

고온 소결형 실리콘 태양 전지의 High Aspect Ratio 전극 형성이 가능한 Ag 페이스트의 레오로지 특성 연구

오태현[†], 김성빈, 남수용

[†]부경대학교 대학원 인쇄공학과, 부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과
(2010년 6월 3일 접수, 2010년 7월 2일 최종 수정본 접수)

A Study on Rheology Characteristics of Ag Paste for Screen Printing Method for Silicon Solar Cells Electrodes Capable of Forming High Aspect Ratio

Tae-Hun Oh[†], Sung-Bin Kim, Su-Yong Nam

[†]Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School, Pukyong National University,
Dept. of Graphic Arts Information, College of Engineering, Pukyong National University

(Received 3 June 2010, in final from 2 July 2010)

Abstract

Photovoltaic solar cells are all in the incident because they are not converted into electrical energy, high-efficiency solar cells in order to reduce the loss of elements must be. Significant factor in the loss of solar cells, optical loss and electrical loss can be divided into. Optical losses occur when the sun will be joined on the surface of the reflection, the shadow loss due to electrodes, and the losses are in the solar wavelengths. Commercialization is currently the most common solar cells on the front of the light incident on the electrode is formed. Therefore, the shadow caused by the electrode to cover the dead area of the sun, due to factors that hinder the absorption of sunlight which is shadowing them and conversion efficiency of solar

cells is the inhibition factor. These barriers to eliminate the electrode linewidth reduces the shadowing to reduce, but simply of the electrode line width is reduced electrode area by reducing the series resistance elevates this because to improve the electrode Aspect ratio(height/width) to increase Ag development of paste is required.

In this study, aspect ratio of screen-printing method to increase the electrode Ag paste composition of the binder for the characterization of rheology in the shadow of the electrode by reducing the optical loss of the photoelectric conversion efficiency of solar cells to boost the performance measures was. Properties and printability of the paste, the binder resin sintered characteristics that affect the thermal properties are excellent with a good screen printability acrylic resin, ethyl cellulose, using a resin were evaluated. Prepared paste rheology properties, was formed to evaluate the electrode conductivity and aspect ratio.

Keyword : silicon solar cells, screen printing, aspect ratio, Ag paste, characterization of rheology

1. 서 론

태양 전지에서 입사된 태양광이 전부 전기적 에너지로 변환 되지 않기 때문에 고효율의 태양 전지를 위해서 손실되는 요소를 줄여야만 한다. 태양 전지에서의 손실 요소는 크게 광학적 손실과, 전기적 손실로 구분할 수 있다. 광학적 손실은 태양광이 입사 될 때에 일어나는 표면에서의 반사, 전극에 의한 그림자 손실, 태양광 파장에 따른 손실 등이 있다. 현재 상용화 되고 있는 일반적인 태양 전지는 빛이 입사되는 전면에 전극을 형성하고 있다. 그러므로 전극에 의해 생기는 그림자가 태양광을 가리면 dead area가 생겨 태양광의 흡수를 방해하는 요인이 되는데 이를 shadowing이라 하며 태양 전지 변환 효율의 저해 요인이 된다. 이러한 저해 요인을 없애기 위해서는 전극 선폭을 줄여 shadowing 현상을 줄일 수 있지만 단순히 전극의 선폭을 줄이면 전극의 단면적이 줄어들어 직렬 저항이 높아지기 때문에 이를 개선하기 위해 전극의 aspect ratio(높이/폭)를 높일 수 있는 Ag 페이스트의 개발이 요구된다.^{1~2)}

본 연구는 스크린 인쇄법으로 전극의 Aspect ratio를 높일 수 있는 Ag 페이스트의 바인더 구성에 따른 레오로지 특성을 평가 하여 전극의 그림자에 의한 광학적 손실을 줄여 태양 전지의 광전 변환 효율을 높일 수 있는 방안으로 수행 되었다.

2. 실 험

2-1. 시료

도전성 필러로서 탭밀도가 $4.7\text{g}/\text{cm}^3$, 비표면적이 $0.5\sim 0.8\text{m}^2/\text{g}$, 평균입경이 $1.4\sim 1.7\ \mu\text{m}$ 범위를 나타내는 구형타입의 Ag powder를 사용하였다. Ag powder의 형상은 Figure 1과 같다.

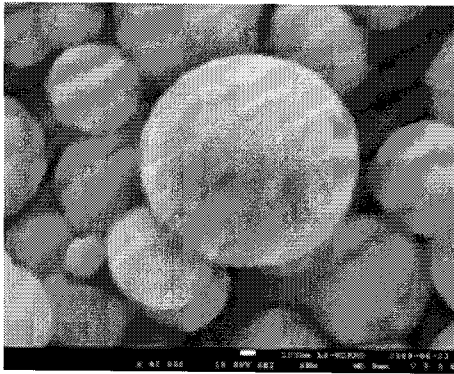


Figure 1. SEM Pictures of Ag powder.

