한국신·재생에너지학회 2006년도 추계학술대회논문집 pp.556~559

플렉서블 태양전지 적용을 위한 2원합금 포일의 열팽창 특성 연구

임 태홍[1], 이 흥렬[2], 구 승현[3], 허 영두[4]

Study on thermal expansion property of binary alloy foil for flexible solar cell

TaiHong Yim, Heungyeol Lee, Seunghyun Koo, YoungDu Heo

Key words :Flexible substrate(연성기판재), Thermal expansion behavior(열팽창 거동), Alloy foil(합금포일), Low thermal expansion(저열팽창합금), Flexible solar cell(플렉서블 태양전지)

Abstract : 벌크형태의 태양전지 기판을 대체할 목적으로 연성기판을 적용한 태양전지 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 주재료는 플라스틱 기판, 금속기판 등이 있다. 그러나 기존의 연성기판인 플라스틱의 경우 열과, 내구성, 화학약품에 약하다는 단점이 있으며, 금속기판은 높은 생산원가, 박막화의 어려움 등의 문제를 안고 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 전주성형법으로 제조된 철-니켈계 연성기판을 개발하였다. 이 연성기판의 경우 고온의 공정조건에서도 열팽창율이 플라스틱 기판보다 낮으며, 기존의 금속기판 보다 저렴한 생산단가로 쉽게 극박화 할 수 있다는 것이다.

전주성형법을 적용하여 40Ni, 45Ni, 52Ni 연성기판을 제조하였으며, TMA 장비를 사용하여 각 연성기판의 열팽창 계수를 측정한 결과 6.36, 6.78, 10.93 ㎛/m ℃ 로 기존의 연성기판인 플라스틱, 금속에 비해 낮은 열팽창 계수를 가짐으로서 고온 공정 중에 안정성 요구를 충분히 충족시킬 수 있다.

subscrip

TMA : thermal mechanical analyzer
PI : polyimide
PET : polyethylene terephthalate
CTE : coefficient of thermal expansion

1. 서 론

최근 고유가 현상으로 대체에너지 개발이 시급해짐에 따라서, 태양광을 이용한 태양전지는 대체에너지 기술로 각광을 받으며, 지속적으로 연구가 진행되고 있다. 기존의 태양전지의 경우 실리콘 태양전지가 대부분이었으나, 태양전지의 효율을 높이기 위해 다양한 재료를 적용한 연구가 진행되고 있다.

실리콘 태양전지의 경우 가정용, 산업용으로 설치되어 사용되고 있으며, 휴대용으로 계산기, 손목시계 등에 소수 적용되어 왔다. 하지만, 다양한 휴대용 전자제품에 적용하기에는 효율대비 무게와 크기가 적절하지 못해 적용에 어려움이 있었으며, 실리콘 기판의 높은 생산단가 및 태양전지 제조공정의 연속성이 떨어져 보급화에 어려움이 있었다. 위와 같은 이유를 극복하기 위해서 연성기판을 이용한 태양전지가 개발되었다. 개발된 태양전지용 연성기판에는 가볍고 생산단가가 낮은 PI, PET와 같은 플라스틱과 내구성이 우수한 SS, Ti, Mo, Cu, Kover와 같은 금속 기판이 있다. 하지만 플라스틱 연성기판의 경우 열에 약하고, 높은 CTE를 가지며, 화학약품에 취약하며, 강도 및 산소와 습기에 취약한 단점을 가지고 있다. 그리고 금속기판의 경우 두께를 얇게 하기 위한 압연 공정기술의 한계, CTE의 제어가 불가능, 박판취급

1) 한국생산기술연구원
E-mail : thyim@kitech.re.kr
Tel : 032-850-0233 fax : 032-850-0230
2) 한국생산기술연구원
E-mail : hylee@kitech.re.kr
Tel : 032-850-0239 fax : 032-850-0230
3) 한국생산기술연구원
E-mail : ksh75@kitech.re.kr
Tel : 032-850-0251 fax : 032-850-0450
4) 한국생산기술연구원
E-mail : landu@kitech.re.kr

곤란 등의 단점을 가지고 있다.

