



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0094039
(43) 공개일자 2012년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) *C09J 7/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7015475
(22) 출원일자(국제) 2010년11월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년06월15일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/056933
(87) 국제공개번호 WO 2011/062932
국제공개일자 2011년05월26일
(30) 우선권주장
61/262,406 2009년11월18일 미국(US)
61/262,417 2009년11월18일 미국(US)

(71) 출원인
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
브하르티 비베크
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
헤브링크 티모시 제이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영준

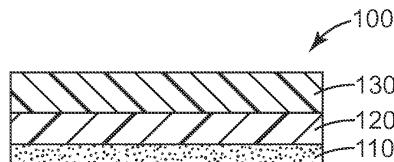
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 가요성 조립체, 및 그의 제조 및 사용 방법

(57) 요 약

종합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체 상에 배치되고 두께가 0.25 mm 이상인 감압 접착제 층을 포함하는 조립체가 제공된다. 상기 조립체는 가요성이며 가시광 및 적외광에 대해 투과성이다. 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하며, 두께가 0.25 mm 이상인 필름의 형태인 감압 접착제가 또한 제공된다. 상기 조립체 및 상기 감압 접착제를 제조하는 방법 및 사용하는 방법이 또한 포함된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

헨더슨 앤드류 제이

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

젠혤 제이 엠

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

나치티갈 알란 케이

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

페트노드 그레그 에이

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

리치터 칼 비

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

로에리그 마크 에이

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

웨이겔 마크 디

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

특허청구의 범위

청구항 1

종합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체 상에 배치되고 두께가 0.25 mm 이상인 감압 접착제 층을 포함하고, 가요성이며 가시광 및 적외광에 대해 투과성인 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서, 종합체 필름 기재는 주표면을 가지고, 배리어 필름은 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지고, 감압 접착제 층은 대향하는 제3 및 제4 주표면을 가지고, 배리어 필름의 제1 주표면은 종합체 필름 기재의 주표면 상에 배치되고, 감압 접착제의 제3 주표면은 배리어 필름의 제2 주표면 상에 배치되는 조립체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 감압 접착제는 폴리아이소부틸렌을 포함하는 조립체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 감압 접착제에는 첨가된 용매가 없는 조립체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 감압 접착제는 자외선 흡수제, 장애 아민 광 안정제, 또는 산화방지제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 조립체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 종합체 필름 기재는 플루오로종합체를 포함하는 조립체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 종합체 필름 기재는 다층 광학 필름인 조립체.

청구항 8

제7항에 있어서, 종합체 필름 기재는, 제1 및 제2 주표면을 가지며 자외선-반사성 광학 층 스택(stack)을 포함하는 자외선-반사성 다층 광학 필름을 포함하며, 자외선-반사성 광학 층 스택은 제1 광학 층 및 제2 광학 층을 포함하고, 제1 광학 층의 적어도 일부와 제2 광학 층의 적어도 일부는 밀접하게 접촉하고 상이한 굴절률을 가지며, 다층 광학 필름은 제1 광학 층, 제2 광학 층, 또는 제1 주표면 및 제2 주표면 중 적어도 하나 상에 배치된 제3 층 중 적어도 하나에 자외선 흡수제를 추가로 포함하는 조립체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 배리어 필름은 무기 배리어 층에 의해 분리된 적어도 제1 및 제2 종합체 층을 포함하는 조립체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 롤의 형태인 조립체.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 광기전 전지 상에, 그 위에, 또는 그 둘레에 배치되는 조립체.

청구항 12

제11항에 있어서, 광기전 전지는 CIGS 전지인 조립체.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조립체를 제조하는 방법으로서,
중합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체를 제공하는 단계;
무용매 압출(solventless extrusion)에 의해 감압 접착제를 압출하는 단계; 및
배리어 조립체에 감압 접착제를 적용하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

광기전 모듈을 제조하는 방법으로서,
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 조립체를 광기전 전지의 전면에 적용하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 광기전 전지는 가요성 필름 기재를 포함하는 방법.

청구항 16

중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌; 및
수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하며,
두께가 0.25 mm 이상인 필름의 형태인 감압 접착제.

청구항 17

중량평균 분자량이 500,000 그램/몰 이상인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하는 압출성 조성물을 고온 용융 압출하는 단계를 포함하며, 고온 용융 압출 단계는 폴리아이소부틸렌 수지의 중량평균 분자량을 300,000 그램/몰 미만으로 감소시키기에 충분한 온도에서 수행되어, 수소화된 탄화수소 접착부여제 및 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌 수지를 포함하는 감압 접착제가 형성되는, 감압 접착제를 제조하는 방법.

명세서**배경기술**

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 출원은 2009년 11월 18일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/262,406호, 및 2009년 11월 18일자로 출원된 미국 가특허 출원 제61/262,417호의 이득을 주장하며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다.

[0003]

부상하고 있는 태양광 기술, 예를 들어, 유기 광기전 소자 (OPV), 및 구리 인듐 갈륨 다이셀레나이드 (CIGS)와 같은 박막 태양 전지는 수증기로부터의 보호를 필요로 하며 실외 환경에서 (예를 들어, 자외 (UV) 광에 대해) 내구성이 있을 필요가 있다. 전형적으로, 유리가 그러한 태양광 소자를 위한 봉지 재료로서 사용되어 왔는데, 그 이유는 유리가 수증기에 대한 매우 우수한 배리어이며, 광학적으로 투명하고, UV 광에 안정하기 때문이다. 그러나, 유리는 무겁고, 부서지기 쉬우며, 가요성으로 만들기 어렵고, 취급이 어렵다. 유리의 단점을 갖지 않으나 유리와 같은 배리어 특성 및 UV 안정성을 갖는, 유리를 대체하기 위한 투명한 가요성 봉지 재료를 개발하는 데에 관심이 주어지고 있다. 봉지제 기술의 발전에도 불구하고, 태양광 응용에서의 배리어 및 내구성 요건은 계속해서 문제가 되고 있으며, 비용-효과적인 가요성 봉지제 해결책을 태양광 시장에 제공하기 위해 추가적인 연구가 필요하다.

발명의 내용

[0004]

본 발명은 예를 들어, 태양광 소자를 봉지하기 위해 유용한 조립체를 제공한다. 본 조립체는 일반적으로 가요성이며, 가시광 및 적외광에 대해 투과성이고, 침가된 용매가 없고, 탁월한 배리어 특성을 갖는다. 또한, 편리하게, 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조립체는 롤 상에 형성될 수 있으며, 예를 들어, 실온에서 롤-

투-롤(roll-to-roll) 공정을 사용하여 박막 태양 전지에 적용될 수 있다.

[0005] 일 태양에서, 본 발명은 중합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체 상에 배치되고 두께가 0.25 μm 이상인 감압 접착제 층을 포함하고, 가요성이며 가시광 및 적외광에 대해 투과성인 조립체를 제공한다. 일부 실시 형태에서, 조립체는 주표면을 갖는 중합체 필름 기재; 대향하는 제1 및 제2 주표면을 갖는 배리어 필름 - 배리어 필름의 제1 주표면은 중합체 필름 기재의 주표면 상에 (일부 실시 형태에서는, 주표면과 친밀하게 접촉하여) 배치됨 - ; 및 대향하는 제3 및 제4 주표면을 갖는, 두께가 0.25 μm 이상인 감압 접착제 층 - 감압 접착제의 제3 주표면은 배리어 필름의 제2 주표면 상에 (일부 실시 형태에서는, 제2 주표면과 친밀하게 접촉하여) 배치됨 - 을 포함하고, 조립체는 가요성이며 가시광 및 적외광에 대해 투과성이다.

[0006] 다른 태양에서, 본 발명은 본 명세서에 개시된 조립체를 제조하는 방법으로서, 중합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체를 제공하는 단계; 무용매 압출(solventless extrusion)을 사용하여 감압 접착제를 압출하는 단계; 및 감압 접착제를 배리어 조립체에 적용하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0007] 다른 태양에서, 본 발명은 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제(hydrogenated hydrocarbon tackifier)를 포함하며, 두께가 0.25 μm 이상인 필름의 형태인 감압 접착제를 제공한다.

[0008] 다른 태양에서, 본 발명은 중량평균 분자량이 500,000 그램/몰 이상인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하는 압출성 조성물을 고온 용융 압출하는 단계를 포함하며, 고온 용융 압출 단계는 폴리아이소부틸렌 수지의 중량평균 분자량을 300,000 그램/몰 미만으로 감소시키기에 충분한 온도에서 수행되어, 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌 수지 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하는 감압 접착제가 형성되는, 감압 접착제를 제조하는 방법을 제공한다.

[0009] 예를 들어, 배리어 필름을 소자 (예를 들어, 유기 전계발광 소자 또는 광기전 전지)에 부착하기 위해, 배리어 조립체에 사용되는 접착제는 통상적으로 가능한 한 얇게 제조되어 왔다. 예를 들어, 배리어 조립체에서의 일부 접착제는 두께가 0.005 밀리미터 (μm) 이상 내지 약 0.2 μm 이하인 것으로 보고되어 있으며 0.025 내지 0.1 μm 의 두께가 전형적인 것으로 생각될 수 있다. 일반적으로, 그러한 두께는 수분이 접착제 에지를 통해 봉지된 소자에 침투할 기회를 최소화시키는 것으로 여겨져 왔다. 또한, 일부 소자 (예를 들어, 유기 전계발광 소자)의 경우, 봉지된 소자의 두께를 최소화하는 것이 바람직한 것으로 일반적으로 생각된다. 예를 들어, 미국 특허 제 6,835,950호 (브라운(Brown) 등)는 얇은 접착제 (예를 들어, 0.125 μm 이하의 두께)는 접착제 층의 대향 면들상의 충돌 사이의 곡률 반경의 차이를 최소화하여, 구조체를 구부릴 때 생기는 응력을 최소화한다고 교시하고 있다. 또한, 배리어 조립체에 사용되는 다수의 접착제가 용매로부터 캐스팅되어 왔다. 따라서, 접착제의 두께를 최소화하는 것은 전형적으로 건조 단계 동안의 필수적인 용매 제거를 위해 유리하였다.

[0010] 박막 광기전 전지 (예를 들어, CIGS)는, 예를 들어, 유기 전계발광 소자보다 더 고도의 프로파일을 갖는다. 박막 CIGS 전지는, 예를 들어, 전지의 표면 위로 0.15 μm 초과하여 직립할 수 있는 버싱(bussing) 및 태빙(tabbing) 리본을 갖는다. 전형적으로 과거에는, 10분 이상이 걸리는 배치식(batch) 진공 라미네이션 공정에서 승온 (예를 들어, 150°C)에서 퍼옥사이드 개시제로 가교결합된 에틸렌-비닐 아세테이트 (EVA)를 사용하여 유리-봉지된 CIGS 모듈이 구성되어 왔다. 무거운 유리에는 기계적 지지가 필요하기 때문에 이러한 유형의 접착제 및 공정은 유리 모듈을 위해 필수적이다.

[0011] 대조적으로, 본 발명은 중합체 필름 기재 상의 배리어 필름을, 예를 들어, 박막 광기전 전지에 부착하는 테 유용한 감압 접착제 (PSA) 층을 제공한다. 본 명세서에 개시된 PSA 및 조립체는 전형적으로 연속 공정으로 적용될 수 있으며, 승온 경화를 필요로 하지 않고, 용매 제거를 필요로 하지 않는다. 일부 실시 형태에서 두께가 0.25 μm 이상인, 본 발명에 따른 조립체는, 통상적으로 이용가능한 열경화된 봉지제를 사용하여 형성된 비교 조립체와 유사한 내습성을 갖는 것으로 본 명세서에 나타나 있다. 본 명세서에 개시된 조립체에 있어서 접착제의 증가된 두께는 박막 광기전 소자 (예를 들어, CIGS) 위에 평평한 형태(topography)를 제공하기 위해 유용하다. 추가로, 본 명세서에 개시된 조립체는 놀랍게도 습도 노출 (예를 들어, 약 200 시간 동안 85°C 및 85% 상대 습도 (RH)) 이후의 태양전지 백시트 필름에 대한 접착성이, 통상적으로 이용가능한 열경화된 봉지제를 사용하여 형성된 비교 조립체보다 더 우수하다.

[0012] 본 출원에서, 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")와 같은 용어는 오직 단수의 것만을 지칭하고자 하는 것이 아니라, 특정 예가 예시를 위해 사용될 수 있는 일반적인 부류를 포함하고자 하는 것이다. 용어 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 용어 "적어도 하나"와 상호교환적으로 사용된다. 목록에 선행하는 어구, "~ 중 적어

도 하나" 및 "~ 중 적어도 하나를 포함한다"는 목록 중 임의의 하나의 항목 및 목록 중 둘 이상의 항목의 임의의 조합을 지칭한다. 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는다면 그의 종점(endpoint) 및 종점 사이의 정수가 아닌 값을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0013]

본 발명은 본 발명의 다양한 실시 형태에 대한 하기의 상세한 설명을 첨부된 도면과 관련하여 고려하면 더욱 완전하게 이해될 수 있다.

도1은 개략 측면도를 사용하여 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 조립체를 나타낸 도면.

도 2는 배리어 필름이 층들을 갖는 본 발명에 따른 조립체의 실시 형태의 개략 측면도.

도 3a는 조립체가 이형 라이너를 포함하는 본 발명에 따른 조립체의 다른 실시 형태의 개략 측면도.

도 3b는 배리어 필름이 층들을 갖고 조립체가 이형 라이너를 포함하는 본 발명에 따른 조립체의 실시 형태의 개략 측면도.

도 4a는 조립체가 광기전 모듈을 포함하는 본 발명에 따른 조립체의 다른 실시 형태의 개략 측면도.

도 4b는 배리어 필름이 층들을 갖고 조립체가 광기전 모듈을 포함하는 본 발명에 따른 조립체의 실시 형태의 개략 측면도.

도 5는 본 발명의 실시 형태에 따른 조립체의 롤-튜롤- 공정을 위한 장치의 개략도.

도 6은 본 발명의 다른 실시 형태에 따른, 감압 접착제를 배리어 필름 및 기재에 적용하기 위한 장치의 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

본 발명에 따른 조립체는 가요성이며 가시광 및 적외광에 대해 투과성이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "가요성"은 롤로 형성될 수 있음을 말한다. 일부 실시 형태에서, 용어 "가요성"은 곡률 반경이 최대 7.6 센티미터 (cm) (3 인치), 일부 실시 형태에서, 최대 6.4 cm (2.5 인치), 5 cm (2 인치), 3.8 cm (1.5 인치), 또는 2.5 cm (1 인치)인 롤 코어(roll core) 둘레에 감겨질 수 있음을 말한다. 일부 실시 형태에서, 가요성 조립체는 0.635 cm (1/4 인치), 1.3 cm (1/2 인치) 또는 1.9 cm (3/4 인치) 이상의 곡률 반경 둘레에 감겨질 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "가시광 및 적외광에 대해 투과성"은, 수직축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시광 부분 및 적외광 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상(일부 실시 형태에서 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)임을 의미할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 가시광 및 적외광-투과성 조립체는 400 nm 내지 1400 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 가시광 및 적외광-투과성 조립체는, 예를 들어, 광기전 전지에 의한, 가시광 및 적외광의 흡수를 방해하지 않는 것이다. 일부 실시 형태에서, 가시광 및 적외광-투과성 조립체는 광기전 전지에 유용한 광의 파장 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 본 발명에 따른 가요성의 가시광 및 적외광-투과성 조립체가 도 1 내지 도4에 나타나있다.

[0015]

도 1은 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 조립체를 나타낸다. 조립체(100)는 중합체 필름 기재(130)를 포함한다. 기재(130)는 배리어 필름(120)의 제1 주표면과 밀접하게 접촉하는 주표면을 갖는다. 배리어 필름(120)의 제2 주표면은 감압 접착제 층(110)과 밀접하게 접촉한다.

[0016]

도 2는 배리어 필름이 층들(228, 226, 224)을 갖는, 본 발명의 일부 실시 형태에 따른 다른 조립체(200)를 나타낸다. 도시된 실시 형태에서, 제1 및 제2 중합체 층(228, 224)은 제1 및 제2 중합체 층(228, 224)과 밀접하게 접촉하는 가시광-투과성 무기 배리어 층(226)에 의해 분리된다. 도시된 실시 형태에서, 제1 중합체 층(228)은 중합체 필름 기재(230)의 주표면과 접촉하며, 제2 중합체 층(224)은 감압 접착제(210)와 밀접하게 접촉한다.

[0017]

도 3a에서, 조립체(300)는 조립체(100)와 유사하며, 중합체 층 기재(330), 배리어 필름(20), 및 배리어 필름(320)의 제2 주표면과 밀접하게 접촉하는 감압 접착제(310)를 포함한다. 도 3b에서, 배리어 필름은 조립체(200)와 유사한 층들(328, 326, 324)을 갖는다. 이형 라이너(340)가 배리어 필름(320) 또는 제2 중합체 층(324) 반대쪽의 표면 상에서 감압 접착제를 보호한다. 전형적으로 이형 라이너(340)는 봉지가 필요한 표면 (예를 들어, 광기전 전지)에 조립체(300)가 적용되기 전에 제거된다.

[0018]

도 4a에서, 조립체(400)는 조립체(100)와 유사하며, 중합체 필름 기재(430), 배리어 필름(420), 및 배리어 필름

(420)의 제2 주표면과 밀접하게 접촉하는 감압 접착제(410)를 포함한다. 도 4b에서, 배리어 필름은 조립체(200)와 유사한 층들(428, 426, 424)을 갖는다. 도시된 실시 형태에서, 조립체(400) 또는 조립체(400B)는 광기전 전지(450) (예를 들어, 박막 CIGS 전지)에 적용된다.

[0019] 도 1 내지 도 4에서, PSA(110, 210, 310, 410) 및 중합체 필름 기재(130, 230, 330, 430)는 배리어 필름의 대향 면들 상에 있는 것으로 도시되어 있다. 배리어 필름과 중합체 필름 기재의 위치는 반대로 될 수 있는 것으로 또한 생각된다.

[0020] 본 발명을 실시하기 위해 유용한, 중합체 필름 기재(130, 230, 330, 430); 배리어 필름(120, 320, 420); 감압 접착제(110, 210, 310, 410); 이형 라이너(340); 및 봉지가 필요한 기재(450)는 하기에 더욱 상세하게 기재된다. 본 명세서에 개시된 조립체의 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 감압 접착제는 배리어 조립체 상에 배치된다. 이러한 실시 형태에서, 배리어 조립체는 본 조립체의 일부이며, 하기에 기재된 중합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함한다. 따라서, 하기의 기재는 본 발명에 따른 조립체 내에 있을 수 있는 중합체 필름 기재 및 배리어 필름, 본 발명을 실시하기 위해 유용한 배리어 조립체, 또는 둘 모두를 언급한다.

중합체 필름 기재

[0022] 본 발명에 따른 조립체는 중합체 필름 기재(130, 230, 330, 430)를 포함한다. 이와 관련하여, 용어 "중합체"는 유기 단일중합체 및 공중합체, 뿐만 아니라, 예를 들어, 공-압출 또는 에스테르교환을 비롯한 반응에 의해 혼화성 블렌드로 형성될 수 있는 중합체 또는 공중합체를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 용어 "중합체" 및 "공중합체"는 랜덤 및 블록 공중합체 둘 모두를 포함한다. 중합체 필름 기재는 일반적으로 가시광 및 적외광에 대해 투과성이고 유기 필름-형성 중합체를 포함한다. 중합체 필름 기재를 형성할 수 있는 유용한 재료에는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리올레핀, 플루오로중합체 및 그 조합이 포함된다.

[0023] 본 발명에 따른 조립체가, 예를 들어, 태양광 소자를 봉지하기 위해 사용되는 실시 형태에서, 중합체 필름 기재는 자외(UV) 광에 의한 열화에 저항성이며 내후성이 것이 전형적으로 바람직하다. (예를 들어, 280 내지 400 nm 범위의) UV 광에 의해 야기되는 광-산화성 열화는 색상 변화 및 중합체 필름의 광학 특성 및 기계적 특성의 저하를 초래할 수 있다. UV 광에 대한 저항성을 개선하기 위해 다양한 안정제가 중합체 필름 기재에 첨가될 수 있다. 그러한 안정제의 예에는 자외선 흡수제 (UVA) (예를 들어, 적색 이동 UV 흡수제), 장애 아민 광 안정제 (HALS), 또는 산화방지제 중 적어도 하나가 포함된다. 이들 첨가제는 하기에 추가로 상세하게 기재된다.

[0024] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 중합체 필름 기재는 플루오로중합체를 포함한다. 전형적으로 플루오로중합체는 UVA, HALS, 및 산화방지제와 같은 안정제가 없을 때조차 UV 열화에 대해 저항성이 있다. 유용한 플루오로중합체에는 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 (ETFE), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체 (THV), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF), 이들의 블렌드 및 기타 플루오로중합체가 포함된다. 플루오로중합체를 포함하는 기재는 또한 비-플루오르화된 재료를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리메틸 메타크릴레이트의 블렌드가 사용될 수 있다. 유용한 가요성의 가시광 및 자외광-투과성 기재에는 또한 다층 필름 기재가 포함된다. 다층 필름 기재는 상이한 층에 상이한 플루오로중합체를 가질 수 있거나, 또는 적어도 하나의 플루오로중합체 층 및 적어도 하나의 비-플루오르화된 중합체 층을 포함할 수 있다. 다층 필름은 몇 개의 층 (예를 들어, 2 또는 3개 층 이상)을 포함할 수 있거나, 또는 100개 이상의 층 (예를 들어, 총 100 내지 2000개 범위의 층 또는 그 이상)을 포함할 수 있다. 상이한 다층 필름 기재 중의 상이한 중합체는, 예를 들어, 미국 특허 제5,540,978호 (슈렌크(Schrenk))에 기재된 바와 같이 300 내지 400 nm의 파장 범위에서, 예를 들어, 유의한 분량 (예를 들어, 30, 40, 또는 50% 이상)의 UV광을 반사하도록 선택될 수 있다.

