



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월07일
 (11) 등록번호 10-1381426
 (24) 등록일자 2014년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 31/042 (2014.01) H01L 31/18 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0065216
 (22) 출원일자 2012년06월18일
 심사청구일자 2012년06월18일
 (65) 공개번호 10-2013-0142007
 (43) 공개일자 2013년12월27일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120007472 A*
 KR1020110128264 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국전기연구원
 경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)
 (72) 발명자
교락길
 경남 창원시 성산구 반송로 177, 201동 906호 (반림동, 현대아파트)
강부민
 부산 해운대구 해운대로61번가길 6, 가동 510호 (재송동, 센텀삼익아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 17 항

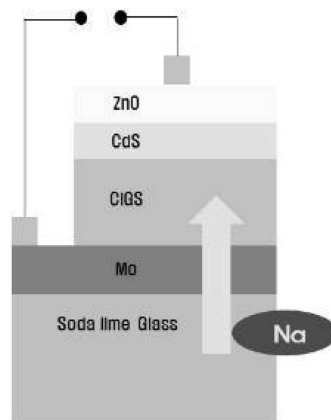
심사관 : 윤난영

(54) 발명의 명칭 **이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은, 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 태양전지용 박막에 있어서, 기판과; 이트리아(Y_2O_3) 용액에 나트륨(Na)을 함유시켜 형성시킨 졸을 상기 기판 상면에 코팅시켜 형성되는 이트리아 버퍼층;을 포함하여 구성되는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막을 기술적 요지로 한다. 본 발명은 또한 이트륨아세테이트테트라하이드레이트와, 소듐하이드록사이드와 메탄올을 혼합하여 혼합물을 형성시키고 교반시키는 제1단계와; 제1단계의 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민을 투입하고 교반시켜 합성물을 합성시키는 제2단계와; 상기 제2단계에서 합성된 합성물을 필터를 이용하여 필터링 시켜 졸을 수득하는 제3단계; 그리고, 상기 제3단계에서 형성된 졸을 기판 상면에 코팅시켜 이트리아 버퍼층을 형성시키는 제4단계;를 포함하여 구성되는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법을 또한 기술적 요지로 한다. 이에 따라, 금속기판 등의 유연기판을 사용하는 태양전지용 박막 제조시, 버퍼층으로 나트륨이 포함된 이트리아 버퍼층을 형성시킴에 의해 태양전지 박막의 평탄성, 내열성 및 절연성 등의 특성을 향상시켜 태양전지의 물성을 증가시키는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

손명환

부산 금정구 금강로279번길 61, 1409호 (장전동,
장전현대아파트)

하동우

경남 창원시 성산구 가음로101번길 22-5, (남양
동)

김동혁

강원 태백시 솔안길 140, 313동 304호 (통동, 한보
연립주택)

조영식

경상남도 김해시 장유면 반룡로 76, 804-704(푸르
지오8단지)

특허청구의 범위

청구항 1

태양전지용 박막에 있어서,

기관과;

이트리아(Y_2O_3) 용액에 나트륨(Na)을 함유시켜 형성시킨 졸을 상기 기관 상면에 코팅시켜 형성되는 이트리아 버퍼층;

상기 이트리아 버퍼층 상면에 형성된 몰리브덴(Mo)층;을 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기관은 유연성의 금속기관 또는 폴리머 기관인 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속 기관은 하스텔로이(hastelloy) 또는 스테인레스기관인 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코팅은 2회 이상 반복적으로 진행됨을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 코팅은 딥 코팅(dip coating) 방법이 사용됨을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 몰리브덴(Mo)층 상면에는 $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)층, CdS층 및 ZnO층이 차례로 적층 되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막.

청구항 8

이트륨아세테이트테트라하이드레이트와, 소듐하이드록사이드와 메탄올을 혼합하여 혼합물을 형성시키고 교반시키는 제1단계와;

제1단계의 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민을 투입하고 교반시켜 합성물을 합성시키는 제2단계와;

상기 제2단계에서 합성된 합성물을 필터를 이용하여 필터링 시켜 졸을 수득하는 제3단계; 그리고,

상기 제3단계에서 형성된 졸을 기관 상면에 코팅시켜 이트리아 버퍼층을 형성시키는 제4단계;를 포함하여 구성됨을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제1단계는 50℃-60℃에서 30분 내지 5시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 2단계의 디에탄올아민의 투입은 시린지(syringe)를 이용하여 투입되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 제2단계는 상온에서 30분 내지 5시간 진행되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 3단계의 필터링은 시린지(syringe) 필터를 이용하여 진행되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 기판은 유연성의 금속기판 또는 폴리머 기판인 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 금속 기판은 하스텔로이(hastelloy) 또는 스테인레스 기판인 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서, 상기 코팅은 2회 이상 반복적으로 진행됨을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서, 상기 코팅은 딥 코팅(dip coating) 방법이 사용됨을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 17

제8항 내지 제16항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 이트리아 버퍼층 상면에는 몰리브덴(Mo)층과 같이 전도성 박막의 전극층이 형성되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 몰리브덴(Mo)층 상면에는 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)층, CdS층 및 ZnO층이 차례로 적층 되는 것을 특징으로 하는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 금속기판 등의 유연기판을 사용하는 태양전지용 박막 제조시, 버퍼층으로 나트륨이 포함된 이트리아 버퍼층을 형성시킴에 의해 태양전지 박막의 평탄성, 내열성 및 절연성 등의 특성을 향상시켜 태양전지의 물성을 증가시키는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 태양에너지 수집은 세계 에너지 수요의 단지 0.03%만을 차지하고 있으나, 태양전지 시장은 매년 40% 성장하고 있는 추세이다.

[0003] 통상 태양전지는 실리콘 태양전지를 지칭하며, 실리콘의 경우 이론적 효율한계치(~31%)에 근접하고 있으나, 비

정질 실리콘(a-Si), Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)와 CdTe같은 박막태양전지는 아직 잠재가능성이 극대치에 못 미치고 있는 실정이다.

