

명세서

발명의 명칭: 봉지재 필름용 조성물 및 이를 포함하는 봉지재 필름 기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 8월 25일자 한국 특허 출원 10-2022-0107003, 2022년 9월 6일자 한국 특허 출원 10-2022-0112873 및 2023년 4월 3일자 한국 특허 출원 10-2023-0043750에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 기술분야
- [5] 본 발명은 봉지재 필름용 조성물, 봉지재 필름 및 태양전지 모듈에 관한 것이다.
- [6]

배경기술

- [7] 지구 환경 문제, 에너지 문제 등이 갈수록 심각해지고 있는 가운데, 환경 오염과 고갈 우려가 없는 에너지 생성 수단으로서 태양전지가 주목받고 있다. 태양전지를 건물의 지붕 등 옥외에서 사용하는 경우, 일반적으로 태양전지의 모듈 형태로 사용한다. 태양전지 모듈 제조시 결정형 태양전지 모듈을 얻기 위해서는, 전면 유리/태양전지 봉지재/결정형 태양전지 소자/태양전지 봉지재/후면 유리(또는 후면 보호 시트)의 순서대로 적층한다. 상기 태양전지 봉지재로서, 일반적으로 투명성, 유연성, 접착성 등이 우수한 에틸렌/아세트산비닐 공중합체나 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 등이 사용된다.
- [8] 태양전지 모듈은 실리콘, 갈륨-비소, 구리-인듐-셀렌 등의 태양전지 소자를 상부 투명 보호재와 하부 기판 보호재로 보호하고 태양전지 소자와 보호재를 밀봉재로 고정하여 패키징한 것이다. 일반적으로는, 태양전지 모듈에 있어서의 태양전지 소자의 밀봉재는 유기 과산화물이나 실란 커플링제를 배합한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 시트상으로 압출 성형함으로써 제작되어 있고, 얻어진 시트상의 밀봉재를 사용하여 태양전지 소자를 밀봉하여 태양전지 모듈이 제조되어 있다.
- [9] 상기과 같은 태양전지 모듈 제조 시, 생산성 향상을 위해서 봉지재 필름용 조성물에 포함되는 여러 원료와 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 친화성을 증가시켜 흡수성을 높이는 것이 하나의 방안이 될 수 있다. 특히, 봉지재 필름 제조를 위해 필수적으로 사용되는 가교제, 가교 조제 등은 극성 물질로서 비극성인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에 대한 흡수성이 낮을 수밖에 없고, 이는 생산성 저하를 유발하는 요인 중 하나로 지목된다.
- [10]
- [11] [선행기술문헌]

- [12] [특허문헌]
 [13] (특허문헌 1) 일본 공개특허 2015-211189
 [14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명의 목적은 봉지재 필름 제조 시 초기 단계에서 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 함침 시간을 단축시키고, 봉지재 필름용 조성물 내 함침된 가교제 성분의 이행률을 낮추는 것이다.

[16]

과제 해결 수단

- [17] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 봉지재 필름용 조성물, 봉지재 필름 및 태양전지 모듈을 제공한다.
- [18] (1) 본 발명은 FT-IR 스펙트럼으로부터 계산하였을 때, C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)이 3 내지 70인 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [19] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 봉지재 필름용 조성물 및 가교제를 이용하여 봉지재 필름 제조시, 하기 수학식 1로 표시되는 가교제 이행률이 4.5% 이하인 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [20] [수학식 1]
- [21]
$$\text{가교제 이행률(\%)} = [\text{봉지재 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량/가교제의 총 중량}] \times 100$$
- [22] 상기 수학식 1에서,
- [23] 상기 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량은, 상기 봉지재 필름용 조성물을 이용하여 봉지재 필름을 제조한 후 -5°C에서 1주일 동안 보관한 후 측정된 값이고,
- [24] 상기 가교제의 총 중량은, 상기 봉지재 필름에 포함된 가교제의 총 중량이다.
- [25] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, FT-IR 스펙트럼으로부터 계산하였을 때, C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)이 10 내지 50인 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [26] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 가교제 이행률이 0.1 내지 4.3인 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [27] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 봉지재 필름용 조성물은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 다공성 실리카를 포함하는 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [28] (6) 본 발명은 상기 (5)에 있어서, 상기 다공성 실리카는 ASTM D1483-12(2016)에 의하여 측정된 흡유량이 40 mL/100g 초과인 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.

- [29] (7) 본 발명은 상기 (5) 또는 (6)에 있어서, 상기 다공성 실리카는 실라놀기의 -OH 함량이 다공성 실리카 총 중량 기준으로 1.0 중량% 이상인 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [30] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 유기 퍼옥사이드, 가교 조제, 실란 커플링제, 불포화 실란 화합물, 아미노 실란 화합물, 광안정제, UV 흡수제 및 열안정제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [31] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나의 봉지재 필름용 조성물을 포함하는 봉지재 필름을 제공한다.
- [32] (10) 본 발명은 상기 (9)의 봉지재 필름을 포함하는 태양전지 모듈을 제공한다.
- [33]

발명의 효과

- [34] 본 발명에 따른 봉지재 필름용 조성물을 이용하여 봉지재 필름 제조 시, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 함침 시간을 단축시킴으로써 봉지재 필름 생산 공정의 경제성을 개선할 수 있다. 또한, 가교제 조성물 성분의 이행을 지연시켜 모듈 제조 자동화 공정 시 발생 가능한 봉지재 필름의 슬립 현상을 억제할 수 있다.
- [35]

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [37] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [38]
- [39] <봉지재 필름용 조성물>
- [40] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 FT-IR 스펙트럼으로부터 계산하였을 때, C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)이 3 내지 70인 것을 특징으로 한다.

- [41]
- [42] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함한다. 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 에틸렌과 알파-올레핀계 단량체를 공중합하여 제조된 것으로서, 이 때 공중합체 내 알파-올레핀계 단량체로부터 유래된 부분을 의미하는 상기 알파-올레핀은 탄소수 4 내지 20의 알파-올레핀, 구체적으로 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 또는 1-에이코센 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [43] 이 중에서도, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐일 수 있고, 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [44] 또한, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서 알파-올레핀의 함량은 상기한 물성적 요건을 충족하는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있으며, 구체적으로는 0 초과 99 이하 몰%, 10 내지 50 몰%일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [45] 본 발명에서, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 준비하는 방법이나 수득 경로는 제한되지 않으며, 통상의 기술자가 봉지재 필름용 조성물의 물성과 목적을 고려하여 적절한 것을 선택하여 사용할 수 있다.
- [46] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물에 포함된 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 밀도가 0.850 내지 0.910 g/cc 범위일 수 있고, 이 때 상기 밀도는 ASTM D-792-20에 따라 측정된 밀도를 의미할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 밀도는 0.855 g/cc 이상, 0.860 g/cc 이상, 또는 0.865 g/cc 이상, 또는 0.870 g/cc 이상일 수 있고, 0.905 g/cc 이하, 또는 0.900 g/cc 이하, 0.895 g/cc 이하일 수 있다.
- [47] 일반적으로 봉지재 필름용 조성물에 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 사용 시, 공중합체의 밀도가 낮을수록 결정성이 낮아 광학적 투명성이 높고, 가교제 함침 시간이 짧게 걸리는 장점이 있지만, 너무 낮게 되면, 펠렛 보관 시 펠렛 간 블로킹이 생겨 펠렛 투입 공정이 용이하지 않을 수 있고, 시트 성형 시 권취를 표면에 달라붙기 쉬워지며, 시트 간 블로킹을 유발할 수 있어 시트의 조출성이 문제가 생기고 봉지재 필름용 시트 제작 공정에서 여러 문제들이 발생할 수 있다.
- [48] 그러나, 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 상기 밀도의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함하면서도, 펠렛 및 시트의 블로킹성, 끈적임들에 대한 저항성은 높으면서, 종래에 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 사용할 때 수반되었던 함침 시간 지연의 문제를 개선하는 것을 특징으로 한다.
- [49] 또한, 본 발명의 봉지재 필름용 조성물 내 실라놀기 및 실록산기 등을 통해, 가교제와의 우수한 상용성을 나타내어 경시 변화에 따른 가교제 성분 이행률이 감소하고 유리 기판 위에서의 우수한 내슬립성을 나타낸다.
- [50]
- [51] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 다공성 실리카를 포함할 수 있다. 다공성 실리카를 포함함으로써, 앞서 서술한 바와 같이 본 발명의 봉지재 필름용 조성물을 대상으로 FT-IR 스펙트럼으로부터 계산하였을 때, C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)은 3 내지 70으로 계산된다.
- [52] FT-IR(Fourier Transformation-Infrared) 장비는 분광 장비 중 기초적인 것 중에 하나이며 대부분의 화학 작용기(functional group)의 존재 유무를 판단하는 장비로서, 적외선을 시료에 조사했을 때 조사된 빛의 일부가 시료에 흡수되면서 특정 피크로 나타나는데, 이러한 특정 피크를 통해 해당 시료의 특성을 파악할 수 있다.