[0025] 플루오로중합체를 포함하는 유용한 기재는, 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E.I. duPont De Nemours and Co.)로부터 상표명 "테프렐(TEFZEL) ETFE" 및 "테들라(TEDLAR)"로, 미국 미네소타주 오크데일 소재의 다이네온 엘엘씨(Dyneon LLC)로부터 상표명 "다이네온 (DYNEON) ETFE", "다이네온 THV", "다이네온 FEP" 및 "다이네온 PVDF"로, 미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스(St. Gobain Performance Plastics)로부터 상표명 "노턴(NORTON) ETFE"로, 아사히 글래스(Asahi Glass)로부터 상표명 "사이톱스(CYTOPS)"로, 그리고 일본 도쿄 소재의 덴카 카가쿠 코교 가부시끼 가이샤(Denka Kagaku Kogyo KK)로부터 상표명 "덴카 DX 필름(DENKA DX FILM)"으로 구매할 수 있다.

[0026] 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하기 위해 유용한 중합체 필름 기재는 다층 광학 필름을 포함한다. 일부

실시 형태에서, 중합체 필름 기재는, 제1 및 제2 주표면을 가지며 자외선-반사성 광학 층 스택(tack)을 포함하는 자외선-반사성 다층 광학 필름을 포함하며, 자외선-반사성 광학 층 스택은 제1 광학 층 및 제2 광학 층을 포함하고, 제1 광학 층의 적어도 일부와 제2 광학 층의 적어도 일부는 밀접하게 접촉하고 상이한 굴절률을 가지며, 다층 광학 필름은 제1 광학 층, 제2 광학 층, 또는 자외선 반사성 다층 광학 필름의 제1 주표면 또는 제2 주표면 중 어느 하나 상에 배치된 제3 층 중 적어도 하나에 자외선 흡수제를 추가로 포함한다. 일부 실시 형태에서, 다층 광학 필름은 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 적어도 복수의 제1 및 제2 광학 층을 포함하며, 제1 광학 층 또는 제2 광학 층 중 적어도 하나의 일부 (일부 실시 형태에서, 제1 층 및/또는 제2 층의 개수를 기준으로 50% 이상, 일부 실시 형태에서 제1 층 또는 제2 층 중 적어도 하나의 전부)는 UV 흡수제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하기 위해 유용한 중합체 필름 기재는, 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 복수의 적어도 제1 및 제2 광학 층, 및 제1 및 제2 일반적으로 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 제1 복수의 적어도 제1 및 제2 광학 층, 및 제1 및 제2 일반적으로 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 흡수하는 제3 광학 층을 포함하는 다층 광학 필름이며, 복수의 제1 및 제2 광학 층의 주표면은 제3 광학 층의 제1 주표면에 근접하고 (즉, 1 μ m 이하, 일부 실시 형태에서, 0.75 μ m, 0.5 μ m, 0.4 μ m, 0.3 μ m, 0.25 μ m, 0.2 μ m, 0.15 μ m, 0.1 μ m, 또는 심지어 0.05 μ m 이하이고; 일부 실시 형태에서, 접촉함), 제3 광학 층의 제2 표면에 근접한 다른 다층 광학 필름은 없다. 선택적으로, 제1 층 및/또는 제2 층은 UV 흡수제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하기 위해 유용한 중합체 필름 기재는, 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 제1 복수의 적어도 제1 및 제2 광학 층, 및 제1 및 제2 일반적으로 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 흡수하는 제3 광학 층을 포함하는 다층 광학 필름이며, 복수의 제1 및 제2 광학 층의 주표면은 제3 광학 층의 제1 주표면에 근접하고 (즉, 1 μ m 이내, 일부 실시 형태에서, 0.75 μ m, 0.5 μ m, 0.4 μ m, 0.3 μ m, 0.25 μ m, 0.2 μ m, 0.15 μ m, 0.1 μ m, 또는 심지어 0.05 μ m 이내이고; 일부 실시 형태에서, 접촉함), 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 제2 복수의 제1 및 제2 광학 층이 있으며 제3 광학 층의 제2 주표면에 근접한다 (즉, 1 μ m 이내, 일부 실시 형태에서, 0.75 μ m, 0.5 μ m, 0.4 μ m, 0.3 μ m, 0.25 μ m, 0.2 μ m, 0.15 μ m, 0.1 μ m, 또는 심지어 0.05 μ m 이내이고; 일부 실시 형태에서, 접촉함). 선택적으로, 제1 층 및/또는 제2 층은 UV 흡수제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하기 위해 유용한 중합체 필름 기재는, 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 총체적으로 반사하는 복수의 적어도 제1 및 제2 광학 층, 주표면을 가지며 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 또는 심지어 95% 이상)을 흡수하고 복수의 적어도 제1 및 제2 광학 층의 제1 주표면에 근접한 (즉, 1 μ m 이내, 일부 실시 형태에서, 0.75 μ m, 0.5 μ m, 0.4 μ m, 0.3 μ m, 0.25 μ m, 0.2 μ m, 0.15 μ m, 0.1 μ m, 또는 심지어 0.05 μ m 이내이고; 일부 실시 형태에서, 접촉함) 제3 광학 층, 및 300 나노미터 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 적어도 100) 나노미터

장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 심지어 95% 이상)을 흡수하고 복수의 적어도 제1 및 제2 광학 층의 제2 주표면에 근접한 (즉, 1 mm 이내, 일부 실시 형태에서, 0.75 mm, 0.5 mm, 0.4 mm, 0.3 mm, 0.25 mm, 0.2 mm, 0.15 mm, 0.1 mm 이하, 또는 심지어 0.05 mm 이내이고; 일부 실시 형태에서, 접촉함) 제4 광학 층을 포함하는 다층 광학 필름이다. 선택적으로, 제1 층 및/ 또는 제2 층은 UV 흡수제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 본 발명을 실시하기 위해 유용한 중합체 필름 기재는 300 나노미터 내지 430 나노미터의 파장 범위에서 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 또는 심지어 적어도 130) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 또는 심지어 98% 이상)을 반사하는 적어도 제1 및 제2 광학 층, 선택적으로, 300 나노미터 이상 내지 430 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 또는 심지어 적어도 130) 나노미터 파장 범위에 걸쳐, 입사광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 또는 심지어 95% 이상)을 흡수하는 제3 광학 층, 및 폴리에틸렌 나프탈레이트를 포함하는 제4 광학 층을 포함하며, 제1, 제2, 또는 제3 광학 층 중 적어도 하나는 300 나노미터 이상 내지 430 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 (일부 실시 형태에서, 적어도 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 또는 심지어 적어도 130) 나노미터 파장 범위에 걸쳐 입사광의 50% 이상을 흡수하는 다층 광학 필름을 포함한다. 선택적으로, 제1 층 및/ 또는 제2 층은 UV 흡수제를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 복수의 제4 광학 층은 400 나노미터 내지 2500 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30, 35, 40, 45, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1500, 1600, 1700, 1800, 1900, 2000, 또는 심지어 2100 나노미터 광학 범위에 걸쳐 입사광의 50% 이상 (일부 실시 형태에서, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 또는 심지어 95% 이상)을 총체적으로 흡수한다.

[0027]

본 명세서에 개시된 다층 광학 필름의 경우, 다층 광학 필름의 제1 및 제2 층 (일부 실시 형태에서, 교번하는 제1 및 제2 광학 층)은 전형적으로 0.04 이상 (일부 실시 형태에서, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.125, 0.15, 0.175, 0.2, 0.225, 0.25, 0.275, 또는 심지어 0.3 이상)의 굴절률 차이를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 제1 광학 층은 복굴절성이며 복굴절 중합체를 포함한다. 특정 파장 범위에 걸쳐 입사 UV 광의 50% 이상을 반사하는, 본 명세서에 개시된 다층 광학 필름의 층 두께 프로파일 (층 두께 값)은, 제1 (가장 얇은) 광학 층이 300 nm 광에 대해 약 1/4 파장 광학 두께 (굴절률 x 물리적 두께)를 갖도록 조정되고 420 nm 광에 대해 약 1/4 파장 두께의 광학 두께로 조정될 가장 두꺼운 층으로 진행되는 대략의 선형 프로파일이 되도록 조정될 수 있다. 인접한 광학 층들 사이의 계면에서 반사되지 않은 광은 전형적으로 이어지는 층들을 통과하며, 후속하는 계면에서 반사되거나 또는 UV 반사성 광학 층 스택을 완전히 통과한다.

[0028]

특정 층 쌍(layer pair)에 대한 수직 반사도는 주로 개별 층의 광학 두께에 따라 좌우되고, 여기서, 광학 두께는 층의 실제 두께와 그의 굴절률의 곱으로서 정의된다. 광학 층 스택으로부터 반사되는 광의 강도는 스택의 층 쌍의 개수 및 각 층 쌍의 광학 층들의 굴절률 차이의 합수이다. 비 $n_1d_1/(n_1d_1 + n_2d_2)$ (보통 "f-비"라고 함)는 특정 파장에서의 소정 층 쌍의 반사도와 상관관계가 있다. f-비에서, n_1 및 n_2 는 층 쌍의 제1 및 제2 광학 층의 특정 파장에서의 각각의 굴절률이고, d_1 및 d_2 는 층 쌍의 제1 및 제2 광학 층의 각각의 두께이다. 굴절률, 광학 층 두께, 및 f-비의 적절한 선택에 의해, 1차 반사의 강도를 어느 정도 제어할 수 있다.

[0029]

방정식 $\lambda/2 = n_1d_1+n_2d_2$ 를 사용해 광학 층을 조정하여, 수직 입사각에서 파장 λ 의 광을 반사시킬 수 있다. 다른 각도에서, 층 쌍의 광학 두께는 성분 광학 층을 통해 이동되는 거리(층의 두께보다 더 큼) 및 광학 층의 3개의 광학축 중 적어도 2개에 대한 굴절률에 따라 좌우된다. 광학 두께의 합이 파장의 절반 (또는 그의 배수)이기만 하다면, 광학 층들은 각각 1/4-파장 두께일 수 있거나, 또는 얇은 광학 층들은 상이한 광학 두께를 가질 수 있다. 2개 초과의 층 쌍을 갖는 광학 스택은 상이한 광학 두께를 갖는 광학 층을 포함하여, 파장의 범위에 걸쳐 반사도를 제공할 수 있다. 예를 들어, 광학 스택은 개별적으로 조정되어 특정 파장을 갖는 수직 입사광의 최적의 반사를 달성하는 층 쌍을 포함할 수 있거나, 층 쌍 두께의 구배를 포함하여 더 넓은 대역폭에 걸쳐 광을 반사시킬 수 있다. 전형적인 접근법은 모든 또는 대부분의 1/4-파장 필름 스택을 사용하는 것이다. 이 경우에, 스펙트럼의 제어는 필름 스택에서의 층 두께 프로파일의 제어를 필요로 한다.

[0030]

제어된 스펙트럼을 갖는 다층 광학 필름을 제공하기 위해 바람직한 기술은, 예를 들어, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,783,349호 (니빈(Neavin) 등)에 기재된 바와 같은, 공압출된 중합체 층의 층 두께 값을 축 로드 가열기(axial rod heater)를 사용하여 제어하는 것; 원자력 현미경 (AFM), 투과 전자 현미경, 또는 주사 전자 현미경과 같은 층 두께 측정 도구에 의한, 생산 동안의 적시의 층 두께 프로파일 피드

백; 원하는 층 두께 프로파일을 생성하기 위한 광학 모델링; 및 측정된 층 프로파일과 원하는 층 프로파일 사이의 차이에 기초한 축 로드 조정의 반복을 포함한다.

[0031] 층 두께 프로파일 제어를 위한 기본 방법은 표적 층 두께 프로파일과 측정된 층 프로파일의 차이에 기초한 축 로드 구역 전원 세팅의 조정을 수반한다. 주어진 피드블록 구역 내의 층 두께 값을 조정하기 위해 필요한 축 로드 전력 증가는, 먼저 그 가열기 구역 내에서 발생되는 층의 결과적인 두께 변화의 나노미터당 열 공급의 와트에 있어서 보정될 수 있다. 예를 들어, 275개의 층에 대해 24개의 축 로드 구역을 사용하여 스펙트럼의 미세한 제어가 가능하다. 일단 보정된 후, 필요한 전력 조정은 표적 프로파일 및 측정된 프로파일이 주어지기만 하면 계산될 수 있다. 이러한 절차는 두 프로파일이 수렴할 때까지 반복된다.

[0032] 반사하는 광학 층 (예를 들어, 제1 및 제2 광학 층)을 제조하기 위한 예시적인 재료에는 중합체 및 중합체 블렌드가 포함된다 (예를 들어, 폴리에스테르, 코폴리에스테르, 개질된 코폴리에스테르, 및 폴리카르보네이트). 폴리에스테르는, 예를 들어, 락톤의 개환 첨가 중합에 의해, 또는 다이카르복실산 (또는 그의 유도체, 예를 들어, 이산 할라이드 또는 다이에스테르)과 다이올의 축합에 의해 제조될 수 있다. 다이카르복실산 또는 다이카르복실산 유도체 분자는 모두 동일할 수 있거나 또는 둘 이상의 상이한 유형의 분자일 수 있다. 동일한 것이 다이올 단량체 분자에 적용된다. 폴리카르보네이트는, 예를 들어, 다이올과 탄산의 에스테르의 반응으로부터 제조될 수 있다.

[0033] 폴리에스테르를 형성하는 데 사용하기 위해 적합한 다이카르복실산 분자의 예에는 2,6-나프탈렌 다이카르복실산 및 그의 이성체; 테레프탈산; 아이소프탈산; 프탈산; 아젤라산; 아디프산; 세박산; 노르보르넨다이카르복실산; 바이사이클로옥탄 다이카르복실산; 1,6-사이클로헥산다이카르복실산 및 그의 이성체; t-부틸 아이소프탈산, 트라이멜리트산, 소듐 살포화된 아이소프탈산; 4,4'-바이페닐 다이카르복실산 및 그의 이성체가 포함된다. 이들 산의 산 할라이드 및 저급 알킬 에스테르, 예를 들어, 메틸 또는 에틸 에스테르가 또한 작용성 등가물로서 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 용어 "저급 알킬"은 C1-C10 직쇄 또는 분지형 알킬 기를 지칭한다. 폴리에스테르를 형성하는 데 사용하기에 적합한 다이올의 예에는 에틸렌 글리콜; 프로필렌 글리콜; 1,4-부탄다이올 및 그의 이성체; 1,6-헥산다이올; 네오펠릴 글리콜; 폴리에틸렌 글리콜; 다이에틸렌 글리콜; 트라이사이클로데칸다이올; 1,4-사이클로헥산다이메탄올 및 그의 이성체; 노르보르난다이올; 바이사이클로옥탄다이올; 트라이메틸올 프로판; 펜타에리트리톨; 1,4-벤젠다이메탄올 및 그의 이성체; 비스페놀 A; 1,8-다이하이드록시 바이페닐 및 그의 이성체; 및 1,3-비스 (2-하이드록시에톡시)벤젠이 포함된다.

[0034] 반사성 층(들)에 유용한 예시적인 복굴절 중합체에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)가 포함된다. 550 nm 파장의 편광된 입사광에 대한 그의 굴절률은 편광면이 신장 방향에 평행할 때 약 1.57로부터 약 1.69까지 높게 증가한다. 분자 배향의 증가는 PET의 복굴절을 증가시킨다. 분자 배향은, 보다 큰 신장비로 재료를 신장시키고 다른 신장 조건은 고정한 채 유지함으로써 증가시킬 수 있다. PET의 공중합체 (CoPET), 예를 들어, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,744,561호(콘도((Condo) 등) 및 미국 특허 제6,449,093호 (헤브링크(Hebrink) 등)에 기재된 것들이, 비교적 저온 (전형적으로 250°C 미만)에서 처리 가능하여 덜 열안정한 제2 중합체와의 공압출 상용성(compatible)이 더 크기 때문에 특히 유용하다. 복굴절 중합체로서 적합한 다른 반결정질 폴리에스테르에는 폴리부틸렌 2,6-테레프탈레이트 (PBT), 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 및 그의 공중합체, 예를 들어, 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,449,093 B2호 (헤브링크 등) 또는 미국 특허 출원 공개 제20060084780호 (헤브링크 등)에 기재된 것들이 포함된다. 다른 유용한 복굴절 중합체에는 신디오텍틱(syndiotactic) 폴리스티렌 (sPS); 폴리에틸렌 2,6-나프탈레이트 (PEN); 나프탈렌다이카르복실산, 추가의 다이카르복실산, 및 다이올로부터 유도된 코폴리에스테르 (coPEN) (예를 들어, 90 당량의 다이메틸 나프탈렌다이카르복실레이트, 10 당량의 다이메틸 테레프탈레이트, 및 100 당량의 에틸렌 글리콜의 공축합을 통해 유도되는, 고유 점도 (IV)가 0.48 dL/g이고, 굴절률이 대략 1.63인 폴리에스테르); 폴리에테르 이미드; 및 폴리에스테르/비-폴리에스테르 배합물; 폴리부틸렌 2,6-나프탈레이트 (PBN); 예를 들어, 미국 뉴욕주 라이 브룩 소재의 미즈이 케미칼스 아메리카, 인크.(Mitsui Chemicals America, Inc.)로부터 애드머(ADMER) (예를 들어, 애드머 SE810) 열가소성 탄성중합체로서 입수가능한, 개질된 폴리올레핀 탄성중합체; 및 열가소성 폴리우레탄 (TPU) (예를 들어, 미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터 엘라스톨란 (ELASTOLLAN) TPU로, 그리고 미국 오하이오주 워클리프 소재의 더 루브리콜 코포레이션(The Lubrizol Corp.)으로부터 테코플렉스(TECOFLEX) 또는 스탠트라이트(STATRITE) TPU (예를 들어, 스탠트라이트 X5091 또는 스탠트라이트 M809)로 입수가능)이 포함된다.

[0035] 추가로, 예를 들어, 다층 광학 필름의 제2 중합체 (층)는 제1 층과 상용성인 유리 전이 온도를 갖고, 복굴절 중합체의 등방성 굴절률과 유사한 굴절률을 갖는 다양한 중합체로부터 제조될 수 있다. 광학 필름에서, 특히 제2

중합체에서 사용하기에 적합한 다른 중합체의 예에는 비닐 중합체, 및 비닐 나프탈렌, 스티렌, 말레산 무수물, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 단량체로부터 만들어지는 공중합체가 포함된다. 이러한 중합체의 예에는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 예컨대 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 및 아이소택틱 또는 신디오팩틱 폴리스티렌이 포함된다. 다른 중합체에는 축합 중합체, 예컨대 폴리설폰, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리아믹산 및 폴리이미드가 포함된다. 부가적으로, 제2 중합체는 단일중합체 및 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 플루오로중합체, 및 폴리다이메틸실록산의 공중합체 및 이의 블렌드로부터 형성할 수 있다.

[0036] 광학 층을 위한, 특히 제2 층에 사용하기 위한 다수의 예시적인 중합체는 구매가능하며, 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)의 단일중합체, 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이네오스 아크릴릭스, 인크.(Ineos Acrylics, Inc.)로부터 상표명 "CP71" 및 "CP80"으로 입수가능한 것들, 및 PMMA보다 유리 전이 온도가 더 낮은 폴리에틸 메타크릴레이트 (PEMA)의 단일중합체를 포함한다. 추가의 유용한 중합체에는 PMMA의 공중합체 (CoPMMA), 예를 들어, 75 중량% 메틸메타크릴레이트 (MMA) 단량체 및 25 중량% 에틸 아크릴레이트 (EA) 단량체로부터 제조된 CoPMMA (이네오스 아크릴릭스, 인크로부터 상표명 "퍼스펙스(PERSPEX) CP63"으로, 또는 미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아르케마(Arkema)로부터 상표명 "아토글라스(ATOGLAS) 510"으로 입수가능), MMA 공단량체 단위 및 n-부틸 메타크릴레이트 (nBMA) 공단량체 단위를 사용하여, 또는 PMMA와 폴리(비닐리텐 플루오라이드) (PVDF)의 블렌드를 사용하여 형성된 CoPMMA가 포함된다. 광학 층을 위한, 특히 제2 층에 사용하기 위한 추가의 적합한 중합체에는 폴리올레핀 공중합체, 예를 들어, 미국 미시간주 미들랜드 소재의 다우 엘라스토머스(Dow Elastomers)로부터 상표명 "인게이지(ENGAGE) 8200"으로 입수가능한 폴리(에틸렌-코-옥тен) (PE-PO), 미국 텍사스주 휴스턴 소재의 아토피나 페트로케미칼스 인크(Atofina Petrochemicals, Inc.)로부터 상표명 "Z9470"으로 입수가능한 폴리(프로필렌-코-에틸렌) (PPPE), 및 어택틱 폴리프로필렌 (aPP)과 아이소택틱 폴리프로필렌 (iPP)의 공중합체가 포함된다. 다층 광학 필름은 또한, 예를 들어, 제2 층에, 작용화된 폴리올레핀, 예를 들어, 선형 저밀도 폴리에틸렌-g-말레산 무수물 (LLDPE-g-MA), 예를 들어, 미국 델라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니, 인크로부터 상표명 "바이넬(BYNEL) 4105"로 입수가능한 것을 포함할 수 있다.

[0037] 존재한다면, 제3 광학 층은, 중합체 및 UV-흡수제를 포함하며 UV 보호 층의 역할을 할 수 있다. 전형적으로, 중합체는 열가소성 중합체이다. 적합한 중합체의 예에는 폴리에스테르 (예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트), 플루오로중합체, 아크릴 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트), 실리콘 중합체 (예를 들어, 열가소성 실리콘 중합체), 스티렌 중합체, 폴리올레핀, 올레핀 공중합체 (예를 들어, 에틸렌과 노르보르넨의 공중합체, 미국 캔터키주 플로렌스 소재의 토파스 어드밴스드 폴리머스(Topas Advanced Polymers)로부터 "토파스(TOPAS) COC"로 입수가능), 실리콘 공중합체, 플루오로중합체, 및 그 배합물 (예를 들어, 폴리메틸 메타크릴레이트와 폴리비닐리텐 플루오라이드의 블렌드)이 포함된다.

[0038] 적어도 하나의 복굴절 중합체를 갖는 제3 층 및/또는 교번하는 층 내의 제2 층을 위한 예시적인 중합체 조성물에는 PMMA, CoPMMA, 폴리다이메틸 실록산 옥사미드계 분절 공중합체 (SPOX), PVDF와 같은 단일 중합체 및 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 비닐리텐 플루오라이드로부터 유도된 것과 같은 공중합체(THV)를 포함하는 플루오로중합체, PVDF/PMMA의 블렌드, 아크릴레이트 공중합체, 스티렌, 스티렌 공중합체, 실리콘 공중합체, 폴리카르보네이트, 폴리카르보네이트 공중합체, 폴리카르보네이트 블렌드, 폴리카르보네이트와 스티렌 말레산 무수물의 블렌드, 및 사이클릭-올레핀 공중합체가 포함된다.

