

플렉서블 태양전지 기판재용 금속포일의 열팽창 특성 연구

임 태홍¹⁾, 이 흥렬, 구 승현

Study on Thermal expansion properties of metal foils substrate for flexible solar cells

Taihong Yim, Heungyeol Lee, Seunghyun Koo

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

Abstract : 플렉서블 태양전지용 연성기판재에는 플라스틱재와 금속재가 있다. 기존의 연성기판인 플라스틱의 경우 열과, 내구성, 화학약품에 약하다는 단점이 있으며, 금속기판은 높은 생산원가, 박판화의 어려움 등의 문제를 안고 있다. 상업적으로 응용되거나 연구에 활용되는 플렉서블 기판재의 단점을 보완할 수 있는 가능성을 밝혀보기 위해 전주성형법으로 합금 금속 포일을 제조하여 상용 금속 기판재의 열팽창 거동과 비교해 보았다.

본 연구에서는 플렉서블 태양전지용으로 적용되거나 연구되고 있는 금속 기판 재료인 두께 50 μm 인 Ti, Mo, Al 포일을 선택하여 열팽창거동을 조사하였고 이를 전주성형법으로 제조한 두께 10 μm 인 Fe-40Ni, Fe-45Ni, Fe-52Ni 합금포일의 열팽창 거동과 비교 분석하였다. 금속 및 합금 포일의 열팽창 거동은 TMA 장비를 사용하여 조사하였다.

subscrip

CTE : coefficient of thermal expansion
TMA : thermal mechanical analyzer
PB : Permalloy B
PC : Permalloy C
Ti : Titanium
Mo : Molybdenum

1. 서 론

대체에너지의 하나인 태양광을 이용한 태양전지 연구가 활발하게 진행되고 있다. 태양전지의 기판재는 대부분 Si 기판이 응용되고 있으나, 고가이며, 기계적 강도가 약하다는 단점이 있다. 이러한 것을 대체하기 위해 다양한 기판을 응용한 태양전지가 연구되고 있으며, 그중 플렉서블 태양전지용 기판도 하나의 분야를 차지하고 있다.

플렉서블 태양전지용 기판재의 필요조건 중 기계적 강도가 우수해야 하며, 태양전지 제조 공정온도에서 플렉서블 기판에 적층되는 cell과의 유사한 열팽창 거동을 가져 적층된 재료와 박리

현상으로 인한 효율저하가 없어야 한다.

현재 많이 응용되고 있는 플렉서블 태양전지용 기판은 크게 PI, PET와 같은 플라스틱 기판과 Ti, Mo, SS, kover 와 같은 금속 포일 기판으로 나누어져 적용되고 있다. 그러나 플라스틱 기판의 경우 태양전지 제조공정 온도의 제한, 습기 및 산소 투과, 그리고 높은 CTE 로 인한 문제가 있으며, 금속 포일의 경우 박판 제조공정의 어려움과 무겁다는 단점이 있다. 전주성형법에 의한 Fe-Ni 합금 포일은 이러한 문제를 해결하기 위한 단초를 제공할 수 있다. 전주성형법¹⁾으로 제조된 Fe-Ni 합금 포일은 저가의 설비비로 대면적 및 수 ~ 수십 μm 의 극박 형상 기판재를 제조할 수 있다. 그리고 결정립 크기가 약 10 nanometer인 이 합금들의 초미세립조직은 기계적 강도를 높여 취급을 용이하게 한다.

본 연구에서는 기존의 플렉서블 태양전지용 기판재로 응용되고 있는 금속 포일과 전주성형법으로 제조된 Fe-Ni 합금 포일의 열팽창 거동을 비교 분석하여, 전주성형된 Fe-Ni 합금 포일의 열팽창특성의 우수성을 확인하고자 하였다.

¹⁾ 한국생산기술연구원
E-mail : thyim@kitech.re.kr
Tel : 032-850-0233 fax : 032-850-0230

2. 실험방법

전주성형법²⁾으로 3가지 조성의 Fe-Ni 합금포일을 제조하였으며 제조된 합금포일의 조성은 Fe-40Ni, Fe-45Ni, Fe-52Ni 이다. 용액내의 금속 이온을 공급하기 위해서 황산철 및 염화니켈 시약을 사용하였으며, 응력방지, 광택향상, 피트방지를 위해 몇 가지 첨가제를 사용하였다. 그리고 pH 2.5-3.0, 온도 45 ~ 50 °C, 전류밀도 80 ~ 120 mA/cm² 의 조건으로 합금포일을 제조하였다.