- [53] 특정 피크는 특정 작용기에서만 나타나는 피크이며 피크의 위치는 핸드북(handbook)에서 확인 가능하다.
- [54] 상기 Si-O 밴드 적분값은 1016cm^{-1} 내지 1247cm^{-1} 영역의 적분값일 수 있고, 상기 C-H 밴드 적분값은 1975cm^{-1} 내지 2110cm^{-1} 영역의 적분값일 수 있다.
- [55]
- [56] 보다 구체적으로, 상기 C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)은 3 내지 70, 구체적으로 4 내지 60, 또는 5 내지 50 일 수 있다.
- [57] 이는, 본 발명의 봉지재 필름용 조성물에서, 다공성 실리카 내 Si-O 성분이 일정 함량 이상일 경우, 가교제의 카보닐기(Carbonyl group)와 수소 결합할 수 있는 site 가 많다는 것을 의미하고, 이는 곧 가교제 함침 반응에서 함침 속도 촉진을 유발하여 함침 공정 시간을 단축시킬 수 있는 요소로 작용할 수 있다.
- [58]
- [59] 또한, 본 발명의 봉지재 필름용 조성물 및 가교제를 이용하여 봉지재 필름 제조 시, 하기 수학식 1로 표시되는 가교제 이행률이 4.5% 이하일 수 있다.
- [60] [수학식 1]
- [61] $\text{가교제 이행률}(\%) = [\text{필름 표면으로 이행된 가교제의 중량} / \text{가교제의 총 중량}] \times 100$
- [62] 상기 수학식 1에서,
- [63] 상기 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량은, 상기 봉지재 필름용 조성물을 이용하여 봉지재 필름을 제조한 후 -5°C 에서 1주일 동안 보관한 후 측정된 값이고,
- [64] 상기 가교제의 총 중량은, 상기 봉지재 필름에 포함된 가교제의 총 중량이다.
- [65]
- [66] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 다공성 실리카를 포함하는 것으로, 상기 다공성 실리카는 일정량의 실라놀기의 -OH 함량과 일정 값의 비표면적을 만족하는 것이다. 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 일정량의 실라놀기의 -OH 함량과 일정 값의 비표면적을 만족하는 다공성 실리카를 포함하여 가교제 성분의 이행 현상이 억제되어 낮은 가교제 이행률을 나타낼 수 있다.
- [67] 구체적으로, 상기 수학식 1로 표시되는 가교제 이행률은 4.5 중량% 이하이고, 구체적으로 0.1 내지 4.3 중량%, 또는 0.5 내지 4.3 중량%일 수 있다. 상기와 같이 낮은 값의 가교제 이행률을 나타냄으로써, 이를 이용하여 봉지재 필름 제조 시 봉지재 필름으로서 물성이 지속적으로 유지될 뿐만 아니라, 태양광 모듈 제조 공정 시 유리 기판 위에서 우수한 내슬립성을 나타낼 수 있다.
- [68]
- [69] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 다공성 실리카를 포함할 수 있다.

- [70] 상기 다공성 실리카는 ASTM D1483-12(2016)에 의하여 측정된 흡유량이 40 mL/100g 초과일 수 있다.
- [71] 구체적으로, 상기 다공성 실리카의 흡유량은 40 mL/100g 초과이고, 보다 구체적으로, 60 내지 500 mL/100g, 예컨대, 40 mL/100g 초과, 60 mL/100g 이상, 70 mL/100g 이상, 80 mL/100g 이상, 100 mL/100g 이상, 130 mL/100g 이상일 수 있고, 500 mL/100g 이하, 450 mL/100g 이하, 400 mL/100g 이하, 300 mL/100g 이하, 200 mL/100g 이하일 수 있다.
- [72] 본 발명에서 사용하는 다공성 실리카의 흡유량은 상기 범위 내에 해당하는데, 이는 다공성 실리카가 액체 가교제에 대한 흡수성이 우수하다는 것을 의미한다. 특히, 본 발명에서는 40 mL/100g 초과인 높은 흡유량을 가지는 다공성 실리카를 사용함으로써, 봉지재 필름용 조성물에 사용하였을 때 다공성 실리카가 가지는 액체 성분 첨가제에 대한 우수한 흡유 특성, 실리카 내 하이드록시기와 가교제 내 카보닐기와의 수소 결합 효과로 인해 가교제의 함침 시간 단축 및 낮은 가교제 이행률 효과가 나타나는 것이다.
- [73]
- [74] 상기 다공성 실리카의 실라놀기(Si-O-H)의 -OH 함량은 다공성 실리카 총 중량 기준으로 1.0 중량% 이상일 수 있고, 구체적으로 1.5 중량% 이상, 2.0 중량% 이상, 2.5 중량% 이상, 3.0 중량% 이상, 5.0 중량% 이하, 4.5 중량% 이하일 수 있다.
- [75] 상기 실라놀기의 -OH 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 다공성 실리카를 포함하는 봉지재 필름용 조성물을 장기 보관하였을 때 가교제의 표면 방향으로 이행 현상이 억제될 수 있고, 가교제의 흡수 속도가 향상될 수 있다. 상기 실라놀기의 -OH 함량이 부족할 경우 가교제의 이행 현상 억제가 부족할 수 있고, 상기 실라놀기의 -OH 함량이 과할 경우 공기 중의 수분이 이에 흡착되어 가교제, 실란 커플링제와 배합시 부반응을 일으켜 가교도 및 접착 강도가 저하될 수 있다.
- [76]
- [77] 또한, 상기 다공성 실리카의 비기공 부피(specific pore volume)는 0.1 mL/g 초과이고, 구체적으로 0.2 내지 5.0 mL/g, 예컨대, 0.2 mL/g 이상, 0.3 mL/g 이상, 0.5 mL/g 이상, 0.7 mL/g 이상, 5.0 mL/g 이하, 3.0 mL/g 이하, 2.5 mL/g 이하, 2.0 mL/g 이하, 1.0 mL/g 이하일 수 있다.
- [78] 본 발명에서 사용하는 다공성 실리카의 비기공 부피는 상기 범위 내에 해당하는데, 이는 다공성 실리카가 액체 가교제에 대한 흡수성이 우수하다는 것을 의미한다. 특히, 본 발명에서는 0.1 mL/g 초과인 큰 비기공 부피를 가지는 다공성 실리카를 사용함으로써, 봉지재 필름용 조성물에 사용하였을 때 가교제를 효율적으로 흡수하여 가교제의 함침 시간을 단축하는 효과가 나타나게 한다.
- [79] 또한, 본 발명의 다공성 실리카는 상기 흡유량 및 비기공 부피를 동시에 충족하는 것이 특징인데, 둘 중 하나라도 상기 범위 내에 해당하지 않을 경우, 액체 가교

제가 잘 흡수되지 않는 문제점이 나타날 수 있으며, 이는 가교제의 함침을 방해하는 요인으로 작용할 수 있다.

