



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/042 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/010222
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 28일 (28.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0119595 2011년 11월 16일 (16.11.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국
생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUS-
TRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-825 충청남도
천안시 서북구 입장면 홍천리 35-3, Chungcheongnam-
Do (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 임태홍 (YIM, Tai
Hong) [KR/KR]; 463-728 경기도 성남시 분당구 수내동
파크타운롯데아파트 133동 901호, Gyeonggi-Do (KR).
이흥렬 (LEE, Heung Yeol) [KR/KR]; 463-752 경기도
성남시 분당구 정자동 정든마을우성 4단지아파트 401
동 905호, Gyeonggi-Do (KR). 황태진 (HWANG, Tae
Jin) [KR/KR]; 406-840 인천광역시 연수구 송도동 포스

코퍼스트월드 3동 1101호, Incheon (KR). 송영식
(SONG, Young Sik) [KR/KR]; 407-728 인천광역시 계
양구 작전 1동 우림카이저팰리스 201동 505호,
Incheon (KR). 조용기 (CHO, Yong Ki) [KR/KR]; 426-
768 경기도 안산시 상록구 성포동 예술인아파트 3동
1303호, Gyeonggi-Do (KR). 이민수 (LEE, Min Su)
[KR/KR]; 425-779 경기도 안산시 단원구 원곡 2동 대
우푸르지오 8차아파트 812동 801호, Gyeonggi-Do
(KR). 한윤호 (HAN, Yoon Ho) [KR/KR]; 406-050 인천
광역시 연수구 옥련동 현대아파트 101동 409호,
Incheon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 세신 (SESHIN PATENT & LAW
FIRM); 153-759 서울시 금천구 가산동 426-5 월드메르
디앙벤처센터 II 207호, Seoul (KR).

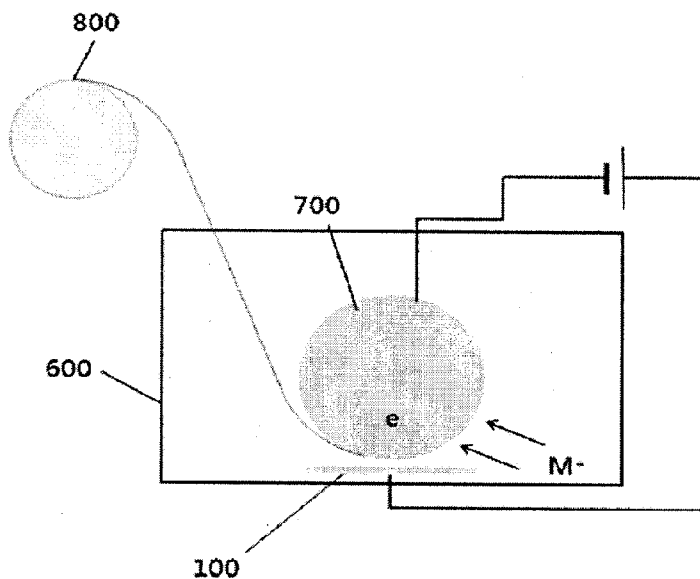
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SUBSTRATE MATERIAL OF IRON-NICKEL ALLOY METAL FOIL FOR CIGS SOLAR CELLS

(54) 발명의 명칭: C I G S 태양전지용 철-니켈 합금 금속 포일 기판재

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to an exclusive alloy substrate material for CIGS solar cells. Particularly, the present invention provides a substrate material having a thermal expansion coefficient similar to that of a CIGS layer. The substrate material according to the present invention may prevent damage such as interlayer separation due to differing thermal expansion coefficients from occurring because the substrate material has a thermal expansion coefficient similar to that of the CIGS layer.

(57) 요약서: 본 발명은 CIGS 태양전지 전용 합금 기판재에 관한 것으로서, 구체적으로는 CIGS 층과 열 팽창 계수가 비슷한 기판재를 제공한다. 본 발명에 따른 기판재는 열 팽창 계수가 CIGS 층과 유사하여 열 팽창 계수의 차이로 인한 층간 박리 등의 손상을 방지할 수 있다.



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: C I G S 태양전지용 철-니켈 합금 금속 포일 기판재 기술분야

- [1] 본 발명은 CIS(Cu-In-Se) 또는 CIGS(Cu-In-Ga-Se) 태양전지용 합금 금속 포일 기판재에 관한 것으로, 상세하게는 플렉시블 CIGS 태양전지용 기판재로 사용할 수 있고, Fe-Ni 합금 포일 형상이면서 열팽창 거동이 CIGS 화합물 반도체의 것과 유사한 기판재에 관한 것이다.