전주성형된 Fe-Ni 합금 포일과 상용 금속포일의 플렉서블 태양전지용 기판의 응용 타당성을 확인하기 위해서 다음과 같은 조건으로 열팽창 거동 연구를 수행하였다.

플렉서블 태양전지용 기판으로 사용되고 있거나, 연구되고 있는 상용 금속포일을 선정하였다. 선정된 상용 금속포일은 두께 50 μm의 Mo, Ti, Al 이다. 일부 포일은 열처리하여 열팽창 거동을 비교하였다. 전주성형된 Fe-Ni 합금 포일은 400 °C에서 15분간 열처리를 수행하였다.

위의 준비된 시편의 열팽창 특성을 측정하기 위해 벌크형상을 측정하는 dilatometry 방식이 아닌 포일형상을 측정하는 TMA³⁾ 방식을 선택하였으며, film/fiber probe 라는 측정 옵션을 장착한 TA instrument, Inc 의 TMA-Q400EM 을 사용하였다(그림1). TMA 측정을 위한 시편준비는 ASTM E8314) 을 적용하였다. 그리고 열팽창 거동 측정 조건은 승온 속도 5 °C/min, probe 하중 5g, 96%N₂+4%H₂ 가스를 150ml/min 분위기로 상온에서 500 °C 까지의 열팽창 거동을 확인하였다.

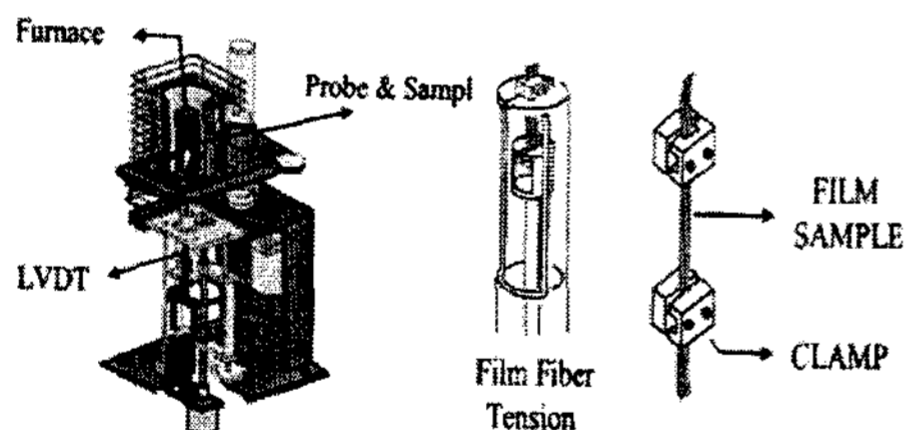


Fig. 1. Schematic diagram of TMA and Film/fiber probe

3. 결과 및 고찰

3.1 상용 금속 포일의 열팽창 거동

플렉서블 태양전지용 기판에 응용될 수 있는 금속기판들의 열팽창 거동을 조사하였다. 그림2는 두께 50 μm의 Al 포일의 열팽창 거동을 나타내고 있다. 상온에서 500 °C 까지 약 1.5%의 열팽창률을 보이고 있다. 그리고 각 온도에서의 열팽창 계수 변화도 확인할 수 있다. TMA로 측정한 포일의 열팽창계수는 참고문헌치⁵⁾ 보다 높게 나타났다.

측정치나 문헌치가 Si의 열팽창계수 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 9배이상, CIGS반도체의 열팽창계수 $7-9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 3배 이상인 것은 셀 제조를 위한 열공정시 열충격에 의한 결함이 많이 발생할 것을 예측하게 한다.