- [0004] 생산량의 증가와 함께 결정질 실리콘 태양전지의 가격도 감소하는 추세이지만, 기관형태의 실리콘을 대체하고자 박막을 이용하여 가격을 줄이려는 연구가 진행되고 있으며, 이 중 가장 높은 효율을 보이는 태양전지는 CIGS 태양전지로 지금까지 상당한 연구결과를 보였다.
- [0005] CIGS 태양전지는 고효율·저가를 위한 많은 기술개발을 확보하고 있으며, 현재도 많은 연구가 진행 중에 있다. CIGS는 인듐 일부를 갈륨으로 대체하거나 셀레늄 일부를 황으로 대체시켜 Cu(In,Ga)(S,Se)₂를 형성함으로써 재료의 특성을 변화시킬 수 있다.
- [0006] 게다가 매우 안정하고 작동수명이 길며 직접 천이형 밴드갭과 높은 흡수 계수 ($> 10^5/cm$ for 1.4eV bandgap)를 가지고 있어, 벌크 실리콘의 두꺼운 두께(100~200 μm) 대신 수 마이크로미터의 박막으로 만들어도 충분한 광흡수가 가능하다. 이 때문에 재료의 소모를 줄일 수 있을 뿐 아니라 기상, 액상으로부터 다양한 방법으로 제작가능하다.
- [0007] CIGS의 또 다른 장점으로서는 CdS 버퍼층이 보통 사용되어 Cd 문제가 거론되고 있으나 CdS 층이 매우 얇아 CdTe보다 양이 훨씬 적다는 점이다. CdTe보다는 환경적인 측면에서 문제가 심각하지 않지만 CdS를 대체할 다른 버퍼층들도 연구 중에 있는 실정이다.
- [0008] 도 1에 도시된 바와 같이, CIGS 박막형 태양전지는 기관차이에 따라 효율뿐만이 아니라 결정립크기, 방향성, 전기적 특성 등이 달라지는데, 현재 최고 효율의 태양전지는 유리기관인 소다라임글라스(Soda-lime Glass, 이하 SLG 라 함) 기관 위에 증착한 태양전지이다. 즉, SLG 기관 상면에 버퍼층인 Mo층이 형성되고, 그 상면에 CIGS 층, CdS층 및 ZnO층이 차례로 적층된 형태로 구성되어 SLG에 포함된 나트륨(Na)이 확산되면서 CIGS 태양전지의 성능을 향상시킨다.
- [0009] 나트륨(Na)이 차코파이라이트(chalcopyrite) 박막의 특성을 향상시킨다는 보고는 SLG 기관을 이용한 태양전지가 보로실리케이트(borosilicate) 유리기관을 사용한 태양전지보다 상당히 높은 효율을 보이면서 발견되었다.
- [0010] 즉, SLG 기관에 포함된 나트륨(Na)이 확산되면서 CIGS 태양전지의 p-type 전도성의 증가와, 결정성증가, 방향성향상에 기인한 영향으로 보고되고 있다.
- [0011] 이는 몰리브덴(Mo)이 코팅된 SLG에서 Na은 Na₂O형태로 형성되어 CIGS 흡수층으로 확산된다. 확산된 Na₂O는 CIGS의 그레인바운다리(grain boundary)를 따라 이동하게 되고 액티비티(activity)가 높은 Se과 상호 작용하여 반응한다. 이때 Na₂Se은 매우 안정한 화합물로 Se의 방출은 거의 일어나지 않는다. 따라서 CIGS 흡수층 성장보다는 Na₂Se 성장이 일어나기 위한 Se의 일부가 소모되어 결정성 등이 증가 된다.
- [0012] 또한 나트륨이(Na)이 그레인바운다리(grain boundary)에 존재하면서 그레인바운다리(grain boundary)내에 전도도가 높은 상(phase)를 형성하고 그레인바운다리(grain boundary) 주변과 벌크그레인(bulk grain) 주변에 캐리어디플리션(carrier depletion)을 감소시켜 CIGS 흡수층의 전기저항을 감소시키는 역할을 한다.
- [0013] 즉, 상기에서와 같이, SLG는 CIGS와 열팽창계수의 차이가 작고 SLG에 포함된 나트륨(Na)과 같은 불순물이 CIGS 증착 시 확산하여 박막특성에 유익한 영향(효율향상, p-type 농도증가 등)을 주는 것으로 알려져 있다.
- [0014] 여기서 상기 SLG 기관 대신에 스테인리스스틸 기관 등의 금속기관을 사용하면 태양전지의 새로운 응용분야 개척이 가능하다. 예를 들어, 평평하지 않은 표면을 가진 구조물에 적용이 가능하므로 자유로운 건축 디자인이 가능해진다. 또한, 플렉시블(flexible) 태양전지는 매우 얇고 가볍기 때문에 무겁고 딱딱한 소다석회유리(SLG)기관 태양전지에 비해 운반이나 시공이 수월해진다. 특히 CIGS 태양전지는 우주 공간에서 안정한 특성을 가지고 있기 때문에 스테인리스스틸 기관 등의 금속기관을 사용하여 초경량 유연 태양전지를 제조할 경우 차세대 우주용 태양전지로 적용이 가능하다.
- [0015] 도 2는 종래기술에 따른 스테인레스기관을 이용한 CIGS 태양전지의 개략적 모식도로써, 스테인레스 기관 상면에 버퍼층인 Mo층이 형성되고, 그 상면에 CIGS층, CdS층 및 ZnO층이 차례로 적층된 형태로 구성된다. 그러나 상기 종래기술은 스테인레스 기관에 포함된 Cr, Fe 등의 금속이 Mo층을 통하여 CIGS층으로 확산되고, 스테인레스 기관의 평탄성이 양호하지 못하여 태양전지의 성능을 감소시키게 된다.
- [0016] 따라서, 기관으로 SLG가 아닌 스테인레스 등의 금속기관이나, 폴리머 기관과 같은 플렉시블(flexible)한 기관

위에 CIGS 박막을 형성하는 경우에는 나트륨(Na)을 균일하게 공급하여야 하며, 기판의 평탄성이 우수하지 못하여 기판과 CIGS 박막 사이에는 기판을 평탄화시킴과 동시에 금속의 무단 확산을 방지시키는 버퍼층이 반드시 존재하여야 한다. 그러나 현재 이에 대한 연구는 전혀 진행되지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 따라서 본 발명은 상기한 종래기술들의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 금속기판 등의 유연기판을 사용하는 태양전지용 박막 제조시, 버퍼층으로 나트륨이 포함된 이트리아 버퍼층을 형성시킴에 의해 태양전지 박막 기판의 평탄성, 내열성 및 절연성 등의 특성을 향상시켜 태양전지의 물성을 증가시키는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 태양전지용 박막에 있어서, 기판과; 이트리아(Y_2O_3) 용액에 나트륨(Na)을 함유시켜 형성시킨 졸을 상기 기판 상면에 코팅시켜 형성되는 이트리아 버퍼층;을 포함하여 구성되는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막을 기술적 요지로 한다.

[0019] 본 발명은 또한 이트륨아세테이트테트라하이드레이트와, 소듐하이드록사이드와 메탄올을 혼합하여 혼합물을 형성시키고 교반시키는 제1단계와; 제1단계의 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민을 투입하고 교반시켜 합성물을 합성시키는 제2단계와; 상기 제2단계에서 합성된 합성물을 필터를 이용하여 필터링 시켜 졸을 수득하는 제3단계; 그리고, 상기 제3단계에서 형성된 졸을 기판 상면에 코팅시켜 이트리아 버퍼층을 형성시키는 제4단계;를 포함하여 구성되는 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법을 또한 기술적 요지로 한다.

[0020] 상기 제1단계는 50℃~60℃에서 30분 내지 5시간 동안 진행되는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 2단계의 디에탄올아민의 투입은 시린지(syringe)를 이용하여 투입되는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 제2단계는 상온에서 30분 내지 5시간 진행되는 것이 바람직하다.