배경기술

- [2] CIS 또는 CIGS 태양전지는 Cu, In, Se 또는 Cu, In, Ga, Se의 3내지 4가지 원소로 구성된 박막 태양전지이다. CIGS 태양전지는 Si 박막태양전지와 대비하여 높은 광전변환효율을 가지고, 앞으로 관련 시장이 성장할 것으로 예상된다. 일반적으로 CIGS 태양전지는, 기판/Mo전극/CIGS/CdS/TCO와 같은 구조로 이루어진다. 기판은 플라스틱, 유리, 금속 포일(박형 금속기판재) 등으로 구성하며, 제작 공정에 따른 적합성과 유연성 등의 특성을 고려하여 기판을 선택한다.
- [3] 유리 기판의 경우, 투명성이 있고, 얇게 가공된 경우 가요성(flexibility)이 있지만, 취급상의 어려움이 있다. 플라스틱 기판의 경우 열에 약하므로 저온 증착 등 특별한 공정이 적용되어야 한다.
- [4] 한편, 스테인리스강 포일(박형 스테인리스 기판재)이나 플라스틱 기판 상에 태양전지를 제작할 경우, 증착 도중 또는 박막 전지층 형성 및 셀레나이징 공정에서 열이 가해지면 기판과 CIGS 층의 열팽창계수가 다르기 때문에 층간 박리현상이 일어나는 문제가 있을 수 있다.
- [5] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 CIGS 층과 열 팽창계수가 비슷한 기판을 사용하는 것이 바람직한데, 이러한 이유에서 특정 금속 포일을 선택할 수 있다. 금속 포일의 경우, 두께를 얇게 하여 가요성을 줄 수 있으며, 열에 강하기 때문에 특별히 저온 증착 공정을 설계할 필요도 없다. 따라서 열팽창 계수가 CIGS와 비슷한 합금소재를 찾아 기판으로 가공한다면 여러 가지 유익한 점이 많다.
- [6] 금속 포일은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있는데, 그 중 압연기술이 흔히 사용되고 있다. 압연기술은 20단 압연 롤을 이용하여 금속 포일을 가공하는 기술로서, 이러한 기술로는 가공되는 금속기판재의 폭을 넓게 하는 데 한계가 있어, 생산비 절감을 위해 대면적 제작공정으로 기판을 대면적화 하는데 불리하다. 또한 박판 두께도 대개 0.1mm 수준 이하로 하기 어렵다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서 본 발명은 전주(electroforming) 방법을 사용하여 열 팽창 계수가

CIGS층과 비슷하고, 종래 압연공정으로 제조된 금속포일과 비교하여 강도 및 플렉서블 특성이 우수한 광폭의 금속 포일 기판재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 박막이지만 취급이 용이하도록 기판재의 두께를 1~100로 조절한 금속 포일 기판재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, Fe-Ni 금속 포일 기판은 결정립의 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 열 팽창 계수가 6×10^{-6} 내지 $12\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재를 제공한다.
- [9] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 Fe-45wt%Ni 내지 Fe-55wt%Ni 인 것을 특징으로 한다.
- [10] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 두께가 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [11] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 전주방법으로 Fe-Ni 합금 금속 포일을 제조하는 단계; 및 상기 Fe-Ni 금속 포일을 열처리하는 조직안정화 단계를 포함하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법을 제공한다.
- [12] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 조직 안정화는 400°C 내지 1000°C 에서 30분 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [13] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 폭은 상기 전극의 폭에 의하여 결정되는 것을 특징으로 한다.
- [14] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 두께는 상기 전극의 회전속도에 의하여 조절되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에서 제조된 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 CIS 또는 CIGS와 열팽창 계수가 비슷하기 때문에, 이를 태양전지의 기판으로 사용할 때 태양전지 제조 공정에서 저온 증착 등의 특별한 제조공정 설계를 요하지 아니하며, 제작 이후에도 열팽창으로 인한 층간 박리 현상이 발생하지 않는다.
- [16] 또한, 본 발명은 압연제작 공정과 달리 공정설비가 간편한 전주 기술에 의하여 제작하므로, 폭이 넓으면서 플렉서블한 특성을 지닌 얇은 두께를 가진 금속 포일 기판재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [17] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법을 나타내는 구성도이다.
- [18] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법을 나타내는 구성도이다.
- [19] 도 3은 Fe-46wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재에서 조직안정화 공정 온도에 따른

열팽창계수를 나타낸 것이다.

[20] 도 4는 Fe-48wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재에서 조직안정화 공정 온도에 따른 열팽창계수를 나타낸 것이다.

[21] 도 5는 Fe-50wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재에서 조직안정화 공정 온도에 따른 열팽창계수를 나타낸 것이다.

[22] 도 6은 Fe-52wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재에서 조직안정화 공정 온도에 따른 열팽창계수를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[23] 본 발명의 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 전주(electroforming) 기술을 이용하여 제조한 후, 조직안정화 공정을 실시함으로써 태양전지에 사용되기에 적합한 열팽창계수 및 결정립크기를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명에서 조직 안정화 공정이란, 에너지적으로 불안정한 나노 크기의 결정립 조직을 안정한 마이크로미터의 크기인 결정립 조직으로 바꾸어주는 공정을 의미하며, 400°C 내지 1000°C에서 30분 내지 2시간 동안 열처리하는 단계를 포함한다.

[24] 본 발명의 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 열팽창계수가 6×10^{-6} 내지 12×10^{-6} /°C이고, 보다 바람직하게는 7×10^{-6} 내지 10×10^{-6} /°C이다.

[25] 상기한 기판재의 열팽창계수는 CIGS 태양전지에 사용되는 CIS 또는 CIGS층의 열팽창계수와 비슷한 수치로, 기판과 접하는 CIGS층을 포함한 태양전지 모듈을 제작하는 제조공정이나, 제작 후 사용 중에 열팽창계수의 차이로 인한 층간 박리 내지는 스트레스로 인한 균열 등이 발생하지 않아 태양전지 수명이 단축되는 것을 막을 수 있다.