위에서 언급된 연성기판의 단점을 극복하기 위해서는 철-니켈계 합금이 적용되어야 한다. 왜냐하면 철-니켈의 함량을 조절하여 플라스틱, 금속기판의 단점을 극복한 저열팽창 특성을 갖는 태양전지용 연성기판의 제조가 가능하기 때문이다. 그러나 기존의 생산방식으로 태양전지용 연성기판 제조는 높은 설비비로 인한 연성기판의 원가 상승으로 인하여 적용하는데 무리가 따른다. 그러므로 태양전지용 연성기판에 적합한 저열팽창 철 니켈계 합금을 제조하기 위한 최적의 공정은 전주성형법 이다.

전주성형법[1]으로 제조된 연성기판은 두께를 수㎛ ~ 수십 ㎛ 까지 조절하여 극박화 할 수 있으며, 합금 용액의 금속이온들을 조절하여 다양한 특성을 갖는 금속 극박판재를 제조 할 수 있다. 또한 결정구조는 나노결정질로써, 물리적, 화학적 특성이 벌크재료에 비해 우수하다.

본 연구는 태양전지용 연성기판을 전주성형법으로 철-니켈계 합금포일을 제조하여 열팽창 거동을 연구하였다.

2.실험방법

2.1 열팽창 특성

전주성형법으로 42, 45, 52Ni 3종류의 연성기판을 제조하였다. 철-니켈계 합금 제조에 사용된 용액은 설파민산 용액을 기본으로 하였으며, 염화철의 양을 조절하여 원하는 철-니켈합금을 얻었으며, 그리고 원활한 전주성형을 하기 위해 적절한 첨가제를 첨가하였다. 그리고 제조된 연성기판, 상업용 PI, PET 의 열팽창 특성을 측정하였다.

열팽창 특성 측정법은 보편적으로 벌크 형상의 열팽창 특성을 측정하는 방법과 필름 형상을 측정하는 방법으로 분류가 된다. 전자의 경우 dilatometry 측정법이며, 후자는 TMA(그림1)[2] 측정법이다. Dilatometry 방식으로는 전주성형법으로 제조된 극박 형상의 연성기판의 열팽창 거동을 측정하기 위해서는 측정 가능하게 두껍게 막을 성장 시켜야 하는 어려움이 있다. 따라서 극박형상 연성기판의 열팽창 특성 측정을 위해 필름형상의 소재를 쉽게 측정할 수 있는 TMA 방식으로 선택하여 측정하였다. 따라서 본 연구에서는 film/fiber(그림2)[2] probe 라는 측정 옵션을 장착한 TA instrument. Inc 의 TMA -Q400 을 사용하였다.

열팽창 거동을 측정하기 위해 PI, PET, 전주성형법으로 제조된 철-니켈 합금을 분당 5℃의 승온 속도로 상온에서 100, 300, 500℃ 까지 온도구간에서 측정하였다.

연성기판재의 열팽창 특성 측정을 위한 시편 준비 방법은 ASTM[3] 규격에 준하여 시편의 길이는 2~10 ㎜ , 폭은 3~4 ㎜ 로 하였다. 그리고 열팽창 특성 측정을 위해 선택된 TMA-Q400의 측정안정성을 확보하고자 Si-wafer를 사용하여 예비실험을 하였다. 그림3은 그 결과를 보여주고 있다. 본 장비는 연성기판재의 미세한 변화까지 측정할 수 있는 장비 이므로 외부환경에 상당히 민감함을 확인하였다. 따라서 미세한 변화를 갖는 연성기판 측정 시 외부환경 조절의 필요성을 인지하여, 항온 항습 실을 조성하여 열팽창 특성을 측정하였다.

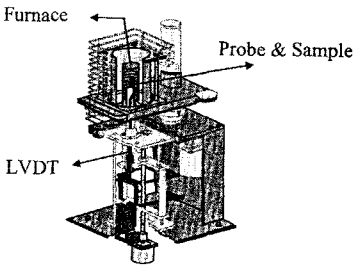

Fig.1 Schematic diagram of TMA

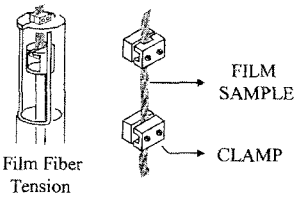

Fig.2 Schematic diagram of Film/Fiber probe

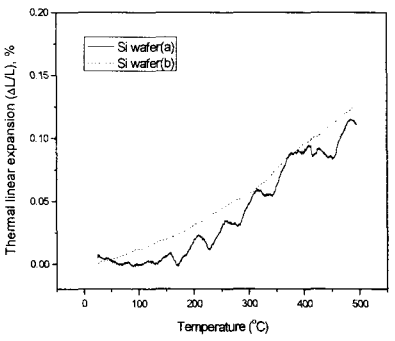

Fig.3 Variation of thermal expansion of Si wafer with affect of laboratory environment