[0039] 다층 광학 필름을 생성하는 데 사용되는 중합체 조합의 선택은, 예를 들어, 반사될, 원하는 대역폭에 따라 좌우된다. 복굴절 중합체와 제2 중합체 사이의 굴절률 차이가 클수록 보다 큰 광 전력 (optical power)을 생성하여 보다 더 반사성인 대역폭을 가능하게 한다. 대안적으로, 부가적인 층을 적용하여 보다 많은 광 전력을 제공할 수 있다. 복굴절 층과 제2 중합체 층의 바람직한 조합은, 예를 들어, 하기를 포함할 수 있다: PET/THV, PET/SPOX, PEN/THV, PEN/SPOX, PEN/PMMA, PET/CoPMMA, PEN/CoPMMA, CoPEN/PMMA, CoPEN/SPOX, sPS/SPOX, sPS/THV, CoPEN/THV, PET/플루오로탄성중합체, sPS/플루오로탄성중합체 및 CoPEN/플루오로탄성중합체.

[0040] 일부 실시 형태에서, UV 광을 반사하는 광학 층 (예를 들어, 제1 및 제2 광학 층)을 제조하기 위한 재료 조합에는 PMMA와 THV, 및 PET와 CoPMMA가 포함된다. UV 광을 흡수하는 광학 층 (예를 들어, 제3 광학 층)을 제조하기 위한 예시적인 재료에는 PET, CoPMMA, 또는 PMMA와 PVDF의 블렌드가 포함된다.

[0041] UV 흡수 층 (예를 들어, UV 보호 층)은 UV-반사성 광학 층 스택을 통과할 수 있는 UV-광 (바람직하게는 임의의 UV-광)을 흡수함으로써 시간이 지남에 따라 손상/열화를 야기하는 UV-광으로부터 가시광/IR-반사성 광학 층 스택을 보호하는 데 도움을 준다. 일반적으로, UV-흡수 층(들)은 장기간 동안 UV-광을 견뎌낼 수 있는 임의의 중

합체 조성물 (즉, 중합체 + 첨가제)을 포함할 수 있다. 다양한 광학 첨가제가 광학 층을 UV 흡수성으로 만들기 위해 광학 층에 혼입될 수 있다. 그러한 첨가제의 예에는 UV 흡수제 (UVA), HALS, 또는 산화방지제 중 적어도 하나가 포함된다. 전형적인 UV 흡수 층은 2 내지 10 중량%의 UVA로 딩 수준을 갖는 13 마이크로미터 내지 380 마이크로미터 (0.5 mil 내지 15 mil) 범위의 두께를 갖는다.

[0042] UVA는 전형적으로, 400 nm 초파의 광장에서는 실질적으로 투명하게 유지되면서 400 nm 미만의 광장에서는 전자기 방사선을 흡수하거나 차단할 수 있는 화합물이다. 그러한 화합물은 광유도되는 열화의 물리적 및 화학적 과정에 개입할 수 있다. UVA는 전형적으로, 180 nm 내지 400 nm의 광장 영역에서 UV 광의 70% 이상 (일부 실시 형태에서, 80% 이상, 또는 90% 초파)을 흡수하기에 충분한 양으로 UV 흡수 층에 포함된다. 전형적으로, UVA는 중합체에 고도로 용해성이며, 고도로 흡수성이고, 광-영구적이며, 보호 층을 형성하기 위한 압출 공정을 위한 200°C 내지 300°C의 온도 범위에서 열안정한 경우가 바람직하다. UVA는 또한 단량체와 공중합가능하여 UV 경화, 감마선 경화, e-빔 경화, 또는 열경화 공정에 의해 보호 코팅 층을 형성할 수 있는 경우가 고도로 적합할 수 있다.

[0043] 적색 이동 UVA (RUVA)는 전형적으로 장파 UV 영역 내에서 증대된 스펙트럼 커버 범위를 가져서, 폴리에스테르에서 황변을 야기할 수 있는 높은 광장의 UV 광을 차단할 수 있다. 가장 효과적인 RUVA 중 하나는 벤조트라이아졸 화합물, 5-트라이플루오로메틸-2-(2-하이드록시-3-알파-큐밀-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트라이아졸 (미국 뉴욕주 태리턴 소재의 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션(Ciba Specialty Chemicals Corporation)으로부터 상표명 "CGL-0139"로 판매됨)이다. 다른 예시적인 벤조트라이아졸에는 2-(2-하이드록시-3,5-다이-알파-큐밀페닐)-2H-벤조트라이아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 5-클로로-2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert-부틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-다이-tert-아밀페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(2-하이드록시-3-알파-큐밀-5-tert-옥틸페닐)-2H-벤조트라이아졸, 2-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸페닐)-5-클로로-2H-벤조트라이아졸이 포함된다. 추가의 예시적인 RUVA에는 2(-4,6-다이페닐-1-3,5-트라이아진-2-일)-5-헥실옥시-페놀이 포함된다. 다른 예시적인 UV 흡수제에는 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 상표명 "티누빈(TINUVIN) 1577", "티누빈 900" 및 "티누빈 777"로 입수가능한 것들이 포함된다. 다른 예시적인 UV 흡수제는 미국 사우스 캐롤라이나주 던킨 소재의 수카노 폴리머스 코포레이션(Sukano Polymers Corporation)로부터의 상표명 "TA07-07 MB"인, 폴리에스테르 마스터 배치로 입수가능하다. 다른 예시적인 UV 흡수제는 수카노 폴리머스 코포레이션으로부터의 상표명 "TA28-09 MB"인, 폴리카르보네이트 마스터 배치로 입수 가능하다. 또한, UV 흡수제는 장애 아민 광 안정제(HALS) 및 산화방지제와 조합하여 사용될 수 있다. 예시적인 HALS에는 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 상표명 "치마소르브(CHIMASSORB) 944" 및 "티누빈 123"으로 입수가능한 것들이 포함된다. 예시적인 산화방지제에는 역시 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 입수가능한, 상표명 "이르가포스(IRGAFOS) 126", "이르가녹스(IRGANOX) 1010" 및 "울트라녹스(ULTRANOX) 626"으로 입수되는 것들이 포함된다.

[0044] UV 보호 층의 요구되는 두께는, 비어(Beer)의 법칙에 의해 계산되는, 특정 광장에서의 광학 밀도 목표에 따라 전형적으로 좌우된다. 일부 실시 형태에서, UV 보호 층은 광학 밀도가 380 nm에서 3.5, 3.8, 또는 4 초파; 390 nm에서 1.7 초파; 그리고 400 nm에서 0.5 초파이다. 목적하는 보호 기능을 제공하기 위하여, 전형적으로 광학 밀도는 필름의 장기간의 수명에 걸쳐 꽤 일정하게 유지되어야 함을 당업자는 인지한다.

[0045] UV 보호 층 및 임의의 선택적인 첨가제는 요구되는 보호 기능, 예를 들어, UV 보호를 달성하도록 선택될 수 있다. 당업자는 UV 보호 층의 상기한 목적 달성을 위한 여러 수단이 존재함을 인지한다. 예를 들어, 특정 중합체 중에서 매우 용해성인 첨가제를 조성물에 첨가할 수 있다. 특히 중요한 것은 중합체 중에서의 첨가제의 영속성이다. 첨가제는 중합체를 열화시키거나 중합체 밖으로 이동되어서는 안된다. 부가적으로, 층의 두께는 목적하는 보호 결과를 달성하기 위하여 달라질 수 있다. 예를 들어, 더 두꺼운 UV 보호 층은 더 낮은 UV 흡수제의 농도를 사용하여 동일한 UV 흡수 수준이 가능하게 할 것이며, UV 흡수제 이동에 대한 더 적은 구동력으로 인해 더 큰 UV 흡수제 성능을 제공할 것이다.

[0046] 중합체 필름 기재 (예를 들어, UV 거울)로서 유용할 수 있는 다층 광학 필름에 대한 추가의 상세 사항에 대해서는, 예를 들어, 국제 특허 출원 공개 WO 2010/078105호 (헤브링크 등) 및 2009년 11월 18일자로 출원된 미국 특허 출원 제61/262,417호를 참고하며, 이들의 개시 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0047] 상기에 기재된 중합체 필름 기재의 임의의 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 배리어 필름과 조합되는 중합체 필름 기재의 주표면은 배리어 필름에 대한 접착성을 개선하도록 처리될 수 있다. 유용한 표면 처리에는 적합한 반응성 또는 비반응성 분위기의 존재 하에서의 전기 방전 (예를 들어, 플라즈마, 글로우(glow) 방전, 코로나 방

전, 유전체 배리어 방전 또는 대기압 방전); 화학적 전처리; 또는 화염 전처리가 포함된다. 별도의 접착성 증진 층이 또한 중합체 필름 기재의 주표면과 배리어 필름 사이에 형성될 수 있다. 접착성 증진 층은, 예를 들어 별개의 중합체 층 또는 금속 함유 층, 예컨대 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 금속 산질화물의 층일 수 있다. 접착성 증진 층은 수 나노미터 (nm) (예를 들어, 1 또는 2 nm) 내지 약 50 nm 또는 그 이상의 두께를 가질 수 있다. 표면 처리된 일부 유용한 중합체 필름 기재는, 예를 들어, 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 상표명 "노턴 ETFE"로 구매가능하다.

[0048] 일부 실시 형태에서, 중합체 필름 기재는 두께가 약 0.01 mm 내지 약 1 mm, 일부 실시 형태에서, 약 0.05 mm 내지 약 0.25 mm이다. 응용에 따라, 이러한 범위를 벗어나는 두께가 또한 유용할 수 있다.

[0049] 본 명세서에 기재된 중합체 필름 기재는, 예를 들어, 광기전 소자를 위한 내구성, 내후성 탑코트를 제공할 수 있다. 기재는 일반적으로 내마모성 및 내충격성이며, 예를 들어, 실외 요소들에 노출 시 광기전 소자의 열화를 방지할 수 있다. 중합체 필름 기재의 내후성은, 예를 들어, 촉진 내후성 연구(accelerated weathering study)를 사용하여 평가될 수 있다. 촉진 내후성 연구는 일반적으로 필름 상에서 ASTM G-155에 기재된 "실험실 광원을 사용하는 촉진 시험 장치에 비-금속성 재료를 노출시키는 표준 실무 (Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)"와 유사한 기술을 사용하여 수행한다. 상기한 ASTM 기술은 실외 내구성의 견실한 예측자로서 고려되는데, 즉 이는 재료의 성능을 올바르게 등급 매긴다. 물리적 특징의 변화를 탐지하기 위한 한 기작은 ASTM G155에 기재된 내후성 (weathering) 사이클 및 반사된 모드로 작동하는 D65 광원을 사용하는 것이다. 상기한 시험 하에서, 그리고 UV 보호 층을 물품에 적용할 때, 물품은 상당한 균열, 박리, 탈라미네이션 또는 헤이즈가 시작되기 전에, CIE L*a*b* 공간을 사용하여 수득한 b* 값이 5 이하, 4 이하, 3 이하 또는 2 이하로 증가하기 전에 340 nm에서 18,700 kJ/m² 이상의 노출을 견뎌야 한다.

[0050] 본 발명을 실시하기 위해 유용한 중합체 필름 기재는 탁월한 실외 안정성을 갖지만, 장기간의 실외 응용, 예를 들어, 건물 일체형 태양광 발전 (BIPV)에서 사용할 수 있는 정도로 수증기 투과를 감소시키기 위해서는 중합체 필름 기재의 적어도 한쪽 면 상에 배리어 필름이 필요하다.

배리어 필름

[0052] 본 발명을 실시하기 위해 유용한 배리어 필름(120, 320, 420)은 다양한 구성으로부터 선택될 수 있다. 전형적으로 배리어 필름은 응용에 따라 요구되는 특정 수준의 산소 및 수분 투과율을 갖도록 선택된다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 수증기 투과율 (WVTR)이 38°C 및 100% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시 형태에서, 38°C 및 100% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 및 일부 실시 형태에서, 38°C 및 100% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만이다. 일부 실시 형태에서, 가요성 배리어 필름은 WVTR가 50°C 및 100% 상대 습도에서 약 0.05, 0.005, 0.0005, 또는 0.00005 g/m²/일 미만 또는 85°C 및 100% 상대 습도에서 심지어 약 0.005, 0.0005, 0.00005 g/m²/일 미만이다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 산소 투과율이 23°C 및 90% 상대 습도에서 약 0.005 g/m²/일 미만; 일부 실시 형태에서, 23°C 및 90% 상대 습도에서 약 0.0005 g/m²/일 미만; 및 일부 실시 형태에서, 23°C 및 90% 상대 습도에서 약 0.00005 g/m²/일 미만이다.

[0053] 예시적인 유용한 배리어 필름에는 원자층 침착, 열 증발, 스퍼터링, 및 화학 증착에 의해 제조되는 무기 필름이 포함된다. 유용한 배리어 필름은 전형적으로 가요성이며 투명하다.

[0054] 일부 실시 형태에서, 유용한 배리어 필름은 무기/유기 다층 (예를 들어, 228, 226, 224)을 포함한다. 무기/유기의 다층을 포함하는 가요성 울트라-배리어 필름은 예컨대 미국 특허 제7,018,713호 (패디야스(Padiyath) 등)에 기술되어 있다. 그러한 가요성 울트라-배리어 필름은 중합체 필름 기재(230) 상에 배치된 제1 중합체 층(288)을 가질 수 있으며, 이는 적어도 하나의 제2 중합체 층(224)에 의해 분리된 둘 이상의 무기 배리어 층(226)으로 오버코팅된다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 중합체 필름 기재(230) 상에 배치된 제1 중합체 층(228)과 제2 중합체 층(224) 사이에 개재된 하나의 무기 배리어 층(226)을 포함한다.

[0055] 제1 및 제2 중합체 층(228, 224)은 단량체 또는 올리고머의 층을 적용하고 층을 가교결합시켜 원위치에서(in situ) 중합체를 형성함으로써, 예를 들어, 방사선 가교결합성 단량체의 플래시 증발(flash evaporation) 및 증착 후에, 전자빔 장치, UV 광원, 전기 방전 장치 또는 기타 적합한 장치를 사용하여 가교결합시킴으로써 독립적으로 형성될 수 있다. 제1 중합체 층(228)은 중합체 필름 기재(230)에 적용되고, 제2 중합체 층은 전형적으로 무기 배리어 층에 적용된다. 제1 및 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용한 재료 및 방법은 동일하거나 상이하도록 독립적으로 선택될 수 있다. 플래시 증발 및 증착 후에 원위치에서 가교결합하는 것을 위해 유용한 기술

은, 예를 들어, 미국 특허 제4,696,719호 (비쇼프(Bischoff)), 제4,722,515호 (햄(Ham)), 제4,842,893호 (이알리지스(Yializis) 등), 제4,954,371호 (이알리지스), 제5,018,048호 (쇼우(Shaw) 등), 제5,032,461호 (쇼우 등), 제5,097,800호 (쇼우 등), 제5,125,138호 (쇼우 등), 제5,440,446호 (쇼우 등), 제5,547,908호 (후루자와(Furuzawa) 등), 제6,045,864호 (라이언스(Lyons) 등), 제6,231,939호 (쇼우 등) 및 제6,214,422호 (이알리지스); 국제 특허 출원 공개 WO 00/26973호 (델타 브이 테크놀로지스 인크(Delta V Technologies, Inc.)); 문헌 [D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs", 6th International Vacuum Coating Conference (1992)]; 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update", Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993)]; 문헌[D. G. Shaw and M. G. Langlois, "Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film", Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994)]; 문헌[D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois and C. Sheehan, "Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Poly프로필렌 Film Substrates", RadTech (1996)]; 문헌[J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, "Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application", Thin Solid Films 270, 43 - 48 (1995)]; 및 문헌[J.D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, "Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers", Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)]에서 찾아볼 수 있다. 일부 실시 형태에서, 중합체 층 및 무기 배리어 층은 코팅 공정의 중단 없이 단일 경로 진공 코팅 작업에서 순차적으로 침착된다.

[0056] 제1 중합체 층(228)의 코팅 효율은, 예를 들어, 중합체 필름 기재(230)를 냉각시킴으로써 개선될 수 있다. 유사한 기술이 또한 제2 중합체 층(224)의 코팅 효율을 개선하는 데 사용될 수 있다. 제1 및/또는 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용한 단량체 또는 올리고머는 또한 통상적인 코팅 방법, 예를 들어, 룰 코팅 (예를 들어, 그라비어 룰 코팅) 또는 분무 코팅 (예를 들어, 정전 분무 코팅)을 사용하여 적용될 수 있다. 제1 및 제2 중합체 층은 또한 용매 중에 올리고머 또는 중합체를 함유하는 층을 적용한 다음, 통상적인 기술 (예를 들어, 가열 또는 진공 중 적어도 하나)을 사용하여 용매를 제거함으로써 형성될 수 있다. 플라즈마 중합이 또한 이용될 수 있다.

[0057] 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체가 제1 및 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용하다. 일부 실시 형태에서, 휘발성 아크릴레이트가 사용된다. 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체는 분자량이 약 150 내지 약 600 그램/몰, 또는 일부 실시 형태에서, 약 200 내지 약 400 그램/몰의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체는 분자당 (메트)아크릴레이트 작용기의 개수에 대한 분자량의 비의 값이 약 150 내지 약 600 g/mol/(메트)아크릴레이트 기, 일부 실시 형태에서, 약 200 내지 약 400 g/mol/(메트)아크릴레이트 기의 범위이다. 플루오르화된 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 고분자량 범위 또는 비로, 예를 들어, 약 400 내지 약 3000 분자량 또는 약 400 내지 약 3000 g/mol/(메트)아크릴레이트 기로 사용될 수 있다. 예시적인 유용한 휘발성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트에는 헥산다이올 다이아크릴레이트, 에톡시에틸 아크릴레이트, 폐녹시에틸 아크릴레이트, 시아노에틸 (모노)아크릴레이트, 아이소보르닐 아크릴레이트, 아이소보르닐 메타크릴레이트, 옥타데실 아크릴레이트, 아이소데실 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 베타-카르복시에틸 아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴 아크릴레이트, 다이니트릴 아크릴레이트, 웬타플루오로페닐 아크릴레이트, 니트로페닐 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 메타크릴레이트, 2,2,2-트라이플루오로메틸 (메트)아크릴레이트, 다이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 트라이에틸렌 글리콜 다이메타크릴레이트, 트라이프로필렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 프로포실화된 네오펜틸 글리콜 다이아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트, 비스페놀 A 에폭시 다이아크릴레이트, 1,6-헥산다이올 다이메타크릴레이트, 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 에톡실화된 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 프로필화된 트라이메틸올 프로판 트라이아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트라이아크릴레이트, 폐닐티오에틸 아크릴레이트, 나프틸옥시에틸 아크릴레이트, 사이클릭 다이아크릴레이트 (예를 들어, 사이텍 인더스트리즈 인크(Cytec Industries Inc.)로부터의 EB-130 및 사토머 컴퍼니(Sartomer Co.)로부터 SR833S로 입수 가능한 트라이사이클로데칸 다이메탄을 다이아크릴레이트), 사이텍 인더스트리즈 인크로부터의 에폭시 아크릴레이트 RDX80095, 및 그 혼합물이 포함된다.

[0058] 제1 및 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용한 단량체는 다양한 상업적 공급처로부터 입수 가능하며 우레탄 아크릴레이트 (예를 들어, 미국 웬실베이니아 엑스턴 소재의 사토머 컴퍼니로부터 상표명 "CN-968" 및 "CN-983"으로

입수가능), 아이소보르닐 아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-506"으로 입수가능), 다이펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-399"로 입수가능), 스티렌과 블렌딩된 에폭시 아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "CN-120S80"으로 입수가능), 다이-트라이메틸올프로판 테트라아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-355"로 입수가능), 다이에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-230"으로 입수가능), 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-212"로 입수가능), 펜타아크릴레이트 에스테르 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-9041"로 입수가능), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-295"로 입수가능), 펜타에리트리톨 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-444"로 입수가능), 에톡실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-454"로 입수가능), 에톡실화된 (3) 트라이메틸올프로판 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-454HP"로 입수가능), 알콕실화된 3작용성 아크릴레이트 에스테르 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-9008"로 입수가능), 다이프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-508"로 입수가능), 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-247"로 입수가능), 에톡실화된 (4) 비스페놀 a 다이메타크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "CD-450"으로 입수가능), 사이클로헥산 다이메탄올 디아크릴레이트 에스테르 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "CD-406"으로 입수가능), 아이소보르닐 메타크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-423"으로 입수가능), 사이클릭 디아크릴레이트 (예를 들어, 미국 조지 아주 스미르나 소재의 유씨비 케미칼스(UCB Chemical)로부터 상표명 "IRR-214"로 입수가능) 및 트리스 (2-하이드록시 에틸) 아이소시아누레이트 트라이아크릴레이트 (예를 들어, 사토미 컴퍼니로부터 상표명 "SR-368"로 입수가능), 상기 메타크릴레이트의 아크릴레이트 및 상기 아크릴레이트의 메타크릴레이트를 포함한다.

[0059] 제1 및/또는 제2 중합체 층을 형성하기 위해 유용한 다른 단량체에는 비닐 에테르, 비닐 나프틸렌, 아크릴로니트릴, 및 그 혼합물이 포함된다.

[0060] 제1 중합체 층(228)의 요구되는 화학 조성 및 두께는 중합체 필름 기재(230)의 속성 및 표면 형태에 따라 부분적으로 좌우될 것이다. 제1 및/또는 제2 중합체 층의 두께는 전형적으로, 무기 배리어 층(226)이 후속하여 적용될 수 있는, 평탄하고(smooth), 결함이 없는 표면을 제공하기에 충분할 것이다. 예를 들어, 제1 중합체 층의 두께가 수 nm (예를 들어, 2 또는 3 nm) 내지 약 5 마이크로미터 또는 그 이상일 수 있다. 제2 중합체 층의 두께가 또한 이러한 범위 이내일 수 있으며, 일부 실시 형태에서는, 제1 중합체 층보다 더 얇을 수 있다.

