(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0115296
(43) 공개일자 2012년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7017423
(22) 출원일자(국제) 2010년12월06일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년07월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/071847
(87) 국제공개번호 WO 2011/071022
국제공개일자 2011년06월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-282121 2009년12월11일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 아데카
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
(72) 발명자
나카무라 미치오
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
네기시 요시노리
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5쵸메 2반 13고 가부시키가이샤 아데카내
(74) 대리인
유미특허법인

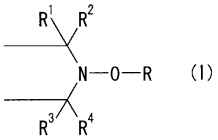
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **태양 전지용 봉지막**

(57) 요 약

본 발명은, 광이나 열의 영향에 의한 황변(黃變)이 방지됨으로써, 우수한 내광성(耐光性) 및 내열성을 가지는 태양 전지용 봉지막(封止膜)을 제공한다.

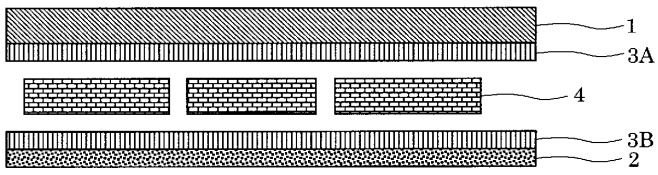
에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 중량부에 대하여, 하기 일반식 (I),



(I)

(식 중, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1?4의 저급 알킬기를 나타내고, R은 수소 원자, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)로 표시되는 부분 구조를 가지는 힌더드아민 화합물 0.05?10 중량부를 배합한 것을 특징으로 하는 태양 전지용 봉지막이다.

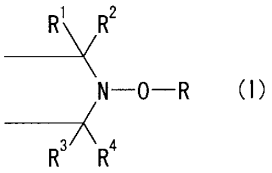
대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 중량부에 대하여, 하기 일반식 (I),



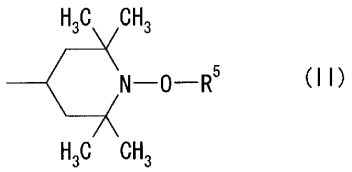
(I)

(식 중, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1?4의 저급 알킬기를 나타내고, R은 수소 원자, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)로 표시되는 부분 구조를 가지는 힌더드아민 화합물 0.05?10 중량부를 배합한, 태양 전지용 봉지막(封止膜).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 힌더드아민 화합물이, 하기 일반식 (II),



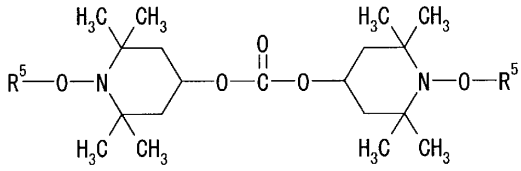
(II)

(식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)으로 표시되는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 구조를 가지는 힌더드아민 화합물인, 태양 전지용 봉지막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 힌더드아민 화합물이, 하기 일반식 (III),



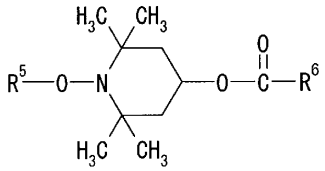
(III)

(식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)으로 표시되는 화합물인, 태양 전지 봉지막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 힌더드아민 화합물이, 하기 일반식 (IV),



(IV)

(식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타내고, R^6는 탄소 원자수 1?20의 알킬기를 나타냄)로 표시되는, 태양 전지용 봉지막.

청구항 5

표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막 중 어느 하나, 또는 양쪽 모두에 제1항에 기재된 태양 전지 봉지막을 사용한, 태양 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체를 주 성분으로 하는 태양 전지용 봉지막(封止膜) 및 이 봉지막을 사용한 태양 전지에 관한 것이며, 특히 황변(黃變) 방지성이 우수한 태양 전지용 봉지막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 자원의 유효 이용이나 환경 오염의 방지 등의 면을 고려하여, 태양광을 직접 전기 에너지로 변환하는 태양 전지가 주목되어, 개발이 진행되고 있다.

[0003] 태양 전지는, 일반적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이, 표면 측 투명 보호 부재(1)로서의 유리 기판과 배면 측 보호 부재[백 커버(back cover)](2) 사이에 EVA(에틸렌-아세트산 비닐 공중합체) 필름의 봉지막(3A, 3B)에 의해, 실리콘 발전 소자 등의 태양 전지용 셀(4)을 봉지한 구성을 취한다. 그리고, 이하에 있어서, 셀에 대하여 수광면 측에 배치하는 봉지막을 「표면 측 봉지막」이라고 칭하고, 셀의 후방 측에 배치하는 봉지막을 「배면 측 봉지막」이라고 칭한다.

[0004] 이와 같은 태양 전지는, 표면 측 투명 보호 부재(1), 표면 측 봉지막(3A), 태양 전지용 셀(4), 배면 측 봉지막(3B), 및 배면 측 보호 부재(2)를 이 순서로 적층하고, 가열 가압하여, EVA를 가교 경화시켜 접착 일체화함으로써 제조된다.

