



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0039707
 (43) 공개일자 2012년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/042 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7003529
 (22) 출원일자(국제) 2010년07월26일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년02월09일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/004741
 (87) 국제공개번호 WO 2011/013341
 국제공개일자 2011년02월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-178298 2009년07월30일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 주식 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 주오구 니혼바시-혼고쿠쵸 1-2-2
 (72) 발명자
오카와라 지하루
 일본 이바라키켄 우시쿠시 히가시마미아나쵸 100
 0반치 미쓰비시 주식 가부시끼가이샤 바리아회루
 무 가이하츠센타 나이
요시다 시게노부
 일본 이바라키켄 우시쿠시 히가시마미아나쵸 100
 0반치 미쓰비시 주식 가부시끼가이샤 바리아회루
 무 가이하츠센타 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **태양 전지 모듈**

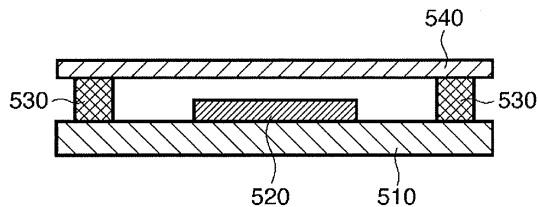
(57) 요약

새로운 가스 배리어 필름으로 보호된, 박막 태양 전지 소자를 갖는 태양 전지 모듈을 제공한다.

가스 배리어 필름을, 적어도 태양 전지 소자를 포함하는 층에 적층하여 얻어지는 적층체를 포함하는 태양 전지 모듈. 가스 배리어 필름은, 적어도 기재 필름과, 내후성 코트층과, 무기 박막층을 적층함으로써 구성된다.

내후성 코트층은, (a) 변성 폴리비닐알코올이 가교된 것, (b) 폴리카프로락톤폴리올이 가교된 것 및/또는 폴리카보네이트폴리올이 가교된 것, (c) 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 개의 기를 갖는 아크릴계 중합체 중 적어도 1 개이다. 또한, 태양 전지 소자는 박막 태양 전지 소자이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

하치스카 도오루

일본 이바라키켄 우시쿠시 히가시마미야나쵸 1000
반치 미쓰비시 주식 가부시끼가이샤 바리아휘루무
가이하츠센타 나이

와타나베 히로무

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치

특허청구의 범위

청구항 1

가스 배리어 필름을, 적어도 태양 전지 소자를 포함하는 층에 적층하여 얻어지는 적층체를 포함하는 태양 전지 모듈로서,

상기 가스 배리어 필름은, 적어도 기재 필름과, 내후성 코트층과, 무기 박막층을 적층함으로써 구성되고,

상기 내후성 코트층은, (a) 변성 폴리비닐알코올이 가교된 것, (b) 폴리카프로락톤폴리올이 가교된 것 및/또는 폴리카보네이트폴리올이 가교된 것, (c) 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 개의 기를 갖는 아크릴계 중합체 중 적어도 1 개이고,

상기 가스 배리어 필름의 40 °C, 상대 습도 90 % 에 있어서의 수증기 투과율 (WvTR) 이 $0 < WvTR \leq 0.1 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 인 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 2

적어도 기재 필름과, 내후성 코트층과, 무기 박막층을 포함하는 가스 배리어 필름을, 적어도 태양 전지 소자를 포함하는 층에 적층하여 얻어지는 적층체를 포함하는 태양 전지 모듈로서,

상기 태양 전지 모듈은, 상기 태양 전지 소자, 상기 기재 필름, 상기 내후성 코트층, 및 상기 무기 박막층을 이 순서로 적층함으로써 구성되고,

상기 내후성 코트층은, (a) 변성 폴리비닐알코올이 가교된 것, (b) 폴리카프로락톤폴리올이 가교된 것 및/또는 폴리카보네이트폴리올이 가교된 것, (c) 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 개의 기를 갖는 아크릴계 중합체 중 적어도 1 개인 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 아크릴계 공중합체는,

힌더드아민기, 벤조트리아졸기, 벤조페논기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기와 수산기를 갖는 아크릴계 공중합체를, 이소시아네이트 화합물 및/또는 에폭시 화합물과 반응시켜 이루어지는 것인 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내후성 코트층의 두께는 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자는 박막 태양 전지 소자인 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자의 두께는 $100 \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자는, CIGS 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 태양 전지 소자는, 유기 반도체를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재 필름은 폴리에틸렌나프탈레이트를 함유하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 박막층은 적어도 2 층 이상의 무기 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

온도 85 ℃, 습도 85 % 의 공기 중에 155 시간 폭로한 후의 발전 효율이, 폭로 전의 발전 효율보다 높은 것을 특징으로 하는 태양 전지 모듈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 태양 전지 모듈에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터, 태양 전지를 환경으로부터 보호하기 위해서, 어느 필름으로 태양 전지를 덮는 기술이 제안되어 있다.

그러나, 태양 전지 소자는 수분이나 산소에 의해 특히 열화되기 쉬워, 보다 방호 성능이 높은 필름으로 태양 전지 모듈을 방호하는 것이, 태양 전지 모듈의 더 나은 내(耐)환경성의 향상 및 장수명화를 위해서 요망되고 있다.

[0003] 현재, 가볍고, 잘 균열되지 않고, 곡면에도 이용 가능하다는 특성을 갖는 박막 태양 전지에 특히 주목이 집중되고 있다. 태양 전지를 박막화하는 경우, 태양 전지 소자를 박막화하는 것, 특히 태양 전지 소자 중의 발전층을 박막화하는 것이 중요해진다. 종래의 단결정 실리콘은 박막화하는 것이 곤란하여, 아모르퍼스 실리콘, CIGS 반도체를 포함하는 화합물 반도체, 유기 반도체 등이, 발전층 중의 광 흡수층으로서 바람직하게 사용된다.

그러나 이들 반도체, 특히 화합물 반도체 및 유기 반도체는, 특히 수분이나 산소 혹은 열 및 구성 부재로부터 발생하는 유기물에 대하여 약한 것이 알려져 있어, 장수명화를 위해서는 이들을 최대한 배제할 필요가 있다.

[0004] 비특허문헌 1 에는, 아크릴계의 폴리머 필름과 스퍼터법에 의한 무기 산화물 박막의 교호 적층을 배리어 코팅으로 하여, CIGS 태양 전지 소자의 고온 고습 조건에서의 열화를 방지하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Olsen, L. ; Kundu, S. ; Bonham, C. ; Gross, M. In Barrier coatings for CIGSS and CdTe cells, Photovoltaic Specialists Conference, 2005. Conference Record of the Thirty-first IEEE, 2005 ; pp 327 - 330.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 태양 전지 모듈의 용도에 따라, 중량, 강도, 변형 용이성 등의 면에서 가장 적합한 가스 배리어 필름은 상이해진다. 비특허문헌 1의 배리어 코팅과는 상이한, 내환경성을 갖는 가스 배리어 필름을 갖는 태양 전지 모듈을 개발하는 것은, 태양 전지 모듈의 선택의 폭을 넓히는 것으로, 특히 박막 태양 전지 모듈의 선택의 폭을 넓히는 것으로 이어진다.
- [0007] 본 발명은, 새로운 가스 배리어 필름으로 보호된, 박막 태양 전지 소자를 갖는 태양 전지 모듈을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 예를 들어, 본 발명의 태양 전지 모듈은 이하의 구성을 구비한다. 즉,
- [0009] 가스 배리어 필름을, 적어도 태양 전지 소자를 포함하는 층에 적층하여 얻어지는 적층체를 포함하는 태양 전지 모듈로서,
- [0010] 상기 가스 배리어 필름은, 적어도 기재 필름과, 내후성 코트층과, 무기 박막층을 적층함으로써 구성되고,
- [0011] 상기 내후성 코트층은, (a) 변성 폴리비닐알코올이 가교된 것, (b) 폴리카프로락톤폴리올이 가교된 것 및/또는 폴리카보네이트폴리올이 가교된 것, (c) 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1개의 기를 갖는 아크릴계 중합체 중 적어도 1개이고,
- [0012] 상기 태양 전지 소자는 박막인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0013] 새로운 가스 배리어 필름으로 보호된, 박막 태양 전지 소자를 갖는 태양 전지 모듈을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 그 밖의 특징 및 이점은, 첨부 도면을 참조로 한 이하의 설명에 의해 밝혀질 것이다. 또한, 첨부 도면에 있어서는, 동일하거나 혹은 유사한 구성에는, 동일한 참조 번호를 붙인다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 첨부 도면은 명세서에 포함되어 그 일부를 구성하고, 본 발명의 실시형태를 나타내어, 그 기술과 함께 본 발명의 원리를 설명하기 위해서 사용된다.
- 도 1은, 본 발명에 있어서의 태양 전지 소자의 일례를 나타낸 설명도이다.
- 도 2는, 각 실시예의 태양 전지 모듈의 에너지 변환 특성을 나타낸 설명도이다.
- 도 3은, 실시예 1의 태양 전지 모듈의 JV 특성의 시간 경과적 변화를 나타낸 설명도이다.
- 도 4는, 비교예 1의 태양 전지 모듈의 JV 특성의 시간 경과적 변화를 나타낸 설명도이다.
- 도 5는, 실시예 E1 및 E2에 관련된 태양 전지 모듈의 구성을 나타낸 설명도이다.
- 도 6은, 비교예 E1에 관련된 태양 전지 모듈의 구성을 나타낸 설명도이다.
- 도 7은, 비교예 E2에 관련된 태양 전지 모듈의 구성을 나타낸 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명에 대하여 실시형태 및 예시물 등을 나타내어 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태 및 예시물 등에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 태양 전지 모듈은, 임의의 태양 전지 소자를 포함하는 층에 대하여, 이하에서 상세하게 설명하는 가스 배리어 필름의 층을 적층하여 얻어지는 적층체를 포함하는 것이면 어느 것이어도 된다. 즉, 본 발명의 태양 전지 모듈은, 적어도 태양 전지 소자 (A) 와, 가스 배리어 필름 (B) 를 갖고 있으면 된다. 본 발명에

있어서 가스 배리어 필름 (B) 는, 태양 전지 소자 (A) 를 수증기, 산소 등의 가스로부터 방호하도록 배치된다.

배치의 방법은 자유이며, 2 층 이상의 가스 배리어 필름을 사용하여, 가스 배리어 필름 사이에 태양 전지 소자를 봉해도 된다. 또, 가스 배리어 필름과, 유리 기판 등의 가스 배리어 작용을 갖는 다른 요소에 의해, 태양 전지 소자를 포함하는 층을 사이에 끼워도 된다.

[0018] 가스 배리어 필름이, 기재 필름과, 내후성 코트층과, 무기 박막층을 이 순서로 적층한 구조를 갖는 경우, 가스 배리어 필름의 기재 필름층에 태양 전지 소자가 위치하도록 태양 전지 소자 (A) 와 가스 배리어 필름 (B) 를 배치해도 된다. 또, 가스 배리어 필름의 무기 박막층에 태양 전지 소자가 위치하도록 태양 전지 소자 (A) 와 가스 배리어 필름 (B) 를 배치해도 된다. 그러나, 태양 전지 소자, 기재 필름, 내후성 코트층, 및 무기 박막층을 이 순서로 배치함으로써, 가스 배리어 필름 (B) 중의 기재 필름 자체를, 무기 박막층에 의해 수증기 등으로부터 방호할 수 있다. 또한, 복수의 가스 배리어 필름을 사용할 수도 있어, 태양 전지 소자, 특히 태양 전지 박막 소자를, 수증기 등으로부터 보다 강력하게 방호할 수 있다. 기재 필름, 내후성 코트층, 및 무기 박막층에 대해서는 이후에 상세하게 설명한다.

[0019] [A 태양 전지 소자]

[0020] 본 발명에 있어서, 태양 전지 소자로는 예를 들어, 박막 다결정 실리콘 태양 전지 소자, 아모르퍼스 실리콘계 태양 전지 소자, 화합물 반도체계 태양 전지 소자 및 유기 태양 전지 소자 등을 사용할 수 있다. 예로서, 하기에 화합물 반도체계 태양 전지 소자 및 유기 박막 태양 전지 소자 (본 명세서에서는, 간단히 태양 전지 소자라고도 한다) 에 대하여 기재하지만, 본 발명을 현저하게 저해하지 않는 한 다른 태양 전지 소자를 배제하는 것은 아니다. 또한, 화합물 반도체계 태양 전지 소자 및 유기 박막 태양 전지 소자도, 이하에 설명되는 예에 한정되는 것은 아니다.

[0021] 본 발명에 있어서 태양 전지 소자는, 박막 태양 전지 소자이다. 태양 전지 소자가 박막이라는 것은, 구체적으로는 태양 전지 소자 중에서 광을 받아 전기를 발생시키는 부분이 박막인 것을 의미한다. 도 1 에는 예로서 CIGS 계 태양 전지 소자의 구조를 나타낸다. 도 1 의 예에 있어서는, ZnO (산화아연) 층, CdS (황화카드뮴) 층, CIGS 층, 및 Mo (몰리브덴) 층의 각 층이, 광을 받아 전기를 발생시키는 부분으로, 발전층이라고 한다.

본 발명에 있어서, 발전층의 두께는 바람직하게는 100 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 10 μm 이하, 특히 바람직하게는 5 μm 이하이다. 발전층이 얇을수록, 태양 전지 소자 전체도 박막화할 수 있다. 또한 본 발명에 있어서, 발전층의 내구성을 고려하면, 발전층의 두께는 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.5 μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 1 μm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3.5 μm 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0022] 발전층을 얇게 하기 위해서는, 광을 흡수하는 부분인 광 흡수층을 얇게 하는 것도 중요해진다. 도 1 의 예에서 말하면, CIGS 층이 광 흡수층이다. 본 발명에 있어서, 광 흡수층의 두께는 바람직하게는 50 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 10 μm 이하, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하, 특히 바람직하게는 2.5 μm 이하이다. 또한 본 발명에 있어서, 광 흡수층의 내구성을 고려하면, 광 흡수층의 두께는 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.5 μm 이상인 것이 보다 바람직하며, 1 μm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2 μm 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0023] [A-1 화합물 반도체계 태양 전지 소자]

[0024] 먼저, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 화합물 반도체계 태양 전지 소자에 대하여 설명한다. 화합물 반도체계 태양 전지 소자로는, S, Se, Te 등 칼코젠 원소를 함유하는 칼코게나이드계 태양 전지 소자를 바람직하게 사용할 수 있고, 그 중에서도 I-III-VI₂ 족 반도체계 (칼코파이라이트계) 태양 전지 소자가 바람직하고, 특히 I 족 원소로서 Cu 를 사용한 Cu-III-VI₂ 족 반도체계 태양 전지 소자가, Si 결정형 태양 전지보다 이론적으로 높은 광전 변환 효율을 가져 바람직하다.

[0025] Cu-III-VI₂ 족 반도체계 태양 전지 소자는, 구성 재료로서 Cu-III-VI₂ 족 반도체를 갖는 태양 전지 소자를 말한다.

Cu-III-VI₂ 족 반도체란, Cu 와 III 족 원소와 VI 족 원소가 1 : 1 : 2 의 비율로 함유되는 화합물로 이루어지는 반도체를 말하며, 예를 들어 CuInSe₂, CuGaSe₂, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂, CuInS₂, CuGaS₂, Cu(In_{1-x}Ga_x)S₂, CuInTe₂, CuGaTe₂, Cu(In_{1-x}Ga_x)Te₂ 를 들 수 있다. 이들의 2 종 이상의 혼합물이어도 된다. 그 중에서도 특히, CIS 계 태양 전지 소자 및 CIGS 계 태양 전지 소자가 바람직하다.

[0026] CIS 계 태양 전지 소자란, 구성 재료로서 CIS 계 반도체를 갖는 태양 전지를 말하며, CIS 계 반도체란,

CuIn(S_{1-y}S_y)₂ 를 말한다. 또한, y 는 0 이상 1 이하의 수를 나타낸다. 즉, CuInSe₂, CuInS₂, 또는 이들이 혼합 상태에 있는 것을 말한다. Se 대신에 S 를 사용하면 안전성이 높아져 바람직하다.

[0027] 또, CIGS 계 태양 전지 소자란, 구성 재료로서 CIGS 계 반도체를 갖는 태양 전지를 말한다. 여기서 CIGS 계 반도체란, Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ 를 말한다. 또한, x 는 0 보다 크고 1 미만인 수를, y 는 0 이상 1 이하인 수를 각각 나타낸다. 또 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ 는, 통상, CuInSe₂ 와 CuGaSe₂ 의 혼정(混晶)으로 되어 있다. 또한, x 의 범위는, 통상은 0 보다 크고, 바람직하게는 0.05 보다 크며, 보다 바람직하게는 0.1 보다 크고, 또, 통상 0.8 미만, 바람직하게는 0.5 미만, 보다 바람직하게는 0.4 미만이다.

[0028] 상기 Cu-III-VI₂ 족 반도체는 통상은 p 형 반도체로서 기능한다. 여기서 p 형 및 n 형의 반도체에 대하여 설명한다. 반도체에 있어서는, 전하를 수송하는 캐리어는 전자와 정공의 2 종류 존재하며, 그 밀도가 큰 쪽이 다수 캐리어라고 불린다. 다수 캐리어는, 통상은 반도체의 종류나 도핑 상태에 의해 결정된다. 또, 반도체의 타입으로는, 다수 캐리어가, 전자인 것은 n 형, 정공인 것은 p 형, 균형이 잡혀 있는 것은 i 형이라고 불린다.

[0029] 단, p 형, n 형은 반도체의 종류에 의해 절대적으로 정해지는 것은 아니다. 예를 들어, 동일한 형의 반도체를 조합해도, 그 에너지 준위 (HOMO 준위, LUMO 준위, 페르미 준위) 나 도핑 상태의 관계에서, 일방이 p 형, 다른 일방이 n 형으로서 동작하는 경우도 있다.

[0030] 반도체가 나타내는 반도체 특성의 정도는, 캐리어 이동도의 값으로는, 통상 10⁻⁷ cm²/Vs 이상, 바람직하게는 10⁻⁵ cm²/Vs 이상이다. 전기 전도도는 캐리어 이동도 × 캐리어 밀도로 정의되기 때문에, 어느 정도 크기의 캐리어 이동도를 갖는 재료이면, 예를 들어 열, 도핑, 전극으로부터의 주입 등에 의해 캐리어가 당해 재료 내에 존재하면, 그 재료는 전하를 수송할 수 있는 것이다. 또한, 반도체의 캐리어 이동도는 클수록 바람직하다.

[0031] 상기 Cu-III-VI₂ 족 반도체는, 통상, 태양 전지 소자를 구성하는 층 중 적어도 1 개에 함유되고, 태양 전지 소자는 당해 반도체를 함유하는 층에서 광을 흡수하여 전기가 발생하도록 되어 있다. 구체적인 화합물 반도체계 태양 전지 소자의 구성을 이하에 예를 들어 설명한다. 단, 본 발명에 관련된 화합물 반도체계 태양 전지 소자는 이하에 설명하는 예에 한정되는 것은 아니다.

[0032] 예를 들어, Cu-III-VI₂ 족 반도체계 태양 전지 소자는, 적어도 1 쌍의 전극 사이에 광 흡수층과 버퍼층을 구비하여 구성된다. 이와 같은 구성의 태양 전지 소자에서는, 광 흡수층에 있어서 광이 흡수되어 전기가 발생하고, 발생한 전기가 전극으로부터 추출되도록 되어 있다.

[0033] <A-1-1 전극>

[0034] 전극은, 도전성을 갖는 임의의 재료에 의해 형성할 수 있다. 전극의 재료의 예를 들면, 백금, 금, 은, 알루미늄, 크롬, 니켈, 구리, 티탄, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 나트륨 등의 금속 혹은 그들의 합금; 산화인듐이나 산화주석 등의 금속 산화물, 혹은 그 합금 (ITO); 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; 상기 도전성 고분자에, 염산, 황산, 술폰산 등의 산, FeCl₃ 등의 루이스산, 요오드 등의 할로겐 원자, 나트륨, 칼륨 등의 금속 원자 등의 도펀트를 함유시킨 것; 금속 입자, 카본 블랙, 풀러렌, 카본 나노 튜브 등의 도전성 입자를 폴리머 바인더 등의 매트릭스에 분산시킨 도전성의 복합 재료 등을 들 수 있다. 또한, 전극의 재료는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0035] 또, 태양 전지 소자에 있어서, 전극은 적어도 1 쌍 (2 개) 형성된다. 이 때, 1 쌍의 전극 중, 적어도 수광면측의 전극은, 발전을 위해서 광을 투과시키기 위해 투명하도록 하는 것이 바람직하다. 단, 발전층의 면적에 비해 전극의 면적이 작다는 등, 전극이 투명하지 않아도 발전 성능에 현저하게 악영향을 미치지 않는 경우에는 반드시 투명하지 않아도 된다. 투명한 전극의 재료를 들면, 예를 들어 ITO, 산화인듐아연 (IZO) 등의 산화물; 금속 박막 등을 들 수 있다. 또, 이 때, 광의 투과율의 구체적 범위에 제한은 없지만, 태양 전지 소자의 발전 효율을 고려하면, 80 % 이상이 바람직하다. 또한, 광의 투과율은, 통상적인 분광 광도계로 측정할 수 있다.

[0036] 전극은, 광 흡수에 의해 발생한 정공 및 전자를 포집하는 기능을 갖는 것이다. 따라서, 전극에는, 정공 및 전자를 포집하기에 적합한 전극 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 정공의 포집에 적합한 전극의 재료를 들면, 예를 들어 Au, ITO 등의 높은 일 함수를 갖는 재료를 들 수 있다. 한편, 전자의 포집에 적합한 전극의

재료를 들면, 예를 들어 Al 과 같은 낮은 일 함수를 갖는 재료를 들 수 있다.