[0061] 무기 배리어 층(226)은 다양한 재료로부터 형성될 수 있다. 유용한 재료에는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 탄화물, 금속 산질화물, 금속 산붕화물(oxyboride), 및 그 조합이 포함된다. 예시적인 금속 산화물에는 산화규소, 예를 들어, 실리카, 산화알루미늄, 예를 들어, 알루미나, 산화티타늄, 예를 들어, 티타니아, 산화인듐, 산화주석, 산화인듐주석 (ITO), 산화탄탈륨, 산화지르코늄, 산화니오븀, 및 그 조합이 포함된다. 다른 예시적인 재료에는 탄화붕소, 탄화텅스텐, 탄화규소, 질화알루미늄, 질화규소, 질화붕소, 산질화알루미늄, 산질화규소, 산질화붕소, 산붕화지르코늄, 산붕화티타늄, 및 그 조합이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 ITO, 산화규소, 또는 산화알루미늄 중 적어도 하나를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 각각의 원소 성분의 상대적인 비율을 적절히 선택하면, ITO가 전기 전도성이 될 수 있다. 무기 배리어층은, 예를 들어, 스퍼터링 (예를 들어, 캐소드 또는 평면 마그네트론 스퍼터링, 듀얼 AC 평면 마그네트론 스퍼터링 또는 듀얼 AC 회전성 마그네트론 스퍼터링), 증발 (예를 들어, 저항성 또는 전자빔 증발, 및 이온빔 및 플라즈마 지원 침착을 비롯한 저항성 또는 전자빔 증발의 에너지 강화 유사물), 화학 증착, 플라즈마 강화 화학 증착, 및 도금 (plating)과 같은 필름 금속화 분야에서 이용되는 기술을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 스퍼터링, 예를 들어, 반응성 스퍼터링을 사용하여 형성된다. 통상적인 증착 공정과 같은 더 낮은 에너지의 기술과 비교하여 스퍼터링과 같은 높은 에너지의 침착 기술에 의해 무기 층이 형성될 때 향상된 배리어 특성이 관찰되었다. 이론에 의해 구애됨이 없이, 향상된 특성은, 압착의 결과로서 더 낮은 공극 분획을 가져오는, 더 큰 운동 에너지로 기재에 도달하는 응축 화학종(condensing species)으로 인한 것으로 여겨진다.

[0062] 각각의 무기 배리어 층의 요구되는 화학 조성 및 두께는 하부 층의 속성 및 표면 형태에 따라, 그리고 배리어 필름에 대해 요구되는 광학 특성에 따라 부분적으로 좌우될 것이다. 무기 배리어 층은 전형적으로, 연속적이도록 충분히 두꺼우며, 본 명세서에 개시된 배리어 필름 및 조립체가 요구되는 정도의 가시광 투과율 및 가요성을 갖는 것을 보장하도록 충분히 얇다. (광학 두께와 대조적으로) 각각의 무기 배리어 층의 물리적 두께는, 예를 들어, 약 3 nm 내지 약 150 nm (일부 실시 형태에서, 약 4 nm 내지 약 75 nm)일 수 있다. 전형적으로 무기 배리어 층은, 수직 축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상(일부 실시 형태에

서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 400 nm 내지 1400 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 유용한 무기 배리어 층은 전형적으로, 예를 들어, 광기전 전지에 의한, 가시광 또는 적외광의 흡수를 방해하지 않는 것이다.

[0063] 요구된다면, 추가의 무기 배리어 층 및 중합체 층이 존재할 수 있다. 하나를 초과하는 무기 층이 존재하는 일부 실시 형태에서, 무기 배리어 층은 동일할 필요가 없거나 또는 동일한 두께를 가질 필요가 없다. 하나를 초과하는 무기 배리어 층이 존재하는 경우, 무기 배리어 층은 각각 "제1 무기 배리어 층" 및 "제2 무기 배리어 층"으로 지칭될 수 있다. 추가의 "중합체 층"이 추가의 무기 배리어 층들 사이에 존재할 수 있다. 예를 들어, 배리어 필름은 몇 개의 교번하는 무기 배리어 층 및 중합체 층을 가질 수 있다. 중합체 층과 조합된 무기 배리어 층의 각 단위는 다이애드(dyad)로 지칭되며, 배리어 필름은 임의의 개수의 다이애드를 포함할 수 있다. 다이애드 사이에 다양한 유형의 선택적인 층이 포함될 수도 있다.

[0064] 표면 처리 또는 타이 층이, 예를 들어, 평탄성 또는 접촉성을 개선하기 위해, 임의의 중합체 층 또는 무기 배리어 층 사이에 적용될 수 있다. 유용한 표면 처리에는 적합한 반응성 또는 비반응성 분위기의 존재 하에서의 전기 방전 (예를 들어, 플라즈마, 글로우 방전, 코로나 방전, 유전체 배리어 방전 또는 대기압 방전); 화학적 전처리; 또는 화염 전처리가 포함된다. 별도의 접착성 증진 층이 또한 중합체 필름 기재의 주표면과 배리어 필름 사이에 형성될 수 있다. 접착성 증진 층은, 예를 들어 별개의 중합체 층 또는 금속 함유 층, 예컨대 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 금속 산질화물의 층일 수 있다. 접착성 증진 층은 수 나노미터 (nm) (예를 들어, 1 또는 2 nm) 내지 약 50 nm 또는 그 이상의 두께를 가질 수 있다.

[0065] 일부 실시 형태에서, 유용한 배리어 필름은 플라즈마 침착된 중합체 층 (예를 들어, 다이아몬드 유사 층), 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007-0020451호 (패디야스 등)에 개시된 것들을 포함한다. 예를 들어, 배리어 필름은 중합체 필름 기재 상에 제1 중합체 층을 오버코팅하고, 플라즈마 침착된 중합체 층을 제1 중합체 층 상에 오버코팅하여 제조될 수 있다. 제1 중합체 층은 제1 중합체 층의 상기 실시 형태 중 임의의 것에 기재된 것과 같을 수 있다. 플라즈마 침착된 중합체 층은, 예를 들어, 다이아몬드 유사 탄소 층 또는 다이아몬드 유사 유리일 수 있다. 기재 또는 배리어 필름의 기타 요소와 관련하여 층의 위치를 설명하기 위한 "오버코팅된"이라는 용어는 기재 또는 다른 요소의 위에 있으나, 기재 또는 다른 요소에 반드시 인접할 필요는 없는 층을 말한다. "다이아몬드 유사 유리" (DLG)라는 용어는 탄소 및 규소를 포함하며 선택적으로 수소, 질소, 산소, 불소, 횃, 티타늄 및 구리를 포함하는 군으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 실질적으로 또는 완전하게 무정형 유리를 말한다. 다른 요소가 특정 실시 형태에 존재할 수 있다. 무정형 다이아몬드 유사 유리 필름은 단거리 질서(short-range order)를 제공하기 위한 원자의 클러스터링(clustering)을 함유할 수 있으나, 180 nm 내지 800 nm의 파장을 갖는 방사선을 불리하게 산란시킬 수 있는 마이크로 또는 마크로 결정성을 야기하는 중거리 및 장거리 질서가 본질적으로 없다. "다이아몬드 유사 탄소" (DLC)라는 용어는 세제곱 센티미터당 대략 0.20 내지 대략 0.28 그램의 원자의 그램 원자 밀도를 갖는, 대략 50 내지 90 원자 퍼센트 탄소 및 대략 10 내지 50 원자 퍼센트 수소를 포함하며, 대략 50% 내지 대략 90%의 사면체 결합으로 구성되는 무정형 필름 또는 코팅을 말한다.

[0066] 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 중합체 필름 기재 상에 오버코팅된, 교번하는 DLG 또는 DLC 층 및 중합체 층 (예를 들어, 상기한 바와 같은 제1 및 제2 중합체 층)으로부터 제조되는 다수의 층을 가질 수 있다. 중합체 층과 DLG 또는 DLC 층의 조합을 포함하는 각각의 단위는 다이애드로 지칭되며, 조립체는 임의의 개수의 다이애드를 포함할 수 있다. 다이애드 사이에 다양한 유형의 선택적인 층이 포함될 수도 있다. 배리어 필름에 더 많은 층을 추가하는 것은 산소, 수분, 또는 기타 오염물에 대한 배리어 필름의 불투성을 증가시킬 수 있으며, 또한 층 내의 결함을 커버하거나 봉지하는 데 도움을 줄 수 있다.

[0067] 일부 실시 형태에서, 다이아몬드 유사 유리는, 무수소(hydrogen-free) 기준으로, 30% 이상의 탄소, 상당한 양의 규소 (전형적으로 25% 이상) 및 45% 이하의 산소를 포함한다. 꽤 많은 양의 규소와, 유의한 양의 산소 및 상당한 양의 탄소의 특유한 조합에 의해 이들 필름은 고도로 투명해지고 가요성으로 된다. 다이아몬드 유사 유리 박막은 다양한 광 투과 특성을 가질 수도 있다. 조성에 따라서, 박막은 다양한 주파수에서 투과 특성이 증가될 수 있다. 그러나, 일부 실시 형태에서, 박막 (대략 1 마이크로미터 두께인 경우)은 약 250 nm 내지 약 800 nm (예를 들어, 400 nm 내지 약 800 nm)의 실질적으로 모든 파장에서의 방사선에 대해 70% 이상 투과성이다. 1 마이크로미터 두께 필름의 경우 70%의 투과율은 400 nm 내지 800 nm 사이의 가시 파장 범위에서 0.02 미만의 소광 계수 (k)에 상응한다.

[0068]

다이아몬드 유사 유리 필름을 생성하는 데 있어서, 다이아몬드 유사 유리 필름이 기재에 부여하는 특성 (예를 들어, 배리어 특성 또는 표면 특성)을 변경 및 향상시키기 위해 다양한 추가 성분이 포함될 수 있다. 추가 성분은 수소, 질소, 불소, 황, 티타늄, 또는 구리 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 다른 추가 성분이 또한 유익할 수 있다. 수소의 부가는 사면체 결합의 형성을 촉진한다. 불소의 부가는 불상용성 매트릭스 중에 분산되는 능력을 포함하는, 다이아몬드 유사 유리 필름의 배리어 특성 및 표면 특성을 향상시킬 수 있다. 불소의 공급원에는 탄소 테트라플루오라이드 (CF_4), 황 헥사플루오라이드 (SF_6), C_2F_6 , C_3F_8 및 C_4F_{10} 과 같은 화합물이 포함된다. 질소의 부가는 내산화성의 향상 및 전기 전도성의 증가를 위해 사용될 수 있다. 질소의 공급원에는 질소 기체 (N_2), 암모니아 (NH_3) 및 하이드라진 (N_2H_6)이 포함된다. 황의 부가는 접착성을 향상시킬 수 있다. 티타늄의 부가는 접착성과, 확산 특성 및 배리어 특성을 향상시키는 경향이 있다.

[0069]

DLC 필름에 다양한 첨가제가 사용될 수 있다. 다이아몬드 유사 유리와 관련하여 상기한 이유로 부가될 수 있는 질소 또는 불소에 더하여, 산소 및 규소가 부가될 수 있다. DLC 코팅에 규소 및 산소의 부가는 코팅의 광학 투명성 및 열 안정성을 향상시키는 경향이 있다. 산소의 공급원에는 산소 기체 (O_2), 수증기, 에탄올 및 과산화수소가 포함된다. 규소의 공급원에는 바람직하게는 실란, 이를 테면 SiH_4 , Si_2H_6 및 헥사메틸다이실록산이 포함된다.

[0070]

상기한 DLG 또는 DLC 필름에 대한 첨가제는 다이아몬드 유사 매트릭스에 포함될 수 있거나 또는 표면 원자 층에 부착될 수 있다. 첨가제가 다이아몬드 유사 매트릭스에 포함되는 경우, 이들은 밀도 및/또는 구조에서의 변화를 유발할 수 있으나, 생성된 재료는 본질적으로 다이아몬드 유사 탄소 특징 (예를 들어, 화학적 불활성, 경도, 및 배리어 특성)을 갖는 치밀하게 패킹된 네트워크이다. 첨가제 농도가 너무 큰 경우 (예를 들어, 탄소 농도에 비하여 50 원자 퍼센트 초과인 경우), 밀도에 영향을 줄 것이며, 다이아몬드 유사 탄소 네트워크의 유익한 특성이 손실될 것이다. 첨가제가 표면 원자 층에 부착되는 경우, 이들은 표면 구조와 특성만을 변경시킬 것이다. 다이아몬드 유사 탄소 네트워크의 대부분의 특성은 보존될 것이다.

[0071]

플라즈마 침착된 중합체, 예를 들어, 다이아몬드 유사 유리 및 다이아몬드 유사 탄소는 저온에서 기체상의 전구체 단량체를 사용하여 플라즈마로부터 합성될 수 있다. 전구체 분자는 플라즈마에 존재하는 고에너지 전자에 의해 분해되어 자유 라디칼 종을 형성한다. 이들 자유 라디칼 종은 기재 표면에서 반응하여 중합체성 박막의 성장을 이끈다. 기체상 및 기재 둘 모두에서의 반응 과정의 비특이성으로 인하여, 생성된 중합체 필름은 전형적으로 사실상 고도로 가교결합되며 무정형이다. 플라즈마 침착된 중합체에 관한 추가적인 정보에 대해서는, 예를 들어, 문헌[H. Yasuda, "Plasma Polymerization," Academic Press Inc., New York (1985); R.d' Agostino (Ed), "Plasma Deposition, Treatment & Etching of Polymers," Academic Press, New York (1990)]; 및 문헌[H. Biederman and Y. Osada, "Plasma Polymerization Processes," Elsevier, New York (1992)]을 참조한다.

[0072]

전형적으로, 본 명세서에 기재된 플라즈마 침착된 중합체 층은 탄화수소 및 탄소질 작용기, 예를 들어, CH_3 , CH_2 , CH , $Si-C$, $Si-CH_3$, $Al-C$, $Si-O-CH_3$ 등의 존재로 인해 유기적 속성을 갖는다. 플라즈마 침착된 중합체 층은 그의 무기 성분에 있어서 실질적으로 아화학량론적(sub-stoichiometric)이며 실질적으로 탄소가 풍부하다. 규소를 함유하는 필름에서는, 예를 들어, 규소에 대한 산소의 비가 전형적으로 1.8 미만 (이산화규소는 2.0의 비를 가짐), 더욱 전형적으로 DLG에 대해 1.5 미만이고, 탄소 함량은 약 10% 이상이다. 일부 실시 형태에서, 탄소 함량은 약 20% 또는 25% 이상이다.

[0073]

예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2008-0196664호 (데이비드(David) 등)에 기재된 바와 같이, 플라즈마를 형성하기 위해 실리콘 오일 및 선택적인 실란 공급원을 사용하는, 이온 증강된 플라즈마 화학 증착 (PECVD)을 통해 형성된 무정형 다이아몬드 유사 필름이 또한 배리어 필름에서 유용할 수 있다. 용어 "실리콘", "실리콘 오일", 또는 "실록산"은 상호교환적으로 사용되며, 구조 단위 R_2SiO (여기서, R은 독립적으로 수소, (C_1-C_8)알킬, (C_5-C_{18})아릴, (C_6-C_{26})아릴알킬, 또는 (C_6-C_{26})알킬아릴로부터 선택됨)를 갖는 올리고머 분자 및 더 큰 분자량의 분자를 말한다. 이들은 또한 폴리오르가노실록산으로 지칭될 수 있으며, 교변하는 규소 및 산소 원자의 사슬 (-O-Si-O-Si-O-)을 포함하고, 규소 원자의 자유 원자는 보통 R기에 연결되나, 제2 사슬의 산소 원자 및 규소 원자에 또한 연결(가교결합)되어, 연장된 네트워크를 형성할 수 있다 (고 MW). 일부 실시 형태에서, 실록산 공급원, 예를 들어, 기화된 실리콘 오일은 생성되는 플라즈마 형성된 코팅이 가요성이 되고 높은 광학 투과성을 갖도록 하는 양으로 도입된다. 플라즈마를 유지하는 데 도움을 주고, 무정형 다이아몬드 유사 필름 층의 특성을

변경시키기 위해, 예를 들어, 산소, 질소 및/또는 암모니아와 같은 임의의 추가의 유용한 처리 기체가 실록산 및 선택적인 실란과 함께 사용될 수 있다.

[0074] 일부 실시 형태에서, 둘 이상의 상이한 플라즈마 침착된 중합체의 조합이 사용될 수 있다. 예를 들어, 중합체 층을 침착하기 위한 플라즈마를 형성하는 처리 기체를 변화시키거나 펄싱(pulsing)함으로써 상이한 플라즈마 침착된 중합체 층이 형성된다. 다른 예로, 제1 무정형 다이아몬드 유사 필름의 제1 층이 형성된 다음, 제2 무정형 다이아몬드 유사 필름의 제2 층이 제1 층 상에 형성될 수 있으며, 제1 층은 제2 층과 상이한 조성을 갖는다. 일부 실시 형태에 있어서, 제1 무정형 다이아몬드 유사 필름 층이 실리콘 오일 플라즈마로부터 형성된 다음, 제2 무정형 다이아몬드 유사 필름 층이 실리콘 오일 및 실란 플라즈마로부터 형성된다. 다른 실시 형태에 있어서, 둘 이상의 교번하는 조성의 무정형 다이아몬드 유사 필름 층이 형성되어 무정형 다이아몬드 유사 필름이 생성된다.

[0075] 플라즈마 침착된 중합체, 예를 들어, 다이아몬드 유사 유리 및 다이아몬드 유사 탄소는 임의의 유용한 두께일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마 침착된 중합체는 두께가 500 옹스트롬 이상, 또는 1,000 옹스트롬 이상일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 플라즈마 침착된 중합체는 두께가 1,000 내지 50,000 옹스트롬, 1,000 내지 25,000 옹스트롬, 또는 1,000 내지 10,000 옹스트롬의 범위일 수 있다.

[0076] 탄소 풍부 필름, 규소 함유 필름, 또는 그 조합과 같은 유용한 배리어 필름(120)을 제조하기 위한 다른 플라즈마 침착 공정이, 예를 들어, 미국 특허 제6,348,237호 (콜러(Kohler) 등)에 개시된다. 탄소 풍부 필름은 50 원자 퍼센트 이상의 탄소, 전형적으로 약 70 내지 95 원자 퍼센트의 탄소, 0.1 내지 20 원자 퍼센트의 질소, 0.1 내지 15 원자 퍼센트의 산소, 및 0.1 내지 40 원자 퍼센트의 수소를 함유할 수 있다. 그러한 탄소 풍부 필름은 그의 물리적 및 화학적 특성에 따라, "무정형", "수소화된 무정형", "그래파이트형", "i-탄소", 또는 "다이아몬드 유사"로 분류될 수 있다. 규소 함유 필름은 보통 중합체이며, 랜덤 조성으로 규소, 탄소, 수소, 산소, 및 질소를 함유한다.

[0077] 탄소 풍부 필름 및 규소 함유 필름은 주위 온도 및 압력에서 보통 액체인 기화된 유기 재료와 플라즈마의 상호 작용에 의해서 형성될 수 있다. 기화된 유기 재료는 전형적으로 약 130 Pa (1 Torr) 미만의 진공에서 응축이 가능하다. 증기는 플라즈마 중합체 침착에 대해 상기한 바와 같이 음으로 하전된 전극에서 진공 중의 (예를 들어, 통상적인 진공 챔버 중의) 중합체 필름 기재로 향한다. 플라즈마 (예를 들어, 미국 특허 제5,464,667호 (콜러 등)에 기재된 바와 같은, 아르곤 플라즈마 또는 탄소 풍부 플라즈마) 및 적어도 하나의 기화된 유기 재료가 필름의 형성 중에 상호작용할 수 있다. 플라즈마는 기화된 유기 재료를 활성화시킬 수 있는 것이다. 플라즈마 및 기화된 유기 재료는 기체의 표면 상에서 또는 기체의 표면에 접촉하기 전에 상호작용할 수 있다. 어느 쪽이든, 기화된 유기 재료와 플라즈마의 상호작용은 반응성 형태의 유기 재료 (예를 들어, 실리콘으로부터 메틸기가 손실됨)를 제공하여, 예를 들어, 중합 및/또는 가교결합의 결과로서, 필름의 형성 시 재료의 치밀화를 가능하게 한다. 유의하게, 필름은 용매가 필요 없이 제조된다.

[0078] 형성된 필름은 균일한 다성분 필름 (예를 들어, 다수의 시재료로부터 생성된 1층 코팅), 균일한 1성분 필름, 및/또는 다층 필름 (예를 들어, 탄소 풍부 재료와 실리콘 재료의 교번하는 층)일 수 있다. 예를 들어, 제1 공급원으로부터의 하나의 스트립 중의 탄소 풍부 플라즈마 및 제2 공급원으로부터의 다른 스트립 중의 다이메틸실록산 오일과 같은 기화된 고분자량 유기 액체를 사용하여, 1경로(one-pass) 침착 절차에 의해 필름의 다층 구조물 (예를 들어, 탄소 풍부 재료의 층, 적어도 부분적으로 중합된 다이메틸실록산의 층, 및 탄소/다이메틸실록산 복합체의 중간 또는 계면 층)이 생성될 수 있다. 시스템 배열의 변화는 원하는 대로 특성 및 조성의 점차적인 또는 갑작스러운 변화를 가지는 균일한 다성분 필름 또는 층을 이룬 필름의 형성을 제어한다. 한 재료의 균일한 코팅은 또한 캐리어(carrier) 기체 플라즈마, 이를 테면 아르곤 및 기화된 고분자량 유기 액체, 이를 테면 다이메틸실록산 오일로부터 형성될 수 있다.