[26] 본 발명자들은 상기와 같은 열팽창계수를 갖는 금속포일을 개발하기 위하여 예의 연구를 계속한 결과, 합금 금속 포일 기판재의 조성이 Fe-45~55wt%Ni인 것이 가장 바람직하다는 것을 알게 되었다. 본 발명에서 Fe-45~55wt%Ni는 전체 합금 조성에서 Ni의 중량비가 45중량% 내지 55중량%인 것을 의미한다. CIGS 태양전지용 기판재는 Fe-45~55Ni를 소재로 함으로써, 열팽창에 따른 소자 손상을 예방할 수 있다.

[27] 상기한 조성비를 갖는 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 전주 방법을 통해 제조할 수 있다. 도 1 및 도 2는 본 발명에 따른 전주 공정에 의한 Fe-Ni 금속 포일 기판재의 제조공정을 개략적으로 도시한 것이다. 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 Fe-Ni 금속포일 기판재의 제조공정을 설명한다.

[28] 도 1을 보면, 본 발명의 합금 금속 포일 기판재는, SUS 등의 도체 금속으로 만든 전해조(600) 안에 전해질 용액을 채우고 그 안에 도체 금속표면을 갖는 음극 전극(700)과 양극 전극(100)을 침지하고, 양극 전극(100)과 음극 전극(700)에 전압을 인가하면, 전기도금 원리에 따라 전극(700)의 표면에 금속이 석출되는 이른바, 전주(electro forming) 방법에 의하여 제조된다.

[29] 음극 전극(700)은 전압공급원의 (-)극과, 양극전극(100)은 (+)극과 연결하고,

- 도금할 금속 이온을 포함한 전해질 용액을 전해조(600)에 채우고, 전해질 용액의 조성에 의해 전기도금되는 금속 포일을 원하는 합금제로 만들 수 있다.
- [30] 상기 전해질 용액은 철을 포함한 염과 니켈을 포함한 염을 혼합하여 제조하는데, 황산철, 염화제일철, 황산니켈, 염화니켈, 술파민산니켈 등을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 황산철과 염화니켈을 사용한다.
- [31] 상기 전해질 용액은 Fe-45~55wt%Ni의 합금 조성을 얻기 위하여, 바람직하게는 술파민산니켈 100 ~ 300g/L, 염화철 10 ~ 30g/L를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 전해질 용액은 산도가 pH2.5 ~ pH3.5이고, 온도는 45°C ~ 60°C, 전류밀도는 50 내지 120 mA/cm²로 조절한다. 하지만, 상기한 전해질 용액과 관련된 조건은 상황에 따라 적절히 조절이 가능하다.
- [32] 상기한 전해질과 함께 광택제 응력 완화제, pH 완충제와 같은 첨가제들을 첨가하는 것이 바람직하다. 사카린 1 ~ 10g/L, 아스코르브산 0.1 ~ 5g/L, 붕산 10 ~ 40g/L, 라우릴산황산나트륨 0.1 ~ 5 g/L 를 포함하는 것이 바람직하다.
- [33] 상기 전극(700)은 드럼형으로 구성하여 소정의 속도로 회전시키며 전기도금으로 형성되는 금속 포일은 전해조(600) 외부에 설치한 수거 롤러(800)에 감아 간편하게 회수할 수 있다. 전극(700)의 회전 속도는 제작하고자 하는 금속 포일의 두께와 관련되며, 금속 포일의 두께는 1 내지 100 가 되도록 조절할 수 있다. 금속 포일의 두께는 음극드럼크기와 전류밀도에 따라 도금용 드럼의 회전 속도를 다르게 조절하여, 원하는 두께로 제조할 수 있다. 본 발명에서 Fe-Ni 금속 포일 기관재의 두께는 1 μ m 내지 100 μ m가 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 μ m 내지 50 μ m 이다. 기관재의 두께가 100 μ m 이상일 경우 적용에는 문제가 없으나 생산성이 나빠지는 단점이 있다. 상기 두께는 플렉서블 기관을 제공하여, 태양전지에 적용시 BIPV 시스템(Building Integrated Photovoltaic System)에의 사용 등, 적응성을 좋게 할 수 있다. 또한, 전주에 의해 제조되는 금속 포일은 전극(700)의 폭을 크게 함으로써 그 폭을 얼마든지 넓게 할 수 있어 압연공정에 비해 유리하다.
- [34] 상기에서 롤투롤(Roll to Roll) 방식의 연속제조방식을 예시하였으나, 반드시 롤투롤 방식을 사용할 필요는 없고, 도 2와 같이 (-)극에 플레이트형 전극(750)을 연결하고, (+)극에 플레이트형 전극(150)을 연결하여, 전해조(600)에 침지하여 플렉서블 금속 포일을 배치(batch)방식으로 제조할 수 있다. 배치방식의 경우에도 원하는 수준의 광폭 및 박형으로 금속 포일을 제조할 수 있다.
- [35] 이와 같이 광폭의 박형 금속 포일은 태양전지 또는 디스플레이 소자 제작용 기관으로 사용될 수 있고, 특히 생산성 향상 및 생산비 절감 등의 이유로 대면적 기관을 사용하여 소자를 제작하고자 하는 추세에 부응할 수 있다.
- [36] 본 발명에서, 금속 포일 기관재의 결정립 크기는 0.1 μ m 내지 10 μ m 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 μ m 내지 5 μ m 이다. 상기한 전주 공정에 의해 제조된 금속 포일 기관재는 나노결정질 재료로서, 결정립의 크기가 약 10nm 내지 30nm이다. 이러한 나노결정질의 기관재는 종래 압연 공정으로 제조되는

