

태양전지 봉지재용 에틸렌-프로펠렌 공중합체의 결정화 거동에 관한 연구

손영곤
공주대학교 신소재공학부

Study on crystallization behavior of an ethylene-polypropylene copolymer based encapsulant for photovoltaic application

Younggon Son

Division of Advanced Materials Science & Engineering, Kongju National Univ.

요약 태양 전지에 사용되는 봉지재는 EVA (ethylene vinylacetate copolymer)가 주로 사용되고 있으나, 긴 경화시간 및 경화 시 사용되는 라디칼 개시제에 의한 열변성에 의한 문제점이 해결되지 않고 있다. 본 연구에서는 이 문제를 해결하기 위하여 에틸렌-프로펠렌 공중합체를 봉지재로서 타당한가 조사하고자 하였다. 에틸렌/프로펠렌 함량이 다른 다섯 종류의 시료를 대상으로 연구하였다. 시료들의 결정화 거동과 결정 구조를 관찰하기 위하여 시차주사열량계와 광각 x-선 회절 분석기를 사용하였다. 에틸렌의 함량이 높을수록 결정화도, 밀도 및 유리전이 온도가 낮아지는 전형적인 결과를 보였다. 그러나 결정들의 용융 온도는 에틸렌 20.1 과 22.2 mol. % 인 경우가 제일 높은 특이한 결과를 보였는데 이는 중합 시 특수 촉매에 의한 블록 공중합체와 같은 구조 때문이었다. 이 때문에 에틸렌 함량이 제일 낮은 종류가 투명도가 높고 내열성이 우수하다는 것을 알 수 있었고 봉지재에 가장 적합한 결론을 내렸다. 또한 결정화 시간을 증가시킬수록 새로운 용융 피크가 생성되는 것을 볼 수 있었는데 이는 어닐링에 의해 새로운 결정 구조가 형성되기 때문인 것을 X선 회절 분석을 통하여 알 수 있었다.

Abstract We prepared five different ethylene-propylene copolymers (EPCs) for use as the encapsulant of a photovoltaic module. All of the polymers were of commercial grade from ExxonMobile company and had different ethylene/propylene compositions. The crystallization behaviors and crystal structures of the polymers were analyzed by differential scanning calorimetry and wide angle X-ray scattering diffractometry, respectively. We observed the general trend that the degree of crystallization, density and glass transition temperature of the EPCs decreased with increasing ethylene content. However, an unexpected result was also observed: the EPC with the highest ethylene content (22.2 mol. %) showed the highest melting temperature. As a result, the EPC with 22.2 mol. % of ethylene shows the highest light transmittance, due to its having the lowest degree of crystallization and highest thermal creep resistance. This abnormal result is attributed to the blocky structure prepared by ExxonMobile's special catalyst technology. It was also observed that new additional melting peaks appeared as the crystallization time increased. Using wide angle X-ray scattering diffractometry, it was confirmed that these additional peaks originated from the formation of a new crystal structure caused by annealing.

Keywords : crystallization, differential scanning calorimetry, encapsulant, ethylene-propylene copolymer, photovoltaic cell

1. 서론

현재 인류는 값싼 석유와 원자력을 주 에너지원으로

사용하고 있으나, 이들은 대기오염 물질의 배출, 지구온난화 문제, 후쿠시마 원자력 발전소 사고 및 방사성 폐기물 처리 등과 같은 심각한 문제를 야기하고 있는 실정이다

*Corresponding Author : Younggon Son(Kongju National Univ.)

Tel: +82-41-521-9396 email: sonyg@kongju.ac.kr

Received August 23, 2016

Revised October 20, 2016

Accepted December 8, 2016

Published December 31, 2016

다. 이에 따라 재생 에너지에 전 세계적인 관심이 집중되고 있으며 그중 태양광 발전은 환경 친화적이고 지속가능한 (renewable) 에너지원으로서 관심을 끌고 있다 [1].