[0037] 또한, 전극의 형성 방법에 제한은 없다. 예를 들어, 진공 증착, 스퍼터 등의 드라이 프로세스에 의해 형성할 수 있다. 또, 예를 들어, 도전성 잉크 등을 사용한 웨트 프로세스에 의해 형성할 수도 있다. 이 때, 도전성 잉크로는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 도전성 고분자, 금속 입자 분산액 등을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 전극은 2 층 이상 적층해도 되고, 표면 처리에 의한 특성 (전기 특성이나 젖음 특성 등) 을 개량해도 된다.

[0039] <A-1-2 광 흡수층>

[0040] 광 흡수층은, 상기 서술한 Cu-III-VI₂ 족 반도체를 함유하는 층이다. 통상, Cu-III-VI₂ 족 반도체는 p 형 반도체로서 기능하기 때문에, 후술하는 버퍼층을 n 형 반도체로 형성함으로써, 광을 흡수하여 전기를 발생시킬 수 있도록 되어 있다. 또한, Cu-III-VI₂ 족 반도체는 각각 1 종으로 형성해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, CIS 계 반도체와 CIGS 계 반도체를 조합해도 된다.

[0041] 통상은 광 흡수층은 Cu-III-VI₂ 족 반도체만에 의해 형성하지만, 본 발명의 효과를 현저하게 저해하지 않는 한, 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 된다. 예를 들어 Ag 등의 첨가제 등을 들 수 있다. 또한, 그 밖의 성분은 1 종을 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 함유하고 있어도 된다.

[0042] 광 흡수층의 형성 방법에 제한은 없다. 예를 들어 진공 증착, 스퍼터 등에 의해 형성할 수 있다. 또한, 광 흡수층은 통상 1 층만을 형성하지만, 2 층 이상 적층해도 된다.

[0043] [A-1-3 버퍼층]

[0044] 버퍼층은, 광 흡수층과 접하도록 적층되는 층으로, 광 흡수층이 갖는 반도체가 p 형이면 n 형 반도체에 의해 형성되고, 광 흡수층이 갖는 반도체가 n 형이면 p 형 반도체에 의해 형성된다. 통상, Cu-III-VI₂ 족 반도체는 p 형 반도체이므로, Cu-III-VI₂ 족 반도체계 태양 전지 소자에 있어서 버퍼층은 n 형 반도체에 의해 형성된다.

[0045] 버퍼층을 형성하는 반도체의 구체예를 들면, CdS, Zn_{1-x}Mg_xO (0 < x < 0.8), ZnS(O, OH), InS 등을 들 수 있다. 또, 전술한 CuInS₂ 는 제작 조건에 따라 화학 양론비로부터 어긋난 조성으로 함으로써 n 형 반도체층으로도 형성할 수 있기 때문에, 이것을 버퍼층으로 해도 된다. 또한, 버퍼층을 형성하는 반도체는, 1 층이 어도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0046] 버퍼층의 형성 방법에 제한은 없다. 예를 들어 진공 증착, 스퍼터 등에 의해 형성할 수 있다. 또한, 버퍼층은 통상 1 층만을 형성하지만, 2 층 이상 적층해도 된다.

[0047] [A-2 유기 박막 태양 전지 소자]

[0048] 다음으로, 본 발명에서 바람직하게 사용되는 유기 박막 태양 전지 소자에 대하여 설명한다. 유기 박막 태양 전지 소자는, 적어도 1 쌍의 전극 사이에 형성된 유기 반도체를 함유하는 유기 반도체층으로부터 구성된다. 이러한 유기 반도체층에서 광을 흡수하여 전력이 발생하고, 발생한 전력이 전극으로부터 추출되도록 되어 있다.

[0049] [A-2-1 유기 반도체층]

[0050] 임의의 유기 반도체에 의해 형성할 수 있다. 유기 반도체는 반도체 특성에 따라, p 형, n 형으로 나누어진다. p 형 반도체의 예로서, 테트라벤조포르피린, 테트라벤조구리포르피린, 테트라벤조아연포르피린 등의 포르피린 화합물; 프탈로시아닌, 구리프탈로시아닌, 아연프탈로시아닌 등의 프탈로시아닌 화합물; 나프탈로시아닌 화합물; 테트라센이나 펜타센의 폴리아센; 섹시티오펜 등의 올리고티오펜 및 이들 화합물을 골격으로서 함유하는 유도체를 들 수 있다. 또한, 폴리(3-알킬티오펜) 등을 함유하는 폴리티오펜, 폴리플루오렌, 폴리페닐렌 비닐렌, 폴리트리알릴아민, 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리피롤 등의 고분자 등이 예시된다.

[0051] n 형 반도체의 예로서, 풀러렌 (C60, C70, C76); 옥타아자포르피린; 상기 p 형 반도체의 퍼플루오로체; 나프탈렌테트라카르복실산 무수물, 나프탈렌테트라카르복실산디이미드, 페틸렌테트라카르복실산 무수물, 페틸렌테트라카르복실산디이미드 등의 방향족 카르복실산 무수물이나 그 이미드화물; 및, 이들 화합물을 골격으로서 함유하

는 유도체 등을 들 수 있다.

- [0052] 적어도 p 형의 반도체 및 n 형의 반도체가 함유되어 있으면, 유기 반도체층의 구체적인 구성은 임의이다. 단층의 막만에 의해 구성되어 있어도 되고, 2 이상의 적층막에 의해 구성되어 있어도 된다. 예를 들어, n 형의 반도체와 p 형의 반도체를 별개의 막에 함유시키도록 해도 되고, n 형의 반도체와 p 형의 반도체를 동일한 막에 함유시켜도 된다. 또, n 형의 반도체 및 p 형의 반도체는, 각각 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0053] 유기 반도체층의 구체적인 구성예로는, p 형 반도체와 n 형 반도체가 층 내에서 상분리된 층 (i 층) 을 갖는 벌크 헤테로 접합형, 각각 p 형 반도체를 포함하는 층 (p 층) 과 n 형 반도체를 포함하는 층 (n 층) 이 계면을 갖는 적층형 (헤테로 pn 접합형), 쇼트키형 및 그들의 조합을 들 수 있다. 이들 중에서도 벌크 헤테로 접합형 및 벌크 헤테로 접합형과 적층형을 조합한 (p-i-n 접합형) 이 높은 성능을 나타내는 점에서 바람직하다.
- [0054] 유기 반도체층의 p 층, i 층, n 층 각 층의 두께에 제한은 없지만, 통상 3 nm 이상, 그 중에서도 10 nm 이상, 또, 통상 200 nm 이하, 그 중에서도 100 nm 이하로 하는 것이 바람직하다. 층두께를 두껍게 함으로써 막의 균일성이 높아지는 경향이 있고, 얇게 함으로써 투과율이 향상되고, 직렬 저항이 저하되는 경향이 있다.
- [0055] [A-2-2 전극]
- [0056] 전극으로는 도전성을 갖는 임의의 재료에 의해 형성할 수 있다. 전극의 재료의 예를 들면, 백금, 금, 은, 알루미늄, 크롬, 니켈, 구리, 티탄, 마그네슘, 칼슘, 바륨, 나트륨 등의 금속 혹은 그들의 합금; 산화인듐이나 산화주석 등의 금속 산화물, 혹은 그 합금 (ITO); 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; 상기 도전성 고분자에, 염산, 황산, 술폰산 등의 산, FeCl₃ 등의 루이스산, 요오드 등의 할로겐 원자, 나트륨, 칼륨 등의 금속 원자 등의 도펀트를 함유시킨 것; 금속 입자, 카본 블랙, 플러렌, 카본 나노 튜브 등의 도전성 입자를 폴리머 바인더 등의 매트릭스에 분산시킨 도전성의 복합 재료 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 정공을 포집하는 전극에는, Au, ITO 등의 깊은 일 함수를 갖는 재료가 바람직하다. 한편, 전자를 포집하는 전극에는, Al 과 같은 얇은 일 함수를 갖는 재료가 바람직하다. 일 함수를 최적화함으로써, 광 흡수에 의해 발생한 정공 및 전자를 양호하게 포집하는 이점이 있다.
- [0057] 1 쌍의 전극 중, 적어도 수광면측의 전극은, 발전을 위해서 광 투과성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 단, 발전층의 면적에 비해 전극의 면적이 작은 등, 전극이 투명하지 않아도 발전 성능에 현저하게 악영향을 미치지 않는 경우에는 반드시 투명하지 않아도 된다. 투명한 전극의 재료를 들면, 예를 들어 ITO, 산화인듐아연 (IZO) 등의 산화물; 금속 박막 등을 들 수 있다. 또, 이 때, 광의 투과율의 구체적 범위에 제한은 없지만, 태양 전지 소자의 발전 효율을 고려하면, 광학 계면에서의 부분 반사에 의한 로스를 제외하고, 80 % 이상이 바람직하다.
- [0058] 또한, 전극의 재료는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또한, 전극의 형성 방법에 제한은 없다. 예를 들어 진공 증착, 스퍼터 등의 드라이 프로세스에 의해 형성할 수 있다. 또, 예를 들어 도전성 잉크 등을 사용한 웨트 프로세스에 의해 형성할 수도 있다. 이 때, 도전성 잉크로는 임의의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 도전성 고분자, 금속 입자 분산액 등을 사용할 수 있다.
- [0059] 또한, 전극은 2 층 이상 적층해도 되고, 표면 처리에 의한 특성 (전기 특성이나 젖음 특성 등) 을 개량해도 된다.
- [0060] [A-2-3 그 밖의 층]
- [0061] 상기 예에 나타난 유기 태양 전지 소자는, 상기 서술한 유기 반도체층, 전극 이외에, 그 밖의 층을 구비해도 된다. 또한, 그 밖의 층을 형성하는 위치는 태양 전지 소자의 발전을 저해하지 않는 한 임의이다. 그 밖의 층으로는, 버퍼층이 예시된다.
- [0062] 버퍼층은, 유기 반도체층측에 면한 전극 계면에 전기 특성 등의 개량을 위해서 형성하는 층이다. 예를 들어 폴리(에틸렌디옥시티오펜) : 폴리(스티렌술폰산) (PEDOT : PSS), 산화몰리브덴, 불화리튬, 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 등을 들 수 있다.
- [0063] [B 가스 배리어 필름]
- [0064] 본 발명의 가스 배리어 필름 (B) 는, 환경으로부터, 특히 수분과 산소의 적어도 일방으로부터 내부를 보호하는

필름으로, 적어도 내후성 코트층을 갖는다. 내후성 코트층으로는 예를 들어, a. 변성 폴리비닐알코올이 가교된 것, b. 폴리카프로락톤폴리올/폴리카보네이트폴리올이 가교된 것, c. 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 개의 기를 갖는 아크릴계 중합체 중 적어도 1 개를 사용할 수 있다. 이하에서, 각 내후성 코트층에 대하여 설명한다.

[0065] [B-1-1 변성 폴리비닐알코올을 사용하는 내후성 코트층]

[0066] 본 발명에 관련된 내후성 코트층을 구성하는 수지로서 변성 폴리비닐알코올을 사용할 수 있다. 변성 폴리비닐알코올로는, 폴리비닐알코올의 수산기를, 실란올기, 실릴기, 아미노기, 암모늄기, 알킬기, 이소시아네이트기, 옥사졸린기, 메틸올기, 니트릴기, 아세토아세탈기, 카티온기, 카르복실기, 카르보닐기, 술폰기, 인산기, 아세탈기, 케탈기, 탄산에스테르기, 시아노에틸기 등으로 변성한 수지를 들 수 있다. 그 중에서도 아세토아세탈화, 부티랄화에 의한 변성이, 고온 고습하의 내수성의 면에서 바람직하다. 또, 변성 폴리비닐알코올은, 수산기가 잔존하므로, 그 수산기를 가교시킴으로써 더욱 내수성을 향상시킬 수 있다.

[0067] 상기 부티랄화에 의한 변성체인 폴리비닐부티랄은, 공지된 방법으로 제작할 수 있는데, 양호한 내후성을 가짐과 함께, 용제 용해성을 높여 균일한 코트층을 얻는 점에서, 부티랄화도 50 ? 80 mol% 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60 ? 75 mol% 이며, 또한 아이소택틱 트라이어드형 잔존 수산기량이 바람직하게는 1 mol% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 mol% 이하인 폴리비닐부티랄인 것이 바람직하다. 폴리비닐부티랄의 내후성 및 용제 용해성은 부티랄화도에 의존하여, 부티랄화도가 높은 것이 바람직하지만, 폴리비닐알코올을 100 mol% 부티랄화할 수는 없고, 또한 부티랄화도를 극한까지 높이는 것은 공업 생산적으로 불리하다. 또, 잔존 수산기의 종류에 따라, 용매 상용성이 바뀌고, 아이소택틱 트라이어드형 수산기가 많으면 유기 용제의 용해성이 열등한 경향이 있다.

[0068] 또, 상기 아세토아세탈화에 의한 변성체인 폴리비닐아세토아세탈은, 공지된 방법으로 제작할 수 있는데, 내열성의 면에서 아세탈화도가 높은 것이 바람직하고, 바람직하게는 아세탈화도 50 ? 80 mol%, 더욱 바람직하게는 65 ? 80 mol% 이고, 용제 용해성을 높여 균일한 코트층을 성막하기 위해서 입경 분포가 좁은 폴리비닐아세토아세탈 수지를 얻는 점에서, 탄소수 3 이상의 알데히드를 적당량 혼합하고, 아세탈화물 석출 후에 적온(適溫)에서 유지하는 것이 바람직하다.

[0069] 가교성 화합물로는, 가교 경화 반응하는 관능기를 1 분자당 2 개 이상 함유하는 화합물 또는 중합체이면 특별히 한정되지 않고, 상기 변성 폴리비닐알코올이 갖는 관능기의 종류에 따라 1 종 또는 2 종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 변성 폴리비닐알코올의 수산기와 가교시키는 경우, 가교성 화합물로서 예를 들어 페놀기, 에폭시기, 멜라민기, 이소시아네이트기, 디알데히드기를 갖는 화합물 또는 중합체가 예시된다. 가교 반응성, 포트 라이프의 면에서, 에폭시기, 멜라민기, 이소시아네이트기를 함유하는 화합물 또는 중합체가 바람직하고, 포트 라이프 제어의 면에서 특히 이소시아네이트기가 바람직하다.

[0070] 변성 폴리비닐알코올이 갖는 가교성 관능기가 카르복실기 또는 그 무수물인 경우에는, 폴리이소시아네이트 화합물 또는 그 변성물, 아미노플라스틱 수지, 에폭시 수지 등의 가교성 화합물을 들 수 있고, 가교성 관능기가 에폭시기인 경우에는, 아민이나 카르복실산, 아미드, N-메틸올알킬에테르 등의 화합물을 함유하는 가교성 화합물을 들 수 있고, 가교성 관능기가 수산기나 아미노기인 경우에는, 폴리이소시아네이트 화합물 또는 그 변성물, 에폭시 수지, 아미노플라스틱 수지 등의 가교성 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 활성 수소를 갖는 기와의 조합에 있어서, 폴리이소시아네이트 화합물 및/또는 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 가교성 관능기가 수산기이고, 가교성 화합물이 이소시아네이트 화합물인 조합이 2 액 반응성 코트제로서, 성분의 반응성, 및 그것에서 유래하는 내후성, 코트층의 경도?유연성의 면에서 바람직하다.

[0071] 폴리이소시아네이트는, 디이소시아네이트, 그 2량체 (우레트디온), 그 3량체 (이소시아우레이트, 트리올 부가물, 뷰렛) 등의 1 종, 또는 그들 2 종 이상의 혼합물이어도 된다. 예를 들어, 디이소시아네이트 성분으로는, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 2,6-나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르, 1,5-자일렌렌디이소시아네이트, 1,3-디이소시아네이트메틸시클로hex산, 1,4-디이소시아네이트메틸시클로hex산, 4,4'-디이소시아네이트시클로hex산, 4,4'-디이소시아네이트시클로hexyl메탄, 이소포론디이소시아네이트, 다이머산디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또, 무황변성의 면에서, 자일렌렌디이소시아네이트 (XDI) 계, 이소포론디이소시아네이트 (IPDI) 계, 헥사메틸렌디이소시아네이트 (HDI) 계 등이 선호된다. 또, 견뢰성, 가스 배리어성, 내후성의 면에서, 헥사메틸렌디이소시아네이트

의 이소시아누레이트체, 뷰렛체가 바람직하다.

[0072] 에폭시 수지로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 소르비톨폴리글리시딜에테르, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 트리글리시딜, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트, 네오헨틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 비스페놀 타입의 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0073] 상기 가교성 화합물의 사용량으로는 특별히 한정되지 않고, 가교성 화합물의 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 그 변성 폴리비닐알코올의 가교성기 (예를 들어 수산기) 와 가교성 화합물의 가교기의 반응기 비율은, 수산기 : 가교기 = 1 : 1 ? 1 : 20 이 층내 응집력, 층간 밀착성의 면에서 바람직하고, 또한, 1 : 1 ? 1 : 10 이 바람직하다. 가교기 비율이 상기 범위이면 밀착성, 고온 고습 내성, 가스 배리어성, 내블로킹성 등의 면에서 유리하다. 또, 상기 가교성 화합물은, 가교 반응을 촉진시키기 위해서, 염류나 무기 물질, 유기 물질, 산 물질, 알칼리 물질 등의 가교 촉매를 1 종 또는 2 종 이상 첨가해도 된다. 예를 들어, 가교성 화합물로서 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 경우, 디부틸주석디라우레이트, 제3급 아민 등의 공지된 촉매의 1 종 또는 2 종 이상 첨가가 예시된다. 또, 실란계 커플링제, 티탄계 커플링제, 광선 차단제, 자외선 흡수제, 안정제, 윤활제, 블로킹 방지제, 산화 방지제 등을 함유하거나, 그것들을 상기 수지와 공중합시킨 것을 사용할 수 있다.

[0074] [B-1-2 폴리카프로락톤폴리올과 폴리카보네이트폴리올의 적어도 일방을 사용하는 내후성 코트층]

[0075] 본 발명에 관련된 내후성 코트층을 구성하는 수지로는, 폴리카프로락톤폴리올과 폴리카보네이트폴리올의 적어도 일방을 사용할 수 있다. 코트 재료로서 폴리에스테르폴리올은 가수분해하기 쉽지만, 폴리카프로락톤폴리올은, 아디페이트폴리에스테르폴리올에 비해 내수성이 우수하고, 또한 폴리에테르폴리올에 비해 내열성, 내열성이 좋다. 또, 폴리카보네이트폴리올은, 폴리에스테르폴리올이나 폴리에테르폴리올에 비해, 내열성, 내습성, 내후성이 우수하다. 한편으로, 폴리카프로락톤폴리올과 폴리카보네이트폴리올은, 폴리에스테르폴리올에 비해 층간 밀착성이 약하다는 단점이 있지만, 기재 필름의 코로나 처리 등의 표면 처리도를 조정하고, 가교제 등의 밀착 성분만을 극히 얇게 먼저 코팅하고, 코트 재료에 있어서 가교성 화합물의 배합비를 증가하는 등의 연구에 의해 개선할 수 있고, 그것에 의해 코트층의 내후성을 보다 유효하게 할 수 있다.

[0076] <폴리카프로락톤폴리올>

[0077] 폴리카프로락톤폴리올은 공지된 방법에 따라 하기의 다가 알코올을 개시제로 한 촉매의 존재하에서 ε-카프로락톤을 개환 중합함으로써 제조된다. ε-카프로락톤의 중합 개시제인 다가 알코올로는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 네오헨틸글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 및 이들의 다가 알코올을 개시제로 하여 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌을 개환 중합한 중합 생성물 혹은 공중합 생성물 등의 지방족 다가 알코올류; 시클로헥산디메탄올, 시클로헥산디올, 수소 첨가 비스페놀 A 및 이들의 글리콜을 개시제로 하여 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌을 개환 중합한 중합 생성물 혹은 공중합 생성물 등의 시클로헥실기를 함유하는 다가 알코올류; 비스페놀 A, 하이드로퀴논비스(2-하이드록시에틸에테르), p-자일렌글리콜, 비스(β-하이드록시에틸)테레프탈레이트 및 이들의 글리콜을 개시제로 하여 산화에틸렌, 산화프로필렌, 산화부틸렌을 부가한 중합 생성물 혹은 공중합 생성물 등의 방향족기를 함유하는 다가 알코올류; 및 디메틸올프로피온산, 디페놀산 등의 카르복실기를 갖는 글리콜, N-메틸디에탄올아민 등의 제3급 아민을 갖는 글리콜 등 여러 가지 관능기를 갖는 다가 알코올도 사용할 수 있다. 시판품으로는, 예를 들어 다이셀 화학 공업 (주) 제조 「프락셀 200」 번대 각종, 유니온 카바이드사 제조 「TONE」 각종 등을 들 수 있다.