[0079] 기타 유용한 배리어 필름(120)에는 미국 특허 제7,015,640호 (슈앱킨스(Schaepkens) 등)에 기재된 것과 같은 조성적으로 경사진(graded-composition) 배리어 코팅을 갖는 필름이 포함된다. 조성적으로 경사진 배리어 코팅을 갖는 필름은 반응하는 종의 반응 또는 재조합 생성물을 중합체 필름 기재(130) 상에 침착시킴으로써 제조될 수 있다. 상대 공급비를 다르게 하거나 반응하는 종의 아이덴티티(identity)를 변화시켜, 이의 두께의 전역에 걸쳐 조성적으로 경사진 코팅이 유발된다. 적합한 코팅 조성은 유기, 무기, 또는 세라믹 재료이다. 이들 재료는 전형적으로 반응하는 플라즈마 종의 반응 또는 재조합 생성물이며, 기재 표면 상에 침착된다. 유기 코팅 재료에는 반응물의 종류에 따라, 전형적으로, 탄소, 수소, 산소 및 선택적으로 기타 미량 원소, 이를 테면, 황, 질소, 규소 등이 포함된다. 코팅에서 유기 조성이 되는 적합한 반응물에는 탄소 원자수 15개 이하의 직쇄 또는

분기형 알칸, 알켄, 알킨, 알코올, 알데하이드, 에테르, 알킬렌 옥사이드, 방향족 등이 있다. 무기 및 세라믹 코팅 재료는 전형적으로, IIA 족, IIIA 족, IVA 족, VIA 족, VIIA 족, IB 족, 및 IIB 족의 원소들; IIIB 족, IVB 족, 및 VB 족의 금속; 및 희토류 금속의 산화물, 질화물, 탄화물, 봉화물, 또는 그 조합을 포함한다. 예를 들어, 탄화규소는 실란 (SiH_4) 및 유기 재료, 이를 테면 메탄 또는 자일렌으로부터 생성된 플라즈마의 재조합에 의해 기재 상에 침착될 수 있다. 산탄화규소(Silicon oxycarbide)는 실란, 메탄 및 산소 또는 실란 및 프로필렌 옥사이드로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수 있다. 산탄화규소는 또한 유기실리콘 전구체, 이를 테면 테트라에톡시실란 (TEOS), 헥사메틸다이실록산 (HMDSO), 헥사메틸다이실라잔 (HMDSN) 또는 옥타메틸사이클로테트라실록산 (D4)으로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수도 있다. 질화규소는 실란 및 암모니아로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수 있다. 알루미늄 옥시카보니트라이드는 알루미늄 타르트레이트 및 암모니아의 혼합물로부터 생성된 플라즈마로부터 침착될 수 있다. 반응물의 기타 조합이 원하는 코팅 조성을 수득하기 위해 선택될 수 있다. 특정 반응물을 선택하는 것은 숙련자의 기술 범위 내에 있다. 조성적으로 경사진 코팅은 반응 생성물의 침착 중에 반응기 챔버에 공급되는 반응물의 조성을 변화시켜 코팅을 형성하거나, 또는 예컨대 웹 공정 (web process)에서 오버래핑(overlapping) 침착 구역을 사용함으로써 수득될 수 있다. 코팅은 플라즈마 강화 화학 증착 (PECVD), 고주파 플라즈마 강화 화학 증착 (RFPECVD), 팽창성 열 플라즈마 화학 증착 (ETPCVD), 반응성 스퍼터링을 비롯한 스퍼터링, 전자 사이클로트론 공명 플라즈마 강화 화학 증착 (ECRPECVD), 유도 결합된 플라즈마 강화 화학 증착 (ICPECVD) 또는 이들의 조합과 같은 많은 침착 기술 중 하나에 의해 형성될 수 있다. 코팅 두께는 전형적으로 약 10 nm 내지 약 10000 nm, 일부 실시 형태에서, 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 일부 실시 형태에서, 약 10 nm 내지 약 200 nm의 범위이다. 배리어 필름은 수직 축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, 배리어 필름은 400 nm 내지 1400 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다.

[0080] 다른 적합한 배리어 필름에는 중합체 필름 상에 라미네이팅된 얇고 가요성인 유리, 및 중합체 필름 상에 침착된 유리가 포함된다.

접착제

[0082] PSA는 하기를 포함하는 특성들을 보유하는 것으로 당업자에게 잘 알려져 있다: (1) 강력하고 영구적인 접착성, (2) 손가락 압력 (finger pressure) 이하의 압력에 의한 접착성, (3) 피착물 상에 유지되기에 충분한 능력, 및 (4) 피착물로부터 깨끗하게 제거되기에 충분한 응집 강도. PSA로서 양호하게 기능하는 것으로 밝혀진 재료는 접착성, 박리 접착성(peel adhesion) 및 전단 유지력(shear holding power)의 원하는 균형을 야기하는 필수적인 접탄성 특성을 나타내도록 설계 및 제형화된 중합체들이다.

[0083] 본 명세서에 개시된 PSA 층은 두께가 0.25 mm 이상 (일부 실시 형태에서, 0.28, 0.30, 0.33, 0.35, 또는 0.38 mm 이상)이다. 일부 실시 형태에서, PSA 층은 두께가 약 0.5 mm 이하 (일부 실시 형태에서, 0.51, 0.53, 0.56, 0.58, 0.61, 또는 0.64 mm 이하)이다. 예를 들어, PSA 층의 두께는 0.25 mm 내지 0.64 mm, 0.30 mm 내지 0.60 mm, 또는 0.33 내지 0.5 mm의 범위일 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA는 대향하는 주표면들 (예를 들어, 제3 및 제4 주표면)을 갖는데, 주표면들 중 하나는 중합체 필름 기재 반대쪽의 면 상에서 배리어 필름과 밀접하게 접촉한다.

[0084] 본 발명을 실시하기 위해 유용한 PSA는 전형적으로 유동하지 않으며 접착제 접합라인을 통한 산소 및 수분의 느린 또는 최소한의 침투를 제공하기에 충분한 배리어 특성을 갖는다. 또한, 본 명세서에 개시된 PSA는 일반적으로 가시광 및 적외광에 대해 투과성이므로, 예를 들어, 광기전 전지에 의한, 가시광의 흡수를 방해하지 않는다. PSA는 수직 축을 따라 측정된, 스펙트럼의 가시 부분에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)일 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA는 400 nm 내지 1400 nm의 범위에 걸친 평균 투과율이 약 75% 이상 (일부 실시 형태에서, 약 80, 85, 90, 92, 95, 97, 또는 98% 이상)이다. 예시적인 PSA에는 아크릴레이트, 실리콘, 폴리아이소부틸렌, 우레아, 및 그 조합이 포함된다. 일부 유용한 구매가능한 PSA에는 UV 경화성 PSA, 예를 들어, 미국 웜실베이니아주 글렌 록 소재의 어드헤시브 리서치 인크(Adhesive Research, Inc.)로부터 상표명 "에이알클리어(ARclear) 90453" 및 "에이알클리어 90537"로 입수가능한 것, 및, 예를 들어, 미국 미네소타주 세인트 폴 소재의 쓰리엠 컴퍼니(3M Company)로부터 상표명 "광학적으로 투명한 라미네이팅 접착제(OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE) 8141" 및 "광학적으로 투명한 라미네이팅 접착제 8171"로 입수가능한, 광학적으로 투명한 PSA가 포함된다.

[0085] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따르고/따르거나 본 발명을 실시하기 위해 유용한 PSA는 유리 전이 온도가 0°C

이하이다. 유리 전이 온도는, 예를 들어, 본 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 시차 주사 열량법 (DSC)에 의해 측정될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 유리 전이 온도는 0°C 미만 (일부 실시 형태에서, -5, -10, -15, 또는 -20°C 이하)이다. 예를 들어, PSA의 유리 전이 온도는, DSC에 의해 측정 시, -65°C 내지 0°C, -60°C 내지 0°C, -60°C 내지 -5°C, -60 내지 -10°C, 또는 -40 내지 -20°C의 범위일 수 있다. 0°C 이하의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 열 사이클링 (예를 들어, -40 내지 80°C) 동안의 본 발명에 따른 조립체의 내구성을 개선할 수 있다.

[0086] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따르고/따르거나 본 발명을 실시하기 위해 유용한 PSA는 용매가 없다 (예를 들어, 첨가된 용매가 없다). 전형적으로, 용매가 없다는 것은 무용매 공정 (즉, PSA를 제조하는 공정 동안 용매가 첨가되지 않음)에 의해 PSA가 형성됨을 의미한다.

[0087] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따르고/따르거나 본 발명을 실시하기 위해 유용한 PSA는 폴리아이소부틸렌을 포함한다. 폴리아이소부틸렌은 주체 또는 측쇄에 폴리아이소부틸렌 골격을 가질 수 있다. 유용한 폴리아이소부틸렌은, 예를 들어, 루이스 산 촉매 (예를 들어, 염화알루미늄 또는 삼불화붕소)의 존재 하에 아이소부틸렌을 단독으로 또는 n-부텐, 아이소프렌, 또는 부타다이엔과 조합하여 중합함으로써 제조될 수 있다.

[0088] 유용한 폴리아이소부틸렌 재료는 몇몇 제조사로부터 구매가능하다. 단일중합체는, 예를 들어,巴斯프 코포레이션 (미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재)로부터 상표명 "옵파놀(OPPANOL)" (예를 들어, "옵파놀 B15", "B30", "B50", "B100", "B150", 및 "B200")로 구매가능하다. 이들 중합체는 중량평균 분자량이 약 40,000 내지 4,000,000 그램/몰의 범위이다. 또 다른 전형적인 단일중합체는 광범위한 분자량의 유나이티드 케미컬 프로덕츠 (United Chemical Products (UCP); 러시아 생트 페테르부르크 소재)로부터 구매가능하다. 예를 들어, UCP로부터 상표명 "SDG"로 구매가능한 단일중합체는 점도평균 분자량이 약 35,000 내지 65,000 그램/몰의 범위이다. UCP로부터 상표명 "에프롤렌(EFROLEN)"으로 구매가능한 단일중합체는 점도평균 분자량이 약 480,000 내지 약 4,000,000 그램/몰의 범위이다. UCP로부터 상표명 "JHY"로 구매가능한 단일중합체는 점도평균 분자량이 약 3000 내지 약 55,000 그램/몰의 범위이다. 이러한 단일중합체는 전형적으로 반응성 이중 결합을 갖지 않는다.

[0089] 다른 적합한 폴리아이소부틸렌 단일중합체는巴斯프 코포레이션으로부터 상표명 "글리소팔(GLISSOPAL)" (예를 들어, "글리소팔 1000", "1300", 및 "2300")로 구매가능하다. 이러한 폴리아이소부틸렌 재료는 보통 말단 이중 결합을 가지며 반응성 폴리아이소부틸렌 재료로 간주된다. 이러한 중합체는 종종 수평균 분자량이 약 500 내지 약 2,300 그램/몰의 범위이다. 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비는 전형적으로 약 1.6 내지 2.0의 범위이다.

[0090] 폴리아이소부틸렌 공중합체는 종종 소량의 다른 단량체, 예를 들어, 스티렌, 아이소프렌, 부텐, 또는 부타다이엔의 존재 하에 아이소부틸렌을 중합함으로써 제조된다. 이러한 공중합체는 전형적으로 단량체 혼합물 중 단량체들의 중량을 기준으로, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상의 아이소부틸렌을 포함하는 단량체 혼합물로부터 제조된다. 적합한 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 미국 텍사스주 이르빙 소재의 엑손 모빌 코포레이션(Exxon Mobil Corp.)으로부터 상표명 "엑손 부틸(Exxon BUTYL)" (예를 들어, "엑손 부틸 065", "068", 및 "268")로 구매가능하다. 이들 재료는 불포화도가 약 1.05 내지 약 2.30 몰%의 범위이다. 다른 예시적인 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 불포화도가 약 1.7 몰%인 BK-1675N과 같이 유나이티드 케미칼 프로덕츠(United Chemical Products)로부터 구매가능하다. 또 다른 예시적인 아이소부틸렌/아이소프렌 공중합체는 "란세스(LANXESS)" (캐나다 온타리오 사르니아 소재)로부터, 예를 들어, 불포화도가 약 1.85 몰%인 "란세스 부틸(LANXESS BUTYL) 301", 불포화도가 약 1.75 몰%인 "란세스 부틸 101-3", 및 불포화도가 약 2.25 중량%인 "란세스 부틸 402"로 구매가능하다. 적합한 아이소부틸렌/스티렌 블록 공중합체는 카네카(Kaneka, 일본 오사카 소재)로부터 상표명 "시브스타 (SIBSTAR)"로 구매가능하다. 이들 재료는 공중합체의 중량에 대하여, 약 15 내지 30 중량%의 범위의 스티렌 함량을 갖는 다이블록 및 트라이블록으로서 입수가능하다. 다른 적합한 폴리아이소부틸렌 수지는, 예를 들어, 엑손 케미칼 컴퍼니(Exxon Chemical Co.)로부터 상표명 "비스타넥스(VISTANEX)"로, 미국 노스캐롤라이나주 샬럿 소재의 굿리치 코포레이션(Goodrich Corp.)으로부터 상표명 "하이카(HYCAR)"로, 그리고 일본 칸토 소재의 재팬 부틸 컴퍼니 리미티드(Japan Butyl Co., Ltd.)로부터 상표명 "JSR 부틸"로 구매가능하다.

[0091] 본 발명을 실시하기 위해 유용한 폴리아이소부틸렌은 매우 다양한 분자량 및 매우 다양한 점도를 가질 수 있다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소부틸렌은 (폴리스티렌 표준물을 사용한 젤 투과 크로마토그래피에 의해 측정 시) 중량평균 분자량이 약 300,000 그램/몰 이상 (일부 실시 형태에서, 약 400,000, 500,000 그램/몰

이상)이다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소부틸렌은 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만 (일부 실시 형태에서, 280,000, 275,000, 270,000, 260,000, 250,000, 240,000, 230,000, 220,000, 210,000, 또는 200,000 그램/몰 이하)이다. 일부 실시 형태에서, 다이아이소부틸렌 중에서 20°C에서 고유 점도에 의해 측정되는 점도에 의해 정의할 때, 폴리아이소부틸렌은 점도평균 분자량이 약 100,000 내지 10,000,000 그램/몰 또는 약 500,000 내지 5,000,000 그램/몰이다. 다수의 상이한 분자량 및 점도의 폴리아이소부틸렌이 구매가능하다. 일부 실시 형태에서, 폴리아이소부틸렌의 분자량은 하기에 기재된 바와 같이 PSA를 제조하는 공정 중에 변화한다.

[0092] 폴리아이소부틸렌을 포함하는 PSA의 일부 실시 형태에서, PSA는 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))를 추가로 포함한다. 이러한 실시 형태의 일부에서, PSA 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 5 내지 90 중량%의 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))가 약 10 내지 95 중량%의 폴리아이소부틸렌과 블렌딩된다. 이러한 실시 형태의 다른 것에서, PSA는, PSA 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 5 내지 70 중량%의 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀)) 및 약 30 내지 95 중량%의 폴리아이소부틸렌을 포함한다. 이러한 실시 형태의 또 다른 것에서, 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))는 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 20 또는 15 중량% 미만의 양으로 존재한다. 예를 들어, 수소화된 탄화수소 점착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))는 PSA 조성물의 총 중량을 기준으로 5 내지 19.95, 5 내지 19, 5 내지 17, 5 내지 15, 5 내지 13, 또는 5 내지 10 중량%의 범위로 존재할 수 있다. 일부 실시 형태에서, PSA에는 아크릴 단량체 및 폴리아크릴레이트가 없다. 유용한 폴리아이소부틸렌 PSA는, 국제 특허 공개 WO 2007/087281호 (후지타 (Fujita) 등)에 기재된 것들과 같은, 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀) 및 폴리아이소부틸렌 수지를 포함하는 접착제 조성물을 포함한다.

[0093] "수소화된" 탄화수소 점착부여제 성분은 부분적으로 수소화된 수지 (예를 들어, 임의의 수소화 비율을 가짐), 완전히 수소화된 수지, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 수소화된 탄화수소 점착부여제는 완전히 수소화되며, 이는 PSA의 투습성을 낮추고 폴리아이소부틸렌 수지와의 상용성을 개선할 수 있다. 수소화된 탄화수소 점착부여제는 흔히 수소화된 지환족 수지, 수소화된 방향족 수지, 또는 그 조합이다. 예를 들어, 일부의 점착부여 수지는 석유 나프타의 열분해에 의해 생성된 C9 분획을 공중합하여 얻어진 수소화된 C9형 석유 수지, 석유 나프타의 열분해에 의해 생성된 C5 분획을 공중합하여 얻어진 수소화된 C5형 석유 수지, 또는 석유 나프타의 열분해에 의해 생성된 C5 분획과 C9 분획의 배합물을 중합하여 얻어진 수소화된 C5/C9형 석유 수지이다. C9 분획은 예를 들어, 인텐, 비닐-톨루엔, 알파-메틸스티렌, 베타-메틸스티렌, 또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다. 다른 전형적인 점착부여 수지가 있다. C5 분획은 예를 들어, 펜탄, 아이소프렌, 피페린, 1,3-펜타다이엔, 또는 이들의 배합물을 포함할 수 있다.

[0094] 일부 적합한 수소화된 탄화수소 점착부여제는 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd.; 일본 오사카 소재)로부터 상표명 "아르콘(ARKON)" (예를 들어, "아르콘 P" 또는 "아르콘 M")으로 구매가능하다. 이들 재료는 무색 투명의 수소화된 탄화수소 수지인 것으로 상업상의 문헌에 기재되어 있다. "아르콘 P" 수소화된 탄화수소 (예를 들어, P-70, P-90, P-100, P-115, 및 P-140)는 완전히 수소화된 것인 반면, "아르콘 M" 수소화된 탄화수소 (예를 들어, M-90, M-100, M-115, 및 M-135)는 부분적으로 수소화된 것이다. 수소화된 탄화수소 "아르콘 P-100"은 수평균 분자량이 약 850 그램/몰이고, 연화점이 약 100°C이고, 유리 전이 온도가 약 45°C이다. 수소화된 탄화수소 "아르콘 P-140"은 수평균 분자량이 약 1250 그램/몰이고, 연화점이 약 140°C이고, 유리 전이 온도가 약 90°C이다. 수소화된 탄화수소 "아르콘 M-90"은 수평균 분자량이 약 730 그램/몰이고, 연화점이 약 90°C이고, 유리 전이 온도가 약 36°C이다. 수소화된 탄화수소 "아르콘-M-100"은 수평균 분자량이 약 810 그램/몰이고, 연화점이 약 100°C이고, 유리 전이 온도가 약 45°C이다.

[0095] 다른 적합한 수소화된 탄화수소 점착부여제는 엑손 케미칼로부터 상표명 "에스코레즈(ESCOREZ)"로 구매가능하다. "에스코레즈 5300" (예를 들어, 등급 5300, 5320, 5340, 및 5380) 시리즈의 수지는 무색 투명한, 지환족 탄화수소 수지인 것으로 상업상의 문헌에 기재되어 있다. 이들 재료는 중량평균 분자량이 약 370 그램/몰 내지 약 460 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 85°C 내지 약 140°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 35°C 내지 약 85°C의 범위이다. "에스코레즈 5400" (예를 들어, 등급 5400 및 5415) 시리즈의 수지는 매우 밝은 색상의 지환족 탄화수소 수지인 것으로 상업상의 문헌에 기재되어 있다. 이들 재료는 중량평균 분자량이 약 400 내지 약 430 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 103°C 내지 118°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 50°C 내지 65°C의 범위이다. "에스코레즈 5600" (예를 들어, 등급 5600, 5615, 5637, 및 5690) 시리즈의 수지는 매우 밝은 색상의, 방향족 개질된 지환족 수지인 것으로 상업상의 문헌에 기재되어 있다. 방향족 수소 원자의 비

율은 수지 중의 모든 수소 원자의 중량을 기준으로, 약 6 내지 12 중량%의 범위이다. 이들 재료는 중량평균 분자량이 480 그램/몰 내지 520 그램/몰의 범위이고, 연화점이 약 87°C 내지 약 133°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 40°C 내지 78°C의 범위이다. "에스코레즈 1300" (예를 들어, 등급 1315, 1310LC, 및 1304) 시리즈의 수지는 높은 연화점을 갖는 지방족 수지인 것으로 상업상의 문헌에 기재되어 있다. 수지 "에스코레즈 1315"는 중량평균 분자량이 약 2200 그램/몰이고, 연화점이 112°C 내지 118°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 약 60°C이다. 수지 "에스코레즈 1310LC"는 밝은 색상을 가지며, 중량평균 분자량이 약 1350 그램/몰이고, 연화점이 95°C이고, 유리 전이 온도가 약 45°C이다. 수지 "에스코레즈 1304"는 중량평균 분자량이 약 1650 그램/몰이고, 연화점이 97°C 내지 103°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 50°C이다.

[0096] 또 다른 적합한 수소화된 탄화수소 접착부여제가 이스트맨 (Eastman, 미국 테네시주 킹스포트 소재)로부터 상표명 "레갈레즈(REGALREZ)" (예를 들어, 등급 1085, 1094, 1126, 1139, 3102, 및 6108)로 구매가능하다. 이들 수지는 수소화된 방향족 순수 단량체 탄화수소 수지로서 상업상의 문헌에 기재되어 있다. 이들은 중량평균 분자량이 850 그램/몰 내지 3100 그램/몰의 범위이고, 연화 온도가 87°C 내지 141°C의 범위이고, 유리 전이 온도가 34°C 내지 84°C의 범위이다. 수지 "레갈레즈 1018"은 열을 발생시키지 않는 응용에서 사용될 수 있다. 이 접착부여 수지는 중량평균 분자량이 대략 350 그램/몰이고, 연화점이 19°C이고, 유리 전이 온도가 22°C이다.

[0097] 또 다른 적합한 수소화된 탄화수소 접착부여제가 크레이 밸리(Cray Valley, 미국 웨슬레이너아주 엑스턴 소재)로부터 상표명 "윙택(WINGTACK)" (예를 들어, "윙택 95" 및 "윙택 RWT-7850") 수지로 구매가능하다. 상업상의 문헌에는 이를 접착부여 수지가 지방족 C5 단량체의 양이온 중합에 의해 얻어진 합성 수지로서 기재되어 있다. 수지 "윙택 95"는 밝은 황색 고체로서, 중량평균 분자량이 1700 그램/몰이고, 연화점이 98°C이고, 유리 전이 온도가 55°C이다. 수지 "윙택 RWT-7850"은 밝은 황색 고체로서, 중량평균 분자량이 1700 그램/몰이고, 연화점이 102°C이고, 유리 전이 온도가 52°C이다.

[0098] 더욱 추가로 적합한 수소화된 탄화수소 접착부여제가 이스트맨 (미국 테네시주 킹스포트 소재)으로부터 상표명 "픽코택(PICCOTAC)" (예를 들어, 등급 6095-E, 8090-E, 8095, 8595, 9095, 및 9105)으로 구매가능하다. 상업상의 문헌에는 이를 수지가 방향족 개질된, 지방족 탄화수소 수지 또는 방향족 개질된 C5 수지로서 기재되어 있다. 수지 "픽코택 6095-E"는 중량평균 분자량이 1700 그램/몰이고 연화점이 98°C이다. 수지 "픽코택 8090-E"는 중량평균 분자량이 1900 그램/몰이고 연화점이 92°C이다. 수지 "픽코택 8095"는 중량평균 분자량이 2200 그램/몰이고 연화점이 95°C이다. 수지 "픽코택 8595"는 중량평균 분자량이 1700 그램/몰이고 연화점이 95°C이다. 수지 "픽코택 9095"는 중량평균 분자량이 1900 그램/몰이고 연화점이 94°C이다. 수지 "픽코택 9105"는 중량평균 분자량이 3200 그램/몰이고 연화점이 105°C이다.