[0023] 상기 3단계의 필터링은 시린지(syringe) 필터를 이용하여 진행되는 것이 바람직하다.

[0024] 상기 기판은 유연성의 금속기판 또는 폴리머 기판인 것이 바람직하다.

[0025] 상기 금속 기판은 하스텔로이(hastelloy) 또는 스테인레스 기판인 것이 바람직하다.

[0026] 상기 코팅은 2회 이상 반복적으로 진행되는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 코팅은 딥 코팅(dip coating) 방법이 사용되는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 이트리아 버퍼층 상면에는 몰리브덴(Mo)층과 같이 전도성 박막의 전극층이 형성되는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 몰리브덴(Mo)층 상면에는 Cu(In,Ga)Se₂(CIGS)층, CdS층 및 ZnO층이 차례로 적층 되는 것이 바람직하다.

[0030] 이에 따라, 금속기판 등의 유연기판을 사용하는 태양전지용 박막 제조시, 버퍼층으로 나트륨이 포함된 이트리아 버퍼층을 형성시킴에 의해 태양전지 박막의 평탄성, 내열성 및 절연성 등의 특성을 향상시켜 태양전지의 물성을 증가시키는 이점이 있다.

발명의 효과

[0031] 상기의 구성에 의한 본 발명은, 금속기판 등의 유연기판을 사용하는 태양전지용 박막 제조시, 버퍼층으로 나트륨이 포함된 이트리아 버퍼층을 형성시킴에 의해 태양전지 박막의 평탄성, 내열성 및 절연성 등의 특성을 동시에 향상시켜 태양전지의 물성을 증가시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도1은 종래기술에 따른 소다라임글라스(Soda-lime Glass, SLG) 기판을 이용한 CIGS 태양전지의 개략적 모식도이고,

도2는 종래기술에 따른 스테인레스기판을 이용한 CIGS 태양전지의 개략적 모식도이고,

도3은 본 발명에 따른 나트륨이 함유된 이트리아 졸의 제조공정을 나타낸 도이고,
 도4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 이트리아 졸을 기관에 증착시키는 증착 장치를 나타낸 개략도이고,
 도5는 하스텔로이 기관 자체의 EDS 측정결과를 나타낸 도이고,
 도6은 본 발명의 제1실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고,
 도7은 본 발명의 제2실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고,
 도8은 본 발명의 제3실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고,
 도9는 본 발명의 제4실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고,
 도10은 하스텔로이(hastelloy) 기관 자체의 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고,
 도11은 본 발명의 제1실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고,
 도12는 본 발명의 제2실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고,
 도13은 본 발명의 제3실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고,
 도14는 본 발명의 제4실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고,
 도15는 표면 처리되지 않는 하스텔로이(hastelloy) 기관의 표면 변화에 따른 4 곳의 AFM 이미지를 나타낸 도이고,
 도16은 본 발명의 제1실시예에 따라 형성된 졸을 5회 내지 30회 코팅한 경우의 각각의 표면거칠기를 나타낸 도이고,
 도17은 본 발명의 제2실시예에 따라 형성된 졸을 5회 내지 30회 코팅한 경우의 각각의 표면거칠기를 나타낸 도이고,
 도18은 본 발명의 제3실시예에 따라 형성된 졸을 5회 내지 30회 코팅한 경우의 각각의 표면거칠기를 나타낸 도이고,
 도19는 본 발명의 제4실시예에 따라 형성된 졸을 5회 내지 30회 코팅한 경우의 각각의 표면거칠기를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [0034] 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 이트리아 버퍼층이 형성된 태양전지용 박막 제조방법은 이트륨아세테이트테트라하이드레이트와, 소듐하이드록사이드와 메탄올을 혼합하여 혼합물을 형성시키고 교반시키는 제1단계와; 제1단계의 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민을 투입하고 교반시켜 합성물을 합성시키는 제2단계와; 상기 제2단계에서 합성된 합성물을 필터를 이용하여 필터링시켜 졸을 수득하는 제3단계; 그리고, 상기 제3단계에서 형성된 졸을 기관 상면에 코팅시켜 이트리아 버퍼층을 형성시키는 제4단계;를 포함하여 구성된다.
- [0035] 본 발명에서는 코팅용액의 제조, 기관의 세척, 기관에서의 코팅 및 열처리 과정을 거친 뒤 박막의 물성을 측정, 분석하는 순서로 진행되었다.
- [0036] 먼저 본 발명에서는 나트륨이 포함된 이트리아 코팅용액을 제조하여야 하는바, 코팅용액의 제조는 아래와 같이 진행된다.
- [0037] 본 발명에서 이트륨아세테이트테트라하이드레이트(Yttrium acetate tetrahydrate, Alfa Aesar Chemical Co., 99.9%)를 기본 출발물질로 사용하였고 나트륨 첨가를 위해 비드 형태의 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide, Samchun Chemical Co, 98.0%)를 정제 없이 그대로 사용하였다.
- [0038] 또한 용매로는 메탄올(Methyl alcohol, Aldrich Chemical Co., 99%)을 사용하였고, 킬레이트제로는 디에탄올아민(Diethanolamine, Samchun Chemical Co. 99%)을 사용하였으며, 선재의 세척을 위해선 2-프로판올(2-Propanol, Samchun Chemical Co. 99.5%)은 정제 없이 그대로 사용하였다.