[80] 또한, 상기 다공성 실리카를 이용할 경우, 체적저항률 또한 상승하는 효과가 함께 나타난다. 이는 다공성 실리카가 절연체의 역할을 하기 때문이며, 특히 상기 흡유량 및 비기공 부피를 가지는 다공성 실리카를 이용할 때에 나타나는 효과이다.

[81]

[82] 본 발명에서, 상기 다공성 실리카는 봉지재 필름용 조성물 기준 0.1 내지 1.5 중량%이고, 구체적으로, 0.1 내지 1.0 중량%일 수 있다.

[83] 다공성 실리카의 함량이 상기 범위보다 적을 경우, 다공성 실리카로 인해 액체 가교제를 효율적으로 흡수하고 다공성 실리카의 작용기를 통해 가교제의 함침 시간을 단축시키는 효과가 미미하고, 다공성 실리카의 함량이 상기 범위보다 많을 경우, 봉지재 필름의 광학적 투명성을 저해하는 부작용을 유발할 수 있다.

[84]

[85] 본 발명에서, 상기 다공성 실리카는 평균 입경이 1 내지 20 μm 일 수 있고, 구체적으로 1.0 μm 이상, 1.2 μm 이상, 2.0 μm 이상, 15.0 μm 이하, 14.0 μm 이하, 10.0 μm 이하, 5.0 μm 이하일 수 있다.

[86] 다공성 실리카가 상기 크기를 가질 때, 봉지재 시트 내에 분산이 잘 되어 광학적 투명성을 유지할 수 있고, 봉지재 시트 권취 및 보관 시, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 낮은 밀도로 인한 시트 블로킹을 억제할 수 있다. 또한, 다공성 실리카의 평균 입경이 너무 커서 시트 표면 불균일에 의한 외관 불량률이 유발되는 것을 억제할 수 있다.

[87]

[88] 또한, 본 발명에서, 상기 다공성 실리카는 비표면적이 40 내지 800 m^2/g 일 수 있고, 구체적으로, 50 m^2/g 이상, 100 m^2/g 이상, 150 m^2/g 이상, 200 m^2/g 이상, 300 m^2/g 이상, 400 m^2/g 이상, 750 m^2/g 이하, 700 m^2/g 이하, 600 m^2/g 이하일 수 있다. 다공성 실리카의 비표면적이 상기 범위 내일 때, 다공성 실리카의 실라놀기(또는 OH 포함 작용기)와 가교제의 극성기 간 결합이 효율적으로 이루어져 가교제의 함침 시간이 단축되는 등 장점이 나타날 수 있다.

[89]

[90] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 전술한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 다공성 실리카 외에도 공지의 유기 퍼옥사이드, 가교 조제, 실란 커플링제, 불포화 실란 화합물, 아미노 실란 화합물, 광안정제, UV 흡수제 및 열안정제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[91]

[92] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 가교제를 포함한다. 상기 가교제는 실란 변성 수지 조성물의 제조 단계에서는 라디칼 개시제로서, 수지 조성물에 불포화 실

란 화합물이 그래프트되는 반응을 개시하는 역할을 할 수 있다. 또한, 광전자 장치의 제조 시에 라미네이션하는 단계에서 상기 실란 변성 수지 조성물 사이 또는 실란 변성 수지 조성물과 비변성 수지 조성물 사이의 가교 결합을 형성함으로써, 최종 제품, 예컨대 봉지재 시트의 내열 내구성을 향상시킬 수 있다.

- [93] 상기 가교제는 비닐기의 라디칼 중합을 개시할 수 있거나 가교 결합을 형성할 수 있는 가교성 화합물이라면 기술 분야에서 공지된 다양한 가교제를 다양하게 사용할 수 있으며, 예를 들면, 유기 과산화물, 히드로과산화물 및 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [94] 예컨대, 태양전지용 봉지재는 가교제로 유기 과산화물을 포함할 수 있으며, 상기 유기 과산화물은 태양전지용 봉지재의 내후성을 향상시키는 역할을 한다.
- [95] 구체적으로, t-부틸큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디-큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-3-헥신 등의 디알킬퍼옥사이드류; 큐멘 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 히드로 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(히드로퍼옥시)헥산, t-부틸히드로퍼옥사이드 등의 히드로퍼옥사이드류; 비스-3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, o-메틸벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드류; t-부틸퍼옥시 아이소 부틸레이트, t-부틸퍼옥시 아세테이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트(TBEC), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시 피바레이트, t-부틸퍼옥시 옥토에이트, t-부틸퍼옥시아이소프로필 카보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸퍼옥시프탈레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)-3-헥신 등의 퍼옥시 에스터류; 및 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드 등의 케톤 퍼옥사이드류, 라우릴 퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [96] 상기 유기 과산화물은 120 내지 135°C, 예를 들어, 120 내지 130°C, 120 내지 125°C, 바람직하게는 121°C의 1시간 반감기 온도를 가지는 유기 과산화물일 수 있다. 상기 "1시간 반감기 온도"란 상기 가교제의 반감기가 1시간이 되는 온도를 의미한다. 상기 1시간 반감기 온도에 따라, 라디칼 개시 반응이 효율적으로 일어나는 온도가 상이해지며, 따라서, 전술한 범위의 1시간 반감기 온도를 가지는 유기 과산화물을 가교제로서 사용할 경우, 광전자 장치를 제조하기 위한 라미네이션 공정 온도에서 라디칼 개시 반응, 즉, 가교 반응이 효과적으로 진행될 수 있다.
- [97] 상기 가교제는 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 100 중량부 기준 0.01 중량부 내지 2 중량부, 예를 들면, 0.05 중량부 내지 1.5 중량부, 0.1 중량부 내지 1.5 중량부, 또는 0.5 중량부 내지 1.5 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 가교제가 상기 범위로 포함될 경우, 내열 특성의 향상 효과가 충분히 나타나면서도, 봉지재 필름의 성형성 또한 우수하여 공정상 제약이나 봉지재 물성 저하가 발생하지 않을 수 있다.

[98]

[99] 가교 조제

[100] 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 상기 가교제 이외에도 가교 조제를 포함할 수 있다. 상기 가교 조제가 수지 조성물에 포함됨으로써 전술한 가교제에 의한 수지 조성물 사이의 가교도를 높일 수 있으며 이에 따라 최종 제품, 예컨대 봉지재 시트의 내열 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.

[101]

[102] 상기 가교 조제는 기술 분야에서 공지된 다양한 가교 조제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 가교 조제로서, 알릴기 또는 (메타)아크릴옥시기 등의 불포화기를 적어도 하나 이상 함유하는 화합물을 사용할 수 있다.

[103]

상기 알릴기를 함유하는 화합물은 예를 들어, 트리알릴 이소시아누레이트 (TAIC), 트리알릴 시아누레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 푸마레이트 또는 디알릴 말레에이트와 같은 폴리알릴화합물이 예시될 수 있으며, 상기 (메타)아크릴옥시기를 함유하는 화합물은 예를 들어, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트라이메타크릴레이트와 같은 폴리(메타)아크릴록시화합물 등이 예시될 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.