3. 결과 및 고찰

3.1 플라스틱 연성기판 열팽창 특성

열팽창 거동을 다음과 같이 확인하였다. 그림4에서 PI, PET 의 온도에 따른 열팽창 변화를 보여주고 있다. 두 재료를 비교 시 PET가 PI 보다 낮은 열팽창율을 보여주고 있으나, 150℃ 이상에서는 용융에 의한 기기 오염이 염려되어 실험을 계속할 수 없었다. 두 재료를 태양전지용 연성기판에 적용 시 PET가 온도변화에 따라 PI 보다는 낮은 열팽창율을 가지나, 온도범위가 작아 태양전지 제조 공정 온도에 미치지 못한다. 따라서 고온공정이 들어가는 경우 PI 가 태양전지용 연성 기판재에 더 적합하다는 것을 확인하였다.

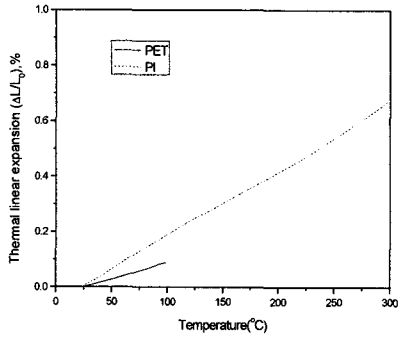

Fig.4 Variation of thermal expansion of PI and PET

3.2 전주성형법으로 제조된 철-니켈합금의 열팽창 특성

앞에서 언급한 플라스틱, 금속연성 기판의 단점을 보완할 것으로 기대하여 선택한 철-니켈계 합금의 경우 니켈 함량 변화에 따라 그 쓰임새가 다양하다. 4~22%Ni의 경우 내식성이 우수하며, 36~50Ni의 경우 저열팽창 특성으로 전자산업에 주로 적용된다. 또한 제3의 원소를 첨가하여 내열성을 증가시켜 항공·기계 산업에 적용되고 있으며, 45~50 %Ni, 75~80 %Ni의 경우 연자성 특성을 적용하여 전자·통신 산업에 쓰이고 있다.

본 연구에서 저열팽창 특성을 지닌 철-니켈계 연성기판을 전주성형법으로 재조하였다. 전주성형된 합금의 열팽창 특성은 그림5에서 나타나는 결과와 같다. 합금의 조성은 40, 45, 52Ni 이며, 합금들의 조직은 나노결정립으로 이루어져 있다. 온도가 증가함에 따라 재료의 팽창이 일어난다. 온도에 따른 열팽창 거동에서 40Ni 은 352 ℃에서 수축을 시작하다가 372℃에서 팽창하는 것으로 나타났으며, 45Ni 은 366℃에서 수축하다가 381 ℃에서 팽창한다. 또한 52Ni의 경우 385 ℃에서 수축하다가 395 ℃에서 팽창하는 것으로 나타났다. 이런 현상은 결정립크기의 급격한 성장으로 인한 현상으로 보고 되기도 하나 그 기구를 밝히기 위해서는 추가적으로 더 연구가 진행되어야 할 것이다.

40Ni 의 상온 ~ 352 ℃ 까지의 열팽창 계수는 6.36㎛/m℃ , 45Ni 은 상온 ~ 366 ℃ 까지의 열팽창 계수는 6.78 ㎛/m℃, 52Ni 는 상온 ~ 385 ℃ 까지의 열팽창 계수는 10.00 ㎛/m℃ 으로 나타났다. 따라서 40Ni 이 다른 철 니켈 합금보다 낮은 열팽창 특성을 보여 주었다.

앞에서 언급한 PI 의 경우 상온~300℃ 까지 열팽창 계수는 25.00 ㎛/m℃ 으로 나타났으며, PET 의 경우 상온~100 ℃ 까지 열팽창 계수는 11.0 ㎛/m℃ 로 나타났다. 플라스틱 연성기판보다는 전주성형법으로 제조한 합금포일이 저온, 고온 모두 우수한 열팽창 계수를 갖는 것으로 나타났다.