[0005] 상기 태양 전지에 있어서는, 발전 효율 향상 면에서, 태양 전지에 입사된 광을 가능한 한 효율적으로 태양 전지용 셀 내에 받아들일 수 있도록 할 필요가 있다. 따라서, 봉지용 EVA 필름은, 가능한 한 높은 투명성을 가지고, 입사된 태양광을 흡수하거나 반사시키지 않고, 대부분의 태양광을 투과시키는 것이 바람직하다.

[0006] 그러나, 태양 전지를 장기간 사용한 경우, 광, 열의 영향에 의해, 봉지용 EVA 필름이 황변되어, 태양광의 투과율이 저하되는 현상이 관찰되고, 그리고 이러한 황변에 의한 외관 불량이 문제가 되고 있다.

[0007] 이들 문제점 때문에, 봉지용 EVA 필름에, 각종 유기 과산화물, 자외선 흡수제 등의 각종 첨가제를 병용하는 수단 등에 대하여 개시되어 있다. 예를 들면, 특허 문헌 1에서는, 유기 과산화물(가교제)로서 퍼옥시에스테르계의 과산화물인 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산을 사용하고, 자외선 흡수제로서 모노하이드록시알콕시벤조페논계의 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논이 사용되고 있다. 또한, 특허 문헌 2에는, 유기 과산화물로서 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산을 사용하고, 자외선 흡수제로서 전술한 바와 같은 2-하이드록시-4-n-옥톡시벤조페논이 사용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 평 08-139347호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허출원 공개번호 2000-183381호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 전술한 종래의 봉지용 EVA 필름을 사용한 태양 전지에서도, 장기간에 걸쳐서 사용하면 봉지용 EVA 필름이 여전히 황변되어, 발전 성능의 저하를 초래하는 문제점이 있었다.

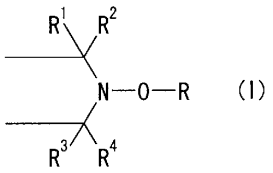
[0010] 특허 문헌 1이나 2에는 벤조페논계 자외선 흡수제가 제안되어 있으며, 안정화 효과는 나타내지만 태양 전지 셀의 수명에 비해 봉지막의 수명이 짧고, 결과적으로 태양 전지의 수명이 봉지막의 수명에 의존하는 상황이며, 태양 전지의 보급을 위해서는 추가적인 안정화가 요구되고 있다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은, 광이나 열의 영향에 의한 황변이 방지됨으로써, 우수한 내광성(耐光性) 및 내열성을 가지는 태양 전지용 봉지막을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 전술한 과제를 감안하여 여러가지로 검토한 결과, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체로 이루어지는 필름에 있어서, 특정 구조를 가지는 힌더드아민계 광 안정화제를 사용함으로써, 종래 바람직한 것으로 여겨지고 있던 힌더드아민계 광 안정제를 사용한 경우에 비해 내광성을 현저하게 향상시킬 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

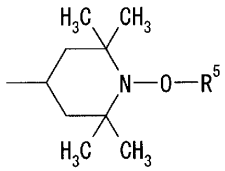
[0013] 즉, 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 중량부에 대하여, 하기 일반식 (I),

[0014] 

(I)

[0015] (식 중, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1?4의 저급 알킬기를 나타내고, R은 수소 원자, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)로 표시되는 부분 구조를 가지는 힌더드아민 화합물 0.05?10 중량부를 배합한 것을 특징으로 하는 것이다.

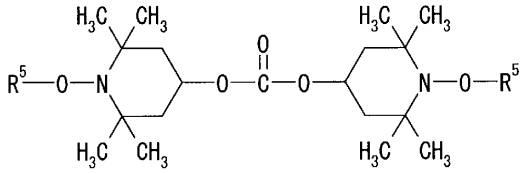
[0016] 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 상기 힌더드아민 화합물이, 하기 일반식 (II),

[0017] 

(II)

[0018] (식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)로 표시되는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 구조를 가지는 힌더드아민 화합물인 것이 바람직하다.

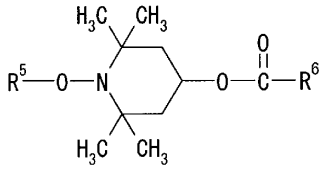
[0019] 또한, 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 상기 힌더드아민 화합물이, 하기 일반식 (III),

[0020] 

(III)

[0021] (식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 상기 힌더드아민 화합물이, 하기 일반식 (IV),



(IV)

[0023]

[0024] (식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타내고, R^6는 탄소 원자수 1?20의 알킬기를 나타냄)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 태양 전지는, 표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막 중 어느 하나, 또는 양쪽에 청구항 1에 기재된 태양 전지 봉지막을 사용한 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의하면, 장기간에 걸쳐 사용하더라도, 황변 등의 발생이 현저하게 억제되어, 우수한 내광성, 내열성을 가지는 태양 전지용 봉지막을 제공할 수 있게 된다. 또한, 상기 태양 전지용 봉지막은, 높은 자외선 흡수성을 장기간에 걸쳐 유지할 수 있고, 태양 전지 내부에 포함되는 셀 등의 열화를 억제할 수 있다. 따라서, 이와 같은 태양 전지용 봉지막을 사용한 태양 전지도, 내광성, 내열성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

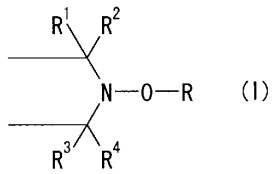
[0027] 도 1은 일반적인 태양 전지를 설명하기 위해 개략적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 태양 전지용 봉지막의 바람직한 태양을 이하에서 열거하여 기재한다.