동일 조성의 벌크 재료보다 높은 기계적 특성을 갖고 있다. 하지만 특정 온도에서 조직의 변화로 인한 급격한 열팽창 거동을 하는 문제점이 있다. 이는 높은 공정온도를 갖는 CIGS의 증착과정에서 문제가 될 수 있으므로 조직안정화 공정이 필요하다.

[37] 본 발명에서는 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 상기한 전주 방법으로 금속 포일을 제조한 후, 400°C 내지 1000°C에서 30분 내지 2시간 동안 열처리하여 조직안정화 공정을 실시하였다.

[38] 특히 조직안정화 공정으로 통하여 나노 사이즈의 결정립의 크기를 0.1 μm 에서 10 μm 가 되도록 하여 균일한 열팽창 거동을 나타내게 하였다. 안정화된 조직에서 결정립의 크기가 성장함에 따라 인장강도는 감소하지만, 연성(flexibility)이 증가하므로 플렉시블 CIGS 태양전지용 기판재에 유리하게 사용될 수 있다. 하지만, 결정립의 크기가 성장한 기판재의 경우에도 종래 압연 공정에서 제조된 기판재의 인장강도 보다는 우수하다.

[39] 결정립의 크기가 0.1 μm 미만인 경우에는 열팽창계수가 온도 변화에 따라 급격하게 변화되어, 안정적인 열팽창계수를 갖지 못한다. 결정립의 크기가 10 μm 를 초과하는 경우에는 강도가 낮아지는 문제점이 있다. 이 경우 취급이 어렵게 된다.

발명의 실시를 위한 형태

[40] 이하에서 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 아래의 실시예에 의하여 본 발명의 권리범위가 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[41]

[42] 실시예 1

[43] Fe-46wt%Ni합금 금속포일 기판재는 아래 조성을 가진 전해질 용액을 사용하여 도 1에 도시한 전주 장치를 사용하여 제조하였다. 전해질 용액은 니켈술폰과미트 200g/L, 염화제일철(iron() chloride 4. hydrate) 20g/L, 붕산 20g/L, 라우릴황산나트륨 0.5g/L, 사카린 2g/L 및 항산화제(아스코르브산) 1g/L을 포함하며, 산도는 pH 3.0이다. 전해질 용액의 온도는 60°C로 유지하였고 전류밀도는 56 mA/cm²로 조절하여 금속포일의 두께가 30 μm 인 Fe-46wt%Ni인 금속포일 기판재를 제조하였다. 제조된 기판재의 결정립의 크기는 15~20nm였다. 수소분위기 하에서 400~1000에서 1시간 동안 조직안정화 처리를 한 경우 결정립의 크기는 0.1 μm ~10 μm 로 성장하였다.

[44] 제조된 기판재에 조직안정화 공정을 하지 않은 경우(a), 수소 분위기 하에서, 400°C에서 1시간 공정한 경우(b), 500°C에서 1시간 열처리한 경우(c), 600°C에서 1시간 열처리한 경우(d)에, 조직안정화 공정온도에 따른 Fe-Ni 금속포일 기판재의 열팽창계수를 Thermo mechanical Analysis(TMA)를 사용하여 측정하였고, 측정결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 보면, 400°C에서 조직 안정화공정을 한 경우 400°C지점에서 급격한 열수축 현상이 발생하는 것을 알 수

있다. 하지만, 600°C에서 조직 안정화공정을 한 경우 각 온도범위(20°C~500°C)에서의 CTE의 평균이 $6.85 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 알 수 있다.

[45]

[46] **실시예 2**

[47] 전해질 용액의 조성을 조절하여 실시예 1과 유사한 방법으로 Fe-48wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재를 제조하였다.

[48] 제조된 기판재에 조직안정화 공정을 하지 않은 경우(a), 수소 분위기 하에서, 400°C에서 1시간 열처리한 경우(b), 500°C에서 1시간 열처리한 경우(c), 600°C에서 1시간 열처리한 경우(d)에, 조직안정화 공정온도에 따른 Fe-Ni 금속포일 기판재의 열팽창계수를 Thermo mechanical Analysis(TMA)를 사용하여 측정하였고, 측정결과를 도 4에 나타내었다. 도 4를 보면, 600°C에서 조직 안정화공정을 한 경우 각 온도범위(20°C~500°C)에서의 CTE의 평균이 $7.21 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 알 수 있다.

[49]

[50] **실시예 3**

[51] 전해질 용액의 조성을 조절하여 실시예 1과 유사한 방법으로 Fe-50wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재를 제조하였다.