그림 6은 전주성형법으로 제조된 연성기판재의 미세조직을 보여주고 있으며, 결정립 크기는 약 10 ㎚ 로 나타났다

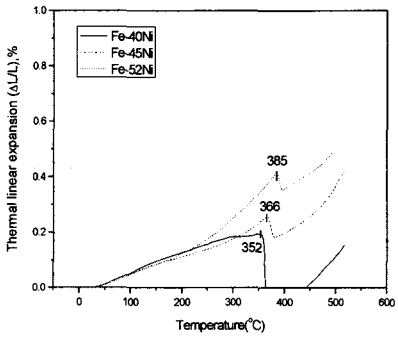

Fig.5 Variation of thermal expansion of electrodeposited Fe-40Ni, Fe-45Ni, and Fe-52Ni

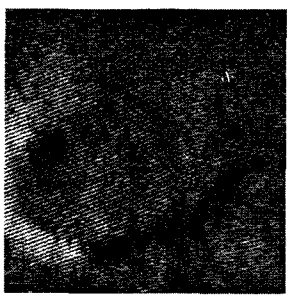

Fig.6 Ultra fine crystalline of electrodeposited Fe-Ni foil (about 10nm)

3.3 다른 금속 연성기판 비교

앞에서 언급한 전주성형법으로 제조된 철 니켈 연성기판재의 열팽창 특성은 플라스틱류의 연성기판에 비해 태양전지 제조 시 열 공정에서 안정하다는 것으로 생각한다.

표1은 금속기판의 열팽창 특성을 나타내고 있다. 그리고 여기에서 보여준 금속 연성기판과 비교해본다면 SS기판은 12~17 ㎛/m℃ 이며, Ti 기판은 8.6 ㎛/m℃ 으로 본 연구에서 개발된 재료가 열팽창 계수가 더 작다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Mo foil 기판의 경우 4.8 ㎛/m℃ 로 낮은 열팽창을 보여주고 있다. 따라서 기존의 Mo foil 재료보다 더 낮은 열팽창율을 얻기 위해서는 전주성형한 연성기판의 후처리 공정을 통한 연구가 계속 진행 되어야 할 것으로 판단된다.

Table 1 Specific for flexible solar cell on different substrate materials[4]

Material	CTE(㎛/m℃)
CIGS, No substrate	7-9
Mo foil substrate	4.8
SS foil substrate	12-17
Ti foil substrate	8.6

4. 결 론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 전주성형법으로 제조된 철-니켈 합금 포일의 경우 수~수십 ㎛ 의 두께로 제조가 가능하며, 합금의 조직은 나노 크기의 결정립으로 이루어진다.

2) 극박형상 연성기판의 열팽창 특성을 측정하기 위하여 film/fiber probe 를 이용한 TMA 측정방법을 최적화 하였으며, 또한 Si-wafer 실험을 통하여, 저열팽창 특성을 측정하기 위해 외부환경의 조절이 필요하다는 것을 확인하였다.

3) 전주성형한 철-니켈 합금의 열팽창율이 PI나 PET 의 것 보다 낮다.

4) 전주성형법으로 제조된 철-니켈 합금포일의 열팽창 특성을 TMA 방식으로 측정한 결과 온도범위 상온 ~ 400℃ 에서 40Ni의 경우 6.3 ㎛/m℃ , 45Ni은 6.8㎛/m℃, 52Ni은 10.0 ㎛/m℃ 의 열팽창 계수를 얻었다. 400℃이전에 나타나는 수축현상은 나노결정질 재료의 특성으로 급격한 결정립 성장의 원인으로 파악되고 있으며, 추후 연구가 계속 진행되어야 할 것이다. 그러나 압연판재 연성기판으로 사용되는 Mo foil 보다 열팽창 특성이 높게 나타났으며, 열팽창을 낮추는 추후 공정이 연구되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 신 재생에너지 기술개발사업 및 생산기술연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

[1] 임태홍, 이흥렬., 2000, "전착공정에 의한 나노결정질 Ni-Fe 합금의 특성 및 응용" 제3회 국방소재 학술대회 논문집
pp a277-a286

[2] 김석호, 2006, " 철-36%니켈 합금의 전기도금 및 열적 특성 연구" 서울대학교 공학박사 학위논문
pp41

[3] ASTM, "linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis"
E 831-05

[4] F.Kessler, D.Rydmann., 2004 "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules" solar energy Vol.77 issue. 6
pp685-695