[0078] <폴리카보네이트폴리올>

[0079] 폴리카보네이트폴리올은, 공지된 방법으로 제작할 수 있다. 폴리카보네이트디올로는 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올 등의 탄소수 2 ? 12 의 지방족 디올 또는 이들의 혼합물에 탄산디페닐 혹은 포스젠을 작용시켜 축중합하여 얻어지는 폴리카보네이트디올이 바람직하게 사용된다. 유기 용제나 가교성 화합물의 상용성의 면에서는, 수 평균 분자량이 10,000 이하, 바람직하게는 500 ? 5,000 인 폴리알킬렌카보네이트폴리올과, 수 평균 분자량이 5,000 이하인 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르를 반응시켜 이루어지는, 반복 구조 단위가 $-(\text{CH}_2)_3-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$, 또는 $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2-\text{OC}(\text{O})\text{O}-$ 를 갖는 에테르 변성 폴리카보네이트폴리올이 바람직하다. 또한, 수 평균 분자량은, 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 분석의 폴리스티렌 환

산치이다. 또, 폴리카보네이트폴리올과 가교성 화합물의 가교 반응을 균질적으로 실시하는 (부분적으로 고분자량화되거나 하지 않도록 제어한다) 점에서는, 말단 수산기 지수가 92.5 ? 98.5 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 95.0 ? 97.5 이다. 말단 수산기가 많으면 가교 반응에 있어서 고분자량 생성물이 발생하기 쉽고, 말단 수산기가 적으면 가교 반응이 충분히 진행되기 어렵고, 생성물의 분자량 분포가 넓어지거나 가교 후의 내가수분해성이 불충분해지기 쉽다. 또한, 말단 수산기 지수는, 가스 크로마토그래피에 의해 분석한, 모노알코올과 폴리올의 피크 면적 총합에 대한 폴리올의 피크 면적 비율을 % 표기한 것이다. 가스 크로마토그래피는, 40 °C 로부터 220 °C 까지 10 °C /min 으로 승온시켜 15 분간 유지하고, 수소염(炎) 이온화 검출기(FID) 를 사용하여 분석하였다. 상품으로는, 닛폰 폴리우레탄 공업 (주) 제조 「닛포란」 각종, 아사히 카세이 케미컬즈사 제조 「PCDL」, 다이셀 화학 공업 (주) 제조 「프락셀 CD」 각종 등을 들 수 있다.

[0080] <가교성 화합물>

[0081] 가교성 화합물로는, 상기 폴리카프로락톤폴리올 및/또는 폴리카보네이트폴리올이 갖는 수산기와 가교 경화 반응하는 관능기를 1 분자당 2 개 이상 함유하는 화합물 또는 중합체이면 특별히 한정되지 않고, 1 종 또는 2 종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 가교성 화합물로서, 페놀기, 에폭시기, 멜라민기, 이소시아네이트기, 디알데히드기를 갖는 화합물 또는 중합체가 예시된다. 가교 반응성, 포트 라이프의 면에서, 에폭시기, 멜라민기, 이소시아네이트기를 함유하는 화합물 또는 중합체가 바람직하고, 포트 라이프 제어의 면에서 특히 이소시아네이트기 및/또는 에폭시기가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 이소시아네이트 화합물이, 2 액 반응성 코트제로서 성분의 반응성, 및 그것에서 유래하는 내후성, 코트층의 경도?유연성의 면에서 바람직하다.

[0082] 폴리이소시아네이트는, 디이소시아네이트, 그 2량체 (우레트디온), 그 3량체 (이소시아누레이트, 트리올부가물, 뷰렛) 등의 1 종, 또는 그들 2 종 이상의 혼합물이어도 된다. 예를 들어, 디이소시아네이트 성분으로는, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 2,6-나프탈렌디이소시아네이트, 4,4'-디이소시아네이트디페닐에테르, 1,5-자일렌렌디이소시아네이트, 1,3-디이소시아네이트메틸시클로헥산, 1,4-디이소시아네이트메틸시클로헥산, 4,4'-디이소시아네이트시클로헥산, 4,4'-디이소시아네이트시클로헥실메탄, 이소포론디이소시아네이트, 다이머산디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또, 무황변성의 면에서, 자일렌디이소시아네이트(XDI) 계, 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 계, 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 계 등이 선호된다. 또, 견뢰성, 가스 배리어성, 내후성의 면에서, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 뷰렛체가 바람직하다.

[0083] 에폭시 수지로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 소르비톨폴리글리시딜에테르, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 트리글리시딜, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 비스페놀 타입의 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0084] 상기 가교성 화합물의 사용량으로는 특별히 한정되지 않고, 가교성 화합물의 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 상기 폴리카프로락톤폴리올 및/또는 폴리카보네이트폴리올의 수산기와 가교성 화합물의 가교기의 반응기 비율은, 수산기 : 가교기 = 1 : 1 ? 1 : 20 이 층내 응집력, 층간 밀착성의 면에서 바람직하고, 또한, 1 : 1 ? 1 : 10 이 바람직하다. 가교기 비율이 상기 범위이면 밀착성, 고온 고습 내성, 가스 배리어성, 내블로킹성 등의 면에서 유리하다. 또, 상기 가교성 화합물은, 가교 반응을 촉진시키기 위해서, 염류나 무기 물질, 유기 물질, 산 물질, 알칼리 물질 등의 가교 촉매를 1 종 또는 2 종 이상 첨가해도 된다. 예를 들어, 가교성 화합물로서 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 경우, 디부틸주석디아우레이트, 제3급 아민 등의 공지된 촉매의 1 종 또는 2 종 이상 첨가가 예시된다. 또, 실란계 커플링제, 티탄계 커플링제, 광선 차단제, 자외선 흡수제, 안정제, 윤활제, 블로킹 방지제, 산화 방지제 등을 함유하거나, 그것들을 상기 수지와 공중합시킨 것을 사용할 수 있다.

[0085] [B-1-3 아크릴계 공중합체를 사용하는 내후성 코트층]

[0086] 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름에 있어서는, 내후성 코트층으로서 아크릴계 공중합체를 사용할 수 있다. 일반적으로, 플라스틱은, 열, 물, 광, 산소 등에 의해, 폴리머 사슬로부터 수소가 인발되어, 라디칼이 발생한다. 발생한 라디칼은, 산소와 결합하여 반응성이 높은 퍼옥사이드 라디칼이 되고, 그것이 다른 폴리머 사슬

의 수소를 인발하여, 다시 라디칼을 발생시킴과 동시에, 하이드록시퍼옥사이드기를 형성한다. 하이드록시퍼옥사이드기는, 하이드록시 라디칼과 옥사이드 라디칼로 분해되고, 이들이 다른 폴리머 사슬의 수소를 인발하여, 다시 라디칼을 발생시킨다. 이와 같은 과정에서 플라스틱의 열화가 생긴다. 따라서, 플라스틱의 열화를 방지하려면, 열, 물, 광 등에 의한 라디칼의 발생을 억제하거나, 분해 과정을 억제할 필요가 있다. 상기 관점에서, 내후성 코트층을 구성하는 수지로서 본원에 기재된 아크릴계 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

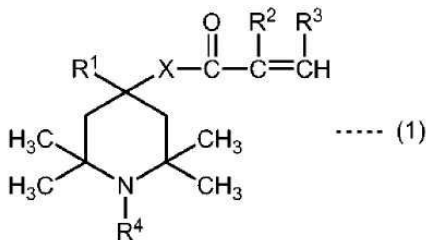
[0087] 본 발명에 있어서 자외선 안정성기란, 발생한 라디칼을 포착하고, 불활성화시키는 작용을 갖는 것으로, 상기의 점에서, 구체적으로는 힌더드아민기를 바람직하게 들 수 있다. 즉, 힌더드아민기에 발생한 안정된 니트록시 라디칼이, 활성인 폴리머 라디칼과 결합하여, 자신은 원래의 안정된 니트록시 라디칼로 돌아가고, 이것을 반복한다. 또, 자외선 흡수성기란, 조사되는 자외선을 흡수함으로써, 라디칼의 발생을 억제하는 것으로, 이러한 점에서, 구체적으로는 벤조트리아졸기 및/또는 벤조페논기를 바람직하게 들 수 있다. 시클로알킬기는, 내후성 코트층을 구성하는 아크릴계 공중합체 등의 수지에 내수성 및 내수증기 투과성을 부여하는 작용을 갖는 것이다.

[0088] 따라서, 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 기를 갖는 아크릴계 공중합체 등의 수지를 코트층에 사용함으로써 가스 배리어 필름의 가스 배리어성의 열화를 방지할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 자외선 안정성기, 자외선 흡수성기, 및 시클로알킬기를 겸비함으로써, 내후성의 면에서 상승 효과를 얻을 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는, 적어도, 중합성 자외선 안정성 단량체, 중합성 자외선 흡수성 단량체, 및 시클로알킬(메트)아크릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 공중합시켜 얻을 수 있다.

[0089] <중합성 자외선 안정성 단량체>

[0090] 중합성 자외선 안정성 단량체는, 힌더드아민기를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 힌더드아민기와 중합성 불포화기를 각각 분자 내에 적어도 1 개 갖는 것이다. 중합성 자외선 안정성 단량체로서 바람직하게는 하기 식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 화합물이다.

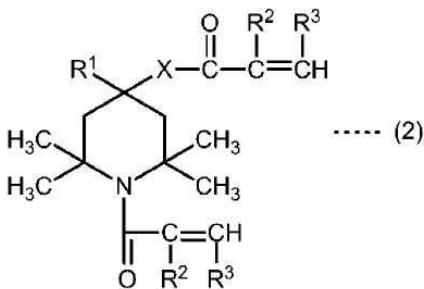
[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] (식 중, R¹ 은 수소 원자 또는 시아노기를 나타내고, R² 및 R³ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 또는 2 의 탄화수소기를 나타내고, R⁴ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 18 의 탄화수소기를 나타내고, X 는 산소 원자 또는 이미노기를 나타낸다)

[0094] [화학식 2]



[0095]

[0096] (식 중, R¹ 은 수소 원자 또는 시아노기를 나타내고, R² 및 R³ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1 또는 2 의 탄화수소기를 나타내고, X 는 산소 원자 또는 이미노기를 나타낸다)

[0097] 일반식 (1) 또는 (2) 로 나타내는 자외선 안정성 단량체에 있어서, R^4 로 나타내는 탄소수 1 ? 18 의 탄화수소 기로는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기 등의 사슬형 탄화수소기 ; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 지환식 탄화수소기 ; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다. 이들 중, 본 발명에 있어서, R^4 로는 광 안정화 반응성의 면에서, 수소 원자나 메틸기가 바람직하다. R^2 및 R^3 의 각각으로 나타내는 탄소수 1 또는 2 의 탄화수소기로는, 예를 들어 메틸기, 에틸기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 메틸기이다.

[0098] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 자외선 안정성 단량체로는, 구체적으로는 4-(메트)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-시아노-4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-크로토노일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-크로토노일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등을 들 수 있고, 이들 중, 본 발명에 있어서는, 광 안정화 반응성의 면에서, 4-(메트)아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일옥시-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘, 4-(메트)아크릴로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘이 바람직하고, 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메타크릴로일아미노-1,2,2,6,6-펜타메틸피페리딘이 보다 바람직하다. 이들은 1 종만으로 사용해도 되고, 또한 2 종 이상을 적절히 혼합하여 사용해도 된다. 물론 일반식 (1) 의 자외선 안정성 단량체는 이들 화합물에 한정되는 것은 아니다.

[0099] 상기 일반식 (2) 로 나타내는 자외선 안정성 단량체로는, 구체적으로는, 1-(메트)아크릴로일-4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-(메트)아크릴로일-4-시아노-4-(메트)아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-크로토노일-4-크로토일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 등을 들 수 있고, 이들 중, 본 발명에 있어서는, 원료 범용성의 면에서, 1-아크릴로일-4-아크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 1-메타크릴로일-4-메타크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이 바람직하고, 1-메타크릴로일-4-메타크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘이 보다 바람직하다. 이들은 1 종만으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 적절히 혼합하여 사용해도 된다. 또한 일반식 (2) 의 자외선 안정성 단량체는 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0100] 상기 중합성 자외선 안정성 단량체는, 아크릴계 공중합체를 얻기 위한 전체 중합성 단량체 성분 중에 광 안정화 성능의 면에서, 0.1 ? 50 질량% 함유되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 ? 10 질량%, 더욱 바람직하게는 0.5 ? 5 질량% 의 범위 내에서 함유된다. 함유량이 상기 범위 내이면, 내후성이 충분히 발휘된다.

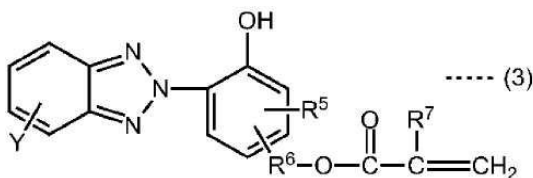
[0101] < 중합성 자외선 흡수성 단량체 >

[0102] 본 발명에 사용되는 중합성 자외선 흡수성 단량체로는, 중합성 벤조트리아졸류 및/또는 중합성 벤조페논류를 바람직하게 들 수 있다.

[0103] < 중합성 벤조트리아졸류 >

[0104] 본 발명에 있어서, 중합성 벤조트리아졸류로는, 구체적으로는 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물이 바람직하다.

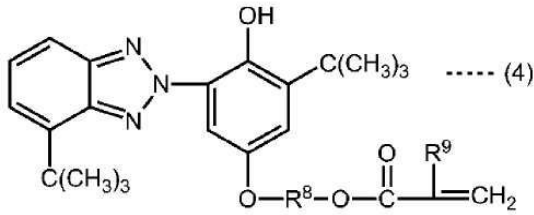
[0105] [화학식 3]



[0106]

[0107] (식 중, R^5 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ? 8 의 탄화수소기를 나타내고, R^6 은 저급 알킬렌기를 나타내고, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, Y 는 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소수 1 ? 8 의 탄화수소기, 저급 알콕시기, 시아노기 또는 니트로기를 나타낸다)

[0108] [화학식 4]



[0109]

[0110] (식 중, R⁸ 은 탄소수 2 또는 3 의 알킬렌기를 나타내고, R⁹ 는 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다)

[0111] 상기 식 중, R⁵ 로 나타내는 탄소수 1 ? 8 의 탄화수소기는, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기 등의 사슬형 탄화수소기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의 지환식 탄화수소기; 페닐기, 톨릴기, 자일릴기, 벤질기, 페네틸기 등의 방향족 탄화수소기를 들 수 있다. R⁵ 로는, 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0112] R⁶ 으로 나타내는 저급 알킬렌기로는, 탄소수 1 ? 6 의 알킬렌기인 것이 바람직하고, 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등의 직사슬형 알킬렌기 및 이소프로필렌기, 이소부틸렌기, s-부틸렌기, t-부틸렌기, 이소펜틸렌기, 네오펜틸렌기 등의 분지 사슬형 알킬렌기를 들 수 있고, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기이다. Y 로 나타내는 치환기로는, 수소; 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로젠; R⁵ 로 나타내는 탄소수 1 ? 8 의 탄화수소기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기, 헵톡시기 등 탄소수 1 ? 8 의 저급 알콕시기; 시아노기; 니트로기를 들 수 있고, 반응성의 면에서, 바람직하게는 수소 원자, 염소 원자, 메톡시기, t-부틸기, 시아노기, 니트로기이다.

[0113] 상기 일반식 (3) 으로 나타내는 자외선 흡수성 단량체로는, 구체적으로는 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-t-부틸-3'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-클로로-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-메톡시-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-시아노-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-t-부틸-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-5-니트로-2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있고, 자외선 흡수성의 면에서, 바람직하게는 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-3'-t-부틸-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-t-부틸-2H-벤조트리아졸이고, 보다 바람직하게는 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시메틸)페닐]-2H-벤조트리아졸, 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸이다. 일반식 (3) 으로 나타내는 이들 자외선 흡수성 단량체는 1 종류만을 사용해도 되고, 또한 2 종류 이상을 적절히 혼합하여 사용해도 된다.

[0114] 또한 상기 일반식 (4) 로 나타내는 자외선 흡수성 단량체에 있어서는, 식 중, R⁸ 로 나타내는 탄소수 2 또는 3 의 알킬렌기로는, 구체적으로는 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기 등이다. 상기 일반식 (4) 로 나타내는 자외선 흡수성 단량체로는, 예를 들어 2-[2'하이드록시-5'-(β-메타크릴로일옥시에톡시)-3'-t-부틸페닐]-4-t-부틸-2H-벤조트리아졸, 2-[2'하이드록시-5'-(β-아크릴로일옥시에톡시)-3'-t-부틸페닐]-4-t-부틸-2H-벤조트리아졸, 2-[2'하이드록시-5'-(β-메타크릴로일옥시n-프로폭시)-3'-t-부틸페닐]-4-t-부틸-2H-벤조트리아졸, 2-[2'하이드록시-5'-(β-메타크릴로일옥시i-프로폭시)-3'-t-부틸페닐]-4-t-부틸-2H-벤조트리아졸을 들 수 있고, 자외선 흡수성의 면에서, 바람직하게는 2-[2'-하이드록시-5'-(β-메타크릴로일옥시에톡시)-3'-t-부틸페닐]-4-t-부틸-2H-벤조트리아졸이다. 일반식 (4) 로 나타내는 이들 자외선 흡수성 단량체는 1 종류만을 사용해도 되고, 또한 2 종류 이상을 적절히 혼합해도 된다.

[0115] <중합성 벤조페논류>

[0116] 중합성 자외선 흡수성 단량체로서 사용되는 중합성 벤조페논류로는, 예를 들어 2,4-디하이드록시벤조페논 또는, 2,2',4-트리하이드록시벤조페논과 글리시딜아크릴레이트 또는, 글리시딜메타크릴레이트를 반응시켜 얻어지는 2-

하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시-프로폭시)벤조페논, 2-하이드록시-4-(3-아크릴로일옥시-2-하이드록시-프로폭시)벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)벤조페논, 2,2'-디하이드록시-4-(3-아크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)벤조페논 등의 모노머를 들 수 있다. 원료 범용성의 면에서, 바람직하게는 2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)벤조페논이다.

[0117] 중합성 자외선 흡수성 단량체는, 얻어지는 아크릴 공중합체를 함유하는 코트층의 내후성을 더욱 향상시키기 위해서 사용하는 것으로, 전체 중합성 단량체 성분 중에 있어서의 함유 비율은 다음과 같다. 중합성 벤조트리아졸류의 경우, 충분한 자외선 흡수 성능 및 자외선 조사에 의한 착색 방지의 면에서, 바람직하게는 0.1 ? 50 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 ? 40 질량%, 더욱 바람직하게는 1 ? 30 질량% 이다. 중합성 벤조페논류의 경우, 충분한 자외선 흡수 성능 및 상용성이 양호한 점에서, 바람직하게는 0.1 ? 10 질량%, 보다 바람직하게는 0.2 ? 5.0 질량% 이다.

[0118] <시클로알킬(메트)아크릴레이트>

[0119] 본 발명에 사용되는 시클로알킬(메트)아크릴레이트는, 얻어지는 아크릴 공중합체를 특히 2 액 우레탄 수지 도료 용으로서 사용하는 경우, 도막의 경도, 탄성, 내용제성, 내가솔린성, 내후성의 향상을 위해서 사용되는 성분이다. 시클로알킬(메트)아크릴레이트로는, 예를 들어 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 메틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, t-부틸시클로헥실(메트)아크릴레이트, 시클로도데실(메트)아크릴레이트 등을 바람직하게 들 수 있다. 이들은 1 종으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그 시클로알킬(메트)아크릴레이트는 중합성 단량체 성분 중, 바람직하게는 5 ? 80 질량%, 보다 바람직하게는 10 ? 70 질량%, 더욱 바람직하게는 15 ? 50 질량% 의 범위에서 사용한다. 사용량이 상기 범위 내이면, 도막의 경도, 내후성 등의 성능이 충분히 발휘되고, 건조성 및 레벨링성이 양립하여 얻어져 바람직하다.

[0120] <가교성 관능기>

[0121] 상기 내후성 코트층은, 아크릴계 공중합체가 가교성 관능기를 가져, 가교성 화합물과 가교함으로써 형성되는 것이 바람직하다. 이로써, 상기 아크릴계 공중합체는 가교 구조를 갖게 되기 때문에, 코트층의 물성이나 내후성이 향상되고, 그 결과, 우수한 내후 성능이 장기에 걸쳐 유지되게 된다. 상기 아크릴계 공중합체가 갖는 가교성 관능기로는, 예를 들어 수산기, 아미노기, 카르복실기 또는 그 무수물, 에폭시기, 아미드기 등을 들 수 있다. 이들 가교성 관능기는, 아크릴계 공중합체 중에 1 종 존재해도 되고, 2 종 이상 존재해도 된다. 본 발명에 있어서는, 이들 가교성 관능기 중에서도, 수산기, 아미노기, 카르복실기 등의 활성 수소를 갖는 기가, 안정성의 면에서 바람직하다.

[0122] 수산기를 함유하는 중합성 불포화 단량체로는, 예를 들어 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 하이드록시(메트)아크릴레이트, 프탈산과 프로필렌글리콜로부터 얻어지는 폴리에스테르디올의 모노(메트)아크릴레이트 등 수산기를 갖는 (메트)아크릴 모노머 등을 들 수 있고, 바람직하게는 하이드록시프로필아크릴레이트, 하이드록시에틸메타크릴레이트이다. 이들은 1 종으로 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 가교성 관능기를 함유하는 중합성 단량체는, 얻어지는 아크릴계 공중합체에 폴리아소시아네이트를 비롯하여 그 밖의 가교성 화합물을 배합하여 열 경화형 도료용 수지 조성물로 하는 경우에, 그들 가교성 화합물과의 반응에 필요한 성분으로, 전체 중합성 단량체 성분 중 2 ? 35 질량%, 바람직하게는 3.5 ? 23 질량% 의 범위에서 사용한다. 상기 사용량 범위이면, 얻어지는 아크릴계 공중합체 중의 가교성 관능기의 양이 적성이고, 그 아크릴계 공중합체와 가교성 화합물의 반응성이 유지되고, 가교 밀도가 충분해져, 목적으로 하는 도막 성능이 얻어진다. 또, 가교성 화합물을 배합한 후의 보존 안정성도 양호하다.