[52] 제조된 기판재에 조직안정화 공정을 하지 않은 경우(a), 수소 분위기 하에서, 400°C에서 1시간 열처리한 경우(b), 500°C에서 1시간 열처리한 경우(c), 600°C에서 1시간 열처리한 경우(d)에, 조직안정화 공정온도에 따른 Fe-Ni 금속포일 기판재의 열팽창계수를 Thermo mechanical Analysis(TMA)를 사용하여 측정하였고, 측정결과를 도 5에 나타내었다. 도 5를 보면, 600°C에서 조직 안정화공정을 한 경우 각 온도범위(20~500)에서의 CTE의 평균이 $7.24 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 알 수 있다.

[53]

[54] **실시예 4**

[55] 전해질 용액의 조성을 조절하여 실시예 1과 유사한 방법으로 Fe-52wt%Ni인 합금 금속 포일 기판재를 제조하였다.

[56] 제조된 기판재에 조직안정화 공정을 하지 않은 경우(a), 수소 분위기 하에서, 400°C에서 1시간 공정한 경우(b), 500°C에서 1시간 공정한 경우(c), 600°C에서 1시간 공정 경우(d)에, 조직안정화 공정온도에 따른 Fe-Ni 금속포일 기판재의 열팽창계수를 Thermo mechanical Analysis(TMA)를 사용하여 측정하였고, 측정결과를 도 6에 나타내었다. 도 6을 보면, 600°C에서 조직 안정화공정을 한 경우 각 온도범위(20~500)에서의 CTE의 평균이 $10.70 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 알 수 있다.

[57]

[58] **실험예 1**[59] 실시예 4의 전해액 조성을 이용하여 두께가 20 μm 및 30 μm 인 기판재를 제조하고, 조직안정화 공정 전 및 조직안정화 공정 후의 기판재의 인장강도를 측정하였다.

- [60] 인장강도는 KS B 0801-1981의 금속재료 인장 시험편의 규정대로 시험편을 제작(13B호)하였고, KS B 0801-1977의 금속재료 인장 시험 방법에 대한 규정으로 실험하였다. 시험편의 폭은 7mm이고, 게이지 길이는 42mm, 로드셀은 2T, 인장 속도는 8mm/min이다.
- [61] 30 μ m 기판재를 조직안정화 공정을 하지 않은 경우(a), 30 μ m 기판재를 1시간 동안 600°C에서 조직안정화 공정한 경우(b), 20 μ m 기판재를 조직안정화 공정을 않은 경우(c), 20 μ m 기판재를 1시간 600°C에서 조직안정화 공정을 한 경우(d)의 인장시험 결과를 표 1에 나타내었다.
- [62] 표 1

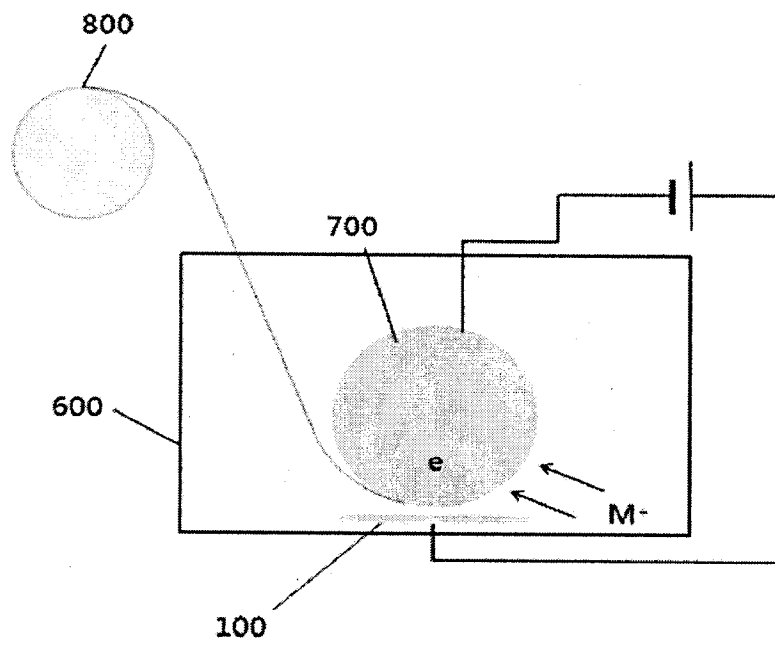
시험편	30 μ m 전	30 μ m 후	20 μ m 전	20 μ m 후
1	31.08	14.54	15.25	8.15
2	31.17	14.54	14.17	8.29
3	31.08	15.08	12.69	7.27
평균	31.11 kgf	14.72 kgf	14.037 kgf	7.903 kgf
인장강도	148.14 kgf/mm ²	70.09 kgf/mm ²	100.26 kgf/mm ²	56.45 kgf/mm ²
	1453 MPa	687 MPa	983 MPa	554 MPa
결정립크기	15~20nm	0.1~10 μ m	15~20nm	0.1~10 μ m