태양전지 (photovoltaic, PV) 모듈은 일반적으로 전면부의 유리판, 봉지재, 실리콘 태양전지 셀 (cell), 또 다른 봉지재와 후면 시트 (back sheet) 등의 여러 층으로 구성되어 있다. 봉지재는 태양전지 셀을 수분으로부터 보호하는 접착제 겸 실란트 역할을 하게 되며, 태양전지와 회로 부품들을 외부 환경적인 요인들로부터의 보호하는 역할을 하게 된다 [1]. 봉지재는 태양 빛을 통과시켜야 하므로 투명해야 한다. 전기적으로 부도체이어야 하고 유리 및 실리콘 웨이퍼 및 후면 시트와 접착성이 좋아야 한다. 경제적이어야 하고 유리판과 실리콘 판 사이의 열팽창 계수 차이에 의한 마찰에서 보호하기 위하여 고무 탄성을 가져야 한다. 또한 고온에서 내크리핑성이 우수하여야 한다.

이러한 특성을 만족시키는 재료는 poly(butyl acrylate), polyurethane, ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) 등을 포함하는 소수의 고분자만이 사용될 수 있는데, 이중 EVA는 여러 가지 장점 때문에 상업화된 태양전지 모듈 봉지재 소재로 활용되고 있다 [2].

EVA는 다른 특성들은 대부분 만족시키지만 고온 내크리핑 특성이 부족하여 가교제를 첨가하여 가교화 한 후 사용된다. 이 방법은 두 가지 문제를 일으키는데 첫째는 가교 공정이 20 분 이상 소요되어 생산성을 낮추게 된다. 또 하나의 문제는 가교에 사용된 잔류 peroxide가 EVA의 산화와 분해 (degradation)를 일으키게 된다. 태양전지 모듈은 20년 이상의 사용을 인증해야 하는데 산화와 분해는 봉지재의 변색에 의한 효율 저하, 유리판과 실리콘 판으로부터 박리 (delamination) 등의 여러 문제를 일으키게 된다. EVA 봉지재 연구의 대부분이 산화 및 분해를 억제하려는 연구인 점을 보면 이 문제가 얼마나 중요한지 짐작할 수 있다 [2].

이런 단점을 극복하기 위하여 가교가 필요 없는 다른 고분자를 태양전지판 봉지재에 적용하고자 많은 노력을 기울여 왔지만 아직까지 만족할 만한 결과는 없는 상황이다 [2].

최근에 본 연구 팀에서는 폴리프로필렌 (PP)을 태양전지 봉지재에 적용시키려는 연구를 진행하였고 태양전지 봉지재로 상업화된 PP가 적용가능하다는 것을 확인한 바 있다 [3]. PP는 결정성 고분자로 불투명하고 극성

이 낮아 유리와 실리콘에 낮은 접착성을 보인다. 본 연구 팀에서는 메탈로센 촉매로 중합된 poly(ethylene-*r*-propylene) (EPC)을 사용하여 투명성을 확보하였으며 유리판과의 접착성을 높이기 위해서는 실란계 커플링제를 도입하여 이 문제를 해결하였다. 연구에서 에틸렌과 프로필렌의 비가 다른 여러 가지 EPC를 사용하였는데 봉지재 제조 과정에서 결정화 거동이 최종 제품의 고온 내크리핑성에 큰 영향을 미치는 것을 관찰하였고 이 논문에서는 사용된 EPC들의 결정화 거동에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

이 연구에서 사용된 고분자는 에틸렌-프로필렌 공중합체 (ethylene-propylene copolymer, EPC)로 에틸렌 함량이 다른 5 종류의 EPC가 사용되었다. 메탈로센 촉매로 합성된 고분자로 엑손모빌사 제품을 사용하였다. 사용된 고분자들의 특성을 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Characteristics of polymers used in this study.