[0123] <그 밖의 중합성 불포화 단량체>

[0124] 본 발명에 있어서는, 아크릴계 공중합체를 형성하기 위한 그 밖의 중합성 불포화 단량체를 사용할 수 있다. 본 발명에 사용되는 그 밖의 중합성 불포화 단량체로는, 예를 들어 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, 부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, 터셔리부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르; 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 에폭시기 함유 불포화 단량체; (메트)아크릴아미드, N,N'-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 질소 함유 불포화 단량체; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로젠 함유 불포화 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 등의 방향족 불포화 단량체; 아세트산비닐 등의 비닐에스테르; 비닐에테르; (메트)아크릴로니트릴 등

의 불포화 시안 화합물 등을 들 수 있고, 이들의 군에서 선택된 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0125] 또, 가교 반응시의 내부 촉매 작용의 면에서, 산성 관능기를 함유하는 중합성 불포화 단량체도 사용할 수 있고, 예를 들어 (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산 및 무수 말레산 등과 같은 카르복실기 함유 불포화 단량체; 비닐술폰산, 스티렌술폰산 및 술포에틸(메트)아크릴레이트 등과 같은 술폰산기 함유 불포화 단량체; 2-(메트)아크릴로일옥시에틸에시드포스페이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필에시드포스페이트, 2-(메트)아크릴로일옥시-2-클로로프로필에시드포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸페닐인산 등의 산성 인산에스테르계 불포화 단량체 등을 들 수 있고, 이들의 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다.

[0126] 상기 그 밖의 중합성 단량체는, 필요에 따라 본 발명법에 있어서의 아크릴계 공중합체의 작용을 저해하지 않는 범위에서 사용할 수 있고, 그 사용량은 중합성 단량체 성분 중 0.1 ~ 92.9 질량% 로 할 수 있다. 또, 그 밖의 중합성 단량체 중 산성 관능기를 함유하는 중합성 단량체는, 아크릴계 공중합체가 가교성 화합물과 가교 반응할 때의 내부 촉매로서 작용하는 것으로, 그 양은 중합성 단량체 성분 중 0.1 ~ 5 질량%, 바람직하게는 0.1 ~ 3 질량% 로 할 수 있다.

[0127] <아크릴계 공중합체의 중합 방법>

[0128] 상기 단량체를 사용하여 아크릴계 공중합체를 얻는 방법은, 특별히 한정되지 않고 종래 공지된 중합법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 용액 중합법을 채용하는 경우, 사용할 수 있는 용제로는, 예를 들어 톨루엔, 자일렌이나 그 밖의 고비점의 방향족계 용제; 아세트산에틸, 아세트산부틸이나 셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤계 용제; 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올 등의 지방족 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 알킬렌글리콜모노알킬에테르류 등을 들 수 있고, 이들의 1 종 또는 2 종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0129] 또, 중합 개시제로는, 2,2'-아조비스-(2-메틸부티로니트릴), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드 등 통상적인 라디칼 중합 개시제를 들 수 있다. 이들은, 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 소망하는 아크릴 수지의 특성에 따라 적절히 설정할 수 있다. 반응 온도나 반응 시간 등의 반응 조건으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 반응 온도는 실온 내지 200 °C 의 범위, 바람직하게는 40 ~ 140 °C 의 범위이다. 반응 시간은, 단량체 성분의 조성이나 중합 개시제의 종류에 따라, 중합 반응이 완결되도록 적절히 설정할 수 있다.

[0130] <가교성 화합물>

[0131] 가교성 화합물로는, 상기 서술한 가교성 관능기와 가교 경화 반응하는 관능기를 1 분자당 2 개 이상 함유하는 화합물 또는 중합체이면 특별히 한정되지 않고, 상기 아크릴계 공중합체가 갖는 관능기의 종류에 따라 1 종 또는 2 종 이상을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 아크릴계 공중합체가 갖는 가교성기가 수산기이면, 가교성 화합물로서 예를 들어 페놀기, 에폭시기, 멜라민기, 이소시아네이트기, 디알데히드기를 갖는 화합물 또는 중합체가 예시된다. 가교 반응성, 포트 라이프의 면에서, 에폭시기, 멜라민기, 이소시아네이트기를 함유하는 화합물 또는 중합체가 바람직하고, 포트 라이프 제어의 면에서 특히 이소시아네이트기가 바람직하다.

[0132] 아크릴계 공중합체가 갖는 가교성 관능기가 카르복실기 또는 그 무수물인 경우에는, 폴리이소시아네이트 화합물 또는 그 변성물, 아미노플라스틱 수지, 에폭시 수지 등의 가교성 화합물을 들 수 있고, 가교성 관능기가 에폭시기인 경우에는, 아민이나 카르복실산, 아미드, N-메틸올알킬에테르 등의 화합물을 함유하는 가교성 화합물을 들 수 있고, 가교성 관능기가 수산기나 아미노기인 경우에는, 폴리이소시아네이트 화합물 또는 그 변성물, 에폭시 수지, 아미노플라스틱 수지 등의 가교성 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 활성 수소를 갖는 기와의 조합에 있어서, 폴리이소시아네이트 화합물 및/또는 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 즉, 이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 또는 이소시아네이트 화합물과 에폭시 화합물의 조합을 가교성 화합물로서 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 가교성 관능기가 수산기이고, 가교성 화합물이 이소시아네이트 화합물인 조합이 2 액 반응성 코트제로서, 성분의 반응성, 및 그것에서 유래하는 내후성, 코트층의 경도/유연성의 면에서 바람직하다.

[0133] 폴리이소시아네이트는, 디이소시아네이트, 그 2량체 (우레트디온), 그 3량체 (이소시아누레이트, 트리올부가물, 뷰렛) 등의 1 종, 또는 그들 2 종 이상의 혼합물이어도 된다. 예를 들어, 디이소시아네이트 성분으

로는, 2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트, p-페닐렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, m-페닐렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트, 3,3'-디메톡시-4,4'-비페닐렌다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 2,6-나프탈렌다이소시아네이트, 4,4'-다이소시아네이트디페닐에테르, 1,5-자일렌렌다이소시아네이트, 1,3-다이소시아네이트메틸시클로헥산, 1,4-다이소시아네이트메틸시클로헥산, 4,4'-다이소시아네이트시클로헥산, 4,4'-다이소시아네이트시클로헥실메탄, 이소포론다이소시아네이트, 다이머산다이소시아네이트, 노르보르넨다이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또, 무황변성의 면에서, 자일렌다이소시아네이트 (XDI) 계, 이소포론다이소시아네이트 (IPDI) 계, 헥사메틸렌다이소시아네이트 (HDI) 계 등이 선호된다. 또, 견뢰성, 가스 배리어성, 내후성의 면에서, 헥사메틸렌다이소시아네이트의 이소시아누레이트체, 뷰렛체가 바람직하다.

[0134] 에폭시 수지로는, 1 분자 중에 2 개 이상의 에폭시기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 소르비톨폴리글리시딜에테르, 소르비탄폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 펜타에리트리톨폴리글리시딜에테르, 트리글리시딜, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트, 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 비스페놀 타입의 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0135] 상기 가교성 화합물의 사용량으로는 특별히 한정되지 않고, 가교성 화합물의 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있지만, 그 아크릴계 공중합체의 가교성기 (예를 들어 수산기) 와 가교성 화합물의 가교기의 반응기 비율은, 수산기 : 가교기 = 1 : 1 ? 1 : 20 이 층내 응집력, 층간 밀착성의 면에서 바람직하고, 또한, 1 : 1 ? 1 : 10 이 바람직하다. 가교기 비율이 상기 범위이면 밀착성, 고온 고습 내성, 가스 배리어성, 내블로킹성 등의 면에서 유리하다. 또, 상기 가교성 화합물은, 가교 반응을 촉진시키기 위해서, 염류나 무기 물질, 유기 물질, 산 물질, 알칼리 물질 등의 가교 촉매를 1 종 또는 2 종 이상 첨가해도 된다. 예를 들어, 가교성 화합물로서 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 경우, 디부틸주석디라우레이트, 제3급 아민 등의 공지된 촉매의 1 종 또는 2 종 이상 첨가가 예시된다. 또, 실란계 커플링제, 티탄계 커플링제, 광선 차단제, 자외선 흡수제, 안정제, 윤활제, 블로킹 방지제, 산화 방지제 등을 함유하거나, 그것들을 상기 수지와 공중합시킨 것을 사용할 수 있다.

[0136] [B-1-4 내후성 코트층의 형성 방법]

[0137] 이상에서 설명한, 변성 폴리비닐알코올을 사용하는 내후성 코트층, 폴리카프로락톤폴리올과 폴리카보네이트폴리올의 적어도 일방을 사용하는 내후성 코트층, 아크릴계 공중합체를 사용하는 내후성 코트층의 각각은, 공지된 코팅 방법을 적절히 채택하여 형성할 수 있다. 예를 들어 리버스 롤 코터, 그라비아 코터, 로드 코터, 에어 닥터 코터, 스프레이 혹은 솔을 사용한 코팅 방법 등의 방법을 모두 사용할 수 있다. 또, 증착 필름을 수지액에 침지하여 실시해도 된다. 도포 후에는, 80 ? 200 °C 정도의 온도에서의 열풍 건조, 열롤 건조 등의 가열 건조나, 적외선 건조 등의 공지된 건조 방법을 사용하여 용매를 증발시킬 수 있다. 또, 내수성, 내구성을 높이기 위해서, 전자선 조사에 의한 가교 처리를 실시할 수도 있다.

[0138] 내후성 코트층의 두께는 0.005 ? 5 μm 정도, 또한 0.01 ? 1 μm 인 것이 바람직하다. 상기 5 μm 이하의 두께이면, 미끄럼성이 양호하고, 앵커코트층 자체의 내부 응력에 의한 기재 필름으로부터의 박리도 거의 없고, 또한 0.005 μm 이상의 두께이면, 균일한 두께를 유지할 수 있어 바람직하다. 또, 내후성 코트층 에 의한 기재 필름 표면의 평탄화에 의해, 무기 박막을 형성하는 입자가 치밀하게 퇴적되며, 또한 균일한 두께로 형성되기 쉽기 때문에, 높은 가스 배리어성을 얻을 수 있다.

[0139] [B-2 가스 배리어 필름의 다른 층]

[0140] 본 발명의 가스 배리어 필름은, 내후성 코트층 외에, 기재 필름층, 무기 박막층, 보호층 및 충전재를 가질 수 있다. 특히, 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름은, 적어도 기재 필름층, 내후성 코트층, 및 무기 박막층이 이 순서가 되도록 적층되어 있는 것이 바람직하다. 요컨대, 기재 필름과, 그 적어도 일방의 면에 형성된 내후성 코트층과, 이 내후성 코트층면에 형성된 무기 박막층을 갖는 가스 배리어 필름인 것이 바람직하다. 이하에서, 내후성 코트층 이외의 각 층에 대하여 상세하게 설명한다.

[0141] [B-2-1 기재 필름]

[0142] 본 발명의 가스 배리어 필름의 기재 필름으로는 열가소성 고분자 필름이 바람직하고, 그 재료로는, 통상적인 포장 재료에 사용할 수 있는 수지이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 단독 중합체 또는 공중합체 등의 폴리올레핀, 고리형 폴리올레핀 등의 비정질 폴리올레핀, 폴리에틸

렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 나일론 6, 나일론 66, 나일론 12, 공중합 나일론 등의 폴리아미드, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 부분 가수분해물 (EVOH), 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리카보네이트, 폴리비닐부티랄, 폴리아릴레이트, 불소 수지, 아크릴레이트 수지, 생분해성 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 필름 물성, 비용 등의 면에서, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리올레핀이 바람직하다. 그 중에서도, 필름 물성의 면에서, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트가 특히 바람직하다. 또, 상기 기재 필름은, 공지된 첨가제, 예를 들어 대전 방지제, 광선 차단제, 자외선 흡수제, 가소제, 활제, 필러, 착색제, 안정제, 윤활제, 가교제, 블로킹 방지제, 산화 방지제 등을 함유할 수 있다.

[0143] 상기 기재 필름으로서의 열가소성 고분자 필름은, 상기 원료를 사용하여 성형하여 이루어지는 것인데, 기재로서 사용할 때에는, 미연신이어도 되고 연신한 것이어도 된다. 또, 다른 플라스틱 기재와 적층되어 있어도 된다. 이러한 기재 필름은, 종래 공지된 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들어, 원료 수지를 압출기에 의해 용융시키고, 고리형 다이나 T 다이에 의해 압출하여, 급랭시킴으로써 실질적으로 무정형으로 배향하고 있지 않은 미연신 필름을 제조할 수 있다. 또, 다층 다이를 사용함으로써, 1 종의 수지로 이루어지는 단층 필름, 1 종의 수지로 이루어지는 다층 필름, 다종의 수지로 이루어지는 다층 필름을 제조할 수 있다. 이 미연신 필름을 1 축 연신, 텐터식 축차 2 축 연신, 텐터식 동시 2 축 연신, 튜블러식 동시 2 축 연신 등의 공지된 방법에 의해, 필름의 흐름 (세로축) 방향 또는 필름의 흐름 방향과 그것에 직각인 (가로축) 방향으로 연신함으로써, 적어도 1 축 방향으로 연신한 필름을 제조할 수 있다. 연신 배율은 임의로 설정할 수 있지만, 150 °C 열수 축율이, 0.01 ? 5 %, 나아가서는 0.01 ? 2 % 인 것이 바람직하다. 그 중에서도 필름 물성의 면에서, 2 축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름이나, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및/또는 폴리에틸렌나프탈레이트와 다른 플라스틱의 공압출 2 축 연신 필름이 바람직하다.

[0144] 기재 필름의 두께는, 본 발명의 가스 배리어성 적층 필름의 기재로서의 기계 강도, 가요성, 투명성 등의 면에서, 그 용도에 따라 통상 5 ? 500 μm, 바람직하게는 10 ? 200 μm 의 범위에서 선택되고, 두께가 큰 시트상의 것도 포함한다. 또, 필름의 폭이나 길이에 대해서는 특별히 제한은 없고, 적절히 용도에 따라 선택할 수 있다. 또, 기재 필름에 대한 앵커코트제의 도포성, 접착성을 개량하기 위해서, 앵커코트제의 도포 전에 필름에 통상적인 화학 처리, 방전 처리 등의 표면 처리를 실시해도 된다.

[0145] [B-2-2 무기 박막]

[0146] 무기 박막의 형성 방법으로는, 증착법, 코팅법 등의 방법을 모두 사용할 수 있지만, 가스 배리어성이 높은 균일한 박막이 얻어진다는 점에서 증착법이 바람직하다. 이 증착법에는, 물리 기상 증착 (PVD), 혹은 화학 기상 증착 (CVD) 등의 방법이 포함된다. 물리 기상 증착법에는, 진공 증착, 이온 플레이팅, 스퍼터링 등을 들 수 있고, 화학 기상 증착법에는, 플라즈마를 이용한 플라즈마 CVD, 가열 촉매체를 사용하여 재료 가스를 접촉 열분해하는 촉매 화학 기상 성장법 (Cat-CVD) 등을 들 수 있다. 나아가서는, 무기 박막을 다층화하면, 높은 가스 배리어성을 장기간 안정적으로 유지할 수 있는 점에서 바람직하다. 그 때에는, 각종 성막 방법을 조합해도 된다. 예를 들어, 내후성 코트층 상에, 순서대로, 진공 증착막/진공 증착막, 진공 증착막/플라즈마 CVD 막, 진공 증착막/플라즈마 처리/진공 증착막, 진공 증착막/플라즈마 CVD 막/진공 증착막, 진공 증착막/Cat-CVD 막/진공 증착막, 진공 증착막/내후성 코트/진공 증착막, 플라즈마 CVD 막/진공 증착막, 플라즈마 CVD 막/진공 증착막/플라즈마 CVD 막 등의 다층 무기 박막 구성을 들 수 있다. 그 중에서도, 진공 증착막/플라즈마 CVD 막의 다층화는, 가스 배리어성의 양호함, 밀착성, 생산성의 면에서 바람직하다.

[0147] 무기 박막을 구성하는 무기 물질로는, 규소, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 주석, 니켈, 티탄, 수소화탄소 등, 혹은 이들의 산화물, 탄화물, 질화물 또는 그들의 혼합물을 들 수 있지만, 바람직하게는 산화규소, 산화알루미늄, 수소화탄소를 주체로 한 다이아몬드 라이크 카본이다. 특히, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소, 산화알루미늄은, 높은 가스 배리어성을 안정적으로 유지할 수 있는 점에서 바람직하다. 나아가서는, 산화규소, 질화규소, 산화질화규소는, 고온 고습하의 가스 배리어성 유지 성능이 높아, 태양 전지 모듈에 적합하다.

[0148] 화학 기상 증착에 사용할 수 있는 재료 가스는, 적어도 1 종 이상의 가스로 이루어지는 것이 바람직하고, 예를 들어 규소 화합물 박막의 형성에 있어서는, 규소를 함유하는 제 1 원료 가스에 대하여, 제 2 원료 가스로서, 암모니아, 질소, 산소, 수소나 아르곤 등의 희가스를 사용하는 것이 바람직하다. 규소를 함유하는 제 1 원료 가스로는, 모노실란, 테트라메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 디페닐디에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 트리플루오로프로

필트리메톡시실란, 헥사메틸디실록산, 헥사메틸디실라잔 등을 단독, 혹은 2 종 조합하여 사용할 수 있다. 또, 원료 가스는, 실온에 있어서 액체여도 기체여도 되고, 액체 원료는, 원료 기화기에 의해 기화하여 장치 내에 공급할 수 있다. 촉매 화학 기상 성장법에 있어서는, 가열 촉매체의 열화나 반응성?반응 속도의 면에서, 모노실란 가스가 바람직하다.

[0149] 각 무기 박막의 두께는, 일반적으로 0.1 ? 500 nm 정도이지만, 바람직하게는 0.5 ? 100 nm, 더욱 바람직하게는 1 ? 50 nm 이다. 상기 범위 내이면, 충분한 가스 배리어성이 얻어지고, 또, 무기 박막에 균열이나 박리를 발생시키지 않고, 생산성도 우수하다.

[0150] [B-2-3 보호층]

[0151] 본 발명의 가스 배리어 필름에 있어서는, 무기 박막의 최상층을 보호하기 위해서 보호층을 가져도 된다. 그 보호층을 형성하는 수지로는, 용제성 및 수성의 수지를 모두 사용할 수 있고, 구체적으로는, 폴리에스테르계 수지, 우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 폴리비닐알코올계 수지, 에틸렌비닐알코올계 수지, 비닐 변성 수지, 니트로셀룰로오스계 수지, 실리콘계 수지, 이소시아네이트계 수지, 에폭시계 수지, 옥사졸린기 함유 수지, 변성 스티렌계 수지, 변성 실리콘계 수지, 알킬티타네이트 등을 단독으로 혹은 2 종 이상 조합하여 사용할 수 있다. 또, 보호층으로는, 배리어성, 마모성, 미끄럼성 향상을 위해서 실리카 졸, 알루미늄 졸, 입자상 무기 필러 및 층상 무기 필러에서 선택되는 1 종 이상의 무기 입자를 상기 1 종 이상의 수지에 혼합하여 이루어지는 층, 또는 그 무기 입자 존재하에서 상기 수지의 원료를 중합시켜 형성되는 무기 입자 함유 수지로 이루어지는 층을 사용할 수 있다.

[0152] 보호층을 형성하는 수지로는, 무기 박막의 가스 배리어성 향상의 면에서 상기 수성 수지가 바람직하다. 또한 수성 수지로서, 비닐알코올 수지 또는 에틸렌비닐알코올 수지가 바람직하다. 또, 보호층으로서 폴리비닐알코올 및 에틸렌?불포화 카르복실산 공중합체를 함유하는 수성액을 도포하여 이루어지는 수지층을 사용할 수 있다.

[0153] 보호층의 두께는, 인쇄성, 가공성의 면에서, 바람직하게는 0.05 ? 10 μm , 더욱 바람직하게는 0.1 ? 3 μm 이다. 그 형성 방법으로는, 공지된 코팅 방법이 적절히 채택된다. 예를 들어, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터, 로드 코터, 에어 닥터 코터, 스프레이 혹은 솔을 사용한 코팅 방법 등의 방법을 모두 사용할 수 있다. 또, 증착 필름을 보호층용 수지액에 침지하여 실시해도 된다. 도포 후에는, 80 ? 200 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도에서의 열풍 건조, 열롤 건조 등의 가열 건조나, 적외선 건조 등의 공지된 건조 방법을 사용하여 수분을 증발시킬 수 있다. 또, 내수성, 내구성을 높이기 위해서, 전자선 조사에 의한 가교 처리를 실시할 수도 있다.

[0154] 본 발명의 가스 배리어 필름은, 40 $^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 90 % 에 있어서의 수증기 투과율 (WvTR) 이 $0 < \text{WvTR} \leq 0.1 \text{ (g/m}^2\text{/day)}$ 이다. 수증기 투과율이 이 범위이면, 태양 전지 모듈의 에너지 변환 효율의 저하, 특히 고온 고습 조건하에 폭로된 후의 에너지 변환 효율의 저하가 적다. 수증기 투과율 (WvTR) 의 보다 바람직한 범위는 $0.0001 \leq \text{WvTR} \leq 0.05 \text{ (g/m}^2\text{/day)}$ 이고, 더욱 바람직한 범위는 $0.0003 \leq \text{WvTR} \leq 0.005 \text{ (g/m}^2\text{/day)}$ 이다. 또한, 측정 정밀도를 고려하여, 수증기 투과율 (WvTR) 이 0.01 $\text{g/m}^2\text{/day}$ 이상이 되는 경우에는 중량법을 사용하여 수증기 투과율 (WvTR) 을 측정한다. 또, 수증기 투과율 (WvTR) 이 0.01 $\text{g/m}^2\text{/day}$ 미만이 되는 경우에는 차압법 (差壓法) 을 사용하여 수증기 투과율 (WvTR) 을 측정한다. 중량법 또는 차압법을 사용한 자세한 측정 방법은, 실시예의 항에서 설명한다.