- [63] 전착된 상태의 합금 금속 포일 기판재는 나노결정질 재료로서 일반 동일 조성의 벌크 재료보다 높은 기계적 특성을 갖고 있다. 하지만 특정 온도에서 조직의 변화로 인한 급격한 열팽창 거동을 한다. 이는 높은 공정온도를 갖는 CIGS의 증착과정에서 문제가 될 수 있으므로 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 조직안정화 공정을 실시하였다. 조직안정화 공정을 거친 금속포일 기판재는 도 3 내지 도 4에서 나타난 것처럼, 온도 변화에도 불구하고 균일한 열팽창 거동을 나타내는 것을 볼 수 있다.
- [64] 또한 상기 표 1에서 나타난 것처럼, 합금 금속 포일 기판재는 조직안정화 공정을 거치면서, 기판재의 나노 사이즈의 결정립의 크기(10~30nm)가 0.1 내지 10의 결정립 크기를 갖게 된다. 결정립의 크기가 커지면서 안정화된 기판재에서 인장강도는 감소하지만, 연성이 증가하기 때문에 플렉시블 CIGS 태양전지에 유리하게 사용될 수 있다.
- [65] 본 발명의 구성은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해서 얼마든지 다양한 응용과 변형이 가능함은 자명하다.

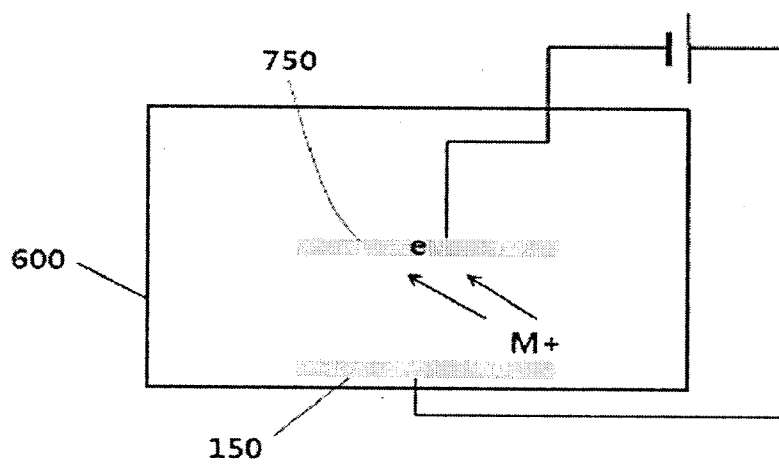
청구범위

- [청구항 1] CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재로서,
상기 Fe-Ni 금속 포일 기판재는 결정립의 크기가 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 열 팽창 계수가 $6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 내지 $12\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 Fe-45wt%Ni 내지 Fe-55wt%Ni 인 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재는 두께가 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재.
- [청구항 4] 전극을 이용한 전주방법으로 Fe-Ni 금속 포일을 제조하는 단계; 및 상기 Fe-Ni 금속 포일을 열처리하는 조직 안정화 단계를 포함하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서, 상기 조직안정화 단계는 400°C 내지 1000°C 에서 30분 내지 2시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 4에 있어서, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 폭은 상기 전극의 폭에 의하여 결정되는 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 4에 있어서, 상기 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 두께는 상기 전극의 회전속도에 의하여 조절되는 것을 특징으로 하는 CIGS 태양전지용 Fe-Ni 합금 금속 포일 기판재의 제조방법.

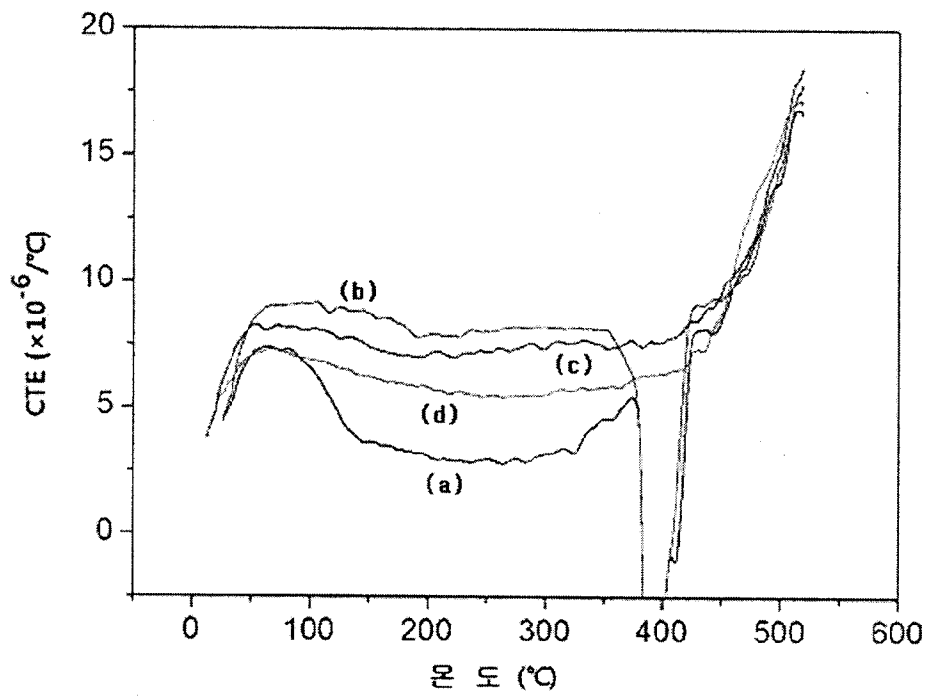
[Fig. 1]