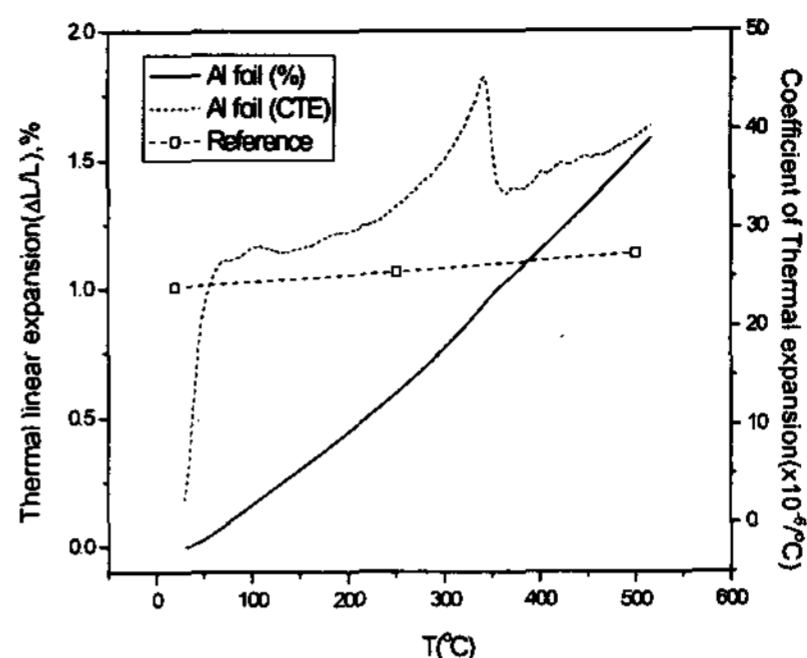


Fig 2. Thermal expansion of Al foils

그림 3은 Ti 포일의 열팽창 거동을 보여주고 있다. Ti 포일의 경우 플렉서블 태양전지 기판으로 적용되고 있는 기판이다. Ti 포일의 경우 재료비가 고가이며 전주성형법으로 제조된 Fe-Ni 합금포일에 비하여 제조폭도 한정되는 단점이 있다.

Ti 포일은 온도변화에 따라 상온에서 500 °C 까지 약 0.5% 팽창한 것으로 나타났다. 여기서 측정된 값과 문헌⁶⁾ 값의 열팽창 계수를 비교해보면 온도에 따라서 유사한 값을 갖는 것으로 나타났다. 플렉서블 태양전지용 기판재로서 생산단가와 대면적 제조 측면에서 전주성형된 Fe-Ni 합금 포일에 비하여 단점을 가지고 있다고 생각한다.

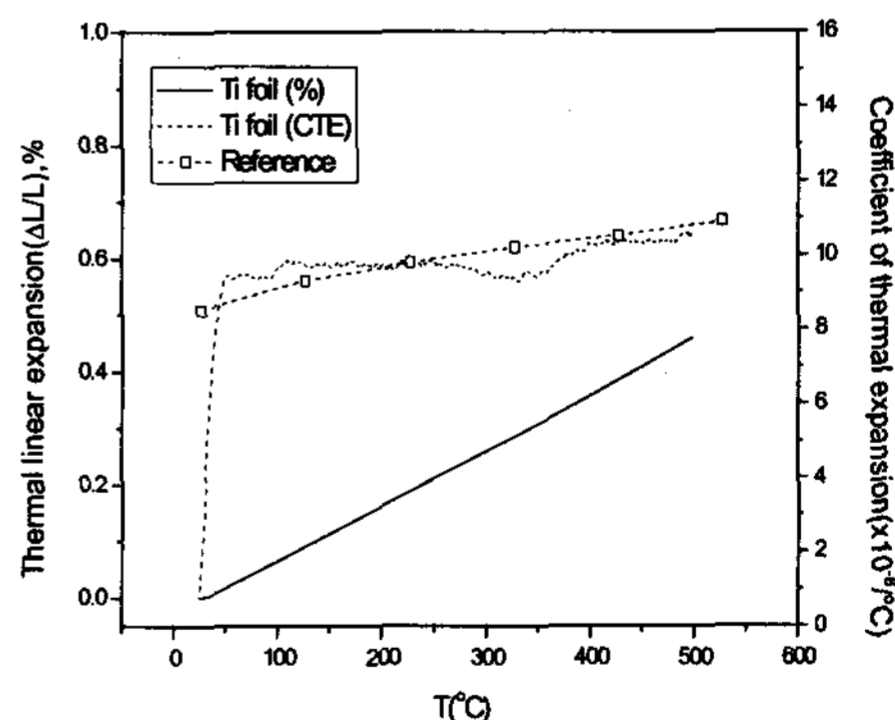


Fig 3. Thermal expansion of Ti foils

그림4는 Mo 포일의 열팽창 특성을 보여주고 있다. 플렉서블 태양전지용 기판으로 많이 연구되고 있는 재료이다. 현재 공급되고 있는 Mo 포일은 Mo 분말의 분말성형, 소결 및 열간압연 공정으로 제조되고 있다. 기존의 상용 금속포일의 제조 방식과 다른 것이 특징이다. 이 실험에서 적용한 제품은 미국 HCST사에서 제조된 50 μm의 Mo 포일이다.