[104]

상기 가교 조제는 상기 봉지재 필름용 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 0.5 중량부, 예를 들면, 0.01 내지 0.3, 0.015 내지 0.2 또는 0.016 내지 0.16 중량부의 함량으로 포함되며, 상기 가교 조제가 0.01 중량부 미만으로 포함될 경우, 내열 특성의 향상 효과가 미미하며, 0.5 중량부를 초과하여 포함될 경우 최종 제품, 예컨대 봉지재 시트의 물성에 영향을 미치는 문제가 발생하고 생산 단가가 증가할 수 있다.

[105]

[106] 실란 커플링제

[107] 상기 실란 커플링제는 봉지재 필름과 태양전지 셀의 접착력을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

[108]

상기 실란 커플링제로는, 예를 들어, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란, γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 및 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(MEMO)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[109]

상기 실란 커플링제는 봉지재 필름용 조성물 100 중량부 기준 0.1 중량부 내지 0.4 중량부로 포함될 수 있다. 실란 커플링제의 함량이 상기 범위 내일 때, 태양전지 모듈 제작 시 유리와의 접착력이 우수하여 수분 침투에 따른 모듈의 장기 성능 저하를 방지할 수 있다.

[110]

- [111] 또한, 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 불포화 실란 화합물, 아미노 실란 화합물, 광 안정제, UV 흡수제 및 열 안정제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다.
- [112] 상기 불포화 실란 화합물은 라디칼 개시제 등의 존재 하에서 본 발명 공중합체의 단량체의 중합단위를 포함하는 주쇄에 그래프팅(grafting)되어 실란 변성 수지 조성물 또는 아미노 실란 변성 수지 조성물에 중합된 형태로 포함될 수 있다.
- [113] 상기 불포화 실란 화합물은 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리프로폭시 실란, 비닐트리아이소프로폭시 실란, 비닐트리부톡시 실란, 비닐트리펜톡시 실란, 비닐트리페녹시 실란, 또는 비닐트리아세톡시 실란 등일 수 있고, 일 예로서 이 중 비닐트리메톡시 실란 또는 비닐트리에톡시 실란을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [114]
- [115] 또한, 상기 아미노 실란 화합물은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 그래프팅 변성 단계에서 공중합체의 주쇄에 그래프팅된 불포화 실란 화합물, 예컨대 비닐트리에톡시실란의 알콕시기와 같은 반응성 관능기를 히드록시기로 전환하는 가수분해 반응을 촉진시키는 촉매로서 작용함으로써, 상 하부의 유리기관 또는 불소수지 등으로 구성되는 이면 시트와 접착 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 또한 이와 동시에, 상기 아미노 실란 화합물은 직접 공중합 반응에 반응물로서도 관여함으로써, 아미노 실란 변성 수지 조성물에 아민 관능기를 가지는 모이어티를 제공할 수 있다.
- [116] 상기 아미노 실란 화합물로는 아민기를 포함하는 실란 화합물로서, 1차 아민, 2차 아민이면, 특별히 제한되지 아니한다. 예를 들어, 아미노 실란 화합물로는 아미노트리알콕시실란, 아미노디알콕시실란 등을 사용할 수 있으며, 예로는 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; APTES), 비스[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민, 비스[(3-트리메톡시실릴)프로필]아민, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 (N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine; DAS), 아미노에틸아미노프로필트리에톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노에틸아미노메틸트리에톡시실란, 아미노에틸아미노메틸메틸디에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리메톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필메틸디메톡시실란, 디에틸렌아미노메틸메틸디에톡시실란, (N-페닐아미노)메틸트리메톡시실란, (N-페닐아미노)메틸트리에톡시실란, (N-페닐아미노)메틸메틸디메톡시실란, (N-페닐아미노)메틸메틸디에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필메틸디메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필메틸디에톡시실란, 및 N-(N-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상

을 들 수 있다. 상기 아미노 실란 화합물은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[117]

[118] 상기 광 안정제는 상기 조성물이 적용되는 용도에 따라서 수지의 광열화 개시의 활성종을 포착하여, 광산화를 방지하는 역할을 할 수 있다. 사용할 수 있는 광 안정제의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 힌더드 아민계 화합물 또는 힌더드 피페리딘계 화합물 등과 같은 공지의 화합물을 사용할 수 있다.

[119]

상기 UV 흡수제는 조성물의 용도에 따라서 태양광 등으로부터의 자외선을 흡수하여, 분자 내에서 무해한 열 에너지로 변환시켜, 수지 조성물 중의 광열화 개시의 활성종이 여기되는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다. 사용할 수 있는 UV 흡수제의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 아크릴니트릴계, 금속 착염계, 힌더드 아민계, 초미립자 산화 티탄 또는 초미립자 산화 아연 등의 무기계 UV 흡수제 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[120]

또한, 상기 열 안정제의 예로는 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스테르 아인산, 테트라키스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포네이트 및 비스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)펜타에리쓰리톨디포스파이트 등의 인계 열안정제; 8-히드록시-5,7-디-*tert*-부틸-푸란-2-온과 α -크실렌과의 반응 생성물 등의 락톤계 열안정제를 들 수 있고, 상기 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[121]

상기 광 안정제, UV 흡수제, 열 안정제의 함량은 특별히 한정되지 않는다. 즉, 상기 첨가제의 함량은, 수지 조성물의 용도, 첨가제의 형상이나 밀도 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있고, 통상적으로 봉지재 필름용 조성물의 전체 고형분 100 중량부 기준 0.01 중량부 내지 5 중량부의 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.

[122]

[123] <봉지재 필름>

[124]

또한, 본 발명은 상기 봉지재 필름용 조성물을 포함하는 봉지재 필름을 제공한다.

[125]

본 발명의 봉지재 필름은 상기 봉지재 필름용 조성물을 필름 또는 시트 형상으로 성형함으로써 제조할 수 있다. 이와 같은 성형 방법은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, T 다이 공정 또는 압출 등과 같은 통상적인 공정으로 시트화 또는 필름화하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 봉지재 필름의 제조는 상기 봉지재 필름용 조성물을 이용한 변성 수지 조성물의 제조 및 필름화 또는 시트화 공정이 서로 연결되어 있는 장치를 사용하여 인-시츄(*in situ*) 공정으로 수행할 수 있다.

[126]

상기 봉지재 필름의 두께는 광전자 장치에서 소자의 지지 효율 및 파손 가능성, 장치의 경량화나 작업성 등을 고려하여, 약 10 내지 2,000 μm , 또는 약 100 내지 1,250 μm 으로 조절할 수 있으며, 구체적인 용도에 따라서 변경될 수 있다.

[127]

[128] <태양전지 모듈>

[129] 또한, 본 발명은 상기 봉지재 필름을 포함하는 태양전지 모듈을 제공한다. 본 발명에서 태양전지 모듈은 직렬 또는 병렬로 배치된 태양전지 셀을 상기 본 발명의 봉지재 필름으로 간격을 메우고, 태양광이 부딪히는 면에는 유리면이 배치되고, 이면은 백시트로 보호하는 구성을 가질 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 봉지재 필름을 포함하여 제조한 태양전지 모듈의 다양한 종류와 형태가 모두 본 발명에 적용될 수 있다.