[0099] 일부 실시 형태에서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀) 중합체이다. 폴리(사이클릭 올레핀) 중합체는 일반적으로 투습성이 낮으며, 예를 들어, 접착부여제로서 기능하여, 폴리아이소부틸렌 수지의 접착 특성에 영향을 줄 수 있다. 예시적인 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀) 중합체에는 수소화된 석유 수지; 수소화된 테르펜계 수지 (예를 들어, 일본 히로시마 소재의 야스하라 케미칼(Yasuhsara Chemical)로부터 상표명 "클리어론(CLEARON)", 등급 P, M 및 K로 구매가능한 수지); 수소화된 수지 또는 수소화된 에스테르계 수지 - 예를 들어, 미국 엘라웨어주 월밍턴 소재의 헤클리스 인크(Hercules Inc.)로부터 상표명 "포랄(FORAL) AX" 및 "포랄 105"로 구매가능하고, 일본 오사카 소재의 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드로부터 상표명 "펜슬(PENCIL) A", "에스터검(ESTERGUM) H", 및 "수퍼 에스터(SUPER ESTER) A"로 구매가능함 - ; 불균형 수지(disproportionate resin) 또는 불균형 에스테르계 수지 (예를 들어, 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드로부터 상표명 "파인크리스탈(PINECRYSTAL)"로 구매가능한 수지); 수소화된 다이사이클로펜타다이엔계 수지 (예를 들어, 석유 나프타의 열분해를 통해 생성된 1,3-펜타다이엔과 C5 분획, 예를 들어, 펜텐, 아이소프렌, 또는 피페린을 공중합하여 얻는 수소화된 C5형 석유 수지 - 예를 들어, 미국 텍사스주 이르빙 소재의 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "에스코레즈 5300" 또는 "에스코레즈 5400"으로 입수가능하고 미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼 컴퍼니(Eastman Chemical Co.)로부터 상표명 "이스토택(EASTOTAC) H"로 입수가능 -); 부분적으로 수소화된 방향족 개질된 다이사이클로펜타다이엔계 수지 - 예를 들어, 엑손 케미칼 컴퍼니로부터 상표명 "에스코레즈 5600"으로 입수가능 - ; 석유 나프타의 열분해에 의해 생성된 C9 분획, 예를 들어, 인덴, 비닐톨루엔, α - 또는 β -메틸스티렌을 공중합하여 얻은 C9형 석유 수지의 수소화로부터 생성되는 수지 - 예를 들어, 아라카와 케미칼 인더스트리즈 컴퍼니 리미티드로부터 상표명 "아르콘 P" 또는 "아르콘 M"으로 입수가능 - ; 및 상기한 C5 분획과 C9 분획의 공중합된 석유 수지의 수소화로부터 생성되는 수지 - 예를 들어, 일본 도쿄 소재의 이데미츠 페트로케미칼 컴퍼니(Idemitsu Petrochemical Co.)로부터 상표명 "IMARV"로 입수가능- 이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀)은, PSA에 이점 (예를 들어, 낮은 투습성 및 투명

성)을 제공할 수 있는 수소화된 폴리(다이사이클로펜타다이엔)이다.

[0100] 일반적으로, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 화합물의 극성을 특징짓기 위한 지수인 용해도 파라미터 (SP 값)가 폴리아이소부틸렌과 유사하며, 폴리아이소부틸렌과의 양호한 상용성(즉, 혼화성)을 나타내어, 투명한 필름이 형성될 수 있다. 접착부여 수지는 전형적으로 비결정질이며, 중량평균 분자량이 5000 그램/몰 이하이다. 중량 평균 분자량이 약 5000 그램/몰보다 큰 경우, 폴리아이소부틸렌 재료와의 상용성이 감소될 수 있거나, 접착도가 감소될 수 있거나, 상기 상용성 및 접착도가 모두 감소될 수 있다. 분자량은 종종 4000 그램/몰 이하, 약 2500 그램/몰 이하, 2000 그램/몰 이하, 1500 그램/몰 이하, 1000 그램/몰 이하, 또는 500 그램/몰 이하이다. 일부의 실시 형태에서, 분자량은 200 내지 5000 그램/몰의 범위, 200 내지 4000 그램/몰의 범위, 200 내지 2000 그램/몰의 범위, 또는 200 내지 1000 그램/몰의 범위이다.

[0101] 본 발명에 따르고/따르거나 본 발명을 실시하기 위해 유용한 PSA 층은, 예를 들어, PSA 조성물의 성분들을 포함하는 압출성 조성물의 무용매 압출에 의해 제조될 수 있다. 유리하게는, PSA 층은 용매의 부재 하에 이러한 공정에 의해 제조될 수 있으며, 즉, 휘발성 유기 화합물이 공정에 첨가될 필요가 없다. 일부 실시 형태에서, 압출성 조성물은 이형 라이너 상에 압출된다. 일부 실시 형태에서, 압출성 조성물은 2개의 이형 라이너 사이에 압출된다. 일부 실시 형태에서, 압출성 조성물은 진공 하에서 적어도 부분적으로 압출된다. 압출성 조성물은, 예를 들어, 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제 (일부 실시 형태에서, 폴리(사이클릭 올레핀))를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 PSA 층은 무용매 압출 공정에서 중량평균 분자량이 500,000 그램/몰 이상 (일부 실시 형태에서, 600,000, 700,000, 800,000, 900,000 또는 1,000,000 그램/몰 이상)인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 폴리(사이클릭 올레핀)을 포함하는 압출성 조성물을 압출함으로써 제조된다. 일부 실시 형태에서, 무용매 압출은 폴리아이소부틸렌 수지의 중량평균 분자량을 300,000 그램/몰 미만 (일부 실시 형태에서, 280,000, 275,000, 270,000, 260,000, 250,000, 240,000, 230,000, 220,000, 210,000, 또는 200,000 그램/몰 이하)로 감소시키기에 충분한 온도에서 수행되어, 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만 (일부 실시 형태에서, 280,000, 275,000, 270,000, 260,000, 250,000, 240,000, 230,000, 220,000, 210,000, 또는 200,000 그램/몰 이하)인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하는 감압 접착제가 형성된다. 일부 실시 형태에서, 압출 온도는 200°C 내지 300°C, 220°C 내지 280°C, 또는 240°C 내지 275°C의 범위이다.

[0102] 본 발명에 따른 PSA 및/또는 PSA를 제조하는 방법의 일부 실시 형태에서, PSA 필름은 롤로 형성된다. 당업자에게 공지된 기술을 사용하여, 두께가 0.25 mm 이상인 PSA를 롤 형태로 수집 및 보관할 수 있다. 권취 장력, 재료가 권취되는 코어의 직경, 사용된 라이너의 개수 (단일 또는 이중), 및 라이너 재료 선택, 특히 라이너 탄성 계수 및 두께와 같은 공정 파라미터를 변화시켜 롤의 형성을 개선할 수 있다.

[0103] 선택적으로, 본 발명에 따르고/따르거나 본 발명을 실시하기 위해 유용한 PSA 및 본 명세서에 개시된 압출성 조성물은 UV 흡수제 (UVA), 장애 아민 광안정제, 또는 산화방지제 중 적어도 하나를 포함한다. 유용한 UVA의 예에는 다층 필름 기재와 함께 상기에 기재된 것들 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 상표명 "티누빈 328", "티누빈 326", "티누빈 783", "티누빈 770", "티누빈 479", "티누빈 928", 및 "티누빈 157 7"로 입수가능한 것들)이 포함된다. UVA는, 사용되는 경우, 감압 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 유용한 산화방지제의 예에는 장애 폐놀계 화합물 및 인산 에스테르계 화합물, 및 다층 필름 기재와 함께 상기에 기재된 것들 (예를 들어, 시바 스페셜티 케미칼스 코포레이션으로부터 상표명 "이르가녹스 1010", "이르가녹스 1076", 및 "이르가포스 126"로 입수가능한 것들 및 부틸화된 하이드록시톨루엔 (BHT))이 포함된다. 산화방지제는, 사용되는 경우, 감압 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 2 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 유용한 안정제의 예에는 폐놀계 안정제, 장애 아민계 안정제 (예를 들어, 다층 필름 기재와 함께 상기에 기재된 것들 및 바스프(BASF)로부터 상표명 "치마소르브(CHIMASSORB)", 예를 들어, "치마소르브 2020"으로 입수가능한 것들 포함), 이미다졸계 안정제, 다이티오카르바메이트계 안정제, 인계 안정제, 및 황 에스테르계 안정제가 포함된다. 그러한 화합물은, 사용되는 경우, 감압 접착제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 3 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

다른 선택적 특성

[0104] 선택적으로, 본 발명에 따른 조립체는 건조제를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조립체에는 건조제가 본질적으로 없다. "건조제가 본질적으로 없다"는 것은 건조제가 존재할 수는 있으나, 광기전 모듈을 효과적으로 건조하기에는 불충분한 양임을 의미한다. 건조제가 본질적으로 없는 조립체는 조립체에 건조제가 전혀 포함되지 않은 것을 포함한다.

- [0106] 일부 실시 형태에서, 본 발명에 따른 조립체는 배리어 필름 반대쪽의 PSA의 주표면 (즉, 제4 주표면)과 밀접하게 접촉하는 이형 라이너를 포함한다. 이형 라이너는, 예를 들어, 봉지될 소자 (예를 들어, 박막 태양광 소자)에 조립체를 접합하기 전에 PSA를 보호하기 위해 유용할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 이형 라이너는 본 명세서에 개시된 조립체가 롤로 권취되는 것을 허용하기에 충분히 가요성이다. 본 기술 분야에 공지된 유용한 이형 라이너의 예에는 크래프트지, 예를 들어, 실리콘으로 코팅된 크래프트지; 폴리프로필렌 필름; 플루오로중합체 필름, 예를 들어, 미국 텔라웨어주 월밍턴 소재의 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 상표명 "테플론(TEFLON)"으로 입수 가능한 것; 및 폴리에스테르 및 기타 중합체 필름, 예를 들어, 실리콘 또는 플루오로카본으로 코팅된 중합체 필름이 포함된다. 일부 실시 형태에서, 이형 라이너는 미세구조화된 이형 라이너, 예를 들어, 미국 특허 출원 공개 제2007-021235호 (세르만(Sherman) 등) 및 제2003-129343호 (갈키워즈(Galkiewicz) 등) 및 국제 특허 공개 WO09/058466호 (세르만 등)에 기재된 것들이다. 미세구조화된 이형 라이너는, 예를 들어, 기포가 감압 접착제 층 내에 포획되는 것을 방지하기 위해 유용할 수 있다.
- [0107] 다양한 기능성 층 및 코팅이 조립체의 물리적 또는 화학적 특성을 변경 또는 개선하기 위해서 본 명세서에 개시된 조립체에 선택적으로 추가될 수 있다. 예시적인 유용한 층 또는 코팅에는 가시광 및 적외광 투과성 전도성 층 또는 전극 (예를 들어, 산화인듐주석으로 된 것); 정전기방지 코팅 또는 필름; 난연제; 내마모성 또는 하드 코트 재료; 광학 코팅; 흐림방지(anti-fogging) 재료; 반사방지 코팅; 스머징 방지(anti-smudging) 코팅; 편광 코팅; 오염 방지(anti-fouling) 재료; 프리즘 필름; 부가적인 첨가제 (예를 들어, 감압 접착제 또는 고온 용융 첨가제); 인접 층에 대한 접착성을 증진시키기 위한 프라이머; 부가적인 UV 보호 층; 및 배리어 조립체가 접착제 롤 형태로 사용될 때 사용하기 위한 저 접착성 백사이즈(backsize) 재료가 포함된다. 이들 화합물은, 예를 들어, 배리어 필름에 포함될 수 있거나, 또는 중합체 필름 기재의 표면에 적용될 수 있다.
- [0108] 본 명세서에 개시된 조립체에 포함될 수 있는 다른 선택적 특징에는 그래픽 및 스페이서 구조가 포함된다. 예를 들어, 본 명세서에 개시된 조립체는 잉크 또는 기타 인쇄된 표지, 예를 들어, 제품 식별(product identification), 오리엔테이션(orientation) 또는 얼라인먼트(alignment) 정보, 광고 또는 브랜드 정보, 장식 또는 기타 정보를 나타내기 위하여 사용되는 것들로 처리될 수 있다. 잉크 또는 인쇄된 표지는 본 기술 분야에 공지된 기술 (예를 들어, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 열전사 인쇄, 레터프레스 인쇄, 오프셋 인쇄, 플렉소인쇄, 스티플(stipple) 인쇄, 및 레이저 인쇄)을 사용하여 제공될 수 있다. 스페이서 구조는 예컨대 특정 결합선 두께를 유지시키기 위하여 접착제에 포함될 수 있다.
- [0109] 본 발명은 본 명세서에 개시된 조립체를 제조하는 방법을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 본 방법은 배리어 필름의 제1 주표면과 밀접하게 접촉하는 주표면을 갖는 중합체 필름 기재를 제공하는 단계; 무용매 압출을 사용하여 감압 접착제를 압출하는 단계; 및 배리어 필름의 제2 주표면에 감압 접착제 (예를 들어, 감압 접착제의 제3 주표면)를 적용하는 단계를 포함한다. 일부 실시 형태에서, PSA는 2개의 이형 라이너 사이에 압출되며, 이형 라이너 중 하나는 PSA를 배리어 필름에 적용하기 전에 제거된다. PSA (예를 들어, PSA의 제3 주표면)를 배리어 필름의 제2 주표면에 적용하는 단계는, 예를 들어, 진공 하에서 및/또는 실온에서 수행될 수 있다.
- [0110] 배리어 필름의 제1 주표면과 밀접하게 접촉하는 주표면을 갖는 중합체 필름 기재는, 예를 들어, 배리어 필름의 제조에 대해 상기에 기재된 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조립체를 제조하는 방법은 중합체 필름 기재의 주표면 상에 제1 중합체 층을 형성하는 단계; 제1 중합체 층 상에 무기 배리어 층을 형성하는 단계; 및 무기 배리어 층 상에 제2 중합체 층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0111] 도 6은 감압 접착제를 배리어 필름에 적용하기 위한 장치의 개략도이다. 도 6을 참고하면, 중합체 필름 기재 및 배리어 필름 구조물(675)이 롤(676)로부터 제공된다. PSA 층(635)은 롤(636)로부터 제공된다. 예시적인 실시 형태에서, PSA 층(635)은 전형적으로 이형 라이너를 포함한다. 중합체 필름 기재 및 배리어 필름 구조물(675) 및 PSA 층(635) (예를 들어, 이형 라이너 포함)은 롤러들 (680a, 680b)에 의해 형성된 닌(nip) 안으로 공급되어, 예를 들어, 도 1, 도 2, 도 3a, 및 도3b 중 임의의 것에 도시된 것과 같은 본 발명에 따른 조립체를 연속 웨브(600)의 형태로 제공한다. 일부 실시 형태에서, 롤러들은 가열될 수 있다. 연속 웨브는 본 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 롤 (도시되지 않음)로 형성될 수 있다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 롤 형성에 있어서의 다양한 파라미터 (예를 들어, 권취 장력, 재료가 권취되는 코어의 직경, 사용된 라이너의 개수 (단일 또는 이중), 및 라이너 재료 선택, 특히 라이너 탄성계수 및 두께)를 조정하여 베클링(buckling)이 최소화된 안정한 롤을 형성할 수 있다. 도 6은 본 명세서에 개시된 조립체를 제조하는 방법을 연속식 공정으로 도시하지만, 배치식 공정이 또한 사용될 수 있다.
- [0112] 본 발명에 따른 조립체는, 예를 들어, 태양광 소자를 봉지하기 위해 유용하다. 일부 실시 형태에서, 조립체는

광기전 전지 상에, 그 위에, 또는 그 둘레에 배치된다. 따라서, 본 발명은 본 명세서에 개시된 조립체를 광기전 전지의 전면에 적용하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 적합한 태양 전지에는 각각 태양 에너지를 전기로 전환시키는 고유한 흡수 스펙트럼을 갖는 다양한 종류의 재료로 개발된 것이 포함된다. 각각의 유형의 반도체 재료는, 광의 소정 파장에서 가장 효율적으로 광을 흡수하게 하는, 또는 더욱 명확하게는 태양광 스펙트럼의 일부분에 걸친 전자기 방사선을 흡수하게 하는 특징적인 대역 갭 (band gap) 에너지를 가질 것이다. 태양 전지를 제조하는 데 사용되는 재료 및 그의 태양광 흡수 대역 경계(band-edge) 파장의 예에는: 결정질 규소 단일 접합 (약 400 nm 내지 약 1150 nm), 무정형 규소 단일 접합 (약 300 nm 내지 약 720 nm), 리본 규소 (약 350 nm 내지 약 1150 nm), CIS (구리 인듐 셀레나이드) (약 400 nm 내지 약 1300 nm), CIGS (구리 인듐 갈륨 다이셀레나이드) (약 350 nm 내지 약 1100 nm), CdTe (약 400 nm 내지 약 895 nm), GaAs 다중 접합 (약 350 nm 내지 약 1750 nm)이 포함된다. 이러한 반도체 재료의 보다 얇은 파장 쪽 흡수 대역 경계는 통상적으로 300 nm 내지 400 nm이다. 당업자는, 그들의 고유한 보다 긴 파장 흡수 대역 경계를 갖는 보다 더 효율적인 태양 전지를 위해 신규한 재료가 개발되고 있으며, 다중 반사성 필름이 상용하는 반사성 대역 경계를 가질 것임을 이해한다. 일부 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 조립체는 CIGS 전지 상에, 그 위에, 또는 그 둘레에 배치된다.

[0113]

본 발명에 따른 조립체 및 방법의 일부 실시 형태에서, 조립체가 적용되는 태양광 소자 (예를 들어, 광기전 전지)는 가요성 필름 기재를 포함한다. 유리하게, 일부의 이러한 실시 형태에서, 조립체는 롤-투-롤 공정을 사용하여 소자에 적용될 수 있다. 일부의 이러한 실시 형태에서, 이형 라이너를 포함하는, 기술된 연속 웨브(600)의 형태인, 본 발명에 따른 조립체가 이형 라이너의 제거 후에 한 쌍의 롤러에 의해 형성된 닦 안으로 공급될 수 있다. 동시에, 가요성 필름 태양광 소자 (예를 들어, CIGS)가 닦 안으로 공급되어, 롤러를 빠져나올 때, 봉지된 소자를 제공할 수 있다.

[0114]

본 발명에 따른 롤-투-롤 공정을 수행하기 위한 다른 예시적인 방법 및 장치가 도 5에 도시된다. 도 5를 참고하면, 중합체 필름 기재 및 배리어 필름 구조물(575)이 롤(576)로부터 제공된다. 이러한 실시 형태에서 이형 라이너(540)를 포함하는, PSA 층(535)이 롤(536)로부터 제공된다. 중합체 필름 기재 및 배리어 필름 구조물(575) 및 이형 라이너(540)를 포함하는 PSA 층(535)은 롤러들(580a, 580b)에 의해 형성된 닦 으로 공급된다. 예시적인 실시 형태에서, 롤러들(580a, 580b)로부터 빠져나온 후에, 이형 라이너(540)가 제거된다. 중합체 필름 기재, 배리어 필름, 및 PSA를 포함하는, 연속 웨브(500) 형태의 생성된 조립체는 이어서 롤(551)로부터의 가요성 필름 태양광 소자(550) (예를 들어, CIGS)와 함께, 롤러들(590a, 590b)을 통해 공급되어 상부 봉지 층 및 봉지된 소자를 포함하는 연속 웨브(510)를 형성한다. 가요성 필름 태양광 소자(550)에는 백시트 또는 기타 하부 봉지 층이 제공될 수 있다. 대안적으로, 백시트 또는 기타 하부 봉지 층은 후속 단계에서 제공될 수 있다. PSA 층(535)은 또한, 예를 들어, 백시트 또는 기타 하부 봉지 층에 소자를 부착하기 위해 유용할 수 있다. 원한다면, 구조물(575) 및 가요성 필름(550)의 위치가 반대로 될 수 있다.

[0115]

본 발명의 선택된 실시 형태

[0116]

제1 실시 형태에서, 본 발명은 중합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체 상에 배치되고 두께가 0.25 mm 이상인 감압 접착제 층을 포함하고, 가요성이며 가시광 및 적외광에 대해 투과성인 조립체를 제공한다.

[0117]

제2 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 실시 형태에 따른 조립체로서, 중합체 필름 기재는 주표면을 가지고, 배리어 필름은 대향하는 제1 및 제2 주표면을 가지고, 감압 접착제 층은 대향하는 제3 및 제4 주표면을 가지고, 배리어 필름의 제1 주표면은 중합체 필름 기재의 주표면 상에 배치되고, 감압 접착제의 제3 주표면은 배리어 필름의 제2 주표면 상에 배치되는 조립체를 제공한다.

[0118]

제3 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 또는 제2 실시 형태에 따른 조립체로서, 감압 접착제가 폴리아이소부틸렌을 포함하는 조립체를 제공한다.

[0119]

제4 실시 형태에서, 본 발명은, 제3 실시 형태에 따른 조립체로서, 폴리아이소부틸렌은 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만이고, 감압 접착제는 수소화된 탄화수소 접착부여제를 추가로 포함하는 조립체를 제공한다.

[0120]

제5 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 감압 접착제는 유리 전이 온도가 0 °C 이하인 조립체를 제공한다.

[0121]

제6 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 감압 접착제에는 첨가된 용매가 없는 조립체를 제공한다.

