30 분간, 본접착 처리를 실시하였다.

[0390] 이와 같이 하여, 결정계의 태양 전지 모듈 1 을 제조하였다.

[0391] 또, 태양 전지용 백 시트 1 대신에 실시예 2 ~ 5 의 태양 전지용 백 시트 2 ~ 5 를 사용함으로써, 결정계의 태양 전지 모듈 2 ~ 5 를 제조하였다.

[0392] 제조한 태양 전지 모듈 1 ~ 5 에 대해 발전 운전을 한 결과, 모두 태양 전지로서 양호한 발전 성능을 나타냈다.

표 1

폴리머 기재			하도층		착색층				평가				크레이터링			
종류	AV 치량양/개	유무	바인더	가교제		바인더		안료		Fr	PT600h			반사율		
				종류	질량 %	종류	산가 mgKOH/g	종류	질량% (g/m ²)		EVA 밀착 N/10mm	계면 박리			내가수 분해성	
실시예 1	PET	16	없음	-	옥사졸린	8.4%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	50	B	20	B	82%	
실시예 2	PET	16	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	60	B	30	B	82%	
실시예 3	PET	16	없음	-	옥사졸린	25.4%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	110	A	100	A	82%	
실시예 4	PET	16	없음	-	트리아진	2.0%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	100	A	60	A	82%	
실시예 5	PET	18	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	60	A	50	B	C	82%
비교예 1	PET	16	없음	-	없음	없음	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	62.0% (9.0g/m ²)	40	C	10	C	B	82%
비교예 2	PET	15	없음	-	없음	없음	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	40	C	10	C	B	82%
비교예 3	PET	15	없음	-	카르보디이미드	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	40	C	30	C	B	82%
실시예 6	PET	22	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	60	A	50	A	E	82%
비교예 4	PET	16	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (S3148)	25	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	40	A	30	C	B	82%
비교예 5	PET	16	있음	아크릴/올레핀	없음	없음	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	110	A	60	C	B	82%
비교예 6	PET	16	있음	아크릴/올레핀	없음	없음	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	60	A	40	C	B	82%
실시예 7	PET	16	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	5	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	100	A	60	A	B	82%
실시예 8	PET	18	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	10	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	100	A	60	A	B	82%
실시예 9	말단 봉지 PET	12	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	60	A	30	B	A	82%
실시예 10	백 PET	16	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	80	A	30	B	B	92%
실시예 11	클로우치 리 PET	16	없음	-	옥사졸린	12.7%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	100	A	90	A	B	82%
실시예 12	PET	16	없음	-	옥사졸린	8.4%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	49.8% (5.5g/m ²)	50	B	20	B	B	82%
실시예 13	PET	16	없음	-	옥사졸린	8.4%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	41.1% (9g/m ²)	120	A	120	A	B	70%
실시예 14	PET	16	없음	-	옥사졸린	8.4%	폴리올레핀 (SE1013N)	2	CR95	58.8% (8g/m ²)	55	A	50	A	B	82%

[0394] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예에서는 EVA 봉지재에 대한 접착성이 우수하였다. 이에 반해, 비교예에서는 접착성의 점에서 대폭 떨어져 있었다.

[0395] 일본 특허출원 2011-189993 의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 받아들여진다. 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허 출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허 출원, 및 기술 규격이 참조에 의해 받아들여지는 것이 구체적이고 또한 개개에 기록되었을 경우와 동일한 정도로 본 명세서 중에 참조에 의해 받아들여진다. 본 발명의 예시적 실시형태에 대한 이상의 기재는 예시 및 설명의 목적으로 된 것이며, 망라적인 것 혹은 발명을 개시되어 있는 형태 그 자체에 한정하는 것을 의도하는 것은 아니다. 분명한 것이지만, 많은 개변 혹은 변경이 당업자에게는 자명하다. 상기 실시형태는 발명의 원리 및 실용적 응용을 가장 잘 설명하고, 상정되는 특정한 용도에 적합한 여러 가지 실시형태나 여러 가지 개변과 함께 다른 당업자가 발명을 이해할 수 있도록 하기 위해서 선택되고, 기재되었다. 본 발명의 범위는 이하의 청구항 및 그 균등물에 의해 규정되는 것이 의도되고 있다.