[0155] 본 발명에 관련된 태양 전지 모듈은, 상기에 기재한 태양 전지 소자 (A) 및 가스 배리어 필름 (B) 를 적어도 갖고 있으면 되지만, 기관 (C), 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 를 추가로 갖는 것이 바람직하다. 기관과는 반대측의 전극과 그 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 사이에, 1 층 혹은 복수 층의 방식층 (E) 를 추가로 구비하는 것이 더욱 바람직하다. 이하, 이들의 각 부에 대하여 상세하게 설명한다. 본 발명에 있어서는, 시트, 필름 및 층은, 모두 시트상 및 필름 형상을 의미하고, 본 발명의 기능을 저해하지 않는 한 구별하는 것은 아니다.

[0156] [C 기관]

[0157] 기관 (C) 는 태양 전지 소자 (A) 를 지지하는 지지 부재이다. 기관 (C) 를 형성하는 재료로는, 예를 들어 유리, 사파이어, 티타니아 등의 무기 재료; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리이미드, 나일론, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 에틸렌비닐알코올 공중합체, 불소 수지 필름, 염화비닐, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 고리형 폴리올레핀, 셀룰로오스, 아세틸셀룰로오스, 폴리염화비닐리덴, 아라미드, 폴리페닐렌술폰과이드, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리(메트)아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리아릴

레이트, 폴리노르보르넨 등의 유기 재료; 스테인리스, 티탄, 니켈, 은, 금, 구리, 알루미늄 등의 금속 재료; 등을 들 수 있다.

- [0158] 이들 중에서도, 유리, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리이미드, 폴리(메트)아크릴 수지 필름, 스테인리스, 알루미늄이 태양 전지 소자 (A) 의 형성 용이성의 면에서 바람직하다. 또한, 기재의 재료는, 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 이들 유기 재료에 탄소 섬유, 유리 섬유 등의 강화 섬유를 포함시켜, 기계적 강도를 보강시켜도 된다. 또, 이들 금속 재료에 절연성을 부여하기 위해서 표면을 코트 혹은 라미네이트한 것 등의 복합 재료로 해도 된다.
- [0159] [D 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층]
- [0160] 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는 수분 및/또는 산소를 흡수하는 필름이다. 유기 박막 태양 전지 소자의 구성 부품은 상기와 같이 수분에 의해 열화되는 것이 있고, 또, 산소에 의해 열화되는 것도 있어, 이들을 최대한 배제하지 않으면 발전 효율을 유지하면서 장수명화는 어렵다.
- [0161] 그래서, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 로 태양 전지 소자를 덮음으로써, 태양 전지 소자 등을 수분 및/또는 산소로부터 보호하여, 발전 능력을 높게 유지하도록 하고 있다. 여기서, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는 상기와 같은 가스 배리어 필름 (B) 와는 달리, 수분 및/또는 산소의 투과를 방해하는 것이 아니고, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 것이다. 수분 및/또는 산소를 흡수하는 필름을 사용함으로써, 가스 배리어 필름 (B) 등으로 태양 전지 소자를 피복한 경우에, 가스 배리어 필름 (B) 및 시일재로 형성되는 공간에 약간 침입하는 수분 및/또는 산소를 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 포착하여, 수분에 의한 태양 전지 소자에 대한 영향을 배제할 수 있다.
- [0162] 또, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 산소를 흡수함으로써, 가스 배리어 필름 (B) 등으로 태양 전지 소자를 피복한 경우에, 가스 배리어 필름 (B) 및 시일재로 형성되는 공간에 약간 침입하는 산소를 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 포착하여, 산소에 의한 태양 전지 소자에 대한 영향을 배제할 수 있다.
- [0163] 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 를 구성하는 재료는, 수분 및/또는 산소를 흡수할 수 있는 것이면 임의이다. 그 재료의 예를 들면, 수분을 흡수하는 물질 (흡수제, 건조제) 로서 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 토금속의 산화물, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 실리카 겔, 제올라이트 계 화합물, 황산마그네슘, 황산나트륨, 황산니켈 등의 황산염, 알루미늄 금속 착물, 알루미늄옥사이드옥틸레이트 등의 유기 금속 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 알칼리 토금속으로는 Ca, Sr, Ba 등을 들 수 있다. 알칼리 토금속의 산화물로는 CaO, SrO, BaO 등을 들 수 있다. 그 외에 Zr-Al-BaO 나, 알루미늄 금속 착물 등도 들 수 있다. 이들 중에서도, 알칼리 토금속 Ca, Sr 과 그 산화물 CaO, SrO, 및 알루미늄 금속 착물이 바람직하고, 또한, CaO, SrO, BaO 가 수분 포착성 높이의 점에서 바람직하고, 알루미늄 금속 착물이 포착제를 투명화할 수 있는 점에서 보다 바람직하다.
- [0164] 보다 바람직한 것 중에서도 구체적인 상품명을 들면, 예를 들어 OleDry (후타바 전자사 제조) 를 수분 흡수하는 포착제로서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 산소를 흡수하는 물질 (탈산소제) 로서, Fe, Mn, Zn, 및 이들 금속의 황산염·염화물·질산염 등의 무기염 등의 무기계; 아스코르브산, 히드라진계 화합물, MXD6 나일론, 에틸렌성 불포화 탄화수소, 시클로헥센기를 갖는 폴리머 등의 유기계 등을 들 수 있다.
- [0165] 또한, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는 1 종의 재료로 형성되어 있어도 되고, 2 종 이상의 재료로 형성되어 있어도 된다.
- [0166] 상기 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 를 구성하는 포착제의 바람직한 조합으로는, 수분 흡수하는 포착제끼리의 경우에는, 알칼리 토금속 Ca 또는 Sr 과 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO; 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO 와 알루미늄 금속 착물이 수분 포착 성능의 면에서 바람직하고, 수분 흡수하는 포착제와 산소 흡수하는 포착제의 조합의 경우에는, 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO 와 Fe; 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO 와 아스코르브산; 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO 와 히드라진 화합물; 알루미늄 금속 착물과 아스코르브산; 알루미늄 금속 착물과 히드라진 화합물이 수분과 산소의 흡수를 양립시키는 점에서 바람직하다. 또한, 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO 와 아스코르브산; 알칼리 토금속의 산화물 CaO 또는 SrO 와 히드라진 화합물이 보다 높은 흡수 성능을 나타내는 점에서 바람직하다.
- [0167] 또, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는 단층 필름에 의해 형성되어 있어도 되지만, 2 층 이상의 필름을 구비한 적층 필름이어도 된다. 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D)

의 두께는 특별히 규정되지 않지만, 통상 5 μm 이상, 바람직하게는 10 μm 이상, 보다 바람직하게는 15 μm 이상이고, 또, 통상 500 μm 이하, 바람직하게는 400 μm 이하, 보다 바람직하게는 300 μm 이하이다. 두께를 두껍게 함으로써 기계적 강도가 높아지는 경향이 있고, 얇게 함으로써 유연성이 높아지는 경향과 디바이스를 박형화할 수 있는 이점이 있다.

[0168] 본 실시형태 중 하나에서는, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 태양 전지 소자 (A) 의 수광면측에 설치된다. 또, 본 실시형태 이외로는, 필요에 따라 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 태양 전지 소자 (A) 의 이면측에 설치된다. 또한, 다른 본 실시형태로서 수광면, 이면측 모두 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 설치되어 있다. 그 경우, 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 가 수광면, 이면 모두 각각 태양 전지 소자 (A) 와 가스 배리어 필름 (B) 사이에 위치하도록 되어 있는 것이 바람직하다.

[0169] 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는, 상기 위치에 추가하여, 가스 배리어 필름 (B) 및 시일재로 형성되는 공간 내이면, 또한 그 설치 위치에 제한은 없다. 예를 들어, 태양 전지 소자 (A) 가 존재하지 않는 기관 (C) 상, 태양 전지 소자 (A) 의 수광면 및/또는 이면의 투영면 이외의 가스 배리어 필름 (B) 상, 또한 디바이스 주변부 (周緣部), 특히 시일재 내측을 따른 위치에 설치해도 된다.

[0170] 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는 포착제의 종류에 따라 임의의 방법으로 형성할 수 있는데, 예를 들어 포착제를 분산시킨 필름을 점착제로 첨부하는 방법, 포착제의 용액을 롤 코트, 그라비아 코트, 나이프 코트, 딥 코트, 커튼 플로우 코트, 스프레이 코트, 바 코트, 다이 코트, 스핀 코트, 잉크젯, 디스펜서 등으로 도포하는 방법 등을 사용할 수 있다. 또한 플라즈마 CVD, 진공 증착, 이온 플레이팅, 스퍼터링법 등의 성막법을 사용해도 된다.

[0171] 포착제를 위한 필름으로는, 예를 들어 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 고리형 폴리올레핀계 수지, 폴리스티렌계 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 (AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 수지), 폴리염화비닐계 수지, 불소계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 폴리에틸렌계 수지, 불소계 수지, 고리형 폴리올레핀계 수지, 폴리카보네이트계 수지의 필름이 바람직하다. 또한, 상기 수지는 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0172] 또, 수광면과는 반대의 태양 전지 소자의 이면에 배치하는 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 는, 태양 전지 소자보다 배면측의 구성 부재는 반드시 가시광을 투과시킬 필요가 없기 때문에, 가시광을 투과시키지 않는 것을 사용할 수도 있다. 또한 사용하는 수분 혹은 산소 흡수제를 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 보다 많이 함유하는 필름을 사용할 수도 있게 된다. 이와 같은 흡수제로는, 수분 흡수제로서 CaO, BaO, Zr-Al-BaO, 산소의 흡수제로서 활성탄, 분자칼리시브 등을 들 수 있다.

[0173] [E 방식층]

[0174] 본 발명에 있어서의 방식층 (E) 를 구성하는 재료는 임의이다. 본 발명에서 말하는 방식층 (E) 는 충전제와는 상이한 것임을 부연해 둔다. 구체적으로 방식층의 재료를 들면, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 고리형 폴리올레핀계 수지, α-올레핀 무수말레산 공중합체, 폴리스티렌계 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 (AS 수지), 스티렌-부타디엔 공중합체 (SB 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 수지), 폴리염화비닐계 수지, 폴리염화비닐리텐계 수지, 폴리아세트산비닐계 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐알코올계 수지, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 폴리비닐부티랄계 수지, 폴리비닐피롤리돈계 수지, 불소계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리아릴프탈레이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 실리콘계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리테트라술폰계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지, 폴리우레탄계 수지, 폴리벤조이미다졸계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 우레아 수지, 레조르시놀계 수지, 자일렌계 수지, 에폭시계 수지, 아세탈계 수지, 셀룰로오스계 수지 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 폴리에틸렌계 수지, 고리형 폴리올레핀계 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 불소계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 에폭시계 수지 등의 수지 재료이고, 보다 바람직하게는, 폴리에틸렌계 수지, 불소계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리이미드계 수지, 에폭시계 수지이다. 이 중에서도 특히 바람직하게는, 접착 기능을 부여할 수 있는 점에서, 폴리(메트)아크릴계 수지, 에폭시계 수지이다.

- [0175] 이 방식층 (E) 는, 1 층 이상 있으면 되고, 복수 층으로 구성되어 있어도 된다. 복수 층의 경우, 폴리에스테르계 수지와 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리에스테르계 수지와 에폭시계 수지와 같은 조합이, 투명성, 내열성을 겸비하며, 또한 접착 기능을 부여할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0176] 방식층 (E) 의 1 층당의 두께는, 통상 5 μm ? 500 μm 이고, 바람직하게는 10 μm ? 200 μm 이며, 보다 바람직하게는 20 μm ? 100 μm 이다. 상한을 초과하면, 가요성 태양 전지 모듈에서는 두께가 증가하여, 굽히는 것이 곤란해진다. 또, 소자의 금속 전극과 거리가 있기 때문에, 포착체가 금속 전극 주위에 도달한 수분, 산소 등을 효율적으로 흡수할 수 없게 될 우려가 있다. 한편, 하한을 하회하면, 알칼리 확산의 역제가 불충분해지고, 전극의 열화 방지를 할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0177] 또, 이 방식층 (E) 는, 상기 서술한 배치 위치 외에, 기관 (C) 상의 태양 전지 소자 (A) 가 존재하지 않는 부분, 가스 배리어 필름 (B) 상에 적층된 상태에서 배치해도 된다. 방식층 (E) 는 사용하는 화합물의 종류에 따라 임의의 방법으로 형성할 수 있는데, 예를 들어 용융 압출 성형법, 용액 유연법, 캘린더법 등 필름 또는 시트를 제작하는 방법, 방식층 (E) 를 구성하는 용액을 롤 코트, 그라비아 코트, 나이프 코트, 딥 코트, 커튼 플로우 코트, 스프레이 코트, 바 코트, 다이 코트, 스핀 코트, 잉크젯, 디스펜서 등으로 도포막을 형성하는 웨트 성막 방법을 사용할 수 있다.
- [0178] 또, 플라스마 CVD, 진공 증착, 이온 플레이팅, 스퍼터링 등의 드라이 성막 방법을 사용해도 된다. 또한, 필름 또는 시트 제작 후, 및 제막 후에, 히터, 적외선, 마이크로파 등에 의한 가열, 자외광 및/또는 가시광 조사에 의해, 중합, 가교, 경화 반응을 실시해도 된다.
- [0179] [F 그 밖의 요소]
- [0180] 본 발명에 관련된 태양 전지 모듈은, 앞서 서술한 바와 같이 태양 전지 소자 (A) 및 가스 배리어 필름 (B) 를 적어도 갖고 있으면 되는데, 이하에 나타내는 각 요소, 즉 시일재, 봉지재, 내후성 보호 시트, 및 이면 보호 시트 중 적어도 1 개를 포함하는 것도 또한 바람직하다.
- [0181] [F-1 시일재]
- [0182] 시일재는, 적어도 태양 전지 소자 및 가스 배리어 필름으로 구성되는 적층체의 가장자리부를 시일하여, 이들 필름으로 피복된 공간 내에 수분 및 산소가 침입하지 않도록 시일하는 부재이다.
- [0183] 시일재를 구성하는 재료로는, 예를 들어 불소계 수지, 실리콘계 수지, 아크릴계 수지, α 올레핀 무수말레산 공중합체, 우레탄계 수지, 셀룰로오스계 수지, 아세트산비닐계 수지, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에폭시계 수지, 염화비닐계 수지, 페놀계 수지, 멜라민계 수지, 우레아계 수지, 레조르시놀계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리비닐부티랄계 수지, 폴리벤조이미다졸계 수지, 클로로프렌 고무, 니트릴 고무, 스티렌부타디엔 공중합체 등의 폴리머를 들 수 있다.
- [0184] 또한, 시일재는 1 종의 재료로 형성되어 있어도 되고, 2 종 이상의 재료로 형성되어 있어도 된다. 시일재는, 적어도 가스 배리어 필름 (B) 의 가장자리부를 시일할 수 있는 위치에 형성한다. 이로써, 적어도 가스 배리어 필름 (B) 및 시일재로 둘러싸인 공간을 밀폐하여, 이 공간 내에 수분 및 산소가 침입하지 않도록 할 수 있다.
- [0185] 시일재는, 기관 (C) 의 주연부에 통상 0.5 ? 100 mm, 바람직하게는 1 ? 80 mm, 더욱 바람직하게는 2 ? 50 mm 의 두께로 태양 전지 소자 (A) 가 □ 자형의 내측이 되도록 배치한다.
- [0186] 이 경우, 시일재는, 기관 (C) 와 가스 배리어 필름 (B) 가 간극 없이 접촉할 수 있도록 하면, 접촉 형태에 특별히 제한은 없다. 접촉 형태의 예로서, 시일재 경화에 의한 접촉, 용제?분산매의 휘발에 의한 고착, 핫멜트, 단순히 첩합(貼合)하는 것에 의한 접촉 (접착) 등을 들 수 있다. 제조를 보다 용이하게 하는 관점에서는, 단순히 첩합하는 접착이 바람직하다. 또, 경화에 의한 네트워크가 가스 배리어성을 양호하게 하기 때문에, 시일재에 배리어성을 요구하는 경우에는 경화에 의한 접착이 바람직하다.
- [0187] 경화 방법으로는, 예를 들어, 상온에서의 화학 반응에 의한 경화, 가열 경화, 가시광 혹은 자외선에 의한 광 경화, 전자선 경화, 혐기성 경화 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 경화 제어를 정밀하게 실시하는 관점에서, 가열 경화, 자외선 경화가 바람직하다. 또, 시일재의 성상은, 접착 방법에 따라 액상, 겔상, 시트상 등이 적절히 선택된다. 시일 공정에 있어서 액 흘림의 문제를 일으키지 않는 관점에서는, 시트상이 바람직하다.

- [0188] [F-2 봉지재]
- [0189] 본 발명에 있어서는, 태양 전지 모듈의 보강 등을 위해서, 봉지재를 사용해도 된다. 봉지재는, 태양 전지 모듈의 강도 유지의 관점에서 강도가 높은 것이 바람직하다. 구체적 강도에 대해서는, 봉지재 이외의 내후성 보호 시트나 이면 보호 시트의 강도와도 관계되게 되어 한 마디로는 규정하기 어렵지만, 태양 전지 모듈 전체가 양호한 굽힘 가공성을 갖고, 절곡 부분의 박리를 발생시키지 않는 것과 같은 강도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0190] 봉지재를 구성하는 재료로는, 예를 들어 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 (EVA) 수지 조성물을 필름으로 한 것 (EVA 필름) 등을 사용할 수 있다. 그러나, EVA 수지의 가공 처리에는 비교적 시간이 필요로 하기 때문에, 유기 반도체 디바이스의 생산 속도 및 생산 효율을 저하시키는 원인이 되는 경우가 있다. 또, 장기간 사용 시에는, EVA 수지 조성물의 분해 가스 (아세트산 가스) 또는 EVA 수지 자체가 갖는 아세트산비닐기가, 태양 전지 소자에 악영향을 미쳐 발전 효율을 저하시키는 경우가 있다. 그래서, 봉지재로는, EVA 필름 외에, 프로필렌?에틸렌? α -올레핀 공중합체로 이루어지는 공중합체의 필름을 사용할 수도 있다.
- [0191] 또한, 봉지재는 1 종의 재료로 형성되어 있어도 되고, 2 종 이상의 재료로 형성되어 있어도 된다. 또, 봉지재는 단층 필름에 의해 형성되어 있어도 되지만, 2 층 이상의 필름을 구비한 적층 필름이어도 된다. 봉지재를 형성하는 위치에 제한은 없지만, 확실하게 보호하기 위해서, 통상은 태양 전지 소자를 사이에 끼우도록 형성한다.
- [0192] 또, 봉지재에, 자외선 차단, 열선 차단, 도전성, 반사 방지, 방현성, 광 확산, 광 산란, 과장 변환, 가스 배리어 특성 등의 기능을 부여해도 된다. 특히, 태양 전지의 경우에는, 태양광으로부터의 강한 자외선에 폭로되기 때문에, 자외선 차단 기능을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 기능을 부여하는 방법으로는, 기능을 갖는 층을 도포 제막 등에 의해 내봉지재 상에 적층해도 되고, 기능을 발현하는 재료를 용해?분산시키거나 하여 봉지재에 함유시켜도 된다.
- [0193] [F-3 내후성 보호 시트]
- [0194] 내후성 보호 시트는 온도 변화, 습도 변화, 광, 풍우 등 디바이스 설치 환경으로부터 태양 전지 모듈을 보호하는 시트 및 필름이다. 내후성 보호 시트로 디바이스 표면을 덮음으로써, 태양 전지 모듈 구성 재료, 특히 태양 전지 소자 (A) 가 보호되어, 열화되지 않고 높은 발전 능력을 얻을 수 있는 이점이 있다.
- [0195] 내후성 보호 시트는, 태양 전지 소자 (A) 의 최표층에 위치하기 때문에, 내후성, 내열성, 투명성, 발수성, 내오염성, 기계 강도 등의, 태양 전지 소자 (A) 의 표면 피복재로서 바람직한 성능을 구비하고, 게다가, 그것을 옥외 폭로에 있어서 장기간 유지하는 성질을 갖는 것이 바람직하다. 내후성 보호 시트를 구성하는 재료는, 태양 전지 모듈을 보호할 수 있는 것이면 임의이다. 예를 들어, 이미 설명한 가스 배리어 필름 (B) 를 내후성 보호 시트로서 사용할 수도 있다.
- [0196] 내후성 보호 시트를 구성하는 그 밖의 재료의 예를 들면, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 고리형 폴리올레핀 수지, AS (아크릴로니트릴-스티렌) 수지, ABS (아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 수지, 폴리염화비닐 수지, 불소계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 폴리아크릴계 수지, 각종 나일론 등의 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드-이미드 수지, 폴리우레탄 수지, 셀룰로오스계 수지, 실리콘계 수지, 폴리카보네이트 수지 등을 들 수 있다.
- [0197] 그 중에서도 바람직하게는 불소계 수지를 들 수 있고, 그 구체예를 들면 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 4-불화에틸렌-퍼클로로알콕시 공중합체 (PFA), 4-불화에틸렌-6-불화프로필렌 공중합체 (FEP), 2-에틸렌-4-불화에틸렌 공중합체 (ETFE), 폴리3-불화염화에틸렌 (PCTFE), 폴리불화비닐리덴 (PVDF) 및 폴리불화비닐 (PVF) 등을 들 수 있다.
- [0198] 또한, 내후성 보호 시트는 1 종의 재료로 형성되어 있어도 되고, 2 종 이상의 재료로 형성되어 있어도 된다. 또, 내후성 보호 시트는 단층 필름에 의해 형성되어 있어도 되지만, 2 층 이상의 필름을 구비한 적층 필름이어도 된다. 내후성 보호 시트의 두께는 특별히 규정되지 않지만, 통상 10 μm 이상, 바람직하게는 15 μm 이상, 보다 바람직하게는 20 μm 이상이고, 또, 통상 200 μm 이하, 바람직하게는 180 μm 이하, 보다 바람직하게는 150 μm 이하이다. 두께를 두껍게 함으로써 기계적 강도가 높아지는 경향이 있고, 얇게 함으로써 유연성이 높아지는 경향이 있다.
- [0199] 또한 내후성 보호 시트에는, 다른 필름과의 접착성의 개량을 위해서, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 표면 처

리를 실시해도 된다. 내후성 보호 시트는, 태양 전지 모듈에 있어서 가능한 한 외측에 형성하는 것이 바람직하다. 디바이스 구성 부재 중 보다 많은 것을 보호할 수 있도록 하기 위해서이다. 또, 내후성 보호 시트에 자외선 차단, 열선 차단, 방오성, 친수성, 소수성, 방담성, 내찰성, 도전성, 반사 방지, 방현성, 광 확산, 광 산란, 파장 변환, 가스 배리어성 등의 기능을 부여해도 된다. 특히, 태양 전지의 경우에는, 태양광으로부터의 강한 자외선에 폭로되기 때문에, 자외선 차단 기능을 갖는 것이 바람직하다.