- [0122] 제7 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 감압 접착제는 자외선 흡수제, 장애 아민 광 안정제, 또는 산화방지제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 조립체를 제공한다.
- [0123] 제8 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 중합체 필름 기재는 플루오로중합체를 포함하는 조립체를 제공한다.
- [0124] 제9 실시 형태에서, 본 발명은, 제8 실시 형태에 따른 조립체로서, 플루오로중합체는 에틸렌 테트라플루오로-에틸렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴 플루오라이드 공중합체, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리메틸 메타크릴레이트의 블렌드 중 적어도 하나를 포함하는 조립체를 제공한다.
- [0125] 제10 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 중합체 필름 기재는 다층 광학 필름인 조립체를 제공한다.
- [0126] 제11 실시 형태에서, 본 발명은, 제10 실시 형태에 따른 조립체로서, 중합체 필름 기재는, 제1 및 제2 주표면을 가지며 자외선-반사성 광학 층 스택을 포함하는 자외선-반사성 다층 광학 필름을 포함하며, 자외선-반사성 광학 층 스택은 제1 광학 층 및 제2 광학 층을 포함하고, 제1 광학 층의 적어도 일부와 제2 광학 층의 적어도 일부는 밀접하게 접촉하고 상이한 굴절률을 가지며, 다층 광학 필름은 제1 광학 층, 제2 광학 층, 또는 제1 주표면 및 제2 주표면 중 적어도 하나 상에 배치된 제3 층 중 적어도 하나에 자외선 흡수제를 추가로 포함하는 조립체를 제공한다.
- [0127] 제12 실시 형태에서, 본 발명은, 제11 실시 형태에 따른 조립체로서, 다층 광학 필름은 300 이상 내지 400 나노미터의 파장 범위에서 적어도 30 나노미터 범위에 걸쳐 입사 자외광의 50% 이상을 반사하는 조립체를 제공한다.
- [0128] 제13 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 배리어 필름은 무기 배리어 층에 의해 분리된 적어도 제1 및 제2 중합체 층을 포함하는 조립체를 제공한다.
- [0129] 제14 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 배리어 필름은 23°C 및 90% 상대 습도에서의 0.005 cc/m²/일 미만의 산소 투과율 또는 50°C 및 100% 상대 습도에서의 0.05 cc/m²/일 미만의 수증기 투과율 중 적어도 하나를 갖는 조립체를 제공한다.
- [0130] 제15 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 감압 접착제의 제4 주표면과 밀접하게 접촉하는 이형 라이너를 추가로 포함하는 조립체를 제공한다.
- [0131] 제16 실시 형태에서, 본 발명은, 임의의 상기 실시 형태에 따른 조립체로서, 롤의 형태인 조립체를 제공한다.
- [0132] 제17 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나에 따른 조립체로서, 광기전 전지 상에, 그 위에, 또는 그 둘레에 배치되는 조립체를 제공한다.
- [0133] 제18 실시 형태에서, 본 발명은, 제17 실시 형태에 따른 조립체로서, 광기전 전지는 CIGS 전지인 조립체를 제공한다.
- [0134] 제19 실시 형태에서, 본 발명은, 제1 내지 제16 실시 형태 중 어느 하나에 따른 조립체를 제조하는 방법으로서, 중합체 필름 기재 및 배리어 필름을 포함하는 배리어 조립체를 제공하는 단계; 무용매 압출을 사용하여 감압 접착제를 압출하는 단계; 및 배리어 조립체에 감압 접착제를 적용하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0135] 제20 실시 형태에서, 본 발명은, 제19 실시 형태에 따른 방법으로서, 감압 접착제는 2개의 이형 라이너 사이에 압출되고, 이형 라이너 중 하나는 배리어 필름에 감압 접착제를 적용하기 전에 제거되는 방법을 제공한다.
- [0136] 제21 실시 형태에서, 본 발명은, 제19 또는 제20 실시 형태에 따른 방법으로서, 조립체는 롤로 형성되는 방법을 제공한다.
- [0137] 제22 실시 형태에서, 본 발명은, 제19 내지 제21 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법으로서, 중합체 필름 기재의 주표면 상에 제1 중합체 층을 형성하는 단계; 제1 중합체 층 상에 무기 배리어 층을 형성하는 단계; 및 무기 배리어 층 상에 제2 중합체 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법을 제공한다.
- [0138] 제23 실시 형태에서, 본 발명은, 광기전 모듈을 제조하는 방법으로서, 제1 내지 제14 실시 형태 중 어느 하나에 따른 조립체를 광기전 전지의 전면에 적용하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0139] 제24 실시 형태에서, 본 발명은, 제23 실시 형태에 따른 방법으로서, 광기전 전지는 가요성 필름 기재를 포함하

는 방법을 제공한다.

- [0140] 제25 실시 형태에서, 본 발명은, 제23 또는 제24 실시 형태에 따른 방법으로서, 조립체를 광기전 전지의 전면 표면에 적용한 후에 조립체를 가열하지 않는 방법을 제공한다.
- [0141] 제26 실시 형태에서, 본 발명은 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌; 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하며, 두께가 0.25 μm 이상인 필름의 형태인 감압 접착제를 제공한다.
- [0142] 제27 실시 형태에서, 본 발명은, 제26 실시 형태에 따른 감압 접착제로서, 감압 접착제 필름은 유리 전이 온도가 0°C 이하인 감압 접착제를 제공한다.
- [0143] 제28 실시 형태에서, 본 발명은, 제26 또는 제27 실시 형태에 따른 감압 접착제로서, 자외선 흡수제, 장애 아민 광 안정제, 또는 산화방지제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 감압 접착제를 제공한다.
- [0144] 제29 실시 형태에서, 본 발명은, 제26 내지 제28 실시 형태 중 어느 하나에 따른 감압 접착제로서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 감압 접착제의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 양으로 존재하는 감압 접착제를 제공한다.
- [0145] 제30 실시 형태에서, 본 발명은, 감압 접착제를 제조하는 방법으로서, 중량평균 분자량이 500,000 그램/몰 이상인 폴리아이소부틸렌 및 수소화된 탄화수소 접착부여제를 포함하는 압출성 조성물을 무용매 압출에 의해 압출하는 단계를 포함하며, 압출 단계는 폴리아이소부틸렌 수지의 중량평균 분자량을 300,000 그램/몰 미만으로 감소시키기에 충분한 온도에서 수행되어, 수소화된 탄화수소 접착부여제 및 중량평균 분자량이 300,000 그램/몰 미만인 폴리아이소부틸렌 수지를 포함하는 감압 접착제가 형성되는 방법을 제공한다.
- [0146] 제31 실시 형태에서, 본 발명은, 제30 실시 형태에 따른 방법으로서, 감압 접착제는 유리 전이 온도가 0°C 이하인 방법을 제공한다.
- [0147] 제32 실시 형태에서, 본 발명은, 제30 또는 제31 실시 형태에 따른 방법으로서, 압출성 조성물은 자외선 흡수제, 장애 아민 광 안정제, 또는 산화방지제 중 적어도 하나를 추가로 포함하는 방법을 제공한다.
- [0148] 제33 실시 형태에서, 본 발명은, 제30 내지 제32 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법으로서, 수소화된 탄화수소 접착부여제는 감압 접착제의 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만의 양으로 존재하는 방법을 제공한다.
- [0149] 제34 실시 형태에서, 본 발명은, 제30 내지 제33 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법으로서, 압출성 조성물은 2개의 이형 라이너 사이에 압출되는 방법을 제공한다.
- [0150] 제35 실시 형태에서, 본 발명은, 제30 내지 제34 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법으로서, 압출성 조성물은 진공 하에 압출되는 방법을 제공한다.
- [0151] 제36 실시 형태에서, 본 발명은, 제30 내지 제35 실시 형태 중 어느 하나에 따른 방법으로서, 압출성 조성물에는 첨가된 용매가 없는 방법을 제공한다.
- [0152] 본 발명을 더욱 완전히 이해할 수 있도록, 하기 실시예를 설명한다. 이들 실시예는 단지 예시적 목적이며, 어떤 방식으로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안된다는 것을 이해해야 한다.
- [0153] 실시예
- [0154] 전면 배리어 필름
- [0155] 에틸렌-테트리플루오로에틸렌 (ETFE) 지지체 필름을 질소 플라즈마로 처리하고, 이어서 각각 아크릴레이트, 산화규소알루미늄 (SiAlO_x), 아산화규소 (SiO_x), 및 제2 아크릴레이트의 배리어 층으로 덮었다. 배리어 조립체의 실시예를 미국 특허 제5,440,446호 (쇼우 등) 및 제7,018,713호 (페디야스 등)에 기재된 코팅기와 유사한 진공 코팅기에서 제조하였다. 개개의 층들은 다음과 같이 형성하였다:
- [0156] 0.127 μm 두께 \times 305 μm 폭의 표면 처리된 (C-처리된) ETFE 필름의 300 미터 길이 롤 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 상표명 "노턴 ETFE"로 구매가능)을 C-처리된 면이 "위"로 항하고 비-C-처리된 면이 코팅 드럼과 접촉하도록 롤-투-롤 진공 처리 챔버 내에 로딩하였다. 챔버를 2.7×10^{-3} Pa (2×10^{-5} Torr)의 압력으로 펌핑다운(pumped down)시켰다. 필름의 배면이 -10°C로 냉각된 코팅 드럼과 접촉하도록 유지하면서 웨브 속도를 1.5 미터/분으로 유지하였다. ETFE 필름의 배면이 드럼과 접촉한 채로, 0.1 kW의 파워 (미국 뉴욕주 로체스터 소재의 이엔아이 프로덕츠(ENI Products)로부터 상표명 "ENI DCG-100"으로부

터 얻음)의 존재 하에 100 sccm (standard cubic centimeters per minute)의 질소를 자석으로 증강된 캐소드 위에 유동시켜 형성된 질소 플라즈마로 전면 필름 표면을 처리하였다. 질소 플라즈마 처리 직후에, 필름을 트라이사이클로데칸 다이메탄을 다이-아크릴레이트 (미국 웬실베이니아주 엑스턴 소재의 사토미 컴퍼니로부터 상표명 SR-833S로 구매가능)로 코팅하였다. 코팅 전에 다이-아크릴레이트를 2.7 Pa (20 mTorr)의 압력으로 탈기시키고, 60 kHz의 주파수에서 작동하는 초음파 분무기 (소노-테크 코포레이션(Sono-Tek Corporation))를 통해 0.35 mL/min의 유량으로, 260°C에서 유지되는 가열된 기화 챔버 내로 펌핑하였다. 생성된 단량체 증기 스트림은 필름 표면 상에 응축되었고, 9.0 kV 및 3.1 mA에서 작동하는 다중 필라멘트 전자 총을 사용한 전자 빔에 노출 후에 중합되어 780 nm 아크릴레이트 층을 형성하였다.

[0157] 아크릴레이트 침착 직후에, 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, SiAlOx 층을 60 미터 길이의 플라즈마 처리되고 아크릴레이트 코팅된 ETFE 필름 표면 위에 스퍼터-침착시켰다. 2개의 교류 (AC) 전력 공급기 (미국 콜로라도주 포트 콜린스 소재의 어드밴드스 에너지(Advanced Energy)로부터 상표명 "PE-II"로 입수함)를 사용하여 2 쌍의 캐소드를 제어하였으며, 각각의 캐소드는 2개의 표적을 수용하였다. 각각의 캐소드 쌍은 2개의 90% Si/10% Al 표적 (미국 뉴멕시코 87109 앤버커키 소재의 아카데미 프리시전 머티어리얼즈(Academy Precision Materials)로부터 구매가능한 표적)을 포함하였다. 스퍼터 침착 동안, 각각의 전력 공급기로부터의 전압 신호를 비례-적분-미분 제어 루프(proportional-integral-differential control loop)를 위한 입력으로서 사용하여 각각의 캐소드 쌍에 대한 규정된 산소 유동을 유지하였다. AC 전력 공급기는 각각 3800 와트의 전력을 사용하고, 0.33 Pa (2.45 mTorr)의 스퍼터 압력에서 600 sccm 아르곤 및 37 sccm 산소를 함유하는 총 기체 혼합물을 사용하여 90% Si/10% Al 표적을 스퍼터링하였다. 이는 아크릴레이트 코팅 위에 침착된 40 nm 두께 SiAlOx 층을 제공하였다.

[0158] SiAlOx 침착 직후에, 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, 규소의 아산화물 (SiO_x, 여기서, x<2) 타이-층을, 99.999% Si 표적 (미국 뉴멕시코 87109 앤버커키 소재의 아카데미 프리시전 머티어리얼즈로부터 구매가능)을 사용하여, 동일한 60 미터 길이의 SiAlOx 및 아크릴레이트 코팅된 ETFE 필름 표면 위에 스퍼터 침착하였다. 90 kHz의 주파수, 4.4 마이크로초의 리버스 시간, 및 DC 전압의 10%로 설정된 리버스 전압에서 1000 와트의 펠스형-DC 파워 (어드밴드스 에너지로부터 입수함)를 사용하고, 0.27 Pa (2 mTorr)의 스퍼터 압력에서 10 sccm의 산소를 함유하는 기체 혼합물을 사용하여 SiO_x를 스퍼터링하여 SiAlOx 층 위에 SiO_x 층 5 nm 두께를 제공하였다.

[0159] SiO_x 층 침착 직후에, 그리고 필름이 여전히 드럼과 접촉한 채로, 제1 아크릴레이트 층에서와 동일한 조건을 사용하여 동일한 60 미터 웨브 길이 상에 제2 아크릴레이트를 코팅하고 가교결합시켰으나, 하기의 예외가 있었다: 전자 빔 가교결합은 9 kV 및 0.41 mA에서 작동하는 다중 필라멘트 경화 총을 사용하여 수행하였다. 이는 780 nm 아크릴레이트 층을 제공하였다.

[0160] 생성된 스택은 0° 입사각에서 측정된 평균 스펙트럼 투과율 $T_{vis} = 91.2\%$ (400 nm와 1400 nm 사이의 퍼센트 투과율 T 를 평균하여 결정함)를 나타내었다. 미국 미네소타주 미니애폴리스 소재의 모콘 인크(MOCON, Inc.)로부터 상표명 "모콘 퍼마트랜(MOCON PERMATRAN)-W" 모델 700으로 입수한 WVTR 시험기를 사용하여, 50°C 및 100% RH에서 ASTM F-1249에 따라 수증기 투과율을 측정하였다. 결과는 0.009 g/m²/일이었다.

배리어 코팅이 없는 ETFE 필름

[0162] 표면 처리된 (C-처리된) 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) 지지체 필름 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 상표명 "노턴 ETFE"로 구매가능)의 샘플은 0° 입사각에서 측정할 때 평균 스펙트럼 투과율 $T_{vis} = 91.2\%$ (400 nm와 1400 nm 사이의 퍼센트 투과율 T 를 평균하여 결정함)을 나타내었다. 모콘 인크로부터 상표명 "모콘 퍼마트랜-W" 모델 700으로 입수한 WVTR 시험기를 사용하여 50°C 및 100% RH에서 ASTM F-1249에 따라 수증기 투과율을 측정하였다. 결과는 6.6 g/m²/일이었다.

감압 접착제

[0164] 폴리아이소부텐 시트 (미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 상표명 "옵파놀 B100"으로 구매가능)를 5 cm (2") × 3.8 cm (1.5") × 30 cm (12") 스트립으로 절단하여 감압 접착제 봉지제를 제조하였다. 이들 스트립을, 스크류로 재료를 끌어들이는 데 도움이 되도록 패킹 롤(packing roll)을 사용하여 5 cm (2 인치) 직경 단축 압출기 (미국 오하이오주 그린 소재의 본노트 컴퍼니(Bonnot Co.)로부터 구매가능)에 공급하였다. 500°C (260°C)에서 작동하는 압출기를 사용하여, B100을 10 섹션 40 mm ZE 이축 압출기 (TSE) (미국 켄터키주 플로렌스 소재의 베르스토르프(Berstorff)로부터 구매가능)의 제2 배럴 섹션으로 압출하였다. TSE는 배럴

섹션 3, 5, 및 7 내에 혼합 섹션을 가졌다. 점착부여제 (미국 일리노이주 시카고 소재의 아라카와 케미칼 유에스에이 인크(Arakawa Chemical USA, Inc.)로부터 상표명 "알콘(ALCON) P100"으로 입수) 및 산화방지제, UV 흡수제, 및 장애 아민 광 안정제 (미국 뉴저지주 플로햄 파크 소재의 바스프 코포레이션으로부터 각각 상표명 "이르가노스 1010", "티누빈 328", 및 "치마소르브 2020"으로 입수)를, 85/15/1/0.5/0.5 "옵파놀 B100"/"알콘 P100"/"이르가노스 1010"/"티누빈 328"/"치마소르브 2020"의 중량 비로 TSE의 섹션 4에 첨가하였다. TSE의 섹션 8의 통기 돔(vent dome)에서 9.9×10^4 Pa (29.14 in Hg)의 진공 수준을 인가하였다. TSE의 제1 섹션은 실온이었다. 이후의 섹션 2 및 섹션 3은 280°C에서 작동하였고, TSE의 나머지는 220°C에서 작동하였다. TSE 스크류 속도는 150 rpm이었고, 이는 290°C의 배출 용융물 온도(exiting melt temperature)를 야기하였다. 이러한 압출물을 10.3 cc 기어 펌프 (현재 미국 매사추세츠주 플랭클린 소재의 다이니스코(Dynisco)의 지사인, 노르맥(Normag)으로부터 구매가능)에 의해 40 마이크로미터 캔들 필터(candle filter)를 통해 36 cm (14 인치) 코트-행어(coat-hanger) 매니폴드 디이로 펌핑하였다. 이어서, 생성된 필름을 61 센티미터/분 (2 ft/min)의 속도로 진행하는 2-롤 넓에 의해 급랭시켰다. 제1 롤은 36 cm (14 인치) 폭의 종이 라이너로 덮었다. 2-롤 넓의 제2 롤은 제1 롤 바로 위에 위치시켰고 36 cm (14 인치) 폭의 폴리에스테르 라이너로 덮었다. 샘플을 1.5 미터 (5 피트) 길이 섹션으로 절단하였다. 감압 점착제 (PSA)는 두께가 0.46 mm였다.

[0165] 이러한 과정을 반복하는 것 중 하나에 대해, 젤 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 선형 폴리스티렌 중합체 표준물과 비교하여 감압 점착제의 분자량을 결정하였다. GPC 측정은 30 센티미터(cm) 컬럼 (미국 매사추세츠주 벨링햄 소재의 조르디 랩스(Jordi Labs)로부터 상표명 "조르디(JORDI) FLP"로 입수)을 사용하여 워터스 앤리언스(Waters Alliance) 2695 시스템 (미국 매사추세츠주 밀포드 소재의 워터스 코포레이션(Waters Corporation)으로부터 입수)에서 수행하였다. 시마즈 사이언티픽 인크(Shimadzu Scientific Inc.)로부터의 굴절률 검출기 (모델 RID-10A)를 35°C에서 사용하였다. PSA의 25 밀리그램 (mg) 샘플을 10 밀리리터 (mL)의 테트라하이드로푸란으로 희석하고 0.25 마이크로미터 시린지 필터를 통해 여과하였다. 100 마이크로리터의 샘플 부피를 컬럼 상에 주입하였고, 컬럼 온도는 35°C였다. 1 mL/분의 유량을 사용하였고, 이동상은 테트라하이드로푸란이었다. 피크 평균 분자량이 7.5×10^6 그램/몰 내지 580 그램/몰의 범위인 좁은 분산도의 폴리스티렌 표준물을 사용하여 분자량 보정을 수행하였다. 보정 및 분자량 분포 계산은 영국 슈롭셔 소재의 폴리머 래보러토리즈(Polymer Laboratories)로부터의 서러스(CIRRUS) GPC 소프트웨어를 사용하여 수행하였다. 폴리아이소부틸렌의 중량평균 분자량을 1.98×10^5 로 결정하였고, 수평균 분자량을 9.21×10^4 로 결정하였으며, 다분산도가 2.15였다. 동일한 방법을 사용하여, 출발 폴리아이소부틸렌 ("옵파놀 B100")의 중량평균 분자량을 1.43×10^6 을 결정하였고, 수평균 분자량을 2.51×10^5 로 결정하였으며, 다분산도가 5.69였다.

[0166] 비교예 1A: ETFE 필름 및 열경화된 봉지제를 갖는 습도 지시기 센서

하기 충들을 포함하는 152 mm × 152 mm 라미네이트를 하기 순서로 적층하였다:

[0168] (총 1) 152 mm × 152 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코(Madico)로부터 상표명 "테이프(TAPE)"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

[0169] (총 2) 152 mm × 152 mm 봉지제 시트 0.66 mm 두께 (미국 미시간주 미시간 센터 소재의 애드코 프로덕츠 인크(Adco Product, Inc.)로부터 상표명 "헬리오본드(HELIOBOND) PVA 100"으로 구매가능)를 층 1의 바로 위에 위치시켰다.

[0170] (총 3) 114 mm × 114mm 습도 지시기 카드 (미국 캘리포니아 콜튼 소재의 슈드-케미 퍼포먼스 패키징(Sud-Chemie Performance Packaging)으로부터 상표명 "휴미텍터 맥시멈 습도 지시기 (HUMITECTOR Maximum Humidity Indicator) P/N MXC-56789"로 입수)를 층 2의 바로 위의 중앙에 위치시켰다.

[0171] (총 4) 다른 152 mm × 152 mm 봉지제 시트 0.66 mm 두께 (미국 미시간주 미시간 센터 소재의 애드코 프로덕츠 인크로부터 상표명 "헬리오본드 PVA 100"으로 구매가능)을 층 3의 바로 위에 위치시켰다.

[0172] (총 5) 표면 처리된 (C-처리된) 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) 지지체 필름 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 구매가능)의 152 mm × 152 mm 샘플을 C-처리된 면이 층 4를 향하게 배향하여 층 4의 바로 위에 위치시켰다. 이어서, 이들 층을 스파이어(Spire) 350 진공 라미네이터 (미국 매사추세츠주 베드포드 소재의 스파이어 코포레이션(Spire Corporation)으로부터 구매가능) 내에 위치시켰다. 이어서, 라미네이트를 1×10^5 Pa (1 atm)의 압력 하에 150°C에서 12분 동안 경화시켰다. 이어서, 생성된 라미네

이트를 85°C 및 85% 상대 습도 (RH)의 환경 챔버 내에 168시간의 기간 동안 넣어두었다. 168시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 습도 지시기 카드를 시각적으로 검사하였고 80%의 지시기가 용해된 결정을 가졌다. 이는 습도 지시기 센서가 80% 이상의 RH에 24시간 동안 노출되었음을 나타낸다. 데이터를 표 1에 보고한다 (CE1A).