[130] 상기 유리면은 외부의 충격으로부터 태양전지를 보호하고 파손 방지하기 위해 강화 유리를 사용할 수 있고, 태양광의 반사를 방지하고 태양광의 투과율을 높이기 위해 철 성분 함량이 낮은 저철분 강화 유리(low iron tempered glass)를 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[131] 상기 백시트는 태양전지 모듈의 이면을 외부로부터 보호하는 내후성 필름으로서, 예컨대, 불소계 수지 시트, 알루미늄 등의 금속판 또는 금속박, 고리형 올레핀계 수지 시트, 폴리카보네이트계 수지 시트, 폴리(메타)아크릴계 수지 시트, 폴리아미드계 수지 시트, 폴리에스테르계 수지 시트, 내후성 필름과 배리어 필름을 라미네이트 적층한 복합 시트 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[132] 이외에도, 본 발명의 태양전지 모듈은 전술한 봉지재 필름을 포함하는 것을 제외하고는, 당해 기술분야에 알려진 방법에 따라 제한되지 않고 제조할 수 있다.

[133] 본 발명의 태양전지 모듈은 체적저항률이 우수한 봉지재 필름을 이용하여 제조된 것으로서, 봉지재 필름을 통해 태양전지 모듈 내의 전자가 이동하여 외부로 전류가 유출되는 것을 방지할 수 있으며, 따라서 절연성이 악화되어 누설전류가 발생하고 모듈의 출력이 급격히 저하되는 PID(Potential Induced Degradation) 현상을 크게 억제시킬 수 있다.

[134]

[135] 실시예

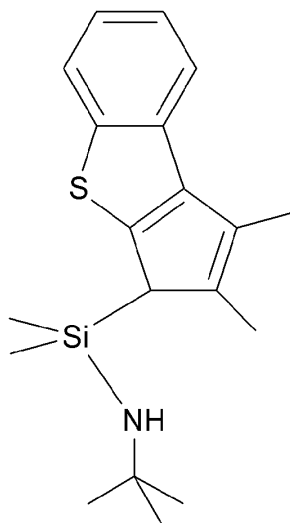
[136] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[137]

[138] **제조예 1: 전이금속 화합물 1의 제조**

[139] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-디메틸실란아민의 합성>

[140]

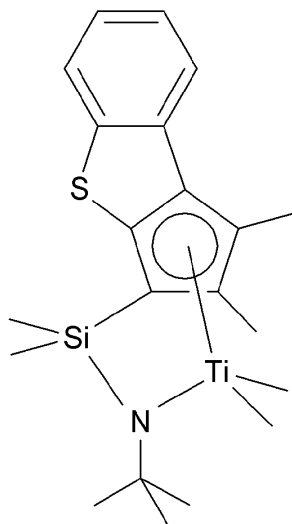


[141] 100 ml 쉬랭크 플라스크에 클로로(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)디메틸실란 4.65g(15.88mmol)을 정량하여 첨가한 후, 여기에 THF 80ml를 투입하였다. 상온에서 $t\text{BuNH}_2$ (4eq, 6.68ml)을 투입한 후, 상온에서 3일 동안 반응시켰다. 반응 후, THF를 제거한 후, 헥산으로 여과하였다. 용매 건조 후 노란색 액체를 4.50g(86%)의 수율로 얻었다.

[142] $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 500 MHz): 7.99(d, 1H), 7.83(d, 1H), 7.35(dd, 1H), 7.24(dd, 1H), 3.49(s, 1H), 2.37(s, 3H), 2.17(s, 3H), 1.27(s, 9H), 0.19(s, 3H), -0.17(s, 3H).

[143] <전이금속 화합물의 제조>

[144]



[145] 50ml 쉬랭크 플라스크에 상기 리간드 화합물(1.06g, 3.22mmol/1.0eq) 및 MTBE 16.0mL(0.2M)를 넣고 먼저 교반시켰다. -40°C 에서 $n\text{-BuLi}$ (2.64ml,

6.60mmol/2.05eq, 2.5M in THF)을 넣고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 이후, -40°C 에서 MeMgBr(2.68ml, 8.05 mmol/2.5eq, 3.0M in diethyl ether)를 천천히 적가한 후, TiCl_4 (2.68ml, 3.22 mmol/1.0eq, 1.0M in toluene)을 순서대로 넣고 상온에서 밤새 반응시켰다. 이후 반응 혼합물을 헥산을 이용하여 셀라이트(Celite)를 통과하여 여과하였다. 용매 건조 후 갈색 고체를 1.07g(82%)의 수율로 얻었다.

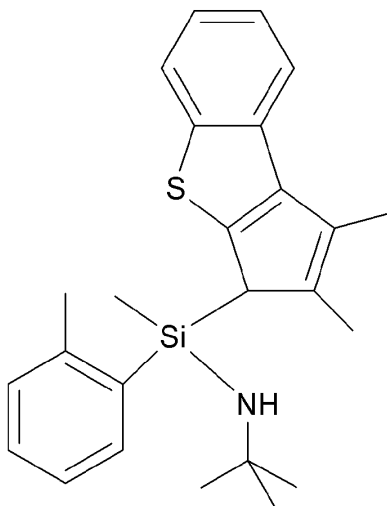
[146] $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 500 MHz): 7.99(d, 1H), 7.68(d, 1H), 7.40(dd, 1H), 7.30(dd, 1H), 3.22(s, 1H), 2.67(s, 3H), 2.05(s, 3H), 1.54(s, 9H), 0.58(s, 3H), 0.57(s, 3H), 0.40(s, 3H), -0.45(s, 3H).

[147]

[148] 제조예 2: 전이금속 화합물 2의 제조

[149] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란아민의 합성>

[150]



[151] (i) 클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란의 제조

[152] 250 mL 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜 2.0 g(1.0 eq, 9.985 mmol)과 THF 50 mL를 넣고, n-BuLi 4.2 mL(1.05 eq, 10.484 mmol, 2.5 M in 헥산)를 -30°C 에서 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반한 Li-complex THF 용액을 디클로로(O-톨일메틸)실란 2.46 g(1.2 eq, 11.982 mmol)과 THF 30 mL가 담긴 쉬랭크 플라스크에 -78°C 에서 캐놀레이션 한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음 헥산 100 mL로 추출하였다.

[153] (ii) N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란아민의 제조

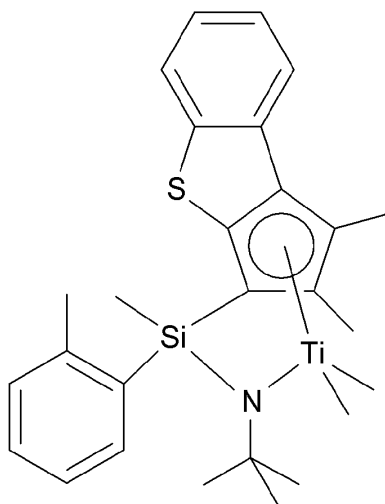
[154] 추출한 클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란 4.0 g(1.0 eq, 10.0 mmol)을 헥산 10 mL에서 교반한 후, t-BuNH₂

4.2 mL(4.0 eq, 40.0 mmol)를 상온에서 투입한 다음, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조 한 다음, 헥산 150 mL로 추출하였다. 용매 건조 후 끈적이는 액체 4.26 g(99 %, dr = 1:0.83)을 얻었다.

[155] $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}): \delta$ 7.95(t, 2H), 7.70(d, 1H), 7.52(d, 1H), 7.47-7.44(m, 2H), 7.24-7.02(m, 9H), 6.97(t, 1H), 3.59(s, 1H), 3.58(s, 1H), 2.50(s, 3H), 2.44(s, 3H), 2.25(s, 3H), 2.16(s, 3H), 2.06(s, 3H), 1.56(s, 3H), 1.02(s, 9H), 0.95(s, 9H), -0.03(s, 3H), -0.11(s, 3H)

[156] <전이금속 화합물의 제조>

[157]



[158] 250 mL 둥근 플라스크에 상기에서 제조된 N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(2-메틸페닐)실란아민(4.26 g, 10.501 mmol)을 MTBE 53 mL(0.2 M)에 넣고 교반시켰다. -40°C에서 n-BuLi(8.6 mL, 21.52 mmol, 2.05eq, 2.5 M in 헥산)을 넣고, 상온에서 밤새 교반하였다.