[0029] 본 발명에 사용되는 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체로서는, 아세트산 비닐 단위가, 10?30 질량부, 더욱 바람직하게는 10?28 질량부, 특히 바람직하게는 22?28 질량부이다. 이 아세트산 비닐 함유율이 30 질량부를 초과하면, 수지의 점성이 저하되어, 봉지 시에 유리 기판과 백 커버 사이로부터 쉽게 누출될 우려가 있다. 또한, 광이나 열에 의해 열화되기 쉽다. 아세트산 비닐 함유율이 10 질량부 미만이 되면, 가공성이 저하되고, 얻어지는 필름이 지나치게 경질이 되기 때문에, 탈기성(degassing property)이 저하되어, 태양 전지 제조 시에 셀에 손상을 입히기가 쉬워지게 될 우려가 있다.

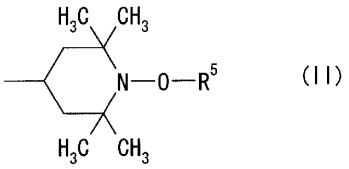
[0030] 본 발명에 사용되는 힌더드아민 화합물로서는, 하기 일반식 (I)로 표시되는 부분 구조를 가지는 힌더드아민계 화합물이 사용되고, 하기 일반식 (II)로 표시되는 부분 구조를 가지는 것이 내후성이 우수하므로 바람직하고, 하기 일반식 (III) 또는 (IV)로 표시되는 구조를 가지는 화합물이 현저한 안정화 효과를 나타내므로 특히 바람직하다.



(I)

[0031]

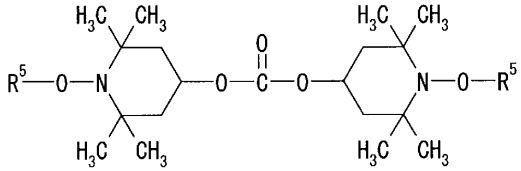
[0032] (식 중, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 탄소 원자수 1?4의 저급 알킬기를 나타내고, R은 수소 원자, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)



(II)

[0033]

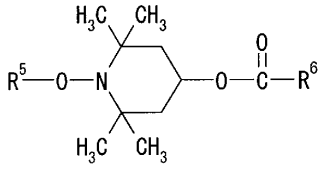
[0034] (식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)



(III)

[0035]

[0036] (식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타냄)



(IV)

[0037]

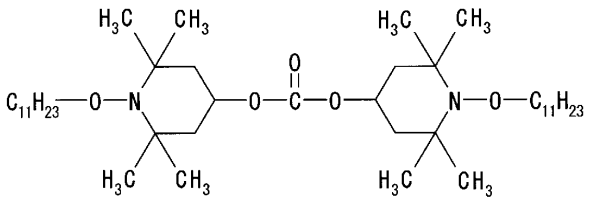
[0038] (식 중, R^5는 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기를 나타내고, R^6는 탄소 원자수 1?20의 알킬기를 나타냄)

[0039] 상기 R^1, R^2, R^3 및 R^4가 나타내는 탄소 원자수 1?4의 저급 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기를 예로 들 수 있다.

[0040] 상기 R^5가 나타내는, 하이드록시기로 치환되어 있어도 되는 탄소 원자수 1?18의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 이소부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, 헵틸기, n-옥틸기, 이소옥틸기, tert-옥틸기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기 등을 예로 들 수 있다. 또한, 이들 알킬기는 시클로알킬기로 치환되어 있어도 된다.

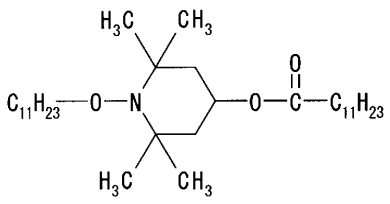
[0041] 상기 R^6가 나타내는, 탄소 원자수 5?8의 시클로알킬기로서는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기를 예로 들 수 있다. 이들은 알킬기 등으로 치환되어 있어도 된다.

[0042] 본 발명에 사용되는 일반식 (II)로 표시되는 부분 구조를 가지는 화합물로서는, 예를 들면, No.1?No.6의 화합물이 있다. 그리고, 화합물 No.6에 있어서의 n은, 2?3이다.