[0173] 비교예 1B: 습도 지시기가 없는 박리 시험용 샘플

하기 순서로 적층된 하기 층들을 포함하는, T-박리 시험용 178 mm 폭 × 178 mm 길이 라미네이트 (시험 기기의 그립에 클램핑하기 위한 25 mm의 비접합 단부를 가짐)를 제조하였다:

(총 1) 178 mm × 178 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코로부터 상표명 "테이프"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

(총 2) 178 mm 폭 × 152 mm 길이 EVA 필름 (미국 미시간주 미시간 센터 소재의 애드코 프로덕츠 잉크로부터 상표명 "헬리오본드 PVA 100"으로 구매가능)을, 25 mm 텁이 노출된 채로 층 1 위에 위치시켰다.

(총 3) 표면 처리된 (C-처리된) 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) 지지체 필름 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 구매가능)의 178 mm × 178 mm 샘플을 C-처리된 면이 층 2를 향하도록 배향하여, 층 1 위에 일직선으로 정렬되고 층 2를 완전히 덮도록 위치시켰다. 이어서, 이들 층을 스파이어 350 진공 라미네이터 (미국 매사추세츠주 베드포드 소재의 스파이어 코포레이션으로부터 구매가능) 내에 위치시켰다. 이어서, 라미네이트를 150°C 및 1×10^5 Pa (1 atm)의 압력에서 12분 동안 경화시켰다. 이어서, 한쪽 단부가 시험 기기의 클램핑 그립에 위치될 25 mm 비접합 필름을 포함하도록, 생성된 라미네이트를 25 mm 폭 × 152 mm 길이 스트립으로 절단하였다. 필름의 2개의 비접합 단부를 ASTM D1876-08 "접착제의 박리 저항성에 대한 표준 시험 방법" (Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives) (T-박리 시험)에 따라 인장 시험 기기 내에 위치시켰다. 12.7 mm의 그립 거리를 사용하였다. 이어서, T-박리 시험을 ASTM D1876-08에 따라 완료하였다. 측정한 초기 T-박리 평균 값은 46.1 N/cm이었고 표 1에 보고한다 (CE1B). 나머지 25 mm 스트립을 85°C 및 85% 상대 습도 (RH)의 환경 챔버 내에 212 시간의 기간 동안 넣어두었다. 212시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08에 따라 다시 T-박리 시험을 완료하였다. 측정한 T-박리 평균은 5.6 N/cm였고 표 1에 보고한다 (CE1B).

[0178] 비교예 2A: 전면 배리어 필름 및 열경화된 봉지제를 갖는 습도 지시기 센서

상이한 층 5를 사용한 점을 제외하고는 비교예 1A에서와 같이 152mm × 152mm 라미네이트를 제조하였다.

(총 5) 상기 "전면 배리어 필름"에서 기재된 바와 같은 배리어 필름의 152 mm × 152 mm 샘플을, 배리어 코팅이 층 4를 향하도록 배향하여 층 4 바로 위에 위치시켰다. 이어서, 이들 층을 스파이어 350 진공 라미네이터 (미국 매사추세츠주 베드포드 소재의 스파이어 코포레이션으로부터 구매가능) 내에 위치시켰다. 이어서, 라미네이트를 1×10^5 Pa (1 atm)의 압력 하에 150°C에서 12분 동안 경화시켰다. 이어서, 생성된 라미네이트를 85°C 및 85% RH의 환경 챔버 내에 500시간의 기간 동안 넣어두었다. 500시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 미국 캘리포니아 콜튼 소재의 슈드-케미 퍼포먼스 패키징으로부터 상표명 "휴미택터 맥시멈 습도 지시기 P/N MXC-56789"로 입수한 습도 지시기 카드를 시각적으로 검사하였고 50%의 지시기가 용해된 결정을 가졌다. 이는 습도 지시기 센서가 50% 이상의 RH에 24시간 동안 노출되었음을 나타낸다. 데이터를 표 1에 보고한다 (CE2A).

[0181] 비교예 2B (습도 지시기가 없는 박리 시험용 샘플)

하기 순서로 적층된 하기 층들을 포함하는, T-박리 시험용 178 mm 폭 × 178 mm 길이 라미네이트 (시험 기기의 그립에 클램핑하기 위한 25 mm의 비접합 단부를 가짐)를 제조하였다:

(총 1) 178 mm × 178 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코로부터 상표명 "테이프"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

(총 2) 178 mm 폭 × 152 mm 길이 EVA 필름 (미국 미시간주 미시간 센터 소재의 애드코 프로덕츠 잉크로부터 상표명 "헬리오본드 PVA 100"으로 구매가능)을, 25 mm 텁이 노출된 채로 층 1 위에 위치시켰다.

(총 3) 상기 "전면 배리어 필름"에서 기재된 바와 같은 배리어 필름의 178 mm × 178 mm 샘플을, 배리어 코팅이 층 2를 향하도록 배향하여, 층 1 위에 일직선으로 정렬되고 층 2를 완전히 덮도록 위치시켰다. 이어서, 이들 층을 스파이어 350 진공 라미네이터 (미국 매사추세츠주 베드포드 소재의 스파이어 코포레이션으로부터 구매가능) 내에 위치시켰다. 이어서, 라미네이트를 150°C 및 1×10^5 Pa (1 atm)의 압력에서 12분 동안 경화시켰다.

이어서, 한쪽 단부가 시험 기기의 클램핑 그립에 위치될 25 mm 비접합 필름을 포함하도록, 생성된 라미네이트를 25 mm 폭 \times 152 mm 길이 스트립으로 절단하였다. 필름의 2개의 비접합 단부를 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08 "접착제의 박리 저항성에 대한 표준 시험 방법" (T-박리 시험)에 따라 인장 시험 기기 내에 위치시켰다. 이어서, T-박리 시험을 ASTM D1876-08에 따라 완료하였다. 측정한 초기 T-박리 평균 값은 5.6 N/cm이었고 표 1에 보고한다 (CE2B). 나머지 25 mm 스트립을 85°C 및 85% 상대 습도 (RH)의 환경 챔버 내에 212시간의 기간 동안 넣어두었다. 212시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08에 따라 다시 T-박리 시험을 완료하였다. 측정한 평균 T-박리는 0.1 N/cm였고 표 1에 보고한다 (CE2B).

[0186] 비교예 3A: ETFE 필름 및 PSA 봉지체를 갖는 습도 지시기 센서

하기 절차에 따라 손 압력 및 펠트 스퀴지(felt squeegee)를 사용하여 하기 층들을 포함하는 152mm \times 152mm 라미네이트를 실온 주위 조건에서 조립하였다:

(총 1) 152 mm \times 152 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코로부터 상표명 "테이프"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

(단계 2) 먼저 종이 이형 라이너를 제거하고, 남아있는 폴리에스테르 이형 라이너 및 접착제에 대해 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여, 상기 "감압 접착제"에서 기재된 바와 같은 PSA의 152 mm \times 152 mm 샘플을 실온 주위 조건에서 층 1의 위에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 백시트와 PSA 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다.

(단계 3) 종이 이형 라이너를 제거하고, 남아있는 폴리에스테르 이형 라이너 및 접착제에 대해 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여, 상기 "감압 접착제"에서 기재된 바와 같은 PSA의 152 mm \times 152 mm 샘플을 실온 주위 조건에서, 표면 처리된 (C-처리된) 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) 지지체 필름 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 구매가능)에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 ETFE와 PSA 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다.

(단계 4) 단계 2에서 식별된 PSA 및 백시트로부터 폴리에스테르 이형 라이너를 제거하였다. 114 mm \times 114 mm 습도 지시기 카드 (미국 캘리포니아 콜튼 소재의 슈드-케미 퍼포먼스 패키징으로부터 상표명 "휴미텍터 맥시멈 습도 지시기 P/N MXC-56789"로 입수)를 PSA 바로 위의 중앙에 위치시켰다.

(단계 5) 단계 3에서 식별된 PSA 및 ETFE로부터 폴리에스테르 이형 라이너를 제거하였다. 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여 PSA 및 ETFE를 단계 4로부터의 습도 지시기 및 PSA 표면에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 층들 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다. 이어서, 생성된 라미네이트를 85°C 및 85% RH의 환경 챔버 내에 168시간의 기간 동안 넣어두었다. 168시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 습도 지시기 카드를 시각적으로 검사하였고 80%의 지시기가 용해된 결정을 가졌다. 이는 습도 지시기 센서가 80% 이상의 RH에 24시간 동안 노출되었음을 나타낸다. 데이터를 표 1에 보고한다 (CE3A).

[0193] 비교예 3B: 습도 지시기가 없는 박리 시험용 샘플

하기 순서로 적층된 하기 층들을 포함하는, T-박리 시험용 178 mm 폭 \times 178 mm 길이 라미네이트 (시험 기기의 그립에 클램핑하기 위한 2.5 cm (1")의 비접합 단부를 가짐)를 제조하였다:

(총 1) 178 mm \times 178 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코로부터 상표명 "테이프"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

(총 2) 먼저 종이 이형 라이너를 제거하고 남아있는 폴리에스테르 이형 라이너 및 접착제에 대해 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여, 상기 "감압 접착제"에서 기재된 바와 같은 PSA의 178 mm 폭 \times 152 mm 길이 샘플을 실온 주위 조건에서 층 1의 위에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 백시트와 PSA 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다.

(총 3) 단계 2에서 식별된 PSA 및 백시트로부터 폴리에스테르 이형 라이너를 제거하였다. 표면 처리된 (C-처리된) 에틸렌 테트라플루오로에틸렌 (ETFE) 지지체 필름 (미국 뉴저지주 웨인 소재의 세인트 고바인 퍼포먼스 플라스틱스로부터 구매가능)의 178 mm \times 178 mm 샘플을 C-처리된 면이 층 2를 향하도록 배향하여, 층 1 위에 일직선으로 정렬되고 층 2를 완전히 덮도록 위치시켰다. 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여 PSA 및 ETFE를 층 2에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 층들 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의

노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다. 이어서, 한쪽 단부가 시험 기기의 클램핑 그립에 위치될 25 mm 비접합 필름을 포함하도록, 생성된 라미네이트를 25 mm 폭 × 152 mm 길이 스트립으로 절단하였다. 필름의 2개의 비접합 단부를 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08 "접착제의 박리 저항성에 대한 표준 시험 방법" (T-박리 시험)에 따라 인장 시험 기기 내에 위치시켰다. 이어서, T-박리 시험을 ASTM D1876-08에 따라 완료하였다. 측정한 초기 T-박리 평균 값은 13.1 N/cm이었고 표 1에 보고한다 (CE3B). 나머지 25 mm 스트립을 85°C 및 85% 상대 습도 (RH)의 환경 챔버 내에 212 시간의 기간 동안 넣어두었다. 212시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08에 따라 다시 T-박리 시험을 완료하였다. 측정한 평균 T-박리는 12.3 N/cm였고 표 1에 보고한다 (CE3B).

[0198] 실시예 1A: 전면 울트라 배리어 필름 및 PSA 봉지체를 갖는 습도 지시기 센서

하기 절차에 따라 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여 하기 층들을 포함하는 152 mm × 152 mm 라미네이트를 실온 주위 조건에서 조립하였다:

(총 1) 152 mm × 152 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코로부터 상표명 "테이프"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

(단계 2) 먼저 종이 이형 라이너를 제거하고, 남아있는 폴리에스테르 이형 라이너 및 접착제에 대해 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여, 상기 "감압 접착제"에서 기재된 바와 같은 PSA의 152 mm × 152 mm 샘플을 실온 주위 조건에서 층 1의 위에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 백시트와 PSA 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다.

(단계 3) 종이 이형 라이너를 제거하고, 남아있는 폴리에스테르 이형 라이너 및 접착제에 대해 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여, 상기 "감압 접착제"에서 기재된 바와 같은 PSA의 152 mm × 152 mm 샘플을 실온 주위 조건에서 상기에 기재된 "전면 배리어 필름"의 배리어 표면에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 배리어 표면과 PSA 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다.

(단계 4) 단계 2에서 식별된 PSA 및 백시트로부터 폴리에스테르 이형 라이너를 제거하였다. 114 mm × 114 mm 습도 지시기 카드 (미국 캘리포니아 콜튼 소재의 슈드-케미 퍼포먼스 패키징으로부터 상표명 "휴미텍터 맥시멈 습도 지시기 P/N MXC-56789"로 입수)를 PSA 바로 위의 중앙에 위치시켰다.

(단계 5) 단계 3에서 식별된 PSA 및 "전면 배리어 필름"으로부터 폴리에스테르 이형 라이너를 제거하였다. 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여 PSA 및 전면 배리어 필름을 단계 4로부터의 습도 지시기 및 PSA 표면에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 층들 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다. 이어서, 생성된 라미네이트를 85°C 및 85% RH의 환경 챔버 내에 500시간의 기간 동안 넣어두었다. 500 시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 휴미텍터TM 맥시멈 습도 지시기를 시작적으로 검사하였고 50%의 지시기가 용해된 결정을 가졌다. 이는 습도 지시기 센서가 50% 이상의 RH에 24시간 동안 노출되었음을 나타낸다. 이 데이터가 표 1에 요약되어 있다.

[0205] 실시예 1B: 습도 지시기가 없는 박리 시험용 샘플

하기 순서로 적층된 하기 층들을 포함하는, T-박리 시험용 178 mm 폭 × 178 mm 길이 라미네이트 (시험 기기의 그립에 클램핑하기 위한 25 mm의 비접합 단부를 가짐)를 제조하였다:

(총 1) 178 mm × 178 mm 태양광 백시트 필름 (미국 매사추세츠주 위번 소재의 마디코로부터 상표명 "테이프"로 구매가능)을, 100 마이크로미터 에틸렌 비닐아세테이트 (EVA) 층이 위로 향하도록 배향하였다.

(단계 2) 먼저 종이 이형 라이너를 제거하고, 남아있는 폴리에스테르 이형 라이너 및 접착제에 대해 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여, 상기 "고온 용융 감압 접착제"에서 기재된 바와 같은 PSA의 178 mm 폭 × 152 mm 길이 샘플을 실온 주위 조건에서 층 1의 위에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 백시트와 PSA 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다.

(단계 3) 단계 2에서 식별된 PSA 및 백시트로부터 폴리에스테르 이형 라이너를 제거하였다. "전면 배리어 필름"의 178 mm × 178 mm 샘플을, 배리어 표면이 PSA를 향하게 하여, 층 1 위에 일직선으로 정렬되고 층 2를 완전히 덮도록 위치시켰다. 손 압력 및 펠트 스퀴지를 사용하여 PSA 및 "전면 배리어 필름"을 층 2에 라미네이팅하였다. 이러한 절차는 롤-투-롤 유형의 공정 및 층들 사이의 공기 포집을 없애기 위한 최상의 노력을 시뮬레이션하고자 하는 것이다. 이어서, 한쪽 단부가 시험 기기의 클램핑 그립에 위치될 25 mm 비접합 필름을 포함하도록, 생성된 라미네이트를 25 mm 폭 × 152 mm 길이 스트립으로 절단하였다. 필름의 2개의 비접합 단부

를 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08 "접착제의 박리 저항성에 대한 표준 시험 방법" (T-박리 시험)에 따라 인장 시험 기기 내에 위치시켰다. 이어서, T-박리 시험을 ASTM D1876-08에 따라 완료하였다. 측정한 초기 T-박리 평균 값은 15.4 N/cm이었고 표 1에 보고한다 (EX1B). 나머지 25 mm 스트립을 85°C 및 85% 상대습도 (RH)의 환경 챔버 내에 212 시간의 기간 동안 넣어두었다. 212시간의 85°C 및 85% RH 노출 시, 12.7 mm의 그립 거리를 사용하여 ASTM D1876-08에 따라 다시 T-박리 시험을 완료하였다. 측정한 평균 T-박리는 13.0 N/cm였고 표 1에 보고한다 (EX1B).

표 1

| | 습도 지시기 (%) (168 시간) | 습도 지시기 (%) (500 시간) | 초기 T-박리 (N/cm (lbf/in)) (26.3) | T-박리 (N/cm (lbf/in)) (212 시간) |
|-------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| CE1A 및 CE1B | 80 | NA | 46.1 N/cm (26.3) | 5.6 (3.2) |
| CE2A 및 CE2B | 50 | 50 | 5.6 (3.2) | 0.1 (0.03) |
| CE3A 및 CE3B | 80 | NA | 13.1 (7.5) | 12.3 (7.0) |
| EX1A 및 EX1B | 50 | 50 | 15.4 (8.8) | 13.0 (7.4) |

NA = 해당 없음

[0210]

예상 실시예

[0212]

상기에 기재된 ETFE 필름 대신에, UV 반사성 다층 광학 필름을 기재로서 사용할 수 있다. 질소 플라즈마 표면 처리를 상기에 기재된 바와 같이 사용할 수 있다. EX1A 및 EX1B에 대해 상기에 기재된 접착 특성 및 배리어 특성은 UV 반사성 다층 광학 필름이 사용되는 경우와 유사할 것으로 예상된다. 다층 광학 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) (미국 테네시주 킹스포트 소재의 이스트맨 케미칼로부터 상표명 "이스타팩(EASTAPAK) 745 2"로 입수)의 제1 광학 층 및 75 중량%의 메틸 메타크릴레이트와 25 중량%의 에틸 아크릴레이트의 공중합체 (coPMMA) (미국 테네시주 멤피스 소재의 이네オス 아크릴릭스, 인크로부터 상표명 "퍼스펙스(PERSPEX) CP63"으로 입수)의 제2 광학 층을 사용하여 제조할 수 있다. PET 및 coPMMA를 다층 중합체 매니폴드를 통해 공압출하여 224개의 광학 층의 스택을 형성할 수 있다. 이러한 UV 반사기의 층 두께 프로파일 (층 두께 값)은, 제1 (가장 얇은) 광학 층이 300 nm 광에 대해 약 1/4파장 광학 두께 (굴절률 × 물리적 두께)를 갖도록 조정하고 400 nm 광에 대해 약 1/4파장 두께의 광학 두께로 조정될 수 있는 가장 두꺼운 층으로 진행되는 대략의 선형 프로파일이 되도록 조정할 수 있다. 그러한 필름의 층 두께 프로파일은, 원자력 현미경 기술을 사용하여 얻을 수 있는 층 프로파일 정보와 조합된, 미국 특히 제6,783,349호 (나아빈(Neavin) 등) (그의 개시 내용이 본 명세서에 참고로 포함됨)에 개시된 축 로드 장치를 사용하여 개선된 스펙트럼 특징을 제공하도록 조정될 수 있다. 20 중량%의 UV 흡수제 마스터배치 (예를 들어, "수카노(Sukano) TA07-07 MB")를 제1 광학 층 (PET) 및 제2 광학 층 (coPMMA) 둘 모두에 압출 캠파운딩할 수 있다.

[0213]

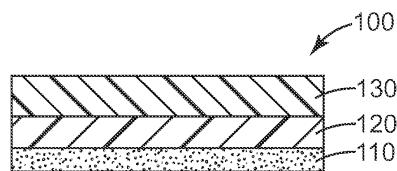
이러한 광학 층에 더하여, PET의 비-광학 보호 스킨 층 (각각 260 마이크로미터 두께)을 광학 스택의 양쪽에 공압출할 수 있다. 20 중량%의 UV 흡수제 마스터배치 (예를 들어, "수카노 TA07-07 MB")를 이들 PET 보호 스킨 층에 캠파운딩할 수 있다. 이러한 다층 공압출 용융물 스트립을 냉각된 롤 상에 5.4 미터/분으로 캐스팅하여 대략 500 마이크로미터 (20 밀) 두께의 다층 캐스트 웨브를 생성할 수 있다. 이어서, 다층 캐스트 웨브를 95°C에서 약 10초 동안 예열하고 3.5×3.7의 인발비(draw ratio)로 이축 배향할 수 있다. 배향된 다층 필름을 225 °C에서 10초 동안 추가로 가열하여 PET 층의 결정도를 증가시킬 수 있다.

[0214]

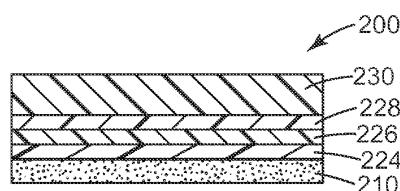
본 명세서에서 언급된 모든 특허 및 간행물은 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 본 발명의 다양한 수정 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 발명이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

도면

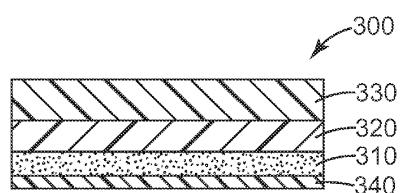
도면1



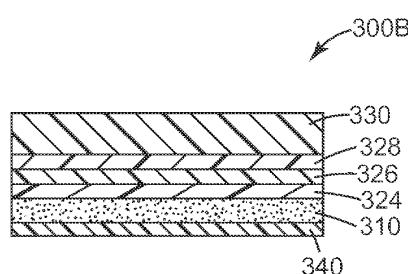
도면2



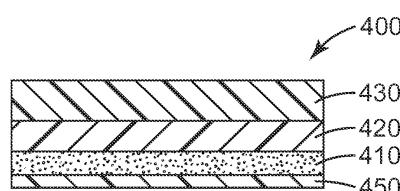
도면3a



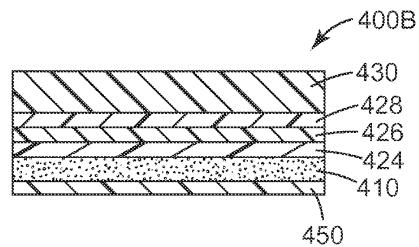
도면3b



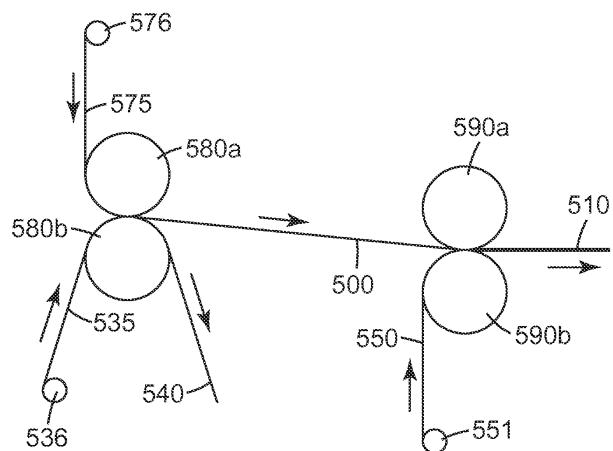
도면4a



도면4b



도면5



도면6