Mo 포일을 TMA의 Film/fiber probe를 적용하여 측정할 경우 온도가 증가함에 따라서 균일한 열팽창률을 얻을 수 없었으며, 참고문헌⁷⁾에 언급된 bulk 형상의 열팽창계수와도 매우 상이한 결과를 나타내었다. 따라서 정확한 열팽창 특성을 거동을 분석하기 위해서는 분말성형 및 소결 후 열간 압연된 극박재의 형상, 조직 및 물리적 성질 등의 조사가 있어야 할 것으로 판단된다.

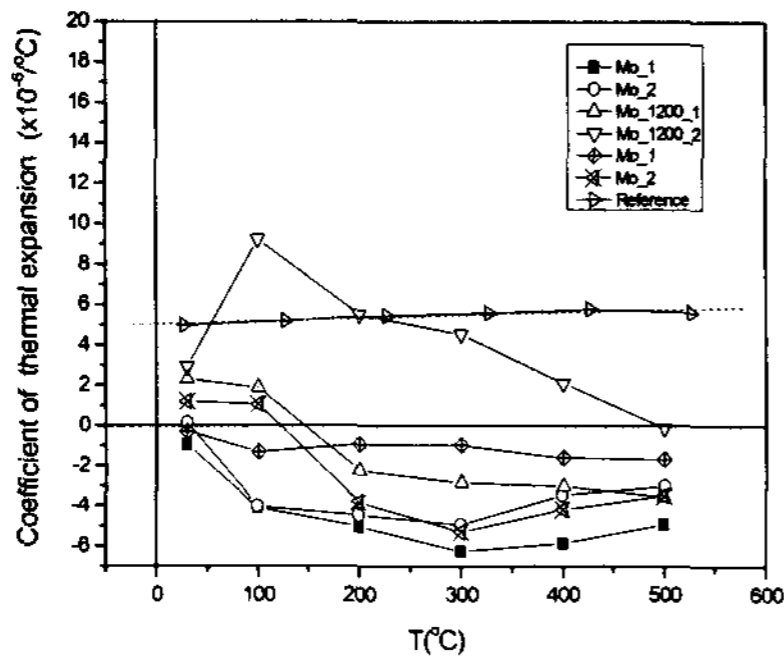


Fig 4. The coefficient of thermal expansion of annealed Mo foils

그림5는 저열팽창합금과 유사한 Fe-Ni 합금계인 PB 포일의 열팽창 거동을 보여주고 있다. PB는 permalloy B 상품명으로 약칭으로 조성은 Fe - 45Ni 합금이며, 고투자율 재료로 널리 알려져 있다. 제조 방식은 주조공정 및 다단 압연을 거쳐 제조되기 때문에 고가의 제조비용이 들며 또한 전량 외국에서 수입하고 있다. 두께를 50 μm로 제조하기 위해 다단압연을 거치는데 수율이 좋지 않아 폭 수십 mm 이상으로 제조하기 어려운 단점이 있다.

열팽창 거동은 약 400 °C 까지 약 0.2%의 팽창을 보이고 있으며, 400 °C 이상에서는 열팽창률이 더 상승하는 것으로 나타났다. 측정된 값과 문헌 값⁸⁾을 비교해 보면 저온에서 측정값이 낮게 나왔으나, 온도가 증가함에 따라 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다. PB 포일도 400 °C 이상의 공정온도를 갖게 되면 급격한 열팽창으로 태양전지의 효율저하를 가져 올 것으로 판단된다.