- [0039] 이하 본 발명의 구체적인 실시예를 상세히 설명한다.
- [0040] < 제1실시예 >
- [0041] 본 발명의 제1실시예는 피아이드 콘트롤러(PID controller)가 부착된 가열 맨틀에 둥근 바닥 삼구 플라스크를 이용하여 코팅용액을 제조한다.
- [0042] 본 발명의 제1실시예는 이트륨아세테이트테트라하이드레이트(Yttrium acetate tetrahydrate, Alfa Aesar Chemical Co., 99.9%)를 기본 출발물질로 사용하였고 정제 없이 그대로 사용하였다.
- [0043] 용매로는 메탄올(Methyl alcohol, Aldrich Chemical Co., 99%)을 사용하였으며, 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 0.4M 인 13.6g과 비드 형태의 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)를 메탄올 90ml에 첨가하여 혼합물을 형성시키되, 첨가되는 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)의 양은 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 첨가량의 2%(중량비)를 첨가하여 혼합물을 형성시킨다.
- [0044] 그리고, 상기 혼합물을 약 55℃의 온도에서 약 1 시간 동안 마그네틱 바를 이용하여 천천히 교반 시킨다.
- [0045] 그런 다음, 상기 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민(Diethanolamine) 10ml를 시린지(syringe)를 이용하여 천천히 투입하고, 상온에서 2시간 동안 교반시켜 합성물을 형성시킨다.
- [0046] 합성된 합성물은 최종적으로 0.22 μ m 폴리테트라플로오르에틸렌(PTFE) 시린지 필터를 통해 필터링 시켜 최종적인 졸을 수득한다.
- [0047] < 제2실시예 >
- [0048] 본 발명의 제2실시예는 피아이드 콘트롤러(PID controller)가 부착된 가열 맨틀에 둥근 바닥 삼구 플라스크를 이용하여 코팅용액을 제조한다.
- [0049] 본 발명의 제2실시예는 이트륨아세테이트테트라하이드레이트(Yttrium acetate tetrahydrate, Alfa Aesar Chemical Co., 99.9%)를 기본 출발물질로 사용하였고 정제 없이 그대로 사용하였다.
- [0050] 용매로는 메탄올(Methyl alcohol, Aldrich Chemical Co., 99%)을 사용하였으며, 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 0.4M 인 13.6g과 비드 형태의 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)를 메탄올 90ml에 첨가하여 혼합물을 형성시키되, 첨가되는 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)의 양은 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 첨가량의 5%(중량비)를 첨가하여 혼합물을 형성시킨다.
- [0051] 그리고, 상기 혼합물을 약 55℃의 온도에서 약 1 시간 동안 마그네틱 바를 이용하여 천천히 교반 시킨다.
- [0052] 그런 다음, 상기 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민(Diethanolamine) 10ml를 시린지(syringe)를 이용하여 천천히 투입하고, 상온에서 2시간 동안 교반시켜 합성물을 형성시킨다.
- [0053] 합성된 합성물은 최종적으로 0.22 μ m 폴리테트라플로오르에틸렌(PTFE) 시린지 필터를 통해 필터링 시켜 최종적인 졸을 수득한다.
- [0054] < 제3실시예 >
- [0055] 본 발명의 제3실시예는 피아이드 콘트롤러(PID controller)가 부착된 가열 맨틀에 둥근 바닥 삼구 플라스크를 이용하여 코팅용액을 제조한다.
- [0056] 본 발명의 제3실시예는 이트륨아세테이트테트라하이드레이트(Yttrium acetate tetrahydrate, Alfa Aesar Chemical Co., 99.9%)를 기본 출발물질로 사용하였고 정제 없이 그대로 사용하였다.
- [0057] 용매로는 메탄올(Methyl alcohol, Aldrich Chemical Co., 99%)을 사용하였으며, 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 0.6M 인 20.4g과 비드 형태의 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)를 메탄올 90ml에 첨가하여 혼합물을 형성시키되, 첨가되는 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)의 양은 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 첨가량의 2%(중량비)를 첨가하여 혼합물을 형성시킨다.
- [0058] 그리고, 상기 혼합물을 약 55℃의 온도에서 약 1 시간 동안 마그네틱 바를 이용하여 천천히 교반 시킨다.

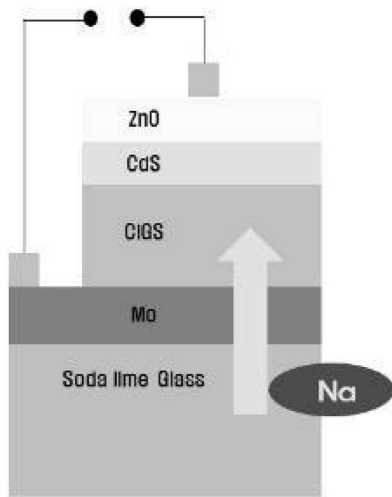
- [0059] 그런 다음, 상기 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민(Diethanolamine) 10ml를 시린지(syringe)를 이용하여 천천히 투입하고, 상온에서 2시간 동안 교반시켜 합성물을 형성시킨다.
- [0060] 합성된 합성물은 최종적으로 0.22 μ m 폴리테트라플로오르에틸렌(PTFE) 시린지 필터를 통해 필터링 시켜 최종적인 줄을 수득한다.
- [0061] < 제4실시예 >
- [0062] 본 발명의 제4실시예는 피아이드 콘트롤러(PID controller)가 부착된 가열 맨틀에 등근 바닥 삼구 플라스크를 이용하여 코팅용액을 제조한다.
- [0063] 본 발명의 제4실시예는 이트륨아세테이트테트라하이드레이트(Yttrium acetate tetrahydrate, Alfa Aesar Chemical Co., 99.9%)를 기본 출발물질로 사용하였고 정제 없이 그대로 사용하였다.
- [0064] 용매로는 메탄올(Methyl alcohol, Aldrich Chemical Co., 99%)을 사용하였으며, 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 0.6M 인 20.4g과 비드 형태의 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)를 메탄올 90ml에 첨가하여 혼합물을 형성시키되, 첨가되는 소듐하이드록사이드(Sodium hydroxide)의 양은 이트륨아세테이트테트라하이드레이트 첨가량의 5%(중량비)를 첨가하여 혼합물을 형성시킨다.
- [0065] 그리고, 상기 혼합물을 약 55 $^{\circ}$ C의 온도에서 약 1 시간 동안 마그네틱 바를 이용하여 천천히 교반 시킨다.
- [0066] 그런 다음, 상기 혼합물에 킬레이트제인 디에탄올아민(Diethanolamine) 10ml를 시린지(syringe)를 이용하여 천천히 투입하고, 상온에서 2시간 동안 교반시켜 합성물을 형성시킨다.
- [0067] 합성된 합성물은 최종적으로 0.22 μ m 폴리테트라플로오르에틸렌(PTFE) 시린지 필터를 통해 필터링 시켜 최종적인 줄을 수득한다.
- [0068] 상기와 같이 각각의 실시예를 통하여 나트륨이 포함된 이트리아 코팅용액인 줄이 형성된다.
- [0069] 다음은 상기 각각의 실시예에서 제조된 줄을 기관 상면에 증착하고 증착한 후에 기관의 물성 등을 측정하였으며 이하 이에 대해 상세히 설명한다.
- [0070] 상기 이트리아 줄의 증착을 위한 기관으로는 두께 0.05mm, 길이 230cm의 하스텔로이 C-276 금속 테이프가 기관으로 사용된다. 그리고 상기 기관은 2-프로판올(2-Propanol, Samchun Chemical Co. 99.5%)을 이용하여 세척시킨다.
- [0071] 본 발명의 증착장치는 도4와 같은 롤-투-롤 또는 롤-투-롤(roll-to-roll) 방식을 이용한 증착장치를 사용한다.
- [0072] 기본적인 장치 구성은 용액을 담을 수 있는 베쓰(200), 금속 기관(100)을 증착 온도까지 올리기 위하여 석영로(Quartz furnace,300), 선재의 텐션(Tension)을 조절하기 위한 텐션기(400), 그리고, 선재의 연속적인 코팅을 위하여 모터를 사용하였다.
- [0073] 용액을 담는 베쓰(200)는 용액의 영향을 받지 않는 테프론과 같이 내화학적 특성이 우수한 재질의 비이커로 제작하였다.
- [0074] 코팅된 용액의 열처리를 위한 석영로(300)의 경우 열에 영향을 적게 받게 하기 위해 석영(Quartz)을 이용하여 직경 30mm, 길이 300mm로 설치하였고, 석영로(300)에서의 가열온도는 900 $^{\circ}$ C 까지 조절 가능하게 제작된다.
- [0075] 또한 산소 분위기를 만들어주기 위해 공기가스와 연결되는 관을 추가로 설치가능하다.
- [0076] 선재의 연속적인 코팅을 위해 모터(미도시)를 설치하였으며, 이는 알피엠(rpm)의 조절이 가능하며, 열처리된 선재의 팽창현상에 대한 텐션(tension)을 조절하기 위해 텐션기(400)를 설치하였다.
- [0077] 상기와 같이 형성된 증착장치를 이용하여 나트륨이 포함된 Y₂O₃ 완충층을 제작하기 위하여 선재가 베쓰(bath,200) 안으로 잠긴 이후 열처리가 반복적으로 이루어지는 연속적인 테이프루프코터(Tape loop coater)에서

딥코팅(Dip coating) 방법을 통해 증착이 이루어진다.