[159] 이후, -40°C에서 MeMgBr(8.8 mL, 26.25 mmol, 2.5 eq, 3.0 M in 디에틸에터)을 천천히 적가한 후, TiCl_4 (10.50 mL, 10.50 mmol)를 순서대로 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 이후 반응 혼합물을 헥산을 이용하여 여과하였다.

[160] 여과액에 DME(3.3 mL, 31.50 mmol)를 넣고 용액을 헥산에서 여과, 농축하여 노란색 고체 3.42 g(68 %, dr=1:0.68)을 얻었다.

[161] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 500 \text{ MHz}): \delta$ 7.83(d, 1H), 7.80(d, 1H), 7.74(d, 1H), 7.71(d, 1H), 7.68(d, 1H), 7.37(d, 1H), 7.31-6.90(m, 9H), 6.84(t, 1H), 2.54(s, 3H), 2.47(s, 3H), 2.31(s, 3H), 2.20(s, 3H), 1.65(s, 9H), 1.63(s, 9H), 1.34(s, 3H), 1.00(s, 3H), 0.98(s, 3H), 0.81(s, 3H), 0.79(s, 3H), 0.68(s, 3H), 0.14(s, 3H), -0.03(s, 3H)

[162]

[163] 제조예 3: 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조

- [164] 1.5L 연속 공정 반응기에 헥산 용매를 7kg/h, 1-부텐을 1.05kg/h 투입하면서 150°C에서 예열하였다. 트리아이소부틸알루미늄 화합물(0.05 mmol/min), 상기 제조예 1에서 얻은 전이금속 화합물 1 및 상기 제조예 2에서 얻은 전이금속 화합물 2를 2.3:1의 몰비로 혼합한 혼합물 및 디메틸아닐리늄테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매(1.5 $\mu\text{mol/min}$)를 1:1.2의 당량비로 동시에 반응기로 투입하였다. 이어서, 상기 반응기 속으로 에틸렌(0.87kg/h), 부텐(1.05kg/h) 및 수소 가스(20cc/min)를 투입하여 89bar의 압력으로 연속 공정에서 135.0°C로 60분 이상 유지시켜 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다. 이후 진공 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다.
- [165] 하기 표 1에 제조된 제조예 3의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 물성을 나타내었다. 공중합체의 물성은 다음과 같이 측정하였다.

[166]

[167] 1) 밀도(Density)

[168] ASTM D-792-20로 측정하였다.

[169]

[170] 2) 용융지수(MI) 및 용융유동률비(MFRR)

[171] ASTM D-1238-04[조건 E, MI₁₀(190°C, 10kg 하중), MI_{2.16}(190°C, 2.16kg 하중)]에 따라 MI₁₀ 및 MI_{2.16}을 측정하여 MI_{2.16}을 용융지수로 기재하였다. 그 다음, MI₁₀를 MI_{2.16}로 나누어 용융유동률비(MFRR)를 계산하였다.

[172] [표 1]

밀도(g/cc)	MI(dg/min)	MFRR
0.8737	14.7	6.9

[173] 실시예 1

[174] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 99.9 중량% 및 다공성 실리카 0.1 중량%(흡유량 149 mL/100 g, 비기공 부피 0.82 mL/g, 평균 입경 D₅₀ 2.13 μm , 비표면적 554 m²/g)를 혼합하여 압출 혼합(extrusion blending)한 샘플을 펠렛화하였다. 이후, 40°C로 예열된 Thermo Electron(Karlsruhe) GmbH사의 Planetary Mixer에 상기 펠렛 500g을 넣고, 첨가제로서 t-부틸 1-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트(TBEC) 1.3 phr(parts per hundred rubber), 트리아릴이소시아누레이트(TAIC) 0.65 phr, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(MEMO) 0.26 phr를 투입한 후 40 rpm으로 교반하면서 첨가제를 함침시켰다.

[175] 이후, T-die 압출기를 이용하여, 고온 가교가 되지 않을 정도의 저온(압출기 배럴 온도 100°C 이하의 조건)에서 평균 두께 550 μm 인 봉지재 필름을 제조하였다.

[176] 가교제 함침은 Thermo Electron(Karlsruhe) GmbH사의 Planetary Mixer 사용하였다. 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 500g에 트리아릴 이소시아누레이트(triallyl isocyanurate, TAIC) 0.5phr, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(MEMO) 0.2phr 투입한 후, 40°C 온도에서 40rpm으로 상기 가교 첨가제들이 에틸렌/알파-올레핀

공중합체 내부로 흡수되도록 충분한 시간동안 교반하였다. 시간에 따른 Torque 값의 변화를 관찰하고 Torque 값이 급격히 증가한 이후 합침을 종료하였다.

[177]

[178] 실시예 2

[179] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 99.7 중량% 및 다공성 실리카 0.3 중량%(흡유량 152 mL/100 g, 비기공 부피 0.78 mL/g, 평균 입경 D_{50} 2.10 μm , 비표면적 552 m^2/g)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[180]

[181] 실시예 3

[182] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 99.5 중량% 및 다공성 실리카 0.5 중량%(흡유량 148 mL/100 g, 비기공 부피 0.83 mL/g, 평균 입경 D_{50} 2.16 μm , 비표면적 556 m^2/g)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[183]

[184] 실시예 4

[185] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 99.3 중량% 및 다공성 실리카 0.7 중량%(흡유량 146 mL/100 g, 비기공 부피 0.84 mL/g, 평균 입경 D_{50} 2.11 μm , 비표면적 557 m^2/g)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[186]

[187] 실시예 5

[188] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 99.0 중량% 및 다공성 실리카 1.0 중량%(흡유량 150 mL/100 g, 비기공 부피 0.79 mL/g, 평균 입경 D_{50} 2.06 μm , 비표면적 549 m^2/g)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[189]

[190] 비교예 1

[191] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 100 중량%를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[192]

[193] 비교예 2

[194] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 98.0 중량% 및 다공성 실리카 2.0 중량%(흡유량 145 mL/100 g, 비기공 부피 0.85 mL/g, 평균 입경 D_{50} 2.07 μm , 비표면적 552 m^2/g)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[195]

[196] **비교예 3**

[197] 상기 제조예 3에서 수득한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 95.0 중량% 및 다공성 실리카 5.0 중량%(흡유량 141 mL/100 g, 비기공 부피 0.85 mL/g, 평균 입경 D_{50} 2.14 μm , 비표면적 556 m^2/g)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 봉지재 필름을 제조하였다.

[198]

[199] **실험예 1: 실리카의 물성 측정 방법**

[200] 실시예 및 비교예에서 사용한 실리카의 물성은, 실리카의 사용에 앞서 아래 방법으로 측정하였다.

[201]

[202] (1) 흡유량(mL/100g)

[203] JIS K5101.21 준거 방법에 기초해 다공질 실리카의 흡유량을 측정하였다.