[0200] 이러한 기능을 부여하는 방법으로는, 기능을 갖는 층을 도포 제막 등에 의해 내후성 보호 시트 상에 적층해도 되고, 기능을 발현하는 재료를 용해·분산시키거나 하여 내후성 보호 시트에 함유시켜도 된다.

[0201] [F-4 이면 보호 시트]

[0202] 이면 보호 시트는, 상기 서술한 내후성 보호 시트와 동일한 시트 및 필름으로, 배치 형성 위치가 상이한 것 외에는 내후성 보호 시트와 동일한 것을 동일하게 사용할 수 있다. 즉, 이면 보호 시트로서 이미 설명한 가스 배리어 필름 (B) 를 사용할 수도 있다. 또, 이 이면 보호 시트가 물 및 산소를 잘 투과시키지 않는 것이면, 이면 보호 시트를 가스 배리어층으로서 기능시킬 수도 있다.

[0203] 또, 태양 전지 소자보다 배면층의 구성 부재는 반드시 가시광을 투과시킬 필요가 없기 때문에, 가시광을 투과시키지 않는 것을 사용할 수도 있다. 이 때문에, 이면 보호 시트로는 이하의 예를 들 수 있다.

[0204] 이면 보호 시트로는, 강도가 우수하고, 내후성, 내열성, 내수성, 내광성이 우수한 각종 수지의 필름 및 시트를 사용할 수 있다. 예를 들어 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 고리형 폴리에틸렌계 수지, 폴리스티렌계 수지, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체 (AS 수지), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS 수지), 폴리염화비닐계 수지, 불소계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 각종 나일론 등의 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리아미드이미드계 수지, 폴리아릴프탈레이트계 수지, 실리콘계 수지, 폴리술폰계 수지, 폴리페닐렌술폰계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리우레탄계 수지, 아세탈계 수지, 셀룰로오스계 수지, 그 밖의 각종 수지의 시트를 사용할 수 있다. 이들 수지의 시트 중에서도, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 폴리불화비닐 (PVF), 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌 또는 프로필렌 공중합체 (ETFE) 등의 불소계 수지, 고리형 폴리에틸렌계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리(메트)아크릴계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리에스테르계 수지의 시트를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이들은 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0205] 이면 보호 시트로서 금속 재료를 사용할 수도 있다. 예를 들어 알루미늄박 및 판, 스테인리스제 박막 및 강판 등을 들 수 있다. 이러한 금속 재료에는, 부식 방지를 실시한 것이 바람직하다. 또한, 상기 금속은 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또한 수지와 금속의 복합 재료를 사용할 수 있다. 예를 들어 알루미늄박의 양면에 불소계 수지 필름을 접착한 방수성이 높은 시트를 사용해도 된다. 불소계 수지로는, 예를 들어 1불화에틸렌 (상품명: 테도라, 듀폰사 제조), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 테트라플루오로에틸렌과 에틸렌 또는 프로필렌의 코폴리머 (ETFE), 불화비닐리덴계 수지 (PVDF), 불화비닐계 수지 (PVF) 등을 들 수 있다. 또한, 불소계 수지는 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0206] 또, 이면 보호 시트에 자외선 차단, 열선 차단, 방오성, 친수성, 소수성, 방담성, 내찰성, 도전성, 반사 방지, 방현성, 광 확산, 광 산란, 파장 변환, 가스 배리어성 등의 기능을 부여해도 된다. 특히, 방습성의 관점에서, 무기 산화물 증착층에 의한 가스 배리어층을 형성하는 것이 바람직하다. 이면 보호 시트의 막두께로는, 통상 20 μm 이상, 바람직하게는 50 μm 이상이고, 보다 바람직하게는 100 μm 이상이다. 또, 통상 1000 μm 이하, 바람직하게는 500 μm 이하, 보다 바람직하게는 300 μm 이하이다.

[0207] [G 태양 전지 모듈의 제조 방법]

[0208] 본 실시형태의 태양 전지 모듈의 제조 방법에 제한은 없다. 일례로서 이하의 제조 순서를 들 수 있다.

[0209] 공정 1: 기관 (C) 에 1 개 또는 2 개 이상이 직렬 또는 병렬 접속된 태양 전지 소자 (A) 를 형성한다.

[0210] 공정 2: 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D) 에 1 층 혹은 복수 층의 방식층 (E) 를 적층한 적층체를 제조한다.

[0211] 공정 3: 공정 1 에서 제조한 기관 (C) 상의 태양 전지 소자 (A) 에 공정 2 에서 제조한 포착제를 함유하는 층

(D) 와 방식층 (E) 의 적층체와 가스 배리어 필름 (B) 를, 적어도 기관 (C), 태양 전지 소자 (A), 방식층 (E), 포착제를 함유하는 층 (D), 가스 배리어 필름 (B) 의 순서가 되도록 적층한다.

- [0212] 바람직한 다른 제조 순서로서 이하를 들 수 있다.
- [0213] 공정 1: 기관 (C) 에 1 개 또는 2 개 이상이 직렬 또는 병렬 접속된 태양 전지 소자 (A) 를 형성한다.
- [0214] 공정 2': 가스 배리어 필름 (B), 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D), 1 층 혹은 복수 층의 방식층 (E) 를 적층한 적층체를 제조한다.
- [0215] 공정 3': 공정 1 에서 제조한 기관 (B) 상의 태양 전지 소자 (A) 에 공정 2 에서 제조한 가스 배리어 필름 (B) 와 포착제를 함유하는 층 (D) 와 방식층 (E) 의 적층체를, 적어도 기관 (C), 태양 전지 소자 (A), 방식층 (E), 포착제를 함유하는 층 (D), 가스 배리어 필름 (B) 의 순서가 되도록 적층한다.
- [0216] 또, 그 밖의 층, 예를 들어 상기한, 봉지재, 내후성 보호 시트, 이면 보호 시트는, 미리 기관 (C) 및/또는 가스 배리어 필름 (B) 상에 적층한 적층체를 제조한 후에, 상기 공정 1 ? 3 또는 1 ? 3' 를 실시해도 되고, 상기 공정 1 ? 3 또는 1 ? 3' 후에 기관 (C) 및/또는 가스 배리어 필름 (B) 상에 적층해도 된다.
- [0217] 그 밖의 상기 층에 관해서는, 순서는 특별히 제한은 없지만, 바람직한 순서로는, 기관 (C) 측이 수광면인 경우에는, 내후성 보호 시트, 가스 배리어 필름 (B), 봉지재, 기관 (C), 태양 전지 소자 (A), 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D), 가스 배리어 필름 (B), 봉지재, 이면 보호 시트의 순서; 내후성 보호 시트, 봉지재, 가스 배리어 필름, 기관 (C), 태양 전지 소자 (A), 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D), 가스 배리어 필름 (B), 봉지재, 이면 보호 시트의 순서이다. 가스 배리어 필름 (B) 가 수광면인 경우에는, 이면 보호 시트, 봉지재, 기관 (C), 태양 전지 소자 (A), 수분 및/또는 산소를 흡수하는 포착제를 함유하는 층 (D), 가스 배리어 필름 (B), 봉지재, 내후성 보호 시트의 순서가 된다. 상기 층은, 적절히 필요에 따라 복수 적층해도 되고, 생략해도 되며, 다른 기능층을 삽입해도 된다.
- [0218] 적층 방법은, 본 발명의 효과를 저해하지 않으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 접착제에 의한 라미네이트, 용융 접착에 의한 히트 시일, 압출 라미네이트, 공압출 성형, 도포 제막하는 웨트 제막법에 의한 진공 라미네이터에 의한 라미네이트, 접착제에 의한 라미네이트, 가열 또는 가열 프레스 등에 의한 히트 시일법, 코터 도포에 의한 웨트 성막 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 유기 EL 디바이스 봉지에서 실적이 있는 광 경화 접착제에 의한 라미네이트, 태양 전지에서 실적이 있는 진공 라미네이터를 사용한 라미네이트법이, 범용 기기를 사용할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0219] 시일재에 의해 태양 전지 모듈의 가장자리부를 시일하는 것이 바람직하지만, 가스 배리어성을 유지할 수 있으면, 접착하고 있는 층에 특별히 제한은 없다. 시일재에 의해 접착하는 조합으로서, 가스 배리어 필름 (B) 와 기관 (C), 가스 배리어 필름이 복수 층 있을 때에는 가스 배리어 필름과 가스 배리어 필름, 가스 배리어 필름 (B) 와 이면 보호 시트, 기관 (C) 와 내후성 보호 시트, 내후성 보호 시트와 이면 보호 시트 중 어느 1 세트, 복수 세트 또는 전체층의 가장자리부가 예시된다. 가스 배리어성 유지를 중시하는 관점에서는, 가스 배리어 필름과 기관, 가스 배리어 필름과 가스 배리어 필름의 가장자리부 시일이 바람직하고, 디바이스 전체의 강도를 높이는 관점에서는, 내후성 보호 시트와 이면 보호 시트, 전체층이 바람직하다.
- [0220] 시일재에 의해 가장자리부를 시일하는 공정은, 접착하는 층, 시일재의 종류 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 태양 전지 모듈 구성층을 적층한 후에 시일해도 되고, 구성층을 적층할 때에 동시에 시일해도 된다. 제조 공정의 간략화로부터 적층시에 동시에 시일하는 것이 바람직하다.
- [0221] 실시에
- [0222] [내후성 코트층에 변성 폴리비닐알코올을 사용하는 가스 배리어 필름의 제작]
- [0223] <실시에 A1>
- [0224] 기재 필름으로서, 두께 12 μm 의 2 축 연신 폴리에틸렌프탈레이트 필름 (테이진 듀폰사 제조, 「Q51C12」) 을 사용하고, 그 코로나 처리면에 하기 코트액을 도포 건조시켜 두께 0.1 μm 의 코트층을 형성하였다. 이어서, 진공 증착 장치를 사용하여 6.67×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 의 진공하에서 SiO 를 고주파 가열 방식으로 증발시키고, 코트층 상에 두께 50 nm 가 되도록 SiO_x (x = 1.4) 박막을 형성하여, 가스 배리어 필름을 얻었다.
- [0225] 코트액: 폴리비닐부티랄 수지로서 세키스이 화학 공업 (주) 제조 「에스레크 BL-1」 (부티랄화도 63 \pm 3 mol%)

을 사용하고, 가교제로서 에폭시 수지 (나가세 켈텍스 (주) 제조 「테나콜 EX252」) 를 수산기에 대한 에폭시기의 당량이 1 : 1 이 되도록 혼합하였다.

[0226] <실시에 A2>

[0227] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
 실시예 1 의 폴리비닐부티랄 수지 대신에, 다음과 같이 제작한 수지를 사용하였다. 쿠라레 제조 「포바르 PVA-117」 (비누화도 98.0 ? 99.0 mol%, 중합도 1700) 의 폴리비닐알코올 수지 250 g 을 이온 교환수 2400 g 에 첨가하고 가온 용해한 수용액에, 35 % 염산 18 g 을 첨가하고, 15 °C 에서 교반하면서 부틸알데히드 140 g 을 적하하여, 수지 입자를 석출시켰다. 이어서, 교반하면서 35 % 염산 150 g 을 적하하면서 50 °C 까지 가온하고, 2 시간 유지하였다. 그 후, 액을 냉각시키고, 탄산수소나트륨으로 중화시키고, 수세, 건조시켜, 폴리비닐부티랄 수지 분말 (부티랄화도 70 mol%, 아이소택틱 트라이어드형 잔존 수산기량 0.1 mol%) 을 얻었다.
 또, 가교제로서 이소시아네이트 수지 (스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」) 을 사용하고, 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량이 1 : 1 이 되도록 혼합하였다.

[0228] <실시에 A3>

[0229] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
 폴리비닐아세토아세탈 수지로서 세키스이 화학 공업 (주) 제조 「KS-3」 (아세탈화도 74 ± 3 mol%) 을 사용하고, 가교제로서 멜라민 수지 (미즈이 화학 (주) 제조 「유반 225」) 를 수산기에 대한 멜라민기의 당량이 1 : 1 이 되도록 혼합하였다.

[0230] <실시에 A4>

[0231] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
 폴리비닐아세토아세탈 수지로서 다음과 같이 제작한 수지를 사용하였다. 닛폰 합성 (주) 제조 「고세놀」 (비누화도 97.0 ? 98.8 mol%, 중합도 2400) 의 폴리비닐알코올 수지 220 g 을 이온 교환수 2810 g 에 첨가하고 가온 용해한 수용액에, 20 °C 에서 교반하면서 35 % 염산 645 g 을 첨가하였다. 이어서, 10 °C 에서 부틸알데히드 3.6 g 을 교반하면서 첨가하고, 5 분 후에, 아세트알데히드 143 g 을 교반하면서 적하하여, 수지 입자를 석출시켰다. 이어서, 60 °C 에서 2 시간 유지한 후, 액을 냉각시키고, 탄산수소나트륨으로 중화시키고, 수세, 건조시켜, 폴리비닐아세토아세탈 수지 분말 (아세탈화도 75 mol%) 을 얻었다. 또, 가교제로서 이소시아네이트 수지 (스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」) 을 사용하여 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량이 1 : 1 이 되도록 혼합하였다.

[0232] <실시에 A5>

[0233] 실시예 A2 의 가스 배리어 필름의 무기 박막면 상에, 메타크릴산과 메타크릴산부틸 (질량비 25 : 75) 의 공중합체의 암모늄염 수용액을 도포, 건조시켜 두께 0.3 μm 의 보호층을 형성하였다.

[0234] <실시에 A6>

[0235] 실시예 A2 의 가스 배리어 필름의 무기 박막면 상에, 플라즈마 CVD 장치를 사용하고, 원료로서 테트라에톡시실란, 반응 가스로서 산소, 질소, 아르곤을 사용하고, 10.7 Pa (8 × 10⁻² Torr) 의 진공하에서, 13.56 MHz 고주파 방전 플라즈마원으로 1 kW 인가하고, SiOxNy (x = 1.6, y = 0.2) 막, 박막 두께 20 nm 의 플라즈마 CVD 막을 성막하였다. 이어서, 플라즈마 CVD 막면 상에, 실시예 A1 과 동일하게 하여 진공 증착막을 성막하고, 무기 박막 3 층의 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0236] <비교예 A1>

[0237] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
 코트액으로서, 이소시아네이트 화합물 (닛폰 폴리우레탄 공업 (주) 제조 「코로네이트 L」) 과 포화 폴리에스테르 (토요 방직 (주) 제조 「바이론 300」) 를 1 : 1 중량비로 혼합하여 사용하였다.

[0238] <비교예 A2>

[0239] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
 코트액으로서, 아크릴폴리올에 미즈이 화학 폴리우레탄 (주) 제조 「타케라쿠 UA-902」, 방향족 이소시아네이트에 톨릴렌다이소시아네이트 (TDI), 미즈이 화학 폴리우레탄 (주) 제조 「코스모네이트 80」 을, 수산기가와 이

소시아네이트기기의 당량이 1:1 이 되도록 혼합하여 사용하였다.

- [0240] <비교예 A3>
- [0241] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
코트액으로서, 폴리에스테르 수지에 타카마츠 수지 (주) 제조 「페스레진 A-120」, 아크릴 수지에 존슨 폴리머사 제조 「JDX-6500」 을 고휘분 비율 1:1 이 되도록 혼합하여 사용하였다.
- [0242] <비교예 A4>
- [0243] 실시예 A1 에 있어서, 코트액을 다음의 내용으로 바꾼 것 외에는 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.
코트액으로서, 폴리비닐부티랄 수지에 세키스이 화학 공업 (주) 제조 「에스레크 BL-1」 (부티랄화도 63 ± 3 mol%) 을 사용하였다.
- [0244] [내후성 코트층에 폴리카프로락톤폴리올과 폴리카보네이트폴리올의 적어도 일방을 사용하는 가스 배리어 필름의 제작]
- [0245] <실시예 B1>
- [0246] 기재 필름으로서, 두께 12 μm 의 2 축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 (테이진 듀폰사 제조, 「Q51C12」) 을 사용하고, 그 코로나 처리면에 하기 코트액을 도포 건조시켜 두께 0.1 μm 의 코트층을 형성하였다. 이어서, 진공 증착 장치를 사용하여 6.67×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr) 의 진공하에서 SiO 를 고주파 가열 방식으로 증발 시키고, 코트층 상에 두께 50 nm 가 되도록 SiO_x (x = 1.4) 박막을 형성하여, 가스 배리어 필름을 얻었다.
- [0247] 코트액 : 폴리카프로락톤디올로서 다이셀 화학 공업 (주) 제조 「프락셀 205」, 에폭시 수지로서 나가세 켐텍스 (주) 제조 「테나콜 EX252」 를 사용하고, 수산기에 대한 에폭시기의 당량 비율이 1:2 가 되도록 혼합하였다.
- [0248] <실시예 B2>
- [0249] 코트액을 하기로 대신한 것 외에는, 실시예 B1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다. 폴리카프로락톤디올로서 다이셀 화학 공업 (주) 제조 「프락셀 220」, 이소시아네이트 수지로서 스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」 을 사용하고, 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량 비율이 1:1 이 되도록 혼합하였다.
- [0250] <실시예 B3>
- [0251] 코트액을 하기로 대신한 것 외에는, 실시예 B1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다. 폴리카보네이트디올로서 닛폰 폴리우레탄 (주) 제조 「닛포란 982R」, 이소시아네이트 수지로서 닛폰 폴리우레탄 (주) 제조 「코로네이트 L」 을 사용하고, 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량 비율이 1:1 이 되도록 혼합하였다.
- [0252] <실시예 B4>
- [0253] 코트액을 하기로 대신한 것 외에는, 실시예 B1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다. 폴리카보네이트디올로서 다이셀 화학 공업 (주) 제조 「프락셀 CD CD210」, 이소시아네이트 수지로서 미즈이 화학 폴리우레탄 (주) 제조 「타케네이트 D-170HN」 을 사용하고, 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량 비율이 1:1 이 되도록 혼합하였다.
- [0254] <비교예 B1, B2, B3>
- [0255] 각각 상기 비교예 A1, A2, A3 과 동일한 방법으로 가스 배리어 필름을 얻었다.
- [0256] <비교예 B4>
- [0257] 코트액을 하기로 대신한 것 외에는, 실시예 B1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다. 아디페이트계 폴리에스테르폴리올로서 (주) ADEKA 제조 「아테카뉴에이스 Y4-5」, 이소시아네이트 수지로서 스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」 을 사용하고, 수산기와 이소시아네이트기의 당량 비율이 1:2 가 되도록 혼합하였다.
- [0258] <비교예 B5>
- [0259] 코트액을 하기로 대신한 것 외에는, 실시예 B1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다. 폴리에테르폴

리올로서 스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「테스모펜 550U」, 이소시아네이트 수지로서 스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」을 사용하고, 수산기와 이소시아네이트기의 당량 비율이 1 : 2 가 되도록 혼합하였다.

[0260] [내후성 코트층에 아크릴계 공중합체를 사용하는 가스 배리어 필름의 제작]

[0261] <실시에 C1>

[0262] 기재 필름으로서, 두께 12 μm 의 2 축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 (테이진 듀퐁 제조, 「Q51C12」) 을 사용하고, 그 코로나 처리면에 하기 코트액을 도포 건조시켜 두께 0.1 μm 의 코트층을 형성하였다. 이어서, 진공 증착 장치를 사용하여 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$) 의 진공하에서 SiO 를 고주파 가열 방식으로 증발 시키고, 코트층 상에 두께 20 nm 의 SiO_x ($x = 1.7$) 박막을 갖는 박막 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0263] 코트액 : 교반기, 온도계, 냉각기, 질소 가스 도입관이 부착된 4 구 플라스크에 질소 가스 기류하에서, 아세트산 에틸 100 질량부를 주입하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 중에, 표 1-1 에 나타내는 중합성 단량체 성분으로 이루어지는 원료와 벤조일퍼옥사이드 1 질량부의 혼합물을 2 시간 동안 적하하고, 또한 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4 시간 유지하여, 아크릴계 공중합체의 50 질량% 용액을 얻었다. 이어서, 이 아크릴 수지 용액에, 에폭시계 공중합체 (나가세 켈텍스 (주) 제조 「테코나르 EX622」) 를 카르복실기에 대한 에폭시기의 당량비가 1 : 1 이 되도록 혼합하였다.