Code	Grade	C ₂ wt.% (mol.%)	VST	MFI	r
EPC21	6202FL	15 (20.9)	48	7.2	0.861
EPC22	6201FL	16 (22.2)	59	1.3	0.862
EPC16L	3000	11 (15.6)	64	2.9	0.871
EPC16H	3020FL	11 (15.6)	68	0.9	0.873
EPC13	3980FL	9 (12.9)	80	4.8	0.879

C₂: ethylene content in EPC

VST: vicat softening temperature (°C)

MFI: melt flow index (dg/min) at 2.16 Kg, 190 °C.

r: density (g/cm³)

2.2 특성 분석

준비된 시료의 결정화 및 용융 특성을 조사하기 위하여 시차주사 열량계 (DSC)를 이용하여 열분석을 하였다. 먼저 시료의 온도를 130 °C 까지 최대 속도로 승온시킨 후 3 분 동안 등온 유지시켰다. 그리고 -50 °C까지 -20 °C/min의 속도로 냉각시켜 냉각곡선 (cooling thermogram)을 얻었다. -50 °C에서 3분간 등온을 유지시킨 후 다시 130 °C까지 20 °C/min로 속도로 승온시켜 가열곡선 (heating thermogram)을 얻었다. 25 °C에서 등온 결정화 실험을 위해서 시료를 130 °C에서 5분간 용융시킨 후 25 °C로 급랭 (quenching)시켜 등온 결정화

실험을 하였다. 사용된 DSC 장비는 TA사의 모델명 DSC Q1000이었다.

광각 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정화된 시료의 결정구조를 분석하였다. 사용된 분석기는 MiniFlex-600 (Rigaku) 였고 CuK α radiation (35 kV/30 mA)을 사용하였다.

3. 본론

3.1 에틸렌 함량에 따른 결정화 속도

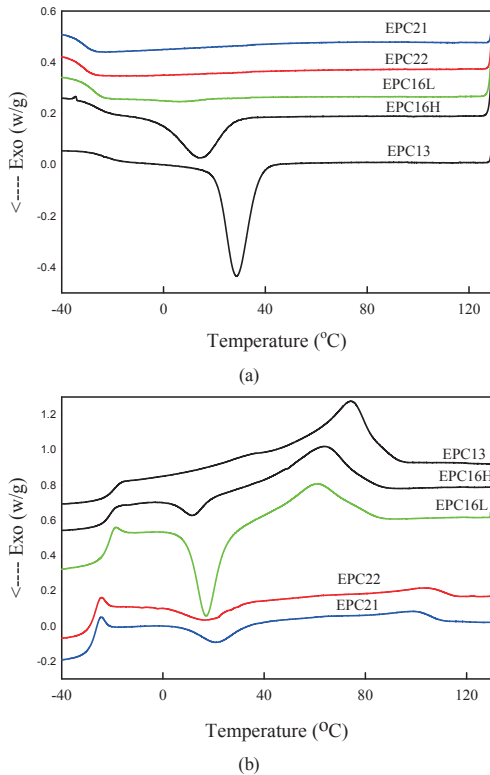


Fig. 1. DSC cooling (a) and heating (b) thermograms for five polymers used in this study. First, a cooling scan was performed from 130 °C to -50 °C with a cooling rate of -20 °C/min and a subsequent heating scan was followed with a heating rate of 20 °C/min.

Fig. 1에 이 연구에서 사용된 poly(ethylene-*r*-propylene)의 DSC 냉각곡선 (cooling thermogram) 과 가열곡선 (heating thermogram)을 나타냈다. 130 °C에서 -50 °C 까지 분당 20 °C의 속도로 냉각을 시켰을 때

EPC16H와 EPC13 두 고분자만 결정화가 진행되는 것을 볼 수 있고 나머지 세 EPC는 결정화가 전혀 일어나지 않았다. 결정화 피크온도 (T_c)는 EPC13이 더 낮았는데 이로서 결정화 속도는 EPC13이 5 고분자 중 제일 빠르고 EPC16H가 두 번째로 빠른 것을 알 수 있다. 냉각 후 같은 속도로 가열했을 때 EPC13을 제외하고 네 고분자는 저온 결정화 (cold crystallization) 현상을 보였다. 저온 결정화는 급랭을 시키거나 결정화 속도가 느려서 냉각과정에서 충분한 결정화가 일어나지 않은 경우 가열 시 결정화가 진행되는 현상을 말한다 [4]. 저온 결정화 시 T_c 는 EPC16H < EPC16L < EPC22 < EPC21의 순이었다. 따라서 DSC 냉각 및 가열 곡선에 의하면 결정화 속도의 빠르기는 EPC13 > EPC16H > EPC16L > EPC22 > EPC21임을 알 수 있다.