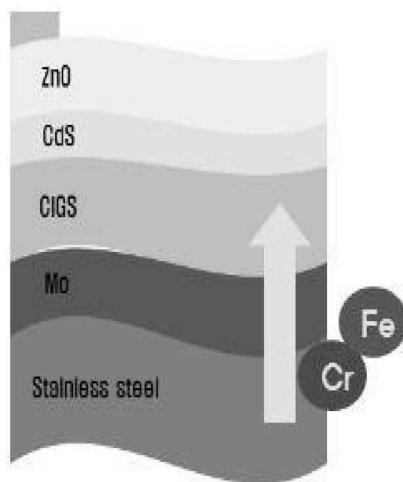
- [0078] 기관(100)인 금속 테이프는 20 μ m x 20 μ m의 스케일에서 67nm RMS 거칠기를 가지고, 5 μ m x 5 μ m의 스케일에서 31.8 nm RMS 거칠기를 각각 가졌다.
- [0079] 기관(100)인 테이프를 움직이는 속도는 분당 100mm 이다.
- [0080] 딥코팅(Dip coating)을 위한 베스(200)는 테이프가 용액에 담길 수 있도록 자유롭게 회전 가능한 도르래와 액체가 담길 수 있는 베스(200), 액체를 주입하거나 테이프가 이동할 수 있는 출입구로 구성되어 있다.
- [0081] 테이프는 코팅 이후에 용매가 건조되는 동안 석영로 내부의 유체의 요동을 감소시키기 위해 내부의 유체 흐름이 제어되는 석영로로 들어가게 되고, 석영로 내에서 순차적으로 Y₂O₃의 컨버전이 일어나고 탄화수소의 산화 현상이 석영로에서 500℃ ± 10 에서 일어나도록 제어된다.
- [0082] 63ml/min 의 건조 압축된 공기가 충분한 산화 과정과 석영로 내부 부산물의 제거 역할을 한다. 그리고 다중 코팅은 루프 코터로 연속적인 코팅을 통해 수행된다.
- [0083] 도4와 같은 증착장치를 이용하되, 상기 제1실시예, 제2실시예, 제3실시예, 제4실시예에서 제조된 나트륨이 포함된 Y₂O₃ 용액을 베스에 충전하여 기관 상면에 증착하는 방식으로 박막을 제조하였다.
- [0084] 상기 증착은 여러 번 진행되어 최대 30층까지 증착하였다.
- [0085] 상기 증착된 박막에 대하여 물성측정을 하였는바, 이하 이에 대해 살펴보기로 한다.
- [0086] 1. 성분분석
- [0087] 상기 각각의 실시예에 따라 제조된 용액들은 성분분석을 하기 위해서 하스텔로이(hastelloy) 기관에 코팅을 30 회 시행한 후 energy dispersive spectrometer를 측정하였다.
- [0088] 도5는 하스텔로이 기관 자체의 EDS 측정결과를 나타낸 도이고, 도6은 본 발명의 제1실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고, 도7은 본 발명의 제2실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고, 도8은 본 발명의 제3실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이고, 도9는 본 발명의 제4실시예에 따른 EDS 측정결과를 나타낸 도이다.
- [0089] 도5에서 기관의 주성분인 니켈(Nickel, Ni), 크롬(Chromium, Cr), 몰리브덴(Molybdenum, Mo) 등의 존재를 확인할 수 있었다.
- [0090] 그리고 본 발명의 각각의 실시예에 따른 나트륨이 포함된 이트리아 용액을 코팅한 경우에는 도6 내지 도9에 나타난 바와 같이, 기관의 주성분인 니켈(Nickel, Ni), 크롬(Chromium, Cr), 몰리브덴(Molybdenum, Mo)의 검출량은 현격히 줄어들고, 이트륨(Yttrium, Y)과 옥사이드(Oxide, O)의 양이 늘어남을 알 수 있고, 첨가된 나트륨(Na)이 검출됨을 확인할 수 있다. 이는 나트륨이 포함된 이트리아층이 금속기관의 성분이 상층부로의 무단확산을 방지시키는 완충층인 버퍼층 역할을 함을 알 수 있다.
- [0091] 2. 표면 모폴로지(morphology) 분석
- [0092] 용액의 물농도 조건과 코팅층의 횟수에 따른 선재 표면의 모폴로지(morphology) 변화를 조사하기 위하여 나트륨이 함유된 Y₂O₃ 졸이 도포되어 열처리된 시편들을 제작한 후, SEM 분석을 행하였으며, 각각의 물농도에 따른 상기 각각의 실시예에 따른 SEM 이미지를 관찰하였다.
- [0093] 상기 각각의 실시예에 따라 제조된 용액들은 성분분석을 하기 위해서 하스텔로이(hastelloy) 기관에 코팅을 30 회 시행한 후 SEM 분석을 행하였다.
- [0094] 도10은 하스텔로이(hastelloy) 기관 자체의 5000배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고, 도11은 본 발명의 제1실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고, 도12는 본 발명의 제2실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고, 도13은 본 발명의 제3실시예에 따른 500배 확대 이미지(a)와 5000배 확대 이미지(b)를 나타낸 도이고, 도14는 본 발명의 제4실