[0264] <실시에 C2 ? C12>

[0265] 표 1-1 에 나타내는 중합성 단량체 성분으로 이루어지는 원료를 사용하여 아크릴계 공중합체 용액을 제작하고, 이어서, 이 아크릴계 공중합체 용액에, 이소시아네이트 수지 (스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」) 을 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량비가 1 : 1 이 되도록 혼합한 것 이외에는 실시예 C1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0266] <비교예 C1, C2, C3>

[0267] 각각 상기 비교예 A1, A2, A3 과 동일한 방법으로 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0268] <비교예 C4>

[0269] 실시예 2 에 있어서, 아크릴계 공중합체 용액의 원료 단량체를 표 1-2 에 나타내는 바와 같이 대신한 것 이외에는, 동일하게 하여 코트액을 제작하고, 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0270] <비교예 C5>

[0271] 실시예 C10 의 원료 단량체에 있어서, 단량체 a-1 과 b-2 를 제외하고, 힌더드아민계 자외선 안정제 (HALS) 로서 치바?스페셜티티?케미컬즈 제조 「TINUVIN123」을, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제 (UVA) 로서 치바?스페셜티티?케미컬즈 제조 「TINUVINPS」를 수지 고형분비로서 각각 2 질량%, 35 질량% 첨가하여, 아크릴 수지 용액을 제작하였다. 이어서, 이 아크릴 수지 용액에, 이소시아네이트 수지 (스미토모 바이엘 우레탄 (주) 제조 「스미쥬르 N-3200」) 을, 수산기에 대한 이소시아네이트기의 당량이 1 : 1 이 되도록 혼합한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0272] <비교예 C6>

[0273] 에틸아크릴레이트 67.5 ml, 메틸메타크릴레이트 66.4 ml, 이타콘산 21.3 g, p-스티렌술폰산나트륨 51 g 을 이온 교환수 250 ml 에 용해한 수용액, 도데실벤젠술폰산나트륨 8 ml 를 물 100 ml 에 용해한 수용액, 황산암모늄 2 g 을 물 20 ml 에 용해한 수용액, 이온 교환수 505 ml 를 사용하여, 유화 중합법으로, 에틸아크릴레이트/메틸메타크릴레이트/이타콘산/p-스티렌술폰산 공중합체 (37.5 : 37.5 : 10 : 15 몰비) 를 제작하였다. 상기 아크릴 공중합체 3 질량% 와, 계면활성제로서 ICI 제조 「Synperonic NP10」 0.03 %, 멜라민계 가교성 화합물로서 미츠이 사이테크 제조 「사이멜 300」 0.3 %, p-톨루엔술폰산암모늄 10 % 수용액 0.03 % 를 혼합 배합한 것 이외에는 실시예 C1 과 동일하게 하여 가스 배리어 필름을 얻었다.

[0274]

[표 1-1]

		실시예											
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
중합성 자외선 안정성 단량체	종류	a-1	a-2	a-2	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-3	a-2
	질량부	5.0	5.0	2.0	3.0	0.5	0.0	1.0	0.0	3.0	2.0	2.0	2.0
중합성 자외선 흡수성 단량체	종류			b-1	b-2		b-2	b-2	b-2	b-3	b-3	b-1	
	질량부	0.0	0.0	4.0	1.0	0.0	0.0	0.5	30.0	50.0	35.0	20.0	4.0
시클로알킬(메트)아크릴레이트	종류	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1	c-1			c-1	c-1
	질량부	40.0	30.0	30.0	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0	0.0	30.0	50.0	30.0
	종류		c-2	c-2									c-2
	질량부		26.0	25.0									25.0
수산기를 갖는 중합성 불포화 단량체	종류	d-1	d-2	d-2	d-2	d-2	d-2	d-2	d-2	d-2	d-2	d-2	
	질량부	10.0	18.0	18.0	5.0	10.0	10.0	2.0	10.0	10.0	10.0	5.0	5.0
중합성 불포화 단량체	종류	e-1			e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-1	e-3		
	질량부	20.0			20.0	20.0	20.0	26.0	30.0	32.0			
	종류	e-2	e-2	e-2	e-2	e-2	e-2	e-2	e-2	e-4	e-2	e-2	e-2
	질량부	24.0	20.0	20.0	30.5	39.0	39.5	40.0		5.0	28.0	23.0	20.0
가교성 화합물	종류	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6	e-6
	질량부	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	1.0
에폭시		이소시아이네이트		이소시아이네이트		이소시아이네이트		이소시아이네이트		이소시아이네이트		이소시아이네이트	

[0275]

[0276] [표 1-2]

	비교예					
	C 1	C 2	C 3	C 4	C 5	C 6
중합성 자외선 안정성 단량체						
중합성 자외선 흡수성 단량체						
시클로알킬(메트)아크릴레이트				e-1	300	
수산기를 갖는 중합성 불포화 단량체				d-2	d-2	5.0
중합성 불포화 단량체				e-1		e-4 32.2
				e-2		e-5 32.7
				e-6		e-7 10.3
						e-8 24.7
다른 수지	포화 폴리메스테르	아크릴계 공중합체	아크릴 수지 + 폴리메스테르		HALS+ UVA	
가교성 화합물	이소시아네이트	이소시아네이트	이소시아네이트	이소시아네이트	이소시아네이트	멜라민

[0277]

[0278] 상기 각 실시예 C1 ? C12 및 각 비교예 C1 ? C6 에 있어서 사용한 단량체는 이하와 같다.

[0279] (중합성 자외선 안정성 단량체)

[0280] a-1 : 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6,-테트라메틸피페리딘

[0281] a-2 : 4-메타크릴로일옥시-2,2,6,6,-펜타메틸피페리딘

[0282] a-3 : 1-메타크릴로일-4-메타크릴로일아미노-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘

[0283] (중합성 자외선 흡수성 단량체)

[0284] b-1 : 2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)벤조페논

[0285] b-2 : 2-[2'-하이드록시-5'-(메타크릴로일옥시에틸)페닐]-2H-벤조트리아졸

[0286] b-3 : 2-[2'-하이드록시-5'-(B-메타크릴로일옥시에톡시)-3'-t-부틸페닐]-4-t-부틸-2H-벤조트리아졸(시클로알킬(메트)아크릴레이트)

[0287] c-1 : 시클로헥실메타크릴레이트

[0288] c-2 : t-부틸시클로헥실메타크릴레이트 (수산기를 갖는 중합체 불포화 단량체)

[0289] d-1 : 하이드록시프로필아크릴레이트

[0290] d-2 : 하이드록시에틸메타크릴레이트

[0291] (그 밖의 중합체 불포화 단량체)

[0292] e-1 : n-부틸메타크릴레이트

[0293] e-2 : n-부틸아크릴레이트

[0294] e-3 : 2-에틸헥실아크릴레이트

[0295] e-4 : 메틸메타크릴레이트

[0296] e-5 : 에틸아크릴레이트

[0297] e-6 : 메타크릴산

[0298] e-7 : 이타콘산

[0299] e-8 : p-톨루엔술폰산

[0300] <가스 배리어 필름의 평가 방법>

[0301] 이상의 각 실시예에 있어서의 가스 배리어 필름에 대하여 평가를 실시하였다. 구체적으로는 이하와 같이, 실제로 태양 전지 모듈로서 사용하는 경우를 모방하여 가스 배리어 필름을 포함하는 모듈을 제조하고, 고온 고습 조건에 폭로시킨 후에 수증기 투과율을 측정하였다.

[0302] <평가 샘플의 제작>

[0303] 가스 배리어성 필름/봉지용 시트/유리의 순서로 적층하고, 봉지용 시트와 가스 배리어성 필름 사이에는 그 중앙부에 박리 필름을 사이에 끼운 형태로, 진공 라미네이터를 사용하여 라미네이트를 실시하였다. 구체적으로는, 봉지용 시트는 에틸렌계 공중합 수지로서 두께 0.5 mm 의 에틸렌아세트산비닐 수지를 사용하였다. 박리 필름, 봉지용 시트, 및 유리판을 사용하고, 태양 전지 모듈 제작용 라미네이터 (NPC 사 제조 LM-50 X50-S) 를 사용하여 열판 온도 150 ℃, 진공 시간 5 분, 가압 시간 8 분으로 라미네이트를 실시하였다.

[0304] 라미네이트하여 얻은 적층체를 85 ℃ 85 RH% 로 0 시간 또는 1000 시간 보관한 후에, 박리 필름 면적 부분의 가스 배리어성 필름을 잘라내고, 2 일간 실온하에서 풍건하고, 그것과 미연신 폴리프로필렌 필름 (토요 방직 제조 「파이렌 필름-CT P1146」, 두께 50 μm) 을 2 액 경화형 접착제 (토요 잉크 제조사 제조 「DYNAGRAN IS-063」 과 「DYNAGRAN LCR-085」, 두께 5 μm) 를 사용하여 접합하고, 수증기 투과율 측정에 사용하였다.

[0305] <수증기 투과율 측정 : 중량법>

[0306] JIS Z 0222 「방습 포장 용기의 투습도 시험 방법」, JIS Z 0208 「방습 포장재량의 투습도 시험 방법 (컵법)」 의 제(諸)조건에 준하여 투습 면적 가로세로 10.0 cm × 10.0 cm 를 2 장 사용하고, 흡습제로서 무수염화칼슘 약 20 g 을 넣고 사방을 봉한 봉투를 제작하고, 그 봉투를 온도 40 ℃ 상대 습도 90 % 의 항온 항습 장치에 넣고, 72 시간 이상 간격으로 질량 증가가 거의 일정하게 되는 기준으로 30 일간까지, 질량 측정 (0.1 mg 단위) 하고, 흡습 중량 증가율의 평균치로부터 수증기 투과율 (g/m²/24h) 을 구하였다.

[0307] 이상의 방법에 따라 실시한 측정 결과를 이하에 나타낸다.

[0308] [표 2]

내후성 코트	실시예 A 1	실시예 A 2	실시예 A 3	실시예 A 4	실시예 A 5	실시예 A 6	비교예 A 1	비교예 A 2	비교예 A 3	비교예 A 4
수증기 투과율(g/m ² /day), 85℃85RH×0hr	폴리비닐 부티랄 + 에폭시	폴리메틸부티랄 + 아세트아세탈 + 이소시아네이트	폴리메틸 아세토아세탈 + 멜라민	폴리비닐 아세토아세탈 + 이소시아네이트	폴리메틸 부티랄 + 이소시아네이트	폴리메틸부티랄 + 이소시아네이트	폴리메스데르 + 이소시아네이트	이그랄폴리올 + 이소시아네이트	폴리메스데르 + 아크릴	폴리메틸 부티랄
수증기 투과율(g/m ² /day), 85℃85RH×1000hr	0.05	0.03	0.05	0.02	0.02	<0.01	0.08	0.08	0.5	0.5

[0309]

[0310] [표 3]

내후성 코트	실시예 B 1	실시예 B 2	실시예 B 3	실시예 B 4	비교예 B 1	비교예 B 2	비교예 B 3	비교예 B 4	비교예 B 5
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85℃85RH×0hr	폴리카프로 락톤디올 + 에폭시	폴리카프로 락톤디올 + 이소시아네이트	폴리카보 네이트디올 + 이소시아네이트	폴리카보 네이트디올 + 이소시아네이트	폴리메스데르 + 이소시아네이트	아크릴폴리올 + 이소시아네이트	폴리메스데르 + 아크릴	이디프산폴리 메스데르폴리올 + 이소시아네이트	폴리에타르 폴리올 + 이소시아네이트
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85℃85RH×1000hr	0.1	0.1	0.2	0.2	0.08	0.08	0.5	0.2	0.8
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85℃85RH×1000hr	0.1	0.1	0.2	0.2	>1	>1	>1	>1	>1

[0311]

[0312] [표 4-1]

	실시예 C 1	실시예 C 2	실시예 C 3	실시예 C 4	실시예 C 5	실시예 C 6	실시예 C 7	실시예 C 8	실시예 C 9	실시예 C 10
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85°C85RH%0hr	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	0.02	0.03	<0.01
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85°C85RH%1000hr	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.02	0.03	<0.01	0.02	0.03	<0.01

[0313]

[0314] [표 4-2]

	실시예 C 11	실시예 C 12	비교예 C 1	비교예 C 2	비교예 C 3	비교예 C 4	비교예 C 5	비교예 C 6
수증기 투과율(g/m ² /day), 85°C85RH%0hr	<0.01	<0.01	0.08	0.08	0.5	0.08	0.2	0.7
수증기 투과율(g/m ² /day), 85°C85RH%1000hr	<0.01	<0.01	>1	>1	>1	>1	>1	>1

[0315]

[0316] <수증기 투과율 측정 : 차압법 >

[0317] 중량법을 사용하여 측정한 결과, 수증기 투과율이 0.01 g/m²/day 미만이었다던 가스 배리어 필름에 대해서는, 차압법을 사용하여 수증기 투과율 측정을 실시하였다.

[0318] 차압법을 사용한 수증기 투과율 측정에는, Technolox 사 제조 Deltaperm 기를 사용하였다. 이 장치에서는, 가스 배리어 필름이 상실과 하실 사이에 끼워지고, 가슴 조건하에 있는 상실로부터, 진공 조건하에 있는 하실로의 수증기 투과율, 압력 변화를 검지함으로써 측정한다. 수증기 투과율 (g/m²/day) 은, 상실이 40 °C 90 RH % 이며 하실이 40 °C 0 RH% 일 때의 측정치로부터, 상실과 하실의 쌍방이 40 °C 0 RH% 일 때의 측정치를 차감함으로써 구하였다.

[0319] [CIGS 태양 전지 소자의 제작]

[0320] 다결정 CIGS 박막의 성장은, MBE 장치를 사용하여 3 단계법에 의해 실시하였다. 기판에는 몰리브덴 (Mo) 을 1.5 ? 2.0 μm 스퍼터로 퇴적한 소다라임?유리 (SLG) 기판을 사용하였다. 맨 처음에 분자선 에피택시 증착 장치로, 인듐-갈륨-셀렌 (In-Ga-Se) 프리커서 (In-Ga-Se 의 조성비는 In : Ga : Se = 2(1-x) : 2x : 3 (0 < x ≤ 1)) 를, 기판 온도 약 350 °C 로 하여 기판 상에 막두께가 1.8 ? 2.3 μm 가 되도록 퇴적하였다 (제 1 단계). 다음으로 기판 온도를 550 °C 로 상승시키고, 동일하게 분자선 에피택시 증착 장치로, 기판 온도를 모니터하면서, 기판 온도가 약 1 도 저하될 때까지 Cu-Se 조사를 실시하고, Cu-rich 인 Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS) 박막을 형성하였다 (제 2 단계). 제 2 단계가 종료된 후의 막두께는 2.0 ? 2.5 μm 였다. 마지막으로 기판 온도 550 °C 인 채로 다시 분자선 에피택시 증착 장치로 In-Ga-Se 의 조사를 개시하고, 조사 후 기판 온도가 극소치를 취한 후 다시 약 1 도 상승할 때까지 조사를 계속하여, 최종적으로 III 족이 조금 과잉인 다결정 CIGS 박막을 제작하였다. 최종적인 CIGS 박막의 막두께는 2.0 ? 2.5 μm 였다.

[0321] EDX 분석에 의하면, CIGS 박막의 조성은 CuIn_{0.97}Ga_{0.32}Se_{2.63} 이었다. 상기와 같이 하여 형성한 다결정 CIGS 박막을 사용하여, 도 1 에 나타낸 구성의 알루미늄 (Al)/산화아연 (ZnO)/황화카드뮴 (CdS)/CIGS/Mo/SLG 를 갖는 CIGS 태양 전지 소자를 제작하였다. 산화아연 및 황화카드뮴의 층의 두께는 수십 nm 이다. CdS 는 용액 성장법으로, ZnO 는 MOCVD 법으로 제작하고, 마지막으로 진공 증착법으로 Al 을 전극으로서 증착하였다. 셀의 면적은 0.2 cm² 였다.

[0322] <CIGS 태양 전지 모듈의 제작 >

[0323] 본 발명의 태양 전지 모듈에 있어서는, 상기 실시예에 따라 제조한 내후성 코트층에 변성 폴리비닐알코올을 사용하는 가스 배리어 필름, 내후성 코트층에 폴리카프로락톤폴리올과 폴리카보네이트폴리올의 적어도 일방을 사용하는 가스 배리어 필름, 및 내후성 코트층에 아크릴계 공중합체를 사용하는 가스 배리어 필름 모두를 사용할 수 있다. 상기 각 실시예에 따라 제조한 가스 배리어 필름은, 위에 나타낸 바와 같이 높은 방호 성능을 갖는다. 따라서, 상기 각 실시예에 따라 제조한 가스 배리어 필름의 어느 것을 사용하였다 하더라도, 이 가스 배리어 필름을 사용하여 제작한 태양 전지 모듈이 내환경성, 특히 내고온 고습성을 갖는 것은 당업자에게는 자명할 것임에 유의해야 한다.

[0324] 먼저, 가스 배리어 필름/봉지용 시트/CIGS 태양 전지 소자/봉지용 시트/유리의 순서로 적층하고, 실시예 D1, D2 및 비교예 D1, D2 의 태양 전지 모듈을 제조하였다. 또한, 가스 배리어 필름은 기재 필름면과 무기 박막면

을 갖는데, 봉지용 시트측에 기재 필름면이 위치하도록 적층을 실시하였다. 봉지용 시트는 에틸렌계 공중합 수지로서 두께 0.5 mm 의 에틸렌아세트산비닐 수지를 사용하였다. 가스 배리어 필름으로는 각 실시예, 비교예마다 상이한 이하의 것을 사용하였다. 또, 참고예 D1 로서, 가스 배리어 필름 대신에 유리를 사용하여 태양 전지 모듈을 제조하였다.

[0325] 구체적으로는, 봉지용 시트와 유리판을 사용하고, 태양 전지 모듈 제작용 라미네이터 (NPC 사 제조 LM-50 X50-S) 를 사용하여 열판 온도 150 ℃, 진공 시간 5 분, 가압 시간 8 분으로 라미네이트를 실시하여, 태양 전지 모듈 (10 cm × 10 cm) 을 제조하였다. 실시예 D1, D2 및 비교예 D1, D2 에 있어서 사용한 가스 배리어 필름, 그리고 참고예 D1 에 있어서 사용한 유리는 이하와 같다.

[0326] ?실시예 D1 실시예 A4 에서 제작한 가스 배리어 필름의 무기 박막층측에, 보호층으로서 2 축 연신 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (미즈비시 수지 제조, 두께 50 μm) 을, 2 액 경화형 접착제 (토요 잉크 제조사 제조 「DYNAGRAN D IS-063」 과 「DYNAGRAN D LCR-085」, 두께 5 μm) 를 사용하여 첩합함으로써, 실시예 D1 에 관련된 가스 배리어 필름을 제조하였다.

[0327] ?실시예 D2 실시예 A4 에서 제작한 가스 배리어 필름 대신에, 실시예 C10 에서 제작한 가스 배리어 필름을 사용한 것 외에는, 실시예 D1 과 동일하게 하여 제작하였다.

[0328] ?비교예 D1 테트라플루오로에틸렌-에틸렌 공중합체 (ETFE) 필름, 아사히 유리 (주) 제조, 상품명 「Fluon」, 막두께 100 μm 를 실시예 A4 에서 제작한 가스 배리어 필름 대신에 사용한 것 외에는, 실시예 D1 과 동일하게 하여 제작하였다.

[0329] ?비교예 D2 실시예 A4 에서 제작한 가스 배리어 필름 대신에, 미즈비시 수지 제조 테크바리아 VX, 막두께 12 μm 를 사용한 것 외에는, 실시예 D1 과 동일하게 하여 제작하였다.

[0330] ?참고예 1 백판 열처리 유리 (AGC 파브리테크 주식회사 제조 태양 전지용 고투과 유리?엠보스 부착, 3.2 mm 두께) 를 사용하고, 백판 열처리 유리/봉지용 시트/CIGS 태양 전지 소자/봉지용 시트/유리의 순서로 적층한 태양 전지 모듈을 제작하였다.

[0331] 제조한 실시예 D1, D2, 비교예 D1, D2 에 관련된 가스 배리어 필름, 및 참고예 D1 에 관련된 유리에 대하여, 실시예 A1 (및 다른 실시예) 의 가스 배리어 필름과 동일하게, 수증기 투과율을 중량법으로 측정하였다. 측정 결과를 표 5 에 나타낸다.

[표 5]

	실시예D 1	실시예D 2	비교예D 1	비교예D 2	참고예D 1
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85℃85RH%0hr	0.02	<0.01	>1	0.3	0
수증기 투과율 (g/m ² /day), 85℃85RH%1000nr	0.02	<0.01	>1	>1	0

[0333] 실시예 D2 에 관련된 가스 배리어 필름의 수증기 투과율은, 차압법에 의해 측정된 결과, 0.001 g/m²/day 였다.