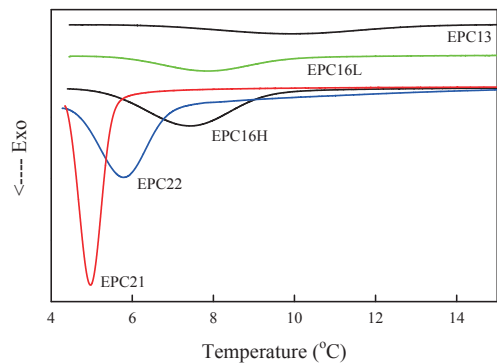
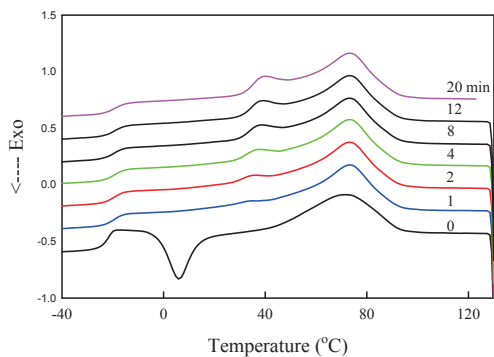


Fig. 2. Isothermal crystallization experiments at 25 °C. Samples were melted at 130 °C for 5 minutes, quenched to 25 °C and maintained for several minutes.

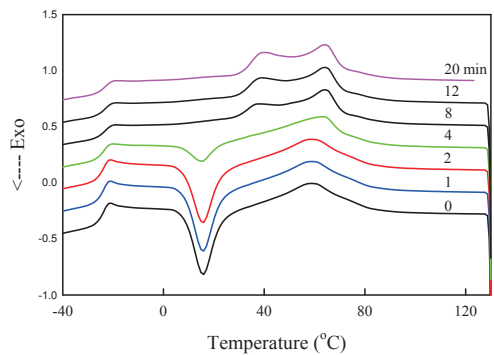
Fig. 2에 나타난 바와 같이 25 °C에서 등온 결정화 실험 결과 위에서 기술한 순서로 결정화 속도 차이가 관찰할 수 있었고 이는 밀도 값과도 일치하는 결과이다 (Table 1).

이 연구에서 사용된 EPC들은 프로필렌에 에틸렌을 공중합시킨 고분자로서 공단량체 인 에틸렌에 의하여 결정화가 방해기 때문에 에틸렌의 함량이 높아질수록 결정화 속도 및 결정화도가 낮아진다 [5]. 이 연구에서 사용된 고분자들에서는 전반적으로 에틸렌의 함량이 높아질수록 결정화도가 낮아지는 결과를 보였으나 EPC21과 EPC22는 순서가 바뀌었다. Table 1에 나타난 에틸렌 함량은 투입량으로 EPC21이 EPC22보다 에틸렌의 투입량

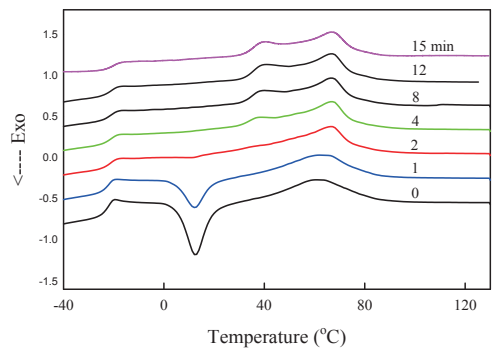
은 적지만 실제 공중합된 양은 여러 원인에 의하여 더 높아서 결정화도는 더 낮아진 것으로 추정된다. 마찬가지로 EPC16H와 EPC16L은 에틸렌 투입량은 같지만 실제 공중합된 양은 EPCH가 더 높은 것으로 추정된다. 이는 DSC 가열곡선에서 얻은 유리전이 온도 (T_g) 결과와도 일치한다. 유리전이 온도는 에틸렌의 함량이 높을수록 낮아질 것이며 T_g , 결정화 속도, 밀도 순서와 일치하는 것으로 보아 이 연구에서 사용된 다섯 고분자에서 에틸렌의 함량은 투입량 순서가 아니라 Table 1에 나타난 순서임을 알 수 있다.