도면

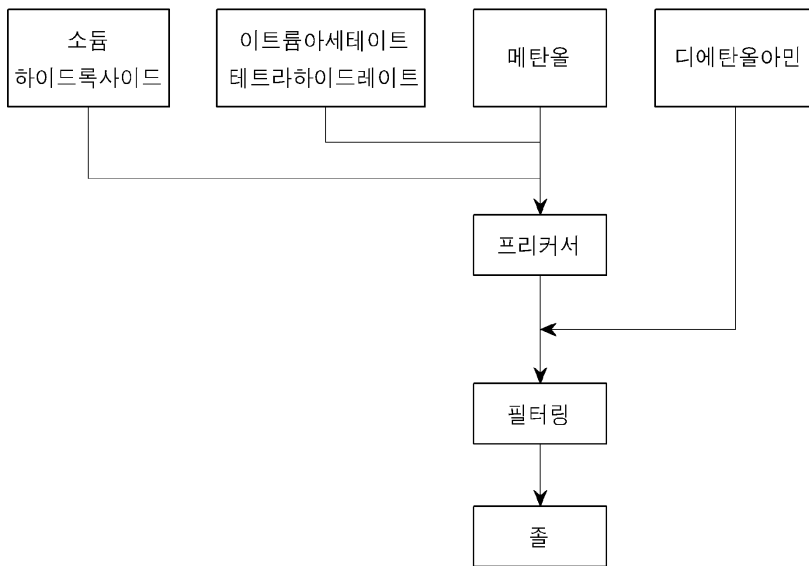
도면1



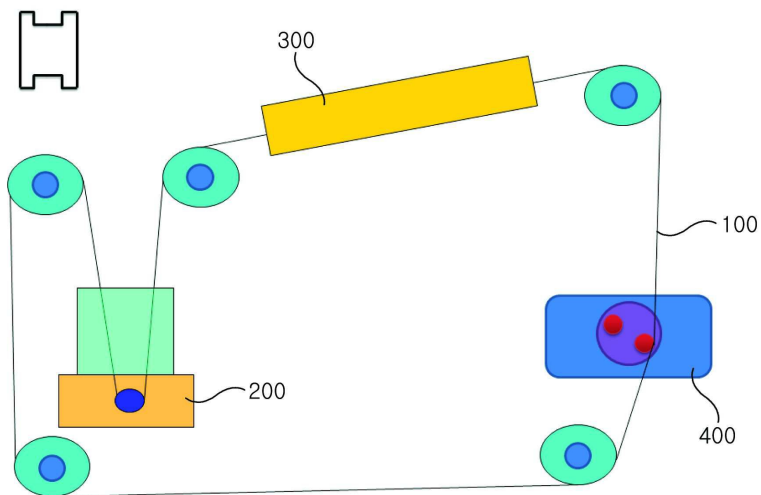
도면2



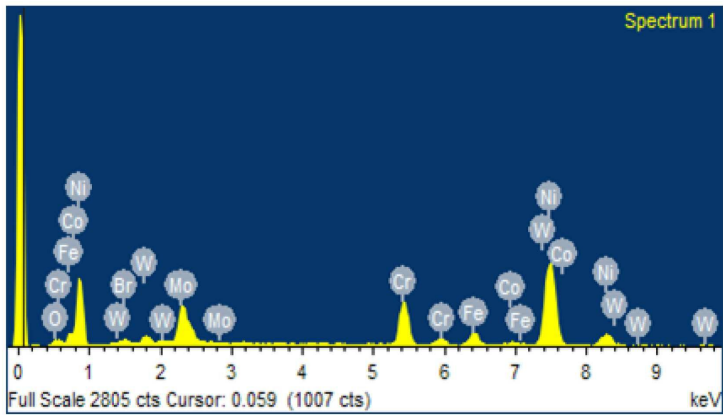
도면3



도면4

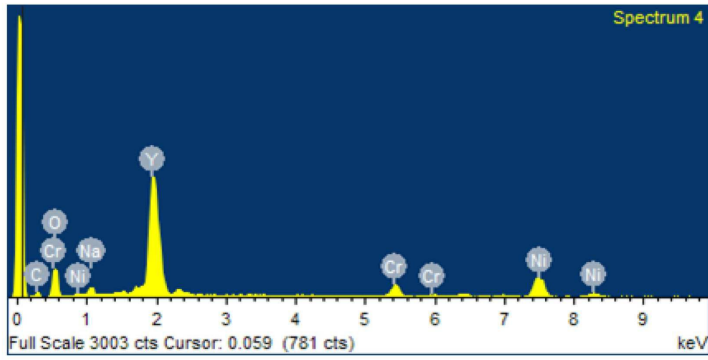


도면5



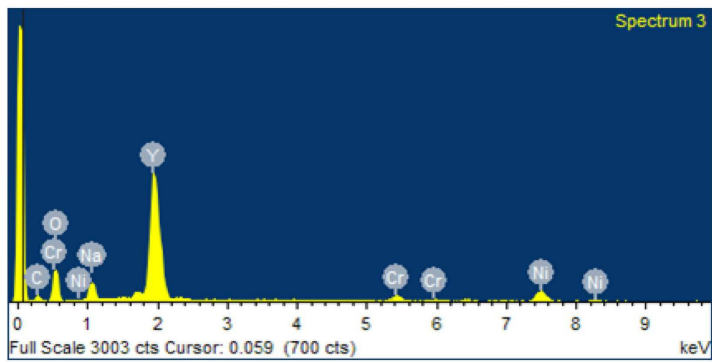
Element	Weight%	Atomic%
O K	1.85	6.92
Cr K	14.13	16.26
Fe K	5.02	5.37
Co K	1.25	1.27
Ni K	56.94	58.01
Br L	1.98	1.48
Mo L	15.33	9.56
W M	3.49	1.14
Totals	100.00	

도면6



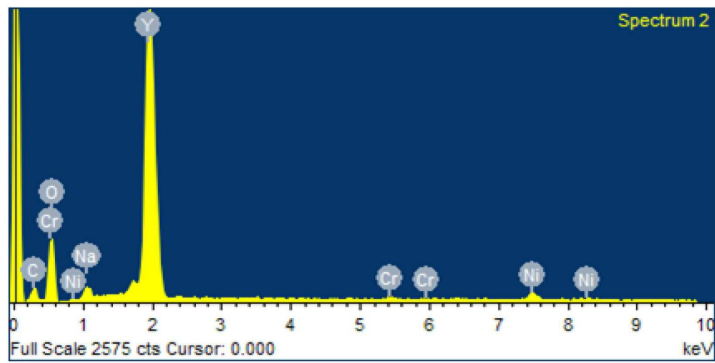
Element	Weight%	Atomic%
C K	9.14	23.05
O K	25.77	48.78
Na K	2.29	3.02
Cr K	4.33	2.52
Ni K	15.52	8.00
Y L	42.94	14.63
Totals	100.00	

도면7



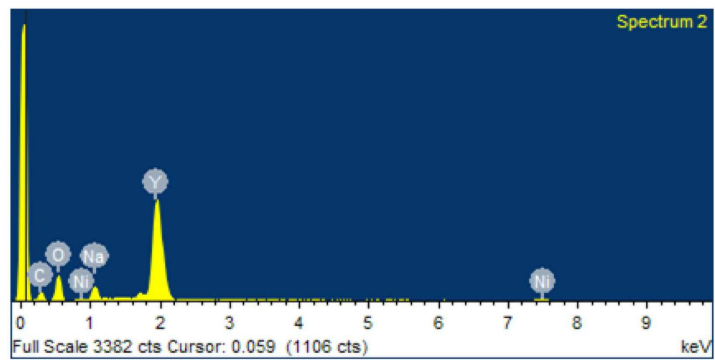
Element	Weight%	Atomic%
C K	11.10	25.09
O K	29.97	50.83
Na K	4.98	5.87
Cr K	2.21	1.15
Ni K	8.00	3.70
Y L	43.75	13.35
Totals	100.00	