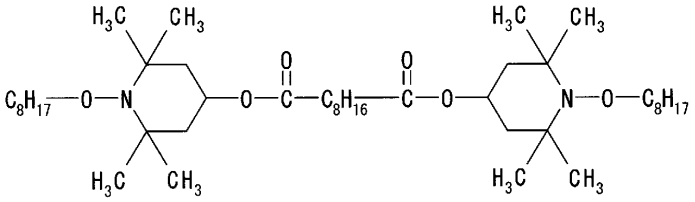
No. 1

[0043]

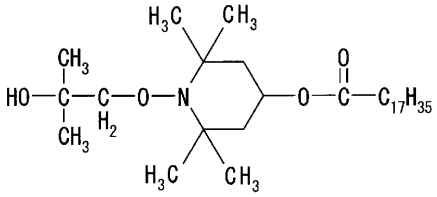


No. 2

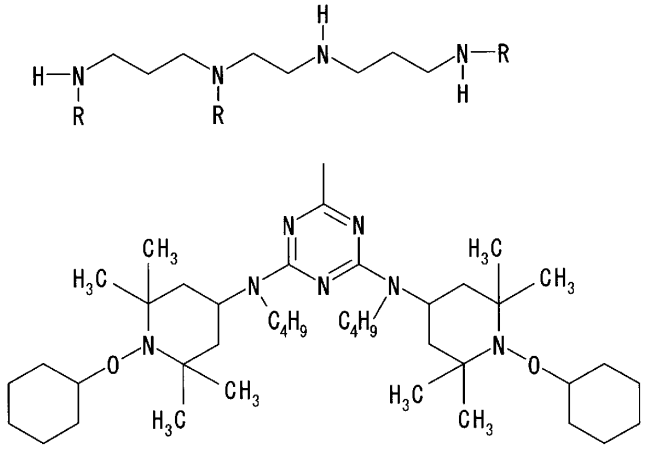
[0044]

[0045] 

No. 3

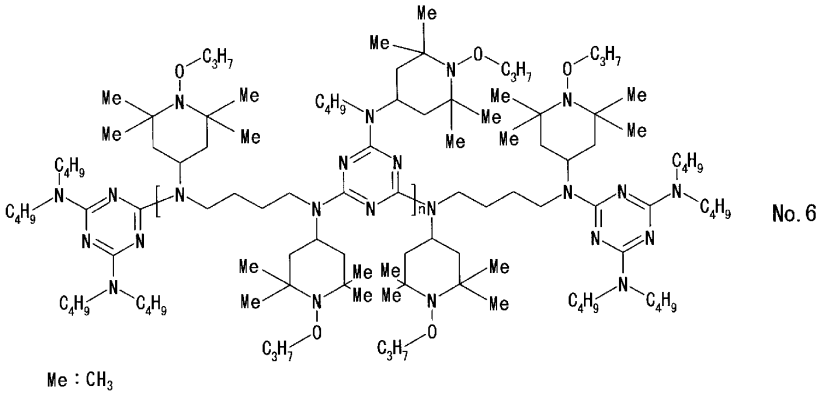
[0046] 

No. 4

[0047] 

No. 5

R:

[0048] 

No. 6

Me : CH_3

[0049] 상기 힌더드아민 화합물은, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 중량부에 대하여 0.05?10 중량부 사용하는 것이 바람직하고, 0.1?5 중량부가 더욱 바람직하며, 0.2?3 중량부가 특히 바람직하다. 0.05 중량부 미만에서는 안정화 효과를 얻을 수 없으며, 10 중량부보다 많이 사용하면 얻어지는 수지 조성물의 투명성을 저하시키거나 증량에 의한 안정화 효과의 향상 폭이 작아져 비용만 높아지는 등의 폐해가 나타나게 된다.

[0050] 본 발명은, 상기 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체에, 가교제를 더 사용하는 것이 바람직하고, 가교제로서는 과산화물 등이 사용된다. 사용되는 과산화물로서는, 2,5-디메틸헥산; 2,5-디하이드로퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥산; 3-디-tert-부틸퍼옥사이드; tert-디큐밀퍼옥사이드; 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)헥산; 2,5-디메틸-2,5-디(tert-부틸퍼옥시)헥신; 디큐밀퍼옥사이드; tert-부틸큐밀퍼옥사이드; α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시이소프로필)벤젠; α,α'-비스(tert-부틸퍼옥시)디이소프로필벤젠; n-부틸-4,4-비스(tert-부틸퍼옥시)부탄; 2,2-비스(tert-부틸퍼옥시)부탄; 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)시클로헥산; 1,1-비스(tert-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산; tert-부틸퍼옥시벤조에이트; 벤조일퍼옥사이드 등을 예로 들 수 있다.

[0051] 일반적으로, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체를 사용한 봉지막의 제조에서는, 모노머의 가교 밀도를 향상시키기 위하여, 전술한 유기 과산화물 등의 가교제가 사용된다. 그러나, 유기 과산화물의 사용은, 가교 밀도를 향상시

켜 내광성 등을 향상시킬 수 있는 반면, 봉지막 중에 반응 잔사(殘渣)와 미반응물을 잔류시키게 된다. 이와 같은 잔류물은, 불안정하기 때문에, 상기 잔류물을 포함하는 봉지막에 자외선을 포함하는 광이 조사되거나, 장기간에 걸쳐 가열되면, 상기 잔류물은 용이하게 분해되어, 라디칼을 발생시키고, 한번 라디칼이 발생하면, 새로운 라디칼이 연쇄적으로 생성되어, 폴리머의 산화 열화 및 공역 이중 결합의 생성에 의한 황변을 초래한다.

[0052] 따라서, 본 발명의 태양 전지용 봉지막에서는, 특정 구조를 가지는 힌더드아민계 광 안정화제 및 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체막에 있어서 가교제로서 사용되고 있는 유기 과산화물의 함유량을, 최적화하는 것이 바람직하다.