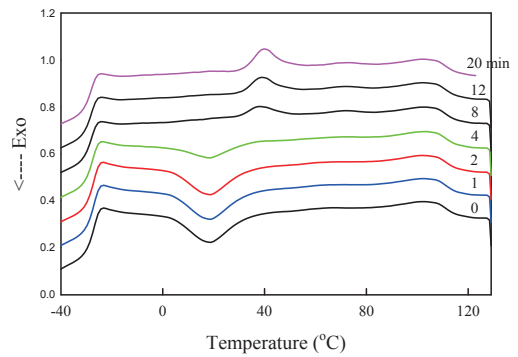
(a)



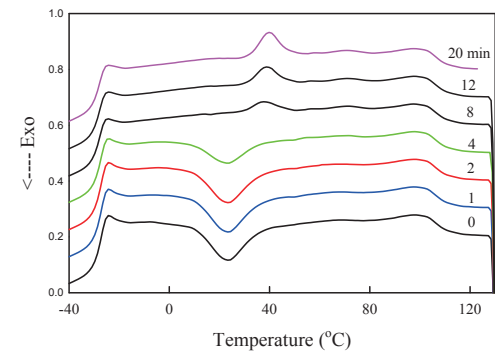
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3. DSC heating thermograms for five polymers used in this study. Heating scan was performed from -50 oC to 130 oC with a heating rate of 20 oC/min. Before heating scan, samples were melted at 130 oC for 3 minutes, quenched to 25 oC, isothermally crystallized for designated times indicated in each curves and quenched to -50 oC. (a) EPC13 (b) EPC16H (c) EPC16L (d) EPC22 (e) EPC21

3.2 등온 결정화

Fig. 3에 다섯 고분자의 등온 결정화 실험 후 가열곡선을 나타냈다. 우선 시료를 25 °C로 급랭시킨 후 정해진 시간을 등온 상태로 유지시킨 후 다시 -50 °C로 급랭하였고 이 후 분당 20 °C의 속도로 가열하였다. EPC13을 제외하고 다른 네 고분자는 25 °C에서 2분 또는 4분 정도 등온 결정화를 시킨 후에도 저온 결정화가 일어날 정도로 결정화 속도가 느린 것을 볼 수 있다. 이는 네 고분자들이 상온에서 2-4분 안에 결정화가 완전히 끝나지 않는다는 것을 의미하는데 공단량체인 에틸렌에 의하여 결정화가 방해되기 때문이다. 등온 결정화 시간이 길어질수록 40 °C부근의 새로운 용융피크가 커지는 것을 볼 수 있고 EPC21과 EPC22는 70 °C부근의 피크도 결정화 시간에 따라 새로 생성되는 것을 볼 수 있다.

이 새로운 용융피크들은 25 °C에서 등온 결정화에 의하여 생성된 것으로 볼 수 있다.

태양전지는 태양 빛에 계속 노출되고 일정한 하중이 가해지는 환경에서 작동되는데 특정 지역에서는 한 여름에 100 °C가 넘게 온도가 올라가기도 한다. 따라서 봉지재의 고온 내크릴 특성이 중요한데 이를 테스트하기 위해서 본 연구 팀에서는 수직하중에 가해진 상태에서 유리판 사이의 봉지재가 100 °C에서 변형이 되는지를 관찰하였다 [3]. 그 결과 EPC21과 EPC22만이 100 °C 0.28 MPa의 전단응력 하에서 변형이 전혀 없었고 나머지 세 고분자는 변형이 발생하여 고온 내크릴성(내열성) 시험에서 실패하였다. 여기서 흥미로운 사실은 에틸렌의 함량이 제일 높고 T_g 가 제일 낮은 EPC21과 EPC22가 제일 높은 내열성을 나타냈다는 점이다. 다섯 고분자의 가열 곡선들을 보면 EPC21과 EPC22는 100 °C 부근에서 용융피크를 보여준다. 즉 이 두 고분자들은 100 °C에서 용융이 완전히 끝나지 않았고 이 때문에 100 °C에서 높은 내 크릴 특성을 보여주는 것이다.