도면8



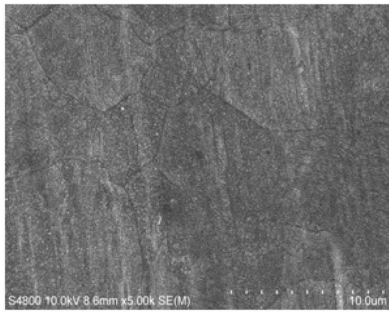
Element	Weight%	Atomic%
C K	15.04	31.63
O K	32.80	51.80
Na K	1.60	1.75
Cr K	0.46	0.23
Ni K	2.40	1.03
Y L	47.71	13.56
Totals	100.00	

도면9

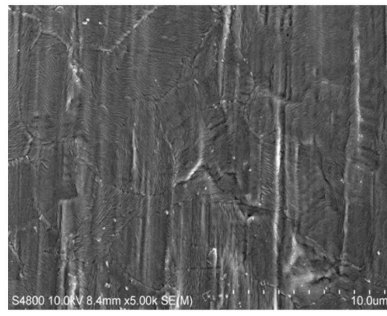


Element	Weight%	Atomic%
C K	20.73	39.47
O K	31.58	45.14
Na K	3.94	3.92
Ni K	1.67	0.65
Y L	42.08	10.82
Totals	100.00	

도면10

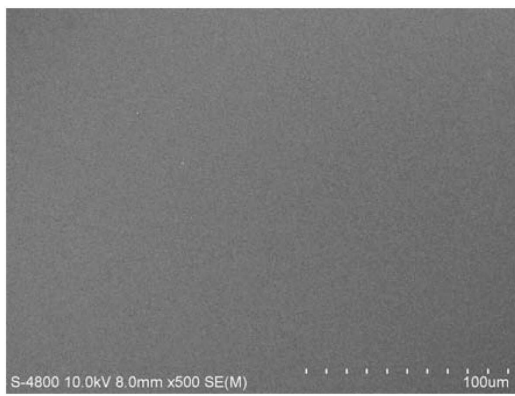


(a)

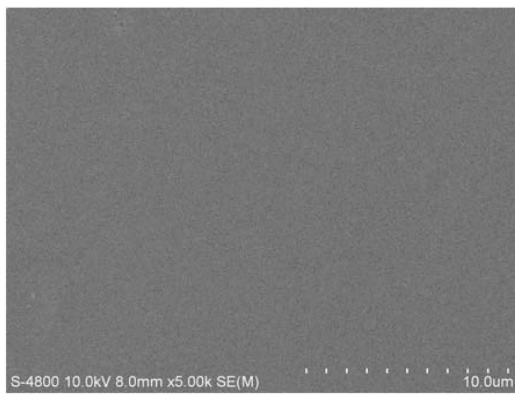


(b)

도면11

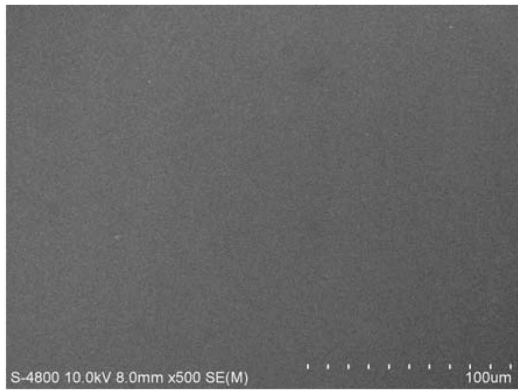


(a)

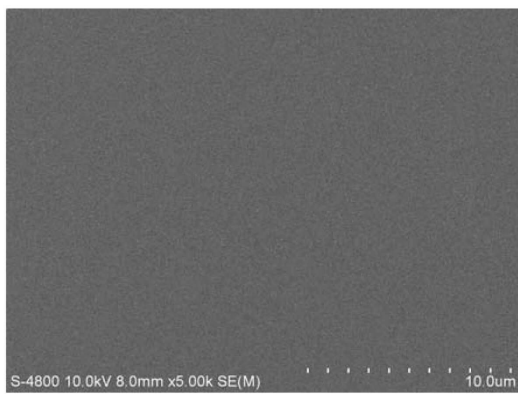


(b)

도면12

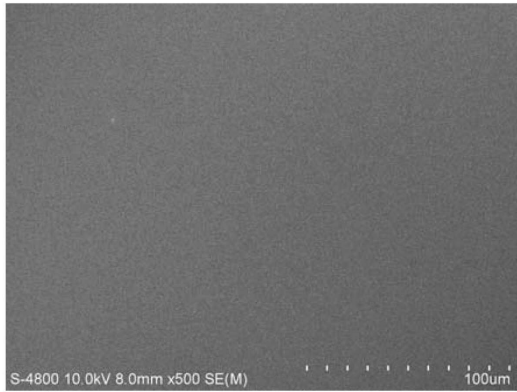


(a)

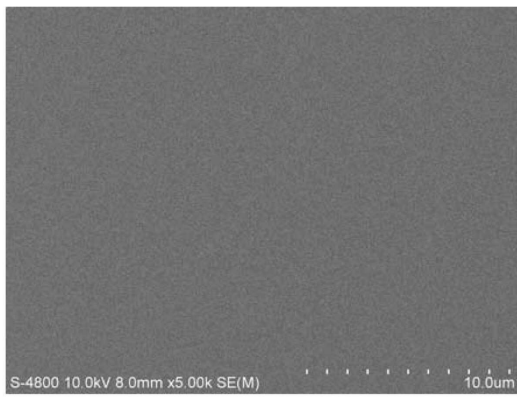


(b)

도면13

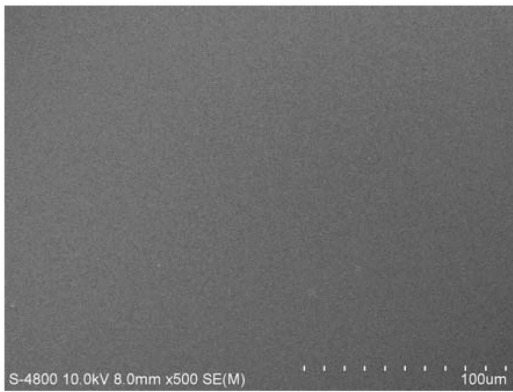


(a)

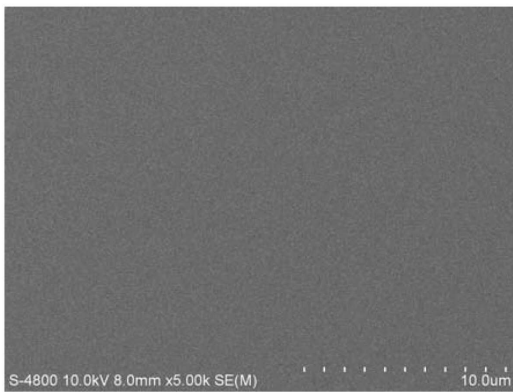


(b)