[0053] 본 발명의 태양 전지용 봉지막에 있어서, 상기 유기 과산화물의 함유량은, 상기 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 질량부에 대하여, 0.2?1.8 질량부이지만, 바람직하게는 0.25?1.7 질량부, 더욱 바람직하게는 0.3?1.5 질량부이다. 이로써, 봉지막 중에 유기 과산화물의 반응 잔사와 미반응물이 잔류되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 유기 과산화물의 함유량이 0.2 질량부 미만이면, 봉지막을 가교 경화시키는 시간이 필요 이상으로 길어질 우려가 있다.

[0054] 본 발명의 태양 전지용 봉지막에 사용되는 유기 과산화물로서는, 100℃ 이상의 온도에서 분해되어 라디칼을 발생하는 것이면, 어떠한 것이라도 사용할 수 있다. 유기 과산화물은, 일반적으로, 성막 온도, 조성물의 조정 조건, 경화 온도, 피착체의 내열성, 저장 안정성을 고려하여 선택된다. 특히, 반감기가 10시간이며, 분해 온도가 70℃ 이상인 것이 바람직하다.

[0055] 본 발명의 태양 전지용 봉지막은 내후성을 향상시키기 위해, 상기 힌더드아민계 광 안정화제와 자외선 흡수제를 병용하는 것이 바람직하다. 사용되는 자외선 흡수제로서는, 종래 공지의 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 트리아진계, 살리실산계, 시아노아크릴레이트계 등을 사용할 수 있다. 이들 중 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0056] 벤조페논계 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디(하이드록시메틸)벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4,4'-디(2-하이드록시에틸)벤조페논, 2,2'-디하이드록시-3,3'-디메톡시-5,5'-디(하이드록시메틸)벤조페논, 2,2'-디하이드록시-3,3'-디메톡시-5,5'-디(2-하이드록시에틸)벤조페논, 2,2'-디하이드록시-3,3'-디(하이드록시메틸)-5,5'-디메톡시벤조페논, 2,2'-디하이드록시-3,3'-디(2-하이드록시에틸)-5,5'-디메톡시벤조페논, 2,2-디하이드록시-4,4-디메톡시벤조페논 등이 있다.

[0057] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2-[2'-하이드록시-5'-(하이드록시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(2-하이드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(3-하이드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-메틸-5'-(하이드록시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-메틸-5'-(2-하이드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-메틸-5'-(3-하이드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-(하이드록시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-(2-하이드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-(2-하이드록시에틸)페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-부틸-5'-(3-하이드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-옥틸-5'-(하이드록시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-옥틸-5'-(2-하이드록시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-tert-옥틸-5'-(3-하이드록시프로필)페닐]-2H-벤조트리아졸 등이 있고, 또는 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(하이드록시메틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(5-브로모-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(3-하이드록시프로필)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(3-하이드록시프로필)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(5-브로모-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(3-하이드록시프로필)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(4-하이드록시부틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(5-클로로-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(4-하이드록시부틸)페놀], 2,2'-메틸렌비스[6-(5-브로모-2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(4-하이드록시부틸)페놀], 3,3-{2,2'-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-1-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)페닐]}프로판, 2,2-{2,2'-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-1-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)페닐]}부탄, 2,2'-옥시비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀], 2,2'-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀]설피드, 2,2'-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀]설폭시드, 2,2'-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀]설폰,
2,2'-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2-하이드록시에틸)페놀]아민 등이 있다.

[0058] 트리아진계 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2-(2-하이드록시-4-하이드록시메틸페닐)-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-하이드록시메틸페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-하이드록시프로필)페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-하이드록시프로필)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-하이드록시프로폭시)페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-하이드록시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(4-하이드록시부틸)페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(4-하이드록시부틸)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(4-하이드록시부톡시)페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(4-하이드록시부톡시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-에틸헥실옥시)페닐]-4,6-(2,4-디메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-{2-(2-에틸헥실옥시)에틸}페닐]-4,6-디페닐-s-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-하이드록시메틸페닐)-4,6-비스(2-하이드록시-4-메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시에틸)페닐]-4,6-비스(2-하이드록시-4-메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-하이드록시에톡시)페닐]-4,6-비스(2-하이드록시-4-메틸 페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-하이드록시프로필)페닐]-4,6-비스(2-하이드록시-4-메틸페닐)-s-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-하이드록시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2-하이드록시-4-메틸페닐)-s-트리아진, 2,4,6-트리스(2,4-비스(2-하이드록시에틸옥시)페닐)-s-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-4-{2-(2-에틸헥사노일옥시)에틸옥시}페닐]-s-트리아진, 2,4,6-트리스[2-하이드록시-3-메틸-4-{2-(2-에틸헥사노일옥시)에틸옥시}페닐]-s-트리아진 등이 있다.

[0059] 살리실산계 자외선 흡수제로서는, 페닐살리실레이트, p-tert-부틸페닐살리실레이트, p-옥틸페닐살리실레이트 등을 예로 들 수 있다.