[204]

[205] (2) 비기공 부피(mL/g)

[206] BEL Japan사의 BELSORP-mini II(모델명)을 이용하여 BET 비표면적을 측정한다. 수분 제거를 위해 빈 샘플셀에 로드와 필터를 장착한 후 150°C에서 진공처리한 후, 상온에서 냉각하여 샘플셀의 무게(a)를 측정하였다. 샘플을 0.05g 이상 셀에 투입하여 로드와 필터를 장착한 후, 무게측정 후 150°C에서 1시간 동안 진공처리하였다. 상온, 상압으로 퍼지 후 샘플이 든 샘플셀의 무게(b)를 측정하였다. 상기 과정으로 구해진 정확한 샘플의 무게(b-a)를 입력하고, Ads Temp(77K), Sat. vapor pressure(Actual measure), Adsorptive(N₂), 샘플셀 직경(7.0mm), Molec.Dia(0.364nm), Glass rod D(6.0mm), Ads.P/P0 upper limit(0.3) 조건에서 측정하였다. 측정 후 질소가스 흡착량을 구하여 질소가스 흡착/탈착(P/P0, 0.1~0.99 범위) 결과를 정해진 방법으로 계산하여 비기공 부피를 산출하였다.

[207]

[208] (3) 평균 입경(μm)

[209] SYMPA TEC사제 HELOS KR VIBRI RODOS M(모델명)를 이용하여 측정하였다. 0.5~350 μm 범위의 입도 측정이 가능한 R4 렌즈를 이용하고 시료에 맞는 적절한 trigger condition을 선택한다. 먼저 시료를 넣지 않고 reference 측정하여 기기의 영점을 잡은 후, 시료를 funnel에 0.1~0.3g 누입한 후 측정을 시작한다. 측정이 완료되면 D_{50} 값과 Span 값을 얻는다.

[210]

[211] (4) 비표면적(m^2/g)

[212] BEL Japan사의 BELSORP-mini II(모델명)을 이용하여 BET 비표면적을 측정한다. 수분 제거를 위해 빈 샘플셀에 로드와 필터를 장착한 후 150°C에서 진공처리한 후, 상온에서 냉각하여 샘플셀의 무게(a)를 측정하였다. 샘플을 0.05g 이상 셀에 투입하여 로드와 필터를 장착한 후, 무게측정 후 150°C에서 1시간

동안 진공처리하였다. 상온, 상압으로 퍼지 후 샘플이 든 샘플셀의 무게(b)를 측정하였다. 상기 과정으로 구해진 정확한 샘플의 무게(b-a)를 입력하고, Ads Temp(77K), Sat. vapor pressure(Actual measure), Adsorptive(N₂), 샘플셀 직경(7.0mm), Molec.Dia(0.364nm), Glass rod D(6.0mm), Ads.P/P0 upper limit(0.3) 조건에서 측정하였다. 측정 후 질소가스 흡착량을 구하여 BET 비표면적을 산출하였다.

[213]

[214] (5) 실라놀기 -OH 함량(중량%)

[215] 측정은 메틀러 톨레도(mettler toledo)사의 TGA를 이용하였다. 팬(pan)을 오토 샘플러에 위치시킨 후, 테어(tare) 기능을 작동시켜 장비의 영점을 잡은 후, 시료 4~6mg을 측정하여 팬에 담았다. N₂ 가스를 50 mL/min으로 흘리는 조건에서 측정하였으며, 초기 안정화 온도 30°C로부터 시작하여 분당 30°C씩 150°C까지 증가시켰다. 150°C에서 30분간 온도를 유지시켜 남은 수분을 완전히 제거한 후, 분당 30°C씩 950°C까지 증가시켰다.

[216] 실리카의 총 중량(a)에서 30°C에서 150°C까지 감소된 중량(b)을 제외하여 수분을 제외한 실리카의 중량(c)을 계산하였다. 150°C부터 950°C까지 감소된 무게(d)를 수분을 제외한 실리카 중량(c)으로 나누어 실리카 내 실라놀기의 -OH기 함량을 측정하였다.

[217] [표2]

	다공성 실리카 함량(중량 %)	흡유량(mL/100g)	비기공 부피(mL/g)	평균 입경 D ₅₀ (μ m)	비표면적 (m ² /g)	실라놀기 -OH 함량(중량%)
실시예 1	0.1	149	0.82	2.13	554	3.5
실시예 2	0.3	152	0.78	2.10	552	3.6
실시예 3	0.5	148	0.83	2.16	556	3.7
실시예 4	0.7	146	0.84	2.11	557	3.4
실시예 5	1.0	150	0.79	2.06	549	3.7
비교예 1	-	-	-	-	-	-
비교예 2	2.0	145	0.85	2.07	552	3.4
비교예 3	5.0	141	0.86	2.14	556	3.6

[218]

[219] 실험예 2: Si-O 밴드 적분값/ C-H 밴드 적분값

[220] 상기 실시예 및 비교예에서 사용한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 대상으로, 가교제 처방 없이 T-die 성형을 통해 약 0.5mm 두께의 시트를 만든 후 Invenio S(Bruker) FT-IR을 이용하여 투과 모드로 분석하였다. 10mm aperture에 시료를 투

입한 후 4cm^{-1} 해상도, 32average의 조건으로 wavenumber 400cm^{-1} 에서 4000cm^{-1} 영역의 적외선 흡수율을 측정하였다. 각 시료에 대한 실리카 특성 피크 면적을 구한 후 두께 편차를 보정하기 위해 C-H 밴드에 해당하는 기준 피크 면적으로 나누어 normalize된 Si-O 밴드 면적을 계산하였다.

[221] 이때, 적분 방법은 Si-O 밴드는 wavenumber 1247cm^{-1} 에서 1016cm^{-1} 영역을 적분하였고, C-H 밴드는 2110cm^{-1} 에서 1975cm^{-1} 영역을 적분하였다.

[222] [표3]

	Si-O 밴드 적분값	C-H 밴드 적분값	적분비(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)
실시예 1	44.95	7.728	5.816
실시예 2	98.621	7.507	13.138
실시예 3	168.378	8.058	20.896
실시예 4	224.593	7.895	28.448
실시예 5	321.591	7.621	42.194
비교예 1	18.735	7.672	2.442
비교예 2	608.078	7.542	80.626
비교예 3	1491.299	7.495	198.973

[223] 상기 표 3에서와 같이, 실시예 1 내지 5는 적분비가 3 내지 70에 해당하는 봉지재 필름용 조성물이며, 비교예 1 내지 3은 상기 범위를 벗어난다.

[224]

[225] **실험예 3**

[226] (1) 가교제 이행률

[227] 실시예 및 비교예에서 제조한 봉지재 필름($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$)을 -5°C 챔버에 1주일 방치하여 가교제의 이행을 촉진하였다. 상기 봉지재 필름을 차가운 MeOH에 세척하여 상기 봉지재 필름의 표면으로 이행된 첨가제를 MeOH로 씻어냈다.

[228] 봉지재 필름을 씻어낸 MeOH를 진공 증류시켜, 용매인 MeOH를 증발시킨 다음 잔여물인 이행된 가교제를 얻었다. 상기 가교제의 중량을 측정하고 실시예 및 비교예에서 투입된 가교제의 중량으로 나누어 이행된 비율을 계산하였다(하기 수학적 식 1).

[229] [수학적 식 1]

[230] 가교제 이행률(%) = [봉지재 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량/가교제의 총 중량] x 100

[231] 상기 수학적 식 1에서,

[232] 상기 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량은, 상기 봉지재 필름용 조성물을 이용하여 봉지재 필름을 제조한 후 -5°C 에서 1주일 동안 보관한 후 측정한 값이고,

[233] 상기 가교제의 총 중량은, 상기 봉지재 필름에 포함된 가교제의 총 중량이다.

[234]

[235] (2) 내슬립성

[236] 실시예 및 비교예에서 제조된 봉지재 필름(10 cm x 10 cm)을 -5°C 챔버에 1주간 방치하여 첨가물의 이행을 촉진하였다. 이후 봉지재 필름을 챔버에서 꺼내어 45° 경사의 유리 기관(3.2T 엠보싱 저철분 유리)에 올려놓고 1분간 이동한 거리를 측정하여 하기 표 5에 나타내었다. 이행된 가교제 조성물들에 의해 봉지재 필름의 슬립 현상이 가속화되므로 이행된 가교제가 증가할수록 봉지재 필름의 이동거리가 증가한다.