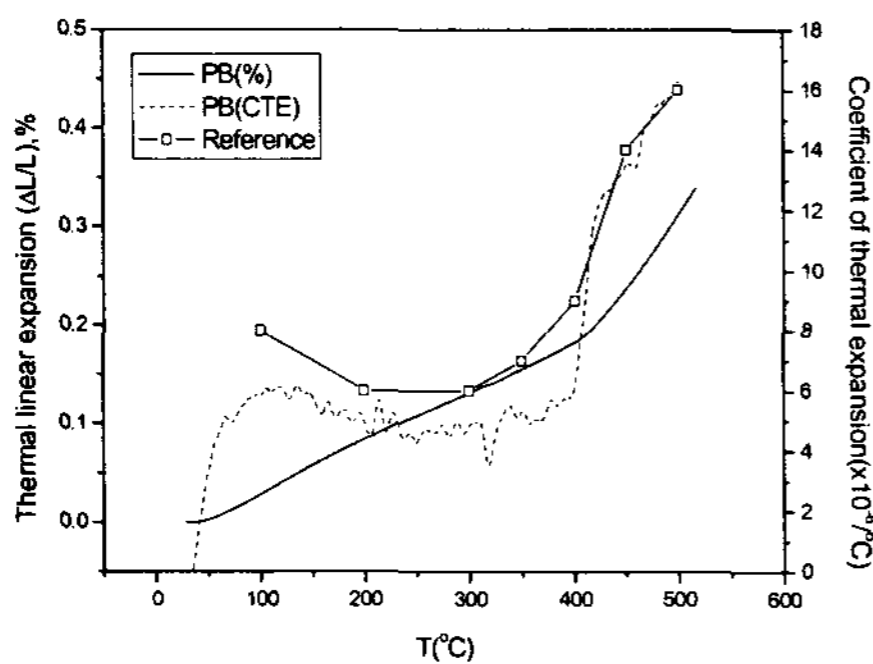


Fig 5. The coefficient of thermal expansion of annealed Permalloy B foils

그림 6은 PC 포일의 열팽창 거동을 보여주고 있다. PC는 Permalloy C의 약자로 사용되며 자성재료로서 열팽창 측정에서 사용된 것은 두께 50 μm의 상용 금속포일이다. 제조 단가가 고가이며, 극박으로 폭 50 mm 이상의 포일을 얻기가 힘들다. 그리고 전량 수입에 의존하고 있다.

열팽창 거동을 살펴보면 상온에서 500 °C 까지 열팽창률이 약 0.65% 인 것을 확인 할 수 있다. 합금의 열팽창 계수를 참고 문헌⁷⁾과 비교하면, 저온영역에서 유사한 열팽창 계수를 보이나 고온영역에서 차이를 보이고 있다. 이는 참고문헌상의 수치는 이성분계인 Fe-80Ni 합금의 것이기 때문일 수 있다. 스테레스강과 마찬가지로 열팽창 계수가 반도체의 것보다 높아 기판재로서의 적용 시 열공정에서 열충격이 발생할 것으로 생각된다.