[0060] 시아노아크릴레이트계 자외선 흡수제로서는, 2-에틸헥실-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트, 에틸-2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트, 테트라키스(2-시아노-3,3'-디페닐아크릴레이트메틸)메탄 등을 예로 들 수 있다.

[0061] 또한, 일반식 (I)의 부분 구조를 가지는 힌더드아민 화합물 이외의 힌더드아민계 광 안정화제는, 종래 공지의 것이면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다.

[0062] 예를 들면, 본 발명에서 사용하는 힌더드아민계 광 안정제와 병용 가능한 저분자량의 힌더드아민계 광 안정화제로서는, 데칸 이산 비스(2,2,6,6-테트라메틸-1(옥틸옥시)-4-피페리디닐)에스테르, 1,1-디메틸에틸하이드로퍼옥사이드 및 옥탄의 반응 생성물(분자량 737) 70 중량%와 폴리프로필렌 30 중량%로 이루어지는 것; 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)[[3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시페닐]메틸]부틸말로네이트(분자량 685); 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트 및 메틸-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜세바케이트의 혼합물(분자량 509); 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트(분자량 481); 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트(분자량 791); 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트(분자량 847); 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트와 트리데실-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 혼합물(분자량 900); 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트와 트리데실-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트의 혼합물(분자량 900) 등을 예로 들 수 있다.

[0063] 본 발명에서 사용하는 힌더드아민계 광 안정제와 병용 가능한 고분자량의 힌더드아민계 광 안정화제로서는, 폴리[{6-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노-1,3,5-트리아진-2,4-디일}{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}헥사메틸렌{(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노}](분자량 2,000?3,100); 숙신산 디메틸과 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올의 중합물(분자량 3,100?4,000); N,N',N",N"'-테트라키스-(4,6-비스-(부틸-(N-메틸-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아미노)-트리아진-2-일)-4,7-디아자데칸-1,10-디아민(분자량 2,286)과 상기 숙신산 디메틸과 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘에탄올의 중합물의 혼합물; 디부틸아민?1,3,5-트리아진?N,N'-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜-1,6-헥사메틸렌디아민과 N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)부틸아민의 중축합물(분자량 2,600?3,400) 등을 예로 들 수 있다. 전술한 힌더드아민계 광 안정화제는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0064] 전술한 본 발명에서 사용하는 힌더드아민계 광 안정제와 병용 가능한 힌더드아민계 광 안정화제의 함유량은, 상기 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 질량부에 대하여, 0.1?2.5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.1?1.0 질량부이다. 상기 함유량을, 0.1 질량부 이상으로 함으로써 안정화 효과를 충분히 얻을 수 있고, 2.5 질량부 이하로 함

으로써 힌더드아민계 광 안정화제의 과잉 첨가에 의한 봉지막의 황변을 고도로 방지할 수 있다.

[0065] 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 발전 소자와의 접착력 향상을 목적으로, 실란 커플링제를 더 포함해도 된다. 전술한 목적으로 사용되는 실란 커플링제로서는 공지된 것, 예를 들면, γ-클로로프로필트리메톡시실란; 비닐트리클로로실란; 비닐트리에톡시실란; 비닐트리스(β-메톡시에톡시)실란; γ-메타크릴로옥시프로필트리메톡시실란; β-(3,4-에톡시시클로헥실)에틸트리메톡시실란; γ-글리시독시프로필트리메톡시실란; 비닐트리아세톡시실란; γ-머캅토프로필트리메톡시실란; γ-아미노프로필트리메톡시실란; N-β-(아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란 등이 있다. 이들 실란 커플링제는, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 질량부에 대하여 5 질량부 이하, 바람직하게는 0.1?2 질량부로 사용된다.

[0066] 또한, 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체의 겔분율(gel fraction)을 향상시켜 내구성을 향상시키기 위하여, 가교 조제(관능기로서 라디칼 중합성기를 가지는 화합물)를 포함하는 것이 바람직하다. 전술한 목적으로 제공되는 가교 조제로서는, 공지된 것으로서 트리알릴시아누레이트; 트리알릴이소시아누레이트 등의 3 관능의 가교 조제 외에, (메타)아크릴에스테르(예, NK 에스테르 등)의 단관능 또는 2 관능의 가교 조제 등도 예로 들 수 있다. 이들 가교 조제는, EVA 100 질량부에 대하여, 일반적으로 10 질량부 이하, 바람직하게는 0.1?5 질량부, 더욱 바람직하게는 0.5?3.5 질량부로 사용된다.

[0067] 또한, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체의 안정성을 향상시킬 목적으로 하이드로퀴논; 하이드로퀴논모노메틸에테르; p-벤조퀴논; 메틸하이드로퀴논 등을 첨가할 수 있고, 이들은, 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체 100 중량부에 대하여 일반적으로 5 질량부 이하로 사용된다.

[0068] 본 발명의 태양 전지용 봉지막에는, 필요에 따라, 착색제, 노화 방지제, 변색 방지제 등을 더 첨가할 수 있다. 착색제의 예로서는, 금속 산화물, 금속분(金屬粉) 등의 무기 안료, 아조계, 프탈로시아닌계, 아지계, 산성 또는 염기 염료계 레이크 등의 유기 안료가 있다. 노화 방지제로서는, 아민계; 페놀계; 비스페닐계를 예로 들 수 있다.