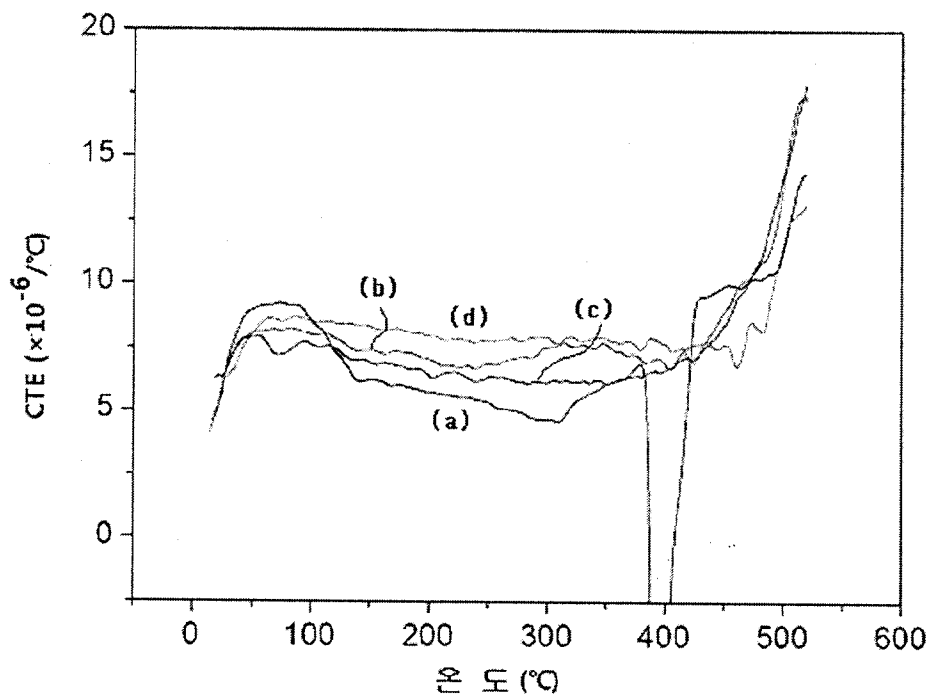
[Fig. 2]



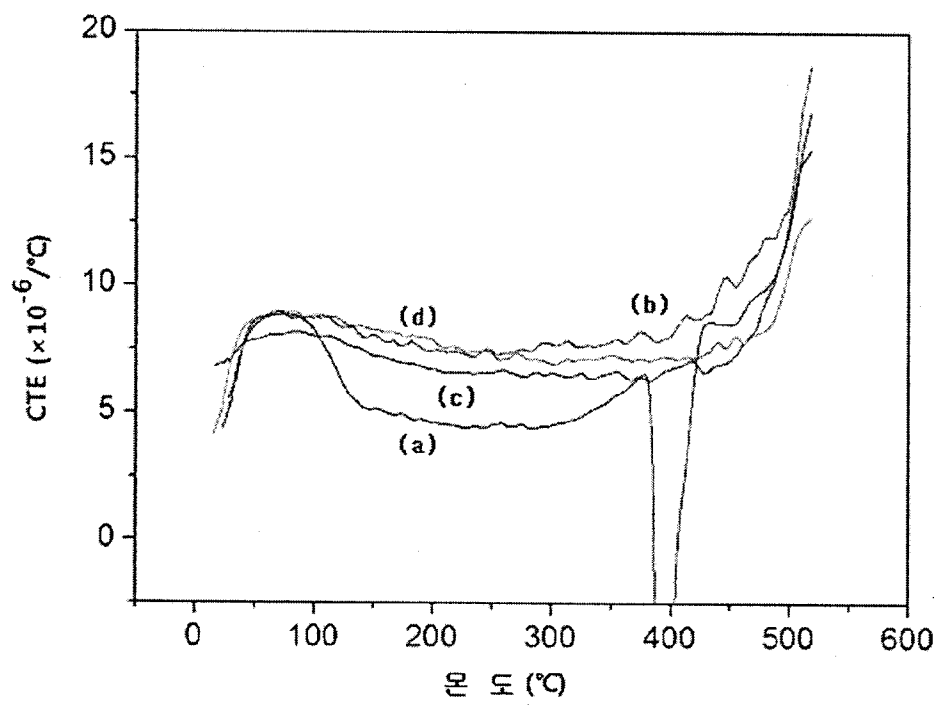
[Fig. 3]