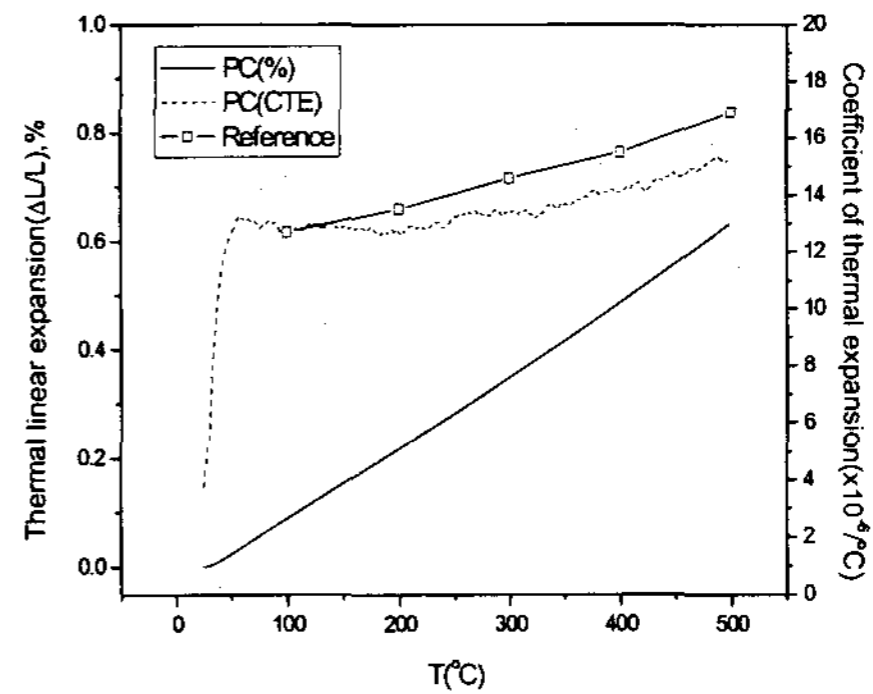


Fig 6. The coefficient of thermal expansion of annealed Permalloy C foils

3.2 전주성형한 Fe-Ni 합금 포일의 열팽창 거동

전주성형한 상태에서의 Fe-40Ni, 45Ni, 52Ni 합금들의 경우 열팽창 거동시 어느 특정온도에서 급격한 수축이 일어난다. 이러한 수축은 2상에서 단상으로 변화하는 현상 또는 나노급 크기인 초미세 결정립의 급격한 결정립 성장과 같은 조직 변화에 의해 발생하는 것으로 생각된다. 전주상태의 상기 재료를 기판재로 적용하였을 경우 만약 태양전지 제조 공정온도가 수축온도 범위에 포함된다면, 기판재의 급격한 열수축에 의해 셀층과의 박리 현상으로 제품 불량 및 효율저하를 가져올 것이다. 따라서 이러한 열에 의한 수축현상을 제어하기 위해서 태양전지 기판재로 사용되기 전에 열처리 공정을 수행할 필요가 있다. 합금조성에 따라 수축온도가 다르지만 400 °C에서 15분간 열처리를 수행하였다. 그림 7은 열처리 전후의 전주성형된 Fe-Ni 합금 포일의 열팽창 거동을 보여주고 있다. 수축현상은 열처리 공정 후 발생하지 않았으며, Fe-40Ni, Fe-45Ni의 경우 400 °C 까지 안정적인 열팽창률을 보이다가 그 이상 온도에서 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 그리고 Fe-52Ni의 경우 다른 두 종류의 합금 포일에 비해 높은 열팽창률을 보이고 있다.

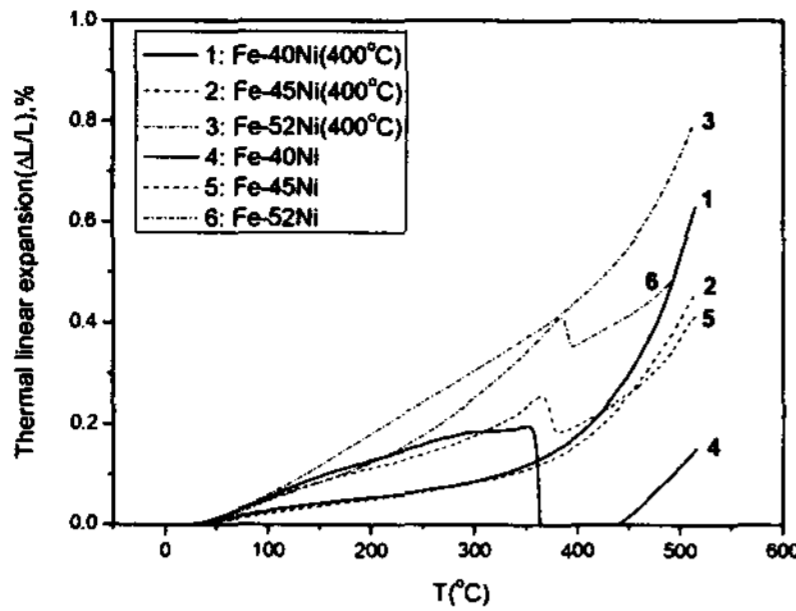


Fig 7. Effect of annealing on thermal expansion of electrodeposited of Fe-Ni alloys

그림8은 온도에 따른 열팽창 계수의 변화를 보여주고 있다. Fe-40Ni, Fe-45Ni의 열팽창계수는 상온~400°C 온도 범위에서 균일한 열팽창 계수를 보이고 있다. 400°C 이상의 온도에서는 열팽창계수가 급격히 상승한다. Fe-52Ni은 다른 합금 포일에 비해 열팽창 계수가 높게 나타났다. 태양전지 공정 온도가 400 °C 인 경우 이 합금들의 열팽창 특성과 유사한 반도체로 구성된 셀의 경우 효율을 떨어뜨리는 열충격 현상은 현저히 저하될 것으로 생각한다.