[0069] 본 발명의 태양 전지용 봉지막의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 20㎛?2㎜이다.

[0070] 본 발명의 태양 전지용 봉지막은, 전술한 각종 성분을 포함하는 조성물을, 예를 들면, 압출 성형, 캘린더 성형 등에 의해 가열 압연함으로써 성막을 행하는 등, 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 또한, 상기 조성물을 용제에 용해시키고, 이 용액을 적절한 도포기(코터)로 적절한 지지체 상에 도포하고, 건조시켜 도막을 형성함으로써 시트상물(sheet-like matter)을 얻을 수도 있다. 그리고, 가열 온도는, 일반적으로, 50?90 ℃이다.

[0071] 본 발명에 의하면, 황변의 발생이 억제되고, 내광성, 내열성, 및 내후성이 우수한 태양 전지용 봉지막을 형성할 수 있다. 따라서, 이와 같은 봉지막을 태양 전지에 사용함으로써, 광이나 열의 영향을 받기 쉬운 실외 등의 가혹한 환경 하에 장기간에 걸쳐 설치되어도, 입사광을 효율적으로 태양 전지용 셀 내에 받아들일 수 있어, 발전 효율이 우수한 태양 전지를 실현할 수 있게 된다.

[0072] 본 발명의 태양 전지용 봉지막을 사용하여 태양 전지를 제조하기 위해서는, 도 1에 나타낸 바와 같이 표면 측 투명 보호 부재(1), 표면 측 봉지막(3A), 태양 전지용 셀(4), 배면 측 봉지막(3B) 및 배면 측 보호 부재(2)를 적층할 때, 표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막 중 적어도 한쪽에 본 발명의 봉지막을 사용하여 적층하고, 적층체를 통상적인 방법에 따라 진공 라미네이터로 온도 120?150 ℃, 탈기 시간 2?15 분, 프레스 압력 0.5?1 kg/cm^2, 프레스 시간 8?45 분으로 가열 가압 압착하면 된다.

[0073] 전술한 가열 가압 시에, 표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막에 포함되는 에틸렌-아세트산 비닐 공중합체를 가교시킴으로써, 표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막을 통하여, 표면 측 투명 보호 부재, 배면 측 보호 부재, 및 태양 전지용 셀을 일체화시켜, 태양 전지용 셀을 봉지할 수 있다.

[0074] 상기 태양 전지에 있어서, 본 발명의 봉지막은, 표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막 중 적어도 한쪽에 사용되지만, 광이나 열에 의한 열화에 따른 황변을 장기간에 걸쳐 고도로 억제할 수 있으므로, 적어도 표면 측 봉지막으로서 사용되는 것이 바람직하고, 표면 측 봉지막 및 배면 측 봉지막의 양쪽 모두에 사용되는 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 본 발명의 태양 전지용 봉지막과 함께 사용되는 표면 측 투명 보호 부재는, 통상적으로 규산염 유리이다. 유리 판의 두께는, 일반적으로 0.1?10 ㎜이며, 0.3?5 ㎜가 바람직하다. 유리 기판은, 일반적으로, 화학적으로 또는 열적으로 강화시킨 것이다.

[0076] 본 발명의 태양 전지용 봉지막과 함께 사용되는 배면 측 보호 부재는, 일반적으로 플라스틱 필름[예, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)]이지만, 내열성을 고려할 경우 불화 폴리에틸렌 필름이 바람직하다.

[0077] 표면 측 투명 보호 부재, 배면 측 보호 부재, 및 태양 전지용 셀 등의 상기 봉지막 이외의 부재에 대해서는, 종래 공지의 태양 전지와 동일한 구성을 가지고 있으면 되며, 특별히 제한되지 않는다.

[0078] [실시예]

[0079] 이하, 본 발명을 실시예에 따라 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0080] (실시예 1-1?1-9 및 비교예 1-1?1-8)

[0081] 하기와 같이 배합된 조성물을 사용하여, 80℃에서 캘린더 성형하여, EVA 필름을 성막하였다. 필름의 두께는 500㎛였다.

[0082] 에틸렌 아세트산 비닐 공중합체(아세트산 비닐 함유량 25 질량%)

[0083] 100 질량부

[0084] 유기 과산화물*1 0.5 질량부

[0085] 힌더드아민 화합물(표 1에 기재) 0.3 질량부

[0086] 자외선 흡수제(표 1에 기재) 0.3 질량부

[0087] 페놀계 산화 방지제*2 0.1 질량부

[0088] 인계 산화 방지제*3 0.1 질량부

[0089] 칼슘 스테아레이트 0.05 질량부

[0090] *1: 2,5-디메틸-2,5-비스(tert-부틸퍼옥시)헥산

[0091] *2: 테트라키스(3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오닐옥시메틸)메탄

[0092] *3: 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트

[0093] [파단 시간에 의한 평가]

[0094] 얻어진 EVA 필름을 선샤인웨더오메터(Sunshine Weather-O-Meter)(블랙 패널 온도 63℃, 워터 스프레이 없음)로 열화를 촉진시키고, 120시간마다 파단될 때까지의 시간을 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[0095] [표 1]