[237]

[238] (3) 함침 시간

[239] 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 펠렛과 액상의 가교제 3성분을 planetary mixer에 투입하고 교반하였을 때 액상의 가교제가 펠렛에 모두 흡수되기 전에는 가교제가 윤활제 역할을 하여 soaking 시간에 따른 mixing blade에 걸리는 토크값(Nm)이 일정하게 유지된다. 이후 가교제가 펠렛에 완전히 흡수되면 가교제의 윤활 효과는 사라져 mixing blade에 걸리는 토크값이 급격히 상승하게 되는데, 이 때의 변곡점을 함침 완료 시간으로 정의하였다.

[240] 이 때, 함침 완료 시간까지 soaking 작업을 수행한 뒤 함침율을 계산하여 99% 이상임을 확인함으로써 함침 완료 시간이 적절히 측정되었는지 교차 검증하였다.

[241] [식 1]

[242] $\text{함침율}(\%) = \{1 - (W2 - W3) / W1\} * 100$

[243] W1(g) = 가교제 조성물 투입량의 총 무게

[244] W2(g) = 함침 실험 종료 후, mixing bowl, mixing blade and soaked pellets을 닦고 난 후의 무진천의 무게

[245] W3(g) = 함침 실험 시작 전, mixing bowl, mixing blade and soaked pellets을 닦기 전 무진천의 무게

[246] [표4]

	가교제 이행 률	슬립 이동 거리(m)	함침 완료 시간(분)	함침 완료 시간 단축율(%)
실시예 1	4.10	15.2	38.5	3.8
실시예 2	2.10	9.4	35.9	10.3
실시예 3	1.50	6.6	33.8	15.5
실시예 4	1.10	5.9	33.1	17.3
실시예 5	0.80	5.5	30.5	23.8
비교예 1	4.54	20.1	40.0	-
비교예 2	0.70	5.3	24.2	39.5

비교예 3	0.60	4.8	21.8	45.5
-------	------	-----	------	------

[247] 상기 표 4에서와 같이, 비교예 1의 봉지재 필름용 조성물은 가교제 이행률이 높아 슬립 이동 거리가 길게 나타났다.

[248]

[249] **실험예 4**

[250] (1) 라미네이션 공정

[251] 상기 봉지재 필름의 가교 후 광학 물성과 체적저항률 측정을 위해, 라미네이션 공정을 수행하였다. 구체적으로는 온도 150°C에서 총 20분(진공 5분/가압 1분/압력 지속 14분) 동안 지속시켜 Laminated sheet를 얻었다.

[252]

[253] (2) 광 투과율

[254] Laminated sheet의 가시광선 영역에서의 광 투과율(380~1,100 nm)을 Shimadzu UV-3600 분광광도계를 이용하여 측정하였다(측정 모드: transmittance, 파장 interval: 1 nm, 측정 속도: medium).

[255]

[256] (3) 헤이즈(Haze)

[257] 미국재료시험학회규격 ASTM D1003-21에 따라 상기 Laminated sheet의 1T(1mm)에 빛을 쏘았을 때에 빛이 굴절된 정도(%)를 측정하였다. 헤이즈는 $Td(\text{굴절된 빛})/Tt(\text{통과한 빛}) \times 100(\%)$ 으로 시편의 투명도를 측정하였다.

[258]

[259] (4) 체적저항률

[260] 미국재료시험학회규격 ASTM D257-07에 따라 상기 Laminated sheet를 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 온도와 $50 \pm 3\%$ 습도 조건에서 샘플을 keithley 8009 test fixture에 넣고, 이와 연결된 keithley 6517B 전위계를 이용하여 1000V의 전압을 600초 동안 가하며 측정하였다.

[261]

[262] (5) 가교 특성

[263] ASTM D5289-19A에 의거, Alpha Technologies사의 premier MDR을 이용하여 가교 특성을 측정하였다. 시험은 150°C에서 20분 동안 실행하였고, 시간에 따른 토크 곡선을 얻었다. 이때 150°C 조건은 라미네이션 온도, 20분은 라미네이션 시간에 상응한다. 또한, 해당 시간 동안 MDR에 의해 가해진 최대 토크(MH)와 최소 토크(ML) 사이의 차이를 이용하여 샘플간 가교 특성을 상대 비교하였다.

[264] [표5]

	광 투과율(%T)	헤이즈(Haze)	체적저항률(Ωcm)	MH-ML(dNm)
실시예 1	92.4	1.2	1.9×10^{17}	3.52

실시예 2	92.5	1.4	1.6×10^{17}	3.49
실시예 3	92.3	1.5	2.9×10^{17}	3.51
실시예 4	92.0	1.5	3.5×10^{17}	3.36
실시예 5	91.9	1.6	4.3×10^{17}	3.21
비교예 1	91.9	1.1	8.0×10^{16}	3.53
비교예 2	90.8	7.3	3.8×10^{17}	1.94
비교예 3	89.3	50.4	1.4×10^{17}	0.41

[265] 상기 표 5에서와 같이, 비교예 2 및 3의 봉지재 필름용 조성물은 광 투과율이 낮고 헤이즈가 높아 봉지재 필름으로 유용하게 활용할 수 없고, 가교 특성 또한 저하되는 것을 확인하였다. 또한, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 봉지재 필름용 조성물은 비교예 1 대비 우수한 체적저항률을 나타낸다.

청구범위

- [청구항 1] FT-IR 스펙트럼으로부터 계산하였을 때, C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)이 3 내지 70인 봉지재 필름용 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 봉지재 필름용 조성물 및 가교제를 이용하여 봉지재 필름 제조시,
하기 수학적 식 1로 표시되는 가교제 이행률이 4.5% 이하인 봉지재 필름용 조성물:
[수학적 식 1]
가교제 이행률(%) = [봉지재 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량/가교제의 총 중량] x 100
상기 수학적 식 1에서,
상기 필름 표면으로 이행된 가교제의 중량은, 상기 봉지재 필름용 조성물을 이용하여 봉지재 필름을 제조한 후 -5°C에서 1주일 동안 보관한 후 측정된 값이고,
상기 가교제의 총 중량은, 상기 봉지재 필름에 포함된 가교제의 총 중량이다.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
FT-IR 스펙트럼으로부터 계산하였을 때, C-H 밴드 적분값에 대한 Si-O 밴드 적분값의 비율(Si-O 밴드 적분값/C-H 밴드 적분값)이 4 내지 60인 봉지재 필름용 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
가교제 이행률이 0.1 내지 4.3인 봉지재 필름용 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 봉지재 필름용 조성물은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 다공성 실리카를 포함하는 봉지재 필름용 조성물.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서,
상기 다공성 실리카는 ASTM D1483-12(2016)에 의하여 측정된 흡유량이 40 mL/100g 초과인 봉지재 필름용 조성물.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서,
상기 다공성 실리카는 실라놀기의 -OH 함량이 다공성 실리카 총 중량 기준으로 1.0 중량% 이상인 봉지재 필름용 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
유기 퍼옥사이드, 가교 조제, 실란 커플링제, 불포화 실란 화합물, 아미노 실란 화합물, 광안정제, UV 흡수제 및 열안정제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 더 포함하는 봉지재 필름용 조성물.

- [청구항 9] 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 봉지재 필름용 조성물을 포함하는 봉지재 필름.
- [청구항 10] 청구항 9의 봉지재 필름을 포함하는 태양전지 모듈.