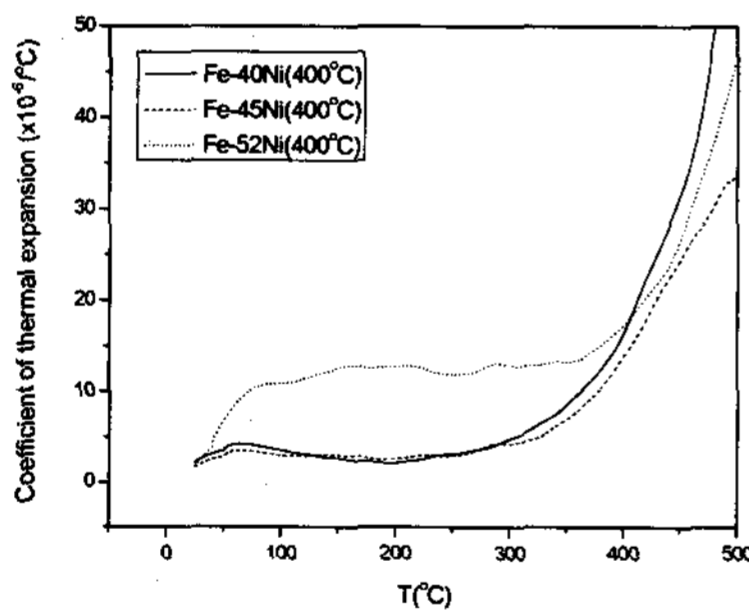


Fig 8. Coefficient of Thermal expansion of electrodeposited Fe-Ni alloys annealed at 400°C

4. 결론

본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 두께 50 μm의 상용합금 포일의 열팽창 특성을 조사한 결과 Al, Ti, PB, PC 포일은 문헌 값과 근사한 열팽창 계수를 갖는 것으로 나타났다. 그러나 Mo foil은 재현성 있는 열팽창 특성치를 얻지 못했다. 이는 분말성형 및 소결 후 열간압연으로 제조되는 공정과 관련이 있을 것으로 생각한다. 판재의 조직 등에 대한 추가적인 조사가 있어야 할 것으로 판단된다.

2) 전주성형된 Fe-Ni 합금 포일의 경우 열팽창 거동시 특정온도에서 급격히 수축하는 현상을 보이나 이러한 현상은 열처리함으로써 제거할 수 있다. 수축 현상은 상변태 또는 결정립 크기 성장에 의한 것으로 판단하고 있으며 추가적인 연구가 필요하다.

3) 전주성형하고 열처리한 Fe-Ni 합금 포일의 경우 상온에서 400 °C 까지 평균열팽창계수는 Fe-40Ni이 $3.78 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Fe-45Ni이 $3.60 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Fe-52Ni이 $12.20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것으로 조사되었다.

후기

본 연구는 신 재생에너지 기술개발사업 일환으로 수행되었습니다.

References

- 1) 임태홍, 이홍렬., 2000, "전착공정에 의한 나노결정질 Ni-Fe 합금의 특성 및 응용" 제3회 국방소재 학술대회 논문집 pp a277-a286
- 2) 임태홍, 이홍렬, 구승현, 허영두. 2006 "플렉서블 태양전지 적용을 위한 2원합금 포일의 열팽창 특성 연구", 한국신·재생에너지학회 추계 학술대회논문집 p556-559
- 3) 김석호, 2006, "철-36%니켈 합금의 전기도금 및 열적 특성 연구" 서울대학교 공학박사 학위논문 pp41
- 4) ASTM, "linear thermal expansion of solid materials by thermomechanical analysis" E 831-05
- 5) Peter hidenert and H.S.Krider, 1952 "Thermal expansion of aluminum and some aluminum alloys" Journal of research of th national of standards 48, 3, march page 210
- 6) A.M Russell and B.A. Cook 1997, "coefficient of thermal expansion anisotropy and texture effects in ultra-thin titanium sheet" Scripta Materialia 37, 10, p1461
- 7) Kai wang, Robert R. Reeber, 1998, "The role of defect on thermophysical properties:thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo, W" Materials science and engineering, R23 p 101-137
- 8) Maruzen company, LTD 1978, "Physics and applications of invar alloys" honda memorial series on materials science, No3 page 20