[0335] <CIGS 태양 전지 모듈의 평가>

[0336] 제조한 태양 전지 모듈은, AM 1.5 조건에서 전류-전압 특성을 측정 후, 85 ℃?85 %RH 조건에 폭로시켰다. 소정의 폭로 시간 경과 후에 상온 상습 조건에 취출하고, AM 1.5 조건에서 JV 특성을 측정하였다. 에너지 변환 효율의 폭로 시간 의존성을 표 6 및 도 2 에 나타낸다. JV 특성의 폭로 시간 (DH Time) 의존성을, 실시예 D1 에 대해서는 도 3, 비교예 D1 에 대해서는 도 4 에 나타낸다. 에너지 변환 효율은, 태양 전지 모듈이 생성한 전기의 에너지를, 태양 전지 모듈에 쏘는 광의 에너지로 나눈 것으로서 정의된다. 표 6 으로부터 관측할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 태양 전지 모듈은, 온도 85 ℃, 습도 85 % 의 공기 중에 155 시간 폭로한 후의 발전 효율이, 폭로 전의 발전 효율보다 높다. 실시예 1 및 실시예 2 를 종합하면, 본 발명의 태양 전지 모듈은, 온도 85 ℃, 습도 85 % 의 공기 중에 144 시간 폭로한 후의 발전 효율을, 폭로 전의 발전 효율로 나누면, 1.03 이상이 된다고 할 수 있다.

[0337] [표 6]

실시에 D 1		실시에 D 2		비교예 D 1		비교예 D 2		참고예 D 1	
폭로시간 (h)	상대 효율	폭로시간 (h)	상대 효율	폭로시간 (h)	상대 효율	폭로시간 (h)	상대 효율	폭로시간 (h)	상대 효율
0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00	0	1.00
20	1.00	72	1.01	155	0.56	72	0.85	72	0.98
40	1.07	144	1.03	624	0.31	144	0.75	144	0.91
85	1.09	624	1.08			624	0.63	624	0.81
155	1.09								

[0338]

[0339]

도 2 및 표 6 에 나타낸 결과에 의하면, 본원에 관련된 실시예 D1, D2 의 태양 전지 모듈은, 고온 고습 조건에 폭로한 후에도 에너지 변환 효율의 저하가 없거나, 오히려 향상되는 경향이 관찰된다. 그에 대하여 비교예 D1, D2 의 공지된 투명 필름 및 가스 배리어 필름을 사용하면, 초기부터 급격하게 에너지 변환 효율이 저하되고, 시간 경과적 변화에 따라 에너지 변환 효율이 더욱 저하되어 간다. 참고예 D1 과 같이 가스 배리어 필름 대신에 유리를 사용한 경우에도, 시간 경과적 변화에 따라 에너지 변환 효율은 점차 저하되어 간다.

[0340]

본 발명의 실시예 A1 ? A6, B1 ? B4, C1 ? C12 에서 제작한 가스 배리어 필름은, 수증기 투과율이 0.01 g/m²/day 미만 ? 0.2 g/m²/day 로, 각 비교예에 비해 분명하게 낮다. 또한, 고온 고습 조건하에서 장기간 방치해도, 각 비교예에 비해 분명하게 수증기 투과율의 변화가 적고, 즉 수증기에 대한 배리어성이 잘 저하되지 않는다. 실시예 D1, D2 와 같이, 고온 고습 조건에 폭로한 후에 에너지 변환 효율이 향상되는 것은, 통상적으로는 생각할 수 없다. 그러나, 이와 같은 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름의 수증기 투과율의 낮음, 고온 고습 조건에 대한 폭로 후에 에너지 변환 효율이 상승하는 이유의 하나가 된 것으로 추정할 수 있다.

[0341]

즉, 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름을 빠져 나가는 극히 미량의 수분이, 태양 전지 소자와 상호 작용하여, 태양 전지 소자의 에너지 변환 효율을 높이는 것을 생각할 수 있다. 예를 들어, 재결합 중심이 불활성화됨으로써 에너지 변환 효율이 높아지는 것을 생각할 수 있다. 또, 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름이 수분을 거의 통과시키지 않는 한편으로, 열, 광선 등의 다른 요소가 태양 전지 소자와 상호 작용하여, 태양 전지 소자의 에너지 변환 효율을 높이는 것도 생각할 수 있다. 결국, 수증기에 대한 배리어성이 높고, 태양 전지 소자의 열화를 방지할 수 있는 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름을 사용함으로써, 본 발명의 태양 전지 모듈을 구성하는 각 부의 열화를 방지할 수 있다. 이 때문에, 본 발명에 관련된 가스 배리어 필름을 사용하는 것이, 본 발명의 태양 전지 모듈이 고온 고습 조건에 폭로된 후에 에너지 변환 효율이 상승하는 것의 중요한 요소 중 하나가 된 것은 틀림없을 것으로 생각된다.

[0342]

[유기 박막 태양 전지 소자의 제작]

[0343]

인듐?주석 산화물 (ITO) 투명 도전막을 퇴적한 유리 기판 (510) (시트 저항 15 Ω / □ 이하) 을, 통상적인 포토 리소그래피 기술과 염산 에칭을 이용하여 2 mm 폭의 스트라이프로 패터닝하여, 투명 전극을 형성하였다. 패터닝 형성한 투명 전극을, 계면활성제에 의한 초음파 세정, 초순수에 의한 수세, 초순수에 의한 초음파 세정의 순서로 세정한 후, 질소 블로우하고, 120 °C 에서 10 분간 가열 건조시켰다.

[0344]

이 투명 기판 상에, 도전성 고분자인 폴리(에틸렌디옥시티오펜) : 폴리(스티렌술폰산) (PEDOT : PSS, 스타크위테 크사 제조, 품명 Baytron PH) 을 40 nm 의 막두께로 스핀 코트한 후, 120 °C 에서 대기중 10 분간 가열 건조시켰다.

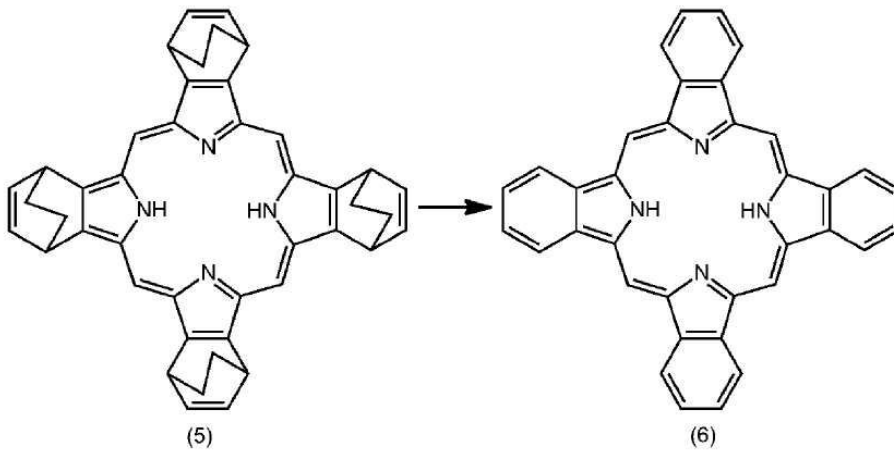
[0345]

이 공정 이후에는, 기판을 글로브 박스 중에 집어넣고, 질소 분위기하에서 작업하였다.

[0346]

먼저, 질소 분위기하에서 상기 기판을 180 °C 에서 3 분간 가열 처리하였다. 다음으로, 클로로포름/클로로벤젠의 1 : 2 혼합 용매 (중량) 에 하기 화합물 (5) 를 0.5 중량% 용해한 액을 여과한 후, 1500 rpm 으로 상기 PEDOT : PSS 의 막 상에 스핀 코트하고, 180 °C 에서 20 분 가열하여, 하기 화합물 (6) 의 막을 얻었다. 화합물 (5) 는, 가열 처리에 의해 화합물 (6) 으로 변환된다.

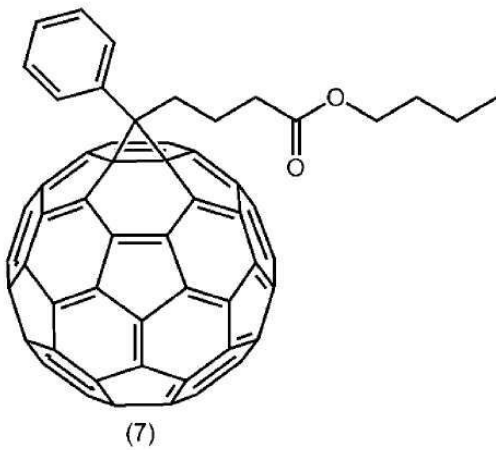
[0347] [화학식 5]



[0348]

[0349] 클로로포름/클로로벤젠의 1:1 혼합 용매 (중량) 에 화합물 (5) 를 0.6 중량% 용해한 액과, 플러렌 유도체인 프론티아 카본사 제조 PCBNB (하기 화합물 (7)) 를 1.4 중량% 용해한 액을 조제하였다. 화합물 (5) 의 용액과 화합물 (7) 의 용액을 중량비 1:1 로 혼합하고, 여과한 후, 1500 rpm 으로 상기 화합물 (6) 의 막 상에 스핀 코트하였다. 그 후 180 °C 에서 20 분 가열하여, 화합물 (6) 과 화합물 (7) 의 혼합막을 얻었다.

[0350] [화학식 6]



[0351]

[0352] 톨루엔에 화합물 (7) 을 1.2 중량% 용해한 액을 여과한 후, 3000 rpm 으로 상기 화합물 (6) 과 화합물 (7) 의 혼합막 상에 스핀 코트하였다. 그 후 65 °C 에서 10 분 가열하여, 화합물 (7) 의 막을 얻었다.

[0353] 다음으로, 상기 일련의 유기층을 성막한 기관을, 투명 전극 스트라이프에 대하여 직교하도록 2 mm 폭의 세도우 마스크와 밀착시켜, 진공 증착 장치 내에 설치하였다. 그리고, 불화리튬 (LiF) 을 증착 속도 약 0.01 nm/초로, 막두께 0.5 nm 가 되도록 유기층 상에 증착하였다. 계속해서, 알루미늄을 증착 속도 0.2 nm/초로 LiF 층 상에 막두께 80 nm 가 되도록 증착하여, 금속 전극을 형성하였다. 이상과 같이 하여, 2 mm × 2 mm 사이즈의 수광 면적 부분을 갖는 유기 박막 태양 전지 소자 (520) 가 얻어졌다.

[0354] [유기 박막 태양 전지 모듈의 제작]

[0355] <실시에 E1>

[0356] 유리 기관 (510) 상에 제작한 유기 박막 태양 전지 소자 (520) 의 표면에, 2 mm 두께의 유리 스페이서 (530) 를 개재하여, 가스 배리어 필름 (540) 을 첨부하고, 소자의 봉지를 실시하였다. 이렇게 하여, 실시예 E1 에 관련된 유기 박막 태양 전지 모듈을 제작하였다. 실시예 E1 에 있어서는, 가스 배리어 필름 (540) 으로서, 실시예 D1 의 가스 배리어 필름 (중량법에 의한 수증기 투과율 측정치 0.02 g/m²/day) 을 사용하였다. 유리 기관 (510) 과 유리 스페이서 (530), 및 유리 스페이서 (530) 와 가스 배리어 필름 (540) 사이의 접촉에는, UV

경화 수지를 사용하였다. 실시예 E1 에 관련된 유기 박막 태양 전지 모듈의 구성을 도 5 에 나타낸다.

[0357] <실시예 E2>

[0358] 실시예 E2 에서는, 실시예 D1 의 가스 배리어 필름 대신에 이하의 가스 배리어 필름을 사용한 것 외에는 실시예 E1 과 동일하게 하여, 유기 박막 태양 전지 모듈을 제작하였다. 실시예 E2 에 관련된 가스 배리어 필름 (540) 은, 실시예 C10 의 가스 배리어 필름 2 장과 2 축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름 (테이진 듀퐁 제조 「Q51C」, 두께 25 μm) 을, 2 액 경화형 접착제 (토요 잉크 제조사 제조 「DYNAGRAND IS-063」 과 「DYNAGRAND LCR-085」, 두께 5 μm) 를 사용하여 접합함으로써 제작하였다. 실시예 C10 의 가스 배리어 필름은, 기재 필름/내후성 코트층/무기 박막층을 이 순서로 적층한 구조를 갖는 한편, 실시예 E2 에 관련된 가스 배리어 필름 (540) 은, 기재 필름/내후성 코트층/무기 박막층/접착제/기재 필름/내후성 코트층/무기 박막층/접착제/2 축 연신 폴리에틸렌나프탈레이트 필름을 이 순서로 적층한 구조를 갖는다. 실시예 E2 에 관련된 가스 배리어 필름 (540) 의 수증기 투과율은, 차압법으로 측정된 결과, 0.0005 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 였다. 또한, 태양 전지 소자 (520) 측에 최하층의 기재 필름이 면하도록, 가스 배리어 필름 (540) 은 배치되었다. 실시예 E2 에 관련된 유기 박막 태양 전지 모듈의 구성은 실시예 E1 과 동일하며, 도 5 에 나타낸다.

[0359] <비교예 E1>

[0360] 비교예 E1 에 있어서는, 실시예 E1 과 같이 스페이서 (530) 및 가스 배리어 필름 (540) 을 사용하는 대신에, 1 mm 깊이의 캐비티를 갖는 2 mm 두께의 봉지용 유리 (550) 를 사용하여 유기 박막 태양 전지 소자 (520) 를 봉지 하였다. 유리 기관 (510), 유기 박막 태양 전지 소자 (520), 및 봉지를 위해서 사용한 접착제는 실시예 E1 과 동일하다. 본 비교예에 관련된 유기 박막 태양 전지 모듈의 구성을 도 6 에 나타낸다.

[0361] <비교예 E2>

[0362] 비교예 E2 에 있어서는, 유리 기관 (510) 상에 제작한 유기 박막 태양 전지 소자 (520) 에 대하여 일절의 봉지를 실시하지 않고, 그대로 유기 태양 전지 모듈로서 사용하였다. 본 비교예에 관련된 유기 박막 태양 전지 디바이스의 구성을 도 7 에 나타낸다.

[0363] <유기 박막 태양 전지 모듈의 평가>

[0364] 실시예 E1, E2 및 비교예 E1, E2 에서 제작한 유기 박막 태양 전지 모듈의 성능을 이하와 같이 평가하였다. 즉, 제작한 유기 박막 태양 전지 모듈을 실온 환경 (20 ? 25 $^{\circ}\text{C}$, 30 ? 40 %RH) 에 33 일간 보관하고, 보관 전후의 광전 변환 특성치를 측정하였다. 구체적으로는, 유기 박막 태양 전지 모듈에 대하여, 솔라 시뮬레이터 (분광 계기사 제조) 를 사용하여 AM 1.5G 조건의 광을 조사 강도 100 mW/cm^2 로 조사하였다. 그리고, 얻어진 전류?전압 곡선으로부터 에너지 변환 효율을 구하였다. 실온 환경에서의 보관 후의 에너지 변환 효율을, 실온 환경에서의 보관 전의 에너지 변환 효율로 나누고, 상대 효율을 산출하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0365] [표 7]

	실시예 E 1	실시예 E 2	비교예 E 1	비교예 E 2
상대 효율	0.24	0.88	1.00	0.00

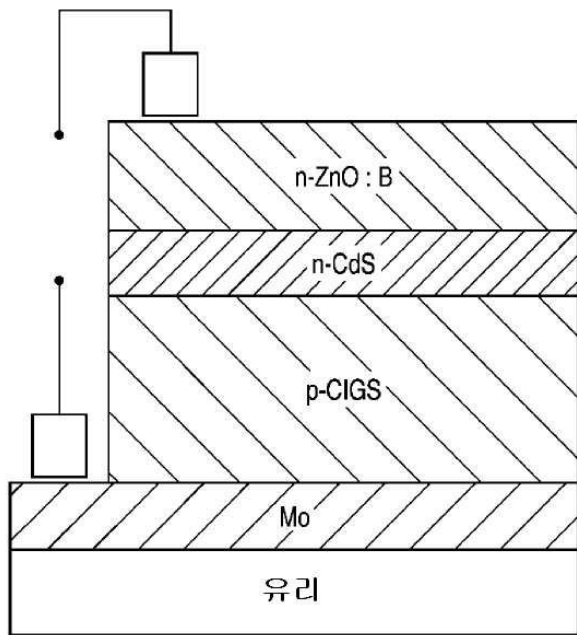
[0366] 실시예 E1, E2 와 같이 가스 배리어 필름을 사용함으로써, 비교예 E2 와 같이 가스 배리어 필름을 사용하지 않는 경우와 비교하여, 시간 경과적 변화에 따른 에너지 변환 효율의 저하를 방지할 수 있다. 수증기 투과율이 보다 낮은 가스 배리어 필름을 사용하는 실시예 E2 에 있어서, 에너지 변환 효율의 저하를 억제하는 효과는 보다 크다. 그러나 실시예 E1 의 태양 전지 모듈에 의해서도, 두껍고, 무거우며, 또한 유연성이 부족한 봉지용 유리를 사용하지 않고, 에너지 변환 효율의 저하를 방지한다는 효과가 얻어진다.

[0368] 본 발명은 상기 실시형태에 제한되는 것이 아니고, 본 발명의 정신 및 범위로부터 이탈하지 않고, 여러 가지 변경 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명의 범위를 공적이게 하기 위해서, 이하의 청구항을 첨부한다.

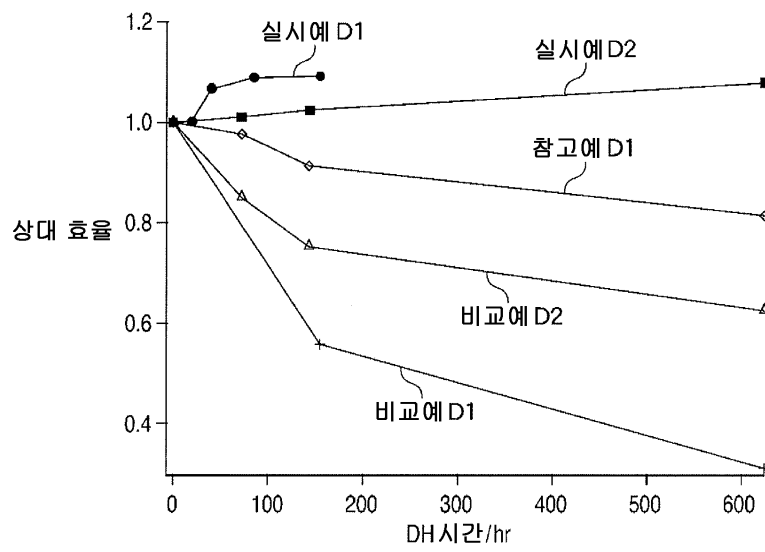
[0369] 본원은, 2009년 7월 30일 제출된 일본 특허 출원 특원2009-178298호를 기초로 하여 우선권을 주장하는 것으로, 그 기재 내용의 모두를 여기에 원용한다.

도면

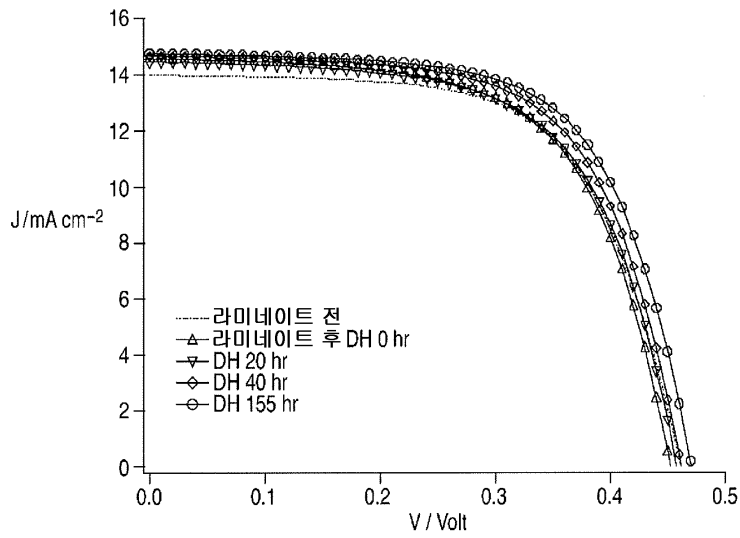
도면1



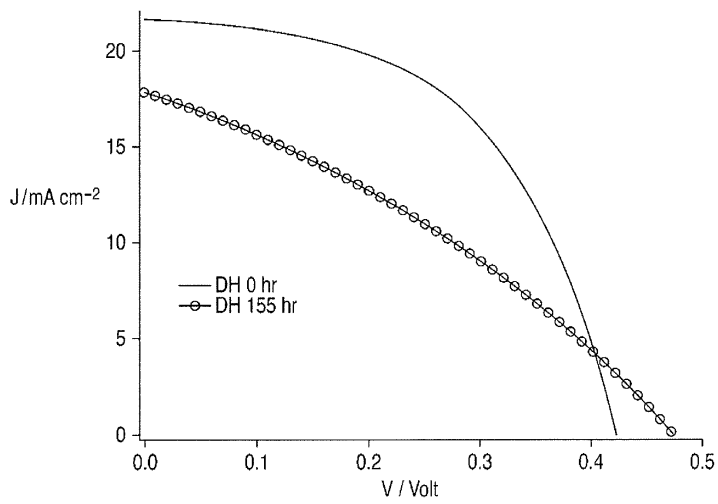
도면2



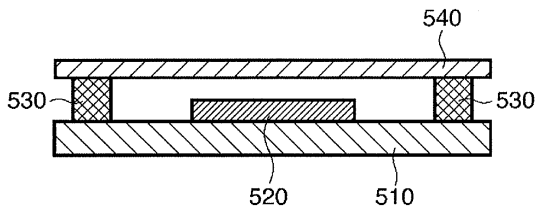
도면3



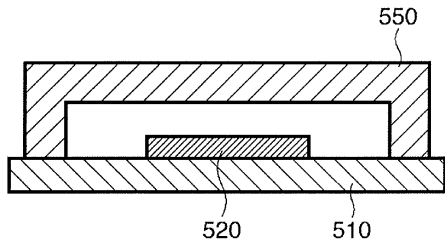
도면4



도면5



도면6



도면7