일반적으로 프로필렌에 공단량체인 에틸렌의 함량이 높아지면 T_g 와 밀도가 모두 감소하고 연질의 재료로 바뀐다. 또한 결정화도 감소에 따라 용융 온도 또한 감소한다 [5]. 그러나 이 연구에서 사용된 다섯 고분자중 에틸렌 함량이 제일 높은 EPC21과 EPC22가 제일 높은 용융점을 보이는 특이한 결과를 보였다. 사용된 다섯 고분자는 모두 상업적으로 생산되는 고분자들로서 많은 경우 특별한 촉매 및 첨가제로서 새로운 특성을 부여하기도 한다 [6]. 예를 들어 다우 케미컬에서는 2006년에 사슬 왕복 촉매(chain shuttling catalysis)라는 특별한 방법으로 에틸렌-옥텐 공중합체를 만들었는데 이 방법으로 생성된 공중합체에는 기존의 메탈로센 촉매로 중합된 고분자와는 달리 에틸렌이 블록형태로 존재하여 더 높은 온도에서 새로운 용융피크가 나타난다 [6]. 이 연구에서 쓰인 EPC21과 EPC22에도 유사한 기술이 사용됐을 것으로 생각된다. 이런 특별한 중합법으로 에틸렌의 함량을 높게 하여 결정화도를 낮추고 이에 따라 투명도(light transmittance)도 확보하고 내열성까지 확보하여 태양전지 봉지재에 적합한 고분자를 만들 수 있었다.

다섯 고분자 중 EPC21이 낮은 결정화도에 의한 투명도 및 유리와의 접착 특성이 높아 제일 적합한 고분자로 선정되었다. 태양전지 봉지재로 대량 생산을 하기 위해서는 캘린더링 프로세스로 시트 형태로 생산해야하는데

캘린더링 가공 시 고분자가 캘린더 롤러에 달라붙는 문제가 발생하였다. 여러 가지 방법으로 테스트 하여 본 연구 팀에서는 EPC21/EPC13을 50/50으로 혼합하고 기핵제를 0.5 phr 혼합한 경우 캘린더링 가공 시 문제가 없었고 투명도 또한 확보되었고 이를 보고한 바 있다 [3].

3.3 결정 구조

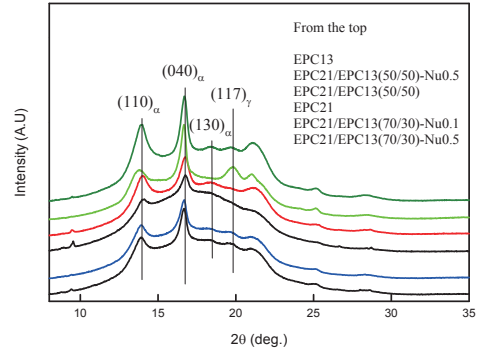


Fig. 4. Wide angle X-ray scattering diffractograms for the EPC21, EPC13 and their blends. EPC21/EPC13 (50/50)-Nu0.5 represents mixture of EPC21/EPC13 /nucleating agent = 50/50/0.5.