	힌더드아민 화합물		자외선 흡수제		파단 시간
	화합물	질량부	화합물	질량부	(시간)
실시예					
1-1	No.1	0.1	UVA-1*4	0.3	2040
1-2	No.1	0.3	—	—	2760
1-3	No.1	0.3	UVA-1*4	0.1	3600
1-4	No.1	0.3	UVA-1*4	0.3	4320
1-5	No.1	0.3	UVA-1*4	1.0	4680
1-6	No.1	0.3	화합물11*5	0.3	4080
1-7	No.1	1.0	UVA-1*4	0.3	6120
1-8	No.3	0.3	UVA-1*4	0.3	3720
1-9	No.4	0.3	UVA-1*4	0.3	3840
비교예					
1-1	—	—	—	—	1320
1-2	비교 1*6	0.3	—	—	1680
1-3	비교 1*6	0.3	UVA-1*4	0.3	1920
1-4	비교 2*7	0.3	UVA-1*4	0.3	2280
1-5	비교 3*8	0.3	UVA-1*4	0.3	2040
1-6	No.1	0.01	UVA-1*4	0.3	1440
1-7	No.1	20	UVA-1*4	0.3	6720
1-8	—	—	UVA-1*4	0.3	1440

[0096]

[0097] *4: 트리스(2-하이드록시-3-메틸-4-(2-에틸헥사노일옥시)페닐-s-트리아진

[0098] *5: 2,4-디하이드록시벤조페논

[0099] *6: (2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트

[0100] *7: (1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트

[0101] *8: 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물

[0102] (실시예 2-1?2-9 및 비교예 2-1?2-8)

[0103] 에틸렌 아세트산 비닐 공중합체(아세트산 비닐 함유량 25 질량%)를 에틸렌 아세트산 비닐 공중합체(아세트산 비닐 함유량 6 질량%)로 변경한 점 이외는 실시예 1-1과 동일하게 행하여 필름을 얻었다. 힌더드아민 화합물과 자외선 흡수제는, 하기 표 2에 기재된 것을 배합했다.

[0104] [카르보닐인덱스에 의한 평가]

[0105] 실시예 2에서 얻어진 EVA 필름(크기 50㎜×50㎜)을, 플로트 글래스(float glass)(두께 3 ㎜, 크기 50㎜×50㎜) 사이에 끼우고, 100℃ 하에서 5분간 탈기시킨 후, 10 kPa에서 10분간 프레스함으로써 예비 성형을 행하고, 이어서, 160℃에서 가열 가압하여, 내후성 측정용 샘플을 제조하였다. 이 내후성 측정 샘플을, 선샤인웨더오메터(블랙 패널 온도 63℃, 워터 스프레이 없음)로 120시간마다 카르보닐인덱스가 1.0을 초과할 때까지의 시간을 측정하였다.

[0106] [표 2]

	힌더드아민 화합물		자외선 흡수제		카르보닐인덱스가 1 이상(시간)
	화합물	질량부	화합물	질량부	
실시예					
2-1	No.1	0.1	UVA-1*4	0.3	1800
2-2	No.1	0.3	—	—	2400
2-3	No.1	0.3	UVA-1*4	0.1	2640
2-4	No.1	0.3	UVA-1*4	0.3	2880
2-5	No.1	0.3	UVA-1*4	1.0	3240
2-6	No.1	0.3	화합물11*5	0.3	2760
2-7	No.1	1.0	UVA-1*4	0.3	3720
2-8	No.3	0.3	UVA-1*4	0.3	2640
2-9	No.4	0.3	UVA-1*4	0.3	2760
비교예					
2-1	—	—	—	—	360
2-2	비교1*6	0.3	—	—	960
2-3	비교1*6	0.3	UVA-1*4	0.3	1200
2-4	비교2*7	0.3	UVA-1*4	0.3	1680
2-5	비교3*8	0.3	UVA-1*4	0.3	1920
2-6	No.1	0.01	UVA-1*4	0.3	600
2-7	No.1	20	UVA-1*4	0.3	4080
2-8	—	—	UVA-1*4	0.3	480

[0107]

[0108] *4: 트리스(2-하이드록시-3-메틸-4-(2-에틸헥사노일옥시)페닐-s-트리아진

[0109] *5: 2,4-디하이드록시벤조페논

[0110] *6: (2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트

[0111] *7: (1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)세바케이트

[0112] *8: 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물

[0113] 비교예 1-7은, 성형은 가능했지만 필름 표면에 점성이 있는 분출물이 있어 내후성 측정 샘플의 제조 시의 작업성에 문제가 있었다.

부호의 설명

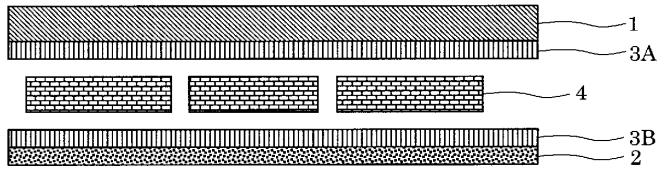
[0114] 1: 표면 측 투명 보호 부재

2: 배면 측 보호 부재

3A: 표면 측 봉지막

3B: 배면 측 봉지막

4: 태양 전지용 셀

도면

도면1