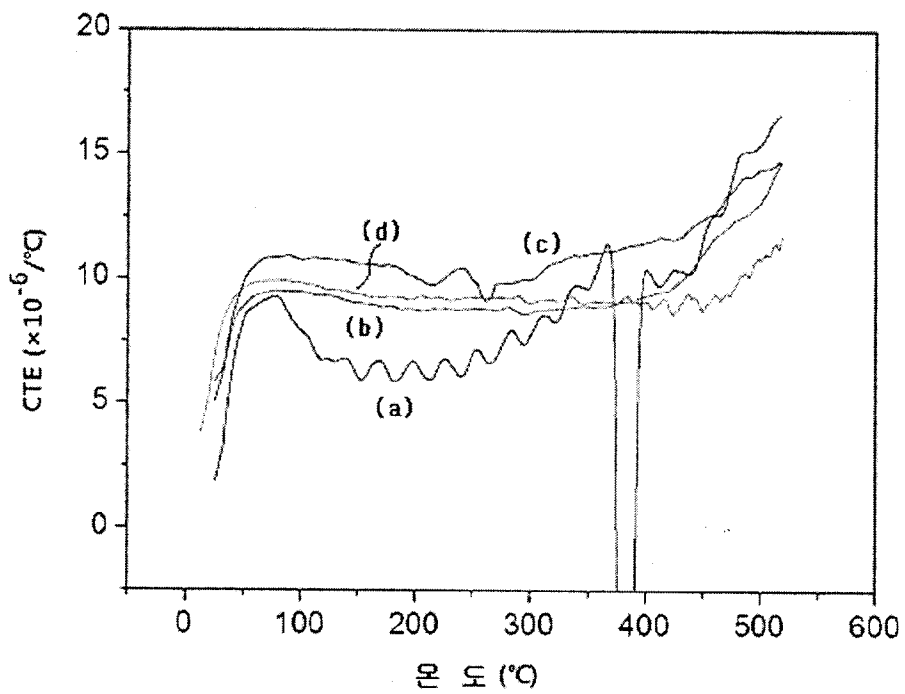
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/010222**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01L 31/042(2006.01)i, C22C 38/08(2006.01)i, C22C 19/03(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/042; C25C 1/08; C25D 5/12; H01L 31/04; C25D 3/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Ni, Fe, casting

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0036713 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 15 April 2009 Abstract, paragraphs [0017-0020,66-68] and figures 1-4.	1-7
A	KR 10-1998-0087070 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD. et al.) 05 December 1998 Abstract and claims 1-3.	1-7
A	KR 10-1999-0064747 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY et al.) 05 August 1999 Abstract, claims 1-2 and figures 1-2.	1-7
A	KR 10-2001-0022951 A (UNION STEEL MANUFACTURING CO., LTD. et al.) 26 March 2001 Abstract, claim 1 and figures 1-2.	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 OCTOBER 2012 (25.10.2012)

Date of mailing of the international search report

29 OCTOBER 2012 (29.10.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/010222

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0036713 A	15.04.2009	NONE	
KR 10-1998-0087070 A	05.12.1998	CN 1156024 C0 CN 1204159 A0 JP 10-321883 A TW 420879 A TW 420879 B US 06040520A A	30.06.2004 06.01.1999 04.12.1998 01.02.2001 01.02.2001 21.03.2000
KR 10-1999-0064747 A	05.08.1999	CN 1198002 C0 CN 1297495 A0 JP 03-390165 B2 JP 2002-544385 A KR 10-0359485 B1 US 6428672 B1 WO 00-68465 A1	20.04.2005 30.05.2001 17.01.2003 24.12.2002 31.10.2002 06.08.2002 16.11.2000
KR 10-2001-0022951 A	26.03.2001	CN 1198002 C0 CN 1297495 A0 JP 03-390165 B2 JP 2002-544385 A KR 10-1999-0064747 A US 6428672 B1 WO 00-68465 A1	20.04.2005 30.05.2001 17.01.2003 24.12.2002 05.08.1999 06.08.2002 16.11.2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H01L 31/042(2006.01)i, C22C 38/08(2006.01)i, C22C 19/03(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/042; C25C 1/08; C25D 5/12; H01L 31/04; C25D 3/56 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: Ni, Fe, 주조		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0036713 A (삼성전자주식회사 외 1명) 2009.04.15 요약, 단락[0017-0020,66-68] 및 도면 1-4.	1-7
A	KR 10-1998-0087070 A (한도타이 에너르기 켄쿠쇼 (주) 외 1명) 1998.12.05 요약 및 청구항 1-3.	1-7
A	KR 10-1999-0064747 A (한국생산기술연구원 외 1명) 1999.08.05 요약, 청구항 1-2 및 도면1-2.	1-7
A	KR 10-2001-0022951 A (연합철강공업 주식회사 외 1명) 2001.03.26 요약, 청구항 1 및 도면1-2.	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 10월 25일 (25.10.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 10월 29일 (29.10.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김민수 전화번호 82-42-481-8249

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0036713 A	2009.04.15	없음	
KR 10-1998-0087070 A	1998.12.05	CN 1156024 C0 CN 1204159 A0 JP 10-321883 A TW 420879 A TW 420879 B US 06040520A A	2004.06.30 1999.01.06 1998.12.04 2001.02.01 2001.02.01 2000.03.21
KR 10-1999-0064747 A	1999.08.05	CN 1198002 C0 CN 1297495 A0 JP 03-390165 B2 JP 2002-544385 A KR 10-0359485 B1 US 6428672 B1 WO 00-68465 A1	2005.04.20 2001.05.30 2003.01.17 2002.12.24 2002.10.31 2002.08.06 2000.11.16
KR 10-2001-0022951 A	2001.03.26	CN 1198002 C0 CN 1297495 A0 JP 03-390165 B2 JP 2002-544385 A KR 10-1999-0064747 A US 6428672 B1 WO 00-68465 A1	2005.04.20 2001.05.30 2003.01.17 2002.12.24 1999.08.05 2002.08.06 2000.11.16