Fig. 4에 wide angle X-ray scattering (WAXS) 회절 곡선(diffractogram)을 나타냈다. 모든 시료에서 $2\theta = 14.2, 16.8, 18.6^\circ$ 에서의 $(110)_a, (040)_a, (130)_a$ 특성 피크를 보인 것으로 보아 a form을 다 가지고 있는 것을 알 수 있다. EPC13과 EPC21/EPC13(50/50)-Nu0.5는 20° 에서 $(117)_g$ 특성피크를 나타내는 것으로 보아 g form을 같이 가지고 있는 것을 알 수 있다. 즉 기핵제의 첨가에 따라 g form의 함량이 늘어난 것을 볼 수 있고 이는 이전의 연구에서도 많이 관찰된 현상이다 [7, 8]. WAXS 회절 곡선과 DSC 결과를 종합해보면 EPC13, EPC16L, EPC16H의 경우 70°C 부근의 용융점은 a form에 의한 것으로 40°C 부근의 용융점은 g form에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 EPC21과 EPC22의 경우에는 100°C 부근의 용융점은 a form에 의한 것으로 40°C 와 70°C 부근의 용융점은 g form에 의한 것임을 알 수 있었다.

4. 결론

에틸렌-프로필렌 공중합체의 결정화 거동을 관찰한 결과 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

- EPC에서 에틸렌의 함량이 증가할수록 결정화도, 밀도 및 유리전이 온도가 감소하였다.
- 에틸렌의 투입량이 증가할수록 중합된 EPC에서 에틸렌의 함량이 대체적으로 증가하였다.
- 연구된 5 종류의 EPC 중 에틸렌 20.1 과 22.2 mol. % 인 경우가 제일 높은 용융온도를 보이는 특이한 결과를 보였는데 이는 중합 시 특수 촉매에 의한 블록 공중합체와 같은 구조 때문이었다.
- 이렇게 제조된 EPC로 투명도, 내열도, 접착성을 만족시키는 봉지재로 이용 가능성을 확인할 수 있었다.

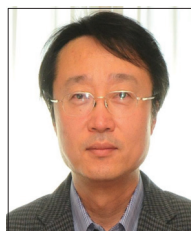
effects of ethylene content and nucleating agents at different cooling rates,” *Polymer*, vol. 42, no. 3, pp. 1167-1176, 2001.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00404-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00404-3)

References

- [1] Shin K, Choi H, Lee H, “Topic Model Analysis of Research Trend on Renewable Energy,” *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, vol. 16, no. 9, pp. 6411-6418, 2015.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.9.6411>
- [2] Czanderna AW, Pern FJ, “Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl acetate copolymer as a pottant: A critical review,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 43, pp. 101-181. 1996.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00150-6](http://dx.doi.org/10.1016/0927-0248(95)00150-6)
- [3] Kim J, Lee HY, Park JY, Kim YC, Son Y, “Study on adhesion strength, thermal creep resistance, and light transmittance of ethylene-polypropylene copolymer grafted with silane for photovoltaic application,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 22, APP43464, 2016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.43464>
- [4] Di Lorenzo ML, Silvestre C, “Non-isothermal crystallization of polymers,” *Progress in Polymer Science*, vol. 24, no. 6, pp. 917-950, 1999.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00019-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00019-2)
- [5] De Rosa C, Auriemma F, de Ballesteros OR, Luigi Resconi L, Camurati I, “Crystallization Behavior of Isotactic Propylene–Ethylene and Propylene–Butene Copolymers: Effect of Comonomers versus Stereodefects on Crystallization Properties of Isotactic Polypropylene,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 18, pp. 6600-6616, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma070409+>
- [6] Chum PS, Swogger KW, “Olefin polymer technologies –History and recent progress at The Dow Chemical Company”, *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 797-819, 2008.
- [7] Shi Q, Cai CL, Ke Z, Yin LG, Liu YL, Zhu LC, Yin JH, “Effect of the nucleating agent 1,3:2,4-di (3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol on the c phase content of propylene/ethylene copolymer,” *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 2385-2391, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.05.010>
- [8] Foresta T, Piccarolo S, Goldbeck-Wood G, “Competition between a and g phases in isotactic polypropylene:

손 영 곤(Younggon Son)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 화학공학과(공학박사)
- 2002년 9월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 교수

<관심분야>

고분자가공, 고분자 블렌드