도면14



(a)

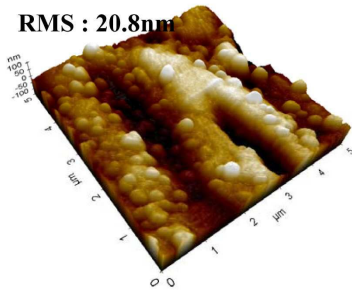


(b)

도면15

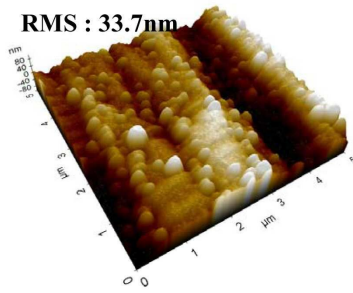
Hastelloy 1

RMS : 20.8nm



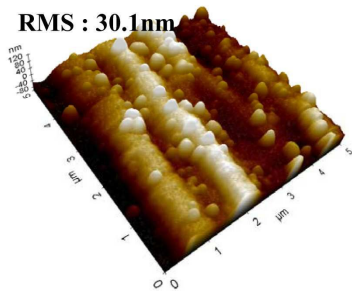
Hastelloy 2

RMS : 33.7nm



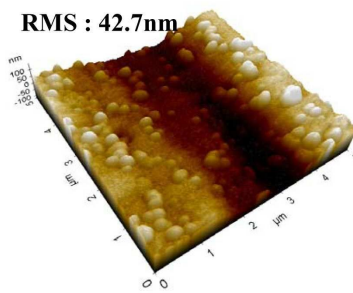
Hastelloy 3

RMS : 30.1nm

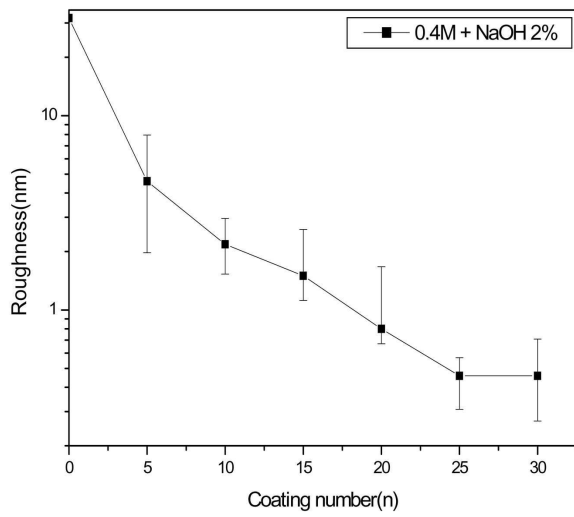


Hastelloy 4

RMS : 42.7nm

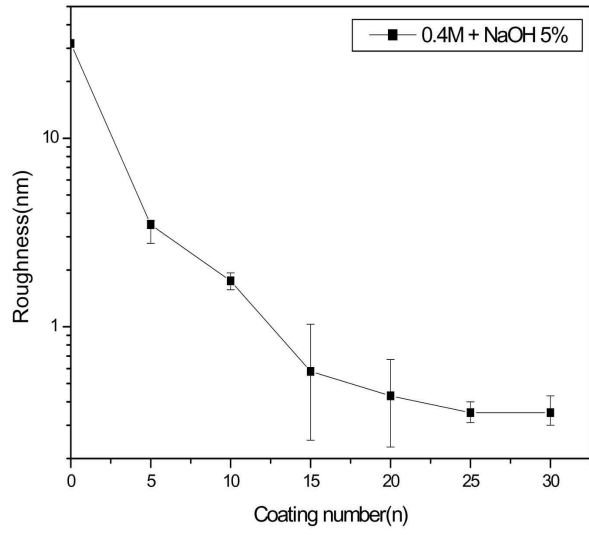


도면16



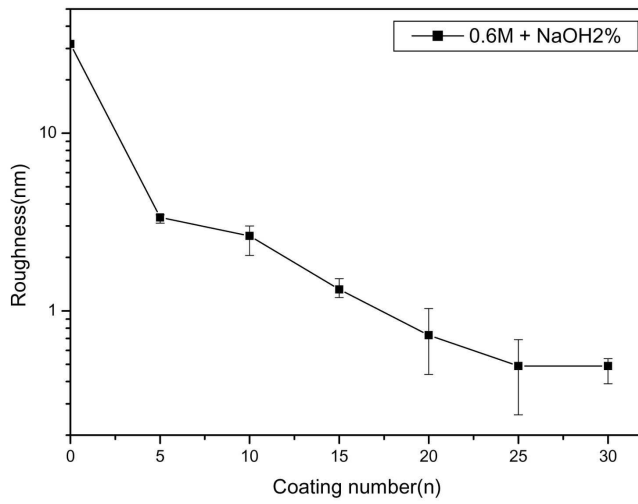
Coating number(n)	0.4M + NaOH 2%
0layers	31.8
5layers	4.60
10layers	2.18
15layers	1.50
20layers	0.80
25layers	0.458
30layers	0.458

도면17



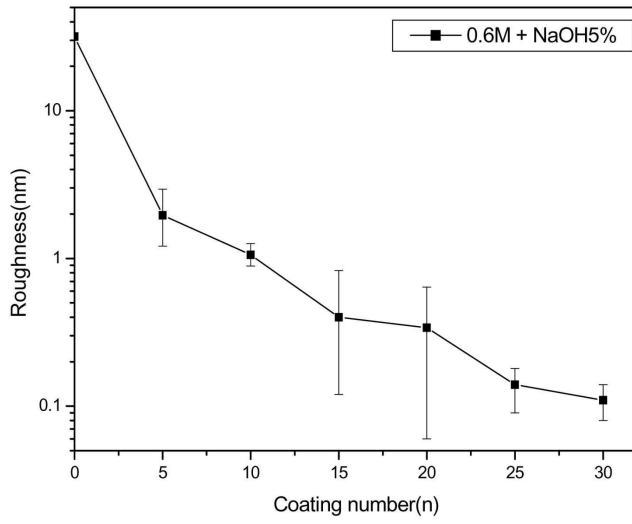
Coating number(n)	0.4M + NaOH 5%
0layers	31.8
5layers	3.48
10layers	1.75
15layers	0.58
20layers	0.43
25layers	0.20
30layers	0.20

도면18



Coating number(n)	0.6M + NaOH 2%
0layers	31.8
5layers	3.36
10layers	2.65
15layers	1.32
20layers	0.73
25layers	0.49
30layers	0.49

도면19



Coating number(n)	0.6M + NaOH 5%
0layers	31.8
5layers	1.96
10layers	1.06
15layers	0.40
20layers	0.34
25layers	0.14
30layers	0.11