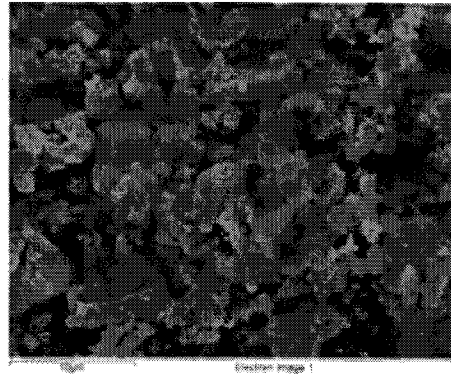


Figure 2. SEM Pictures of Glass frit.

소결 후 유리기판과 Ag 전극 패턴을 접착시켜주는 무기 바인더로서는 비스무스계의 Glass frit을 사용하였고, 그것의 물성은 유리전이 온도(T_g)가 $421\ \text{°C}$, 유리연화점(T_s)이 $468\ \text{°C}$, 입자의 평균 크기(D_{50})가 $1.14\ \mu\text{m}$ 이다. 형상은 Figure 2와 같다.⁵⁾

페이스트의 물성 및 인쇄 적성, 소결 특성에 영향을 미치는 바인더 레진은 열분해 특성이 우수하고 스크린 인쇄 적성이 양호한 아크릴 레진 ((주)한석소재), 에틸셀룰로오스 ((주)일신화학 STD10)를 사용하였고, 바인더와의 상용성을 고려하여 희석용제로 α -terpineol (1-Methyl-4-isopropyl-1-cyclohexene-8-ol)을 사용하였다.

2-2. 전극 페이스트 제조 및 전극 패턴 형성

2-2-1. 전극 페이스트 제조

본 연구에서 제조된 전극 페이스트의 혼합비는 Table 1과 같다. 시료의 제조 방법은 먼저 비휘발성 레진에 용제를 첨가하여 바인더를 제조한 후에 glass frit, Ag powder의 순서대로 바인더와 혼합하여 premixing하고 3-roll mill로 3~5회 연속시킨다. 그리고 $20\ \text{°C}$ 에서 60분간 500rpm으로 교반함으로써 페이스트를 완성하였다.⁵⁾

Table 1. Blend System of Resin/Solvent/Ag Powder/Glass Frit

Material		Weight(%)	
Paste No.		1	2
Ag Powder		85	
Glass Frit		4	
Non-Volatile	Ethyl Cellulose (Mn. 6~70,000)	3	-
	Acryl (Mn. 2~30,000)	-	3
Solvent	Terpineol	8	

2-2-2. Ag 페이스트의 전극 패턴 형성

Table 1의 조합비로 제조된 2종류의 페이스트와 현재 스크린 인쇄(screen printing)법을 이용하여 실리콘 태양 전지 전극의 제조 공정에 사용되고, 시판중인 A사와 B사의 Ag 페이스트를 비교 샘플로 하여 실험을 진행하였다. 스크린 인쇄 후 패턴의 퍼짐성을 고려하여 80 μ m(line)의 마스크 패턴의 스크린 판을 사용하여 반자동 스크린 인쇄기로 한 변의 길이가 6cm인 정사각형 다결정 실리콘 기판위에 패턴을 형성하였다. 반자동 스크린 인쇄기의 조건은 Table 2와 같다.

150 $^{\circ}$ C에서 15분간 용제를 증발시키는 preheating 공정을 거친 후 50 $^{\circ}$ C에서 650 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/min로 박스형 전기로에 소결하여 실리콘 태양 전지용 전면 전극 패턴을 완성하였다.

Table 2. Specification of Printing Condition

	Contact off Gap	Squeegee Angle	Squeegee Speed	Air Pressure
Value	8mm	80 $^{\circ}$	5cm/sec	4.5kg

2-3. 측정

제조된 페이스트에 의해 형성된 전극 패턴은 광학 현미경(HISCOPE Advanced KH-3000, HIROX)과 표면 조도계(SJ-401, Mitutoyo), SEM(Scanning Eletron Microscope, Hitachi, Japan)을 통해 분석하였다. 전극 페이스트가 우수한 전기 전도성을 얻기 위해서는 현상 후, 패턴 내부에 남아있는 유기 바인더를 전부 소결시켜 제거하여야 한다. 본 연구에 사용한 아크릴 레진과 에틸셀룰로오스 레진의 non-volatile 성분의 열 분해특성은 TGA(Thermal Gravity Analysis, Perkin-Elmer, USA)로 검토하였다. 전

기 전도성을 평가하기 위해 HIOKI 3541 RESISTANCE HITESTER를 사용하였고, 페이스트의 레오로지 특성을 파악하기 위해 Rheometer(ThermoHaake RheoWin Pro 2.92, Germany)를 사용하여 Viscosity 및 Amplitude sweep을 측정하였다.⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3-1. 페이스트의 레오로지 특성 평가

바인더의 종류에 따른 페이스트의 레오로지 특성 변화를 테스트한 결과를 Figure 3, 4에 나타내었다. Figure 3은 페이스트의 점도(viscosity) 특성을 나타낸 그래프이다. 점도는 전단 속도(shear rate)에 따른 전단 스트레스(shear stress)의 비로써, S-S 곡선(stress-strain)에서 기울기에 해당되며, 모든 재료의 유동 물성을 파악하기 위한 가장 기본적인 요소이다.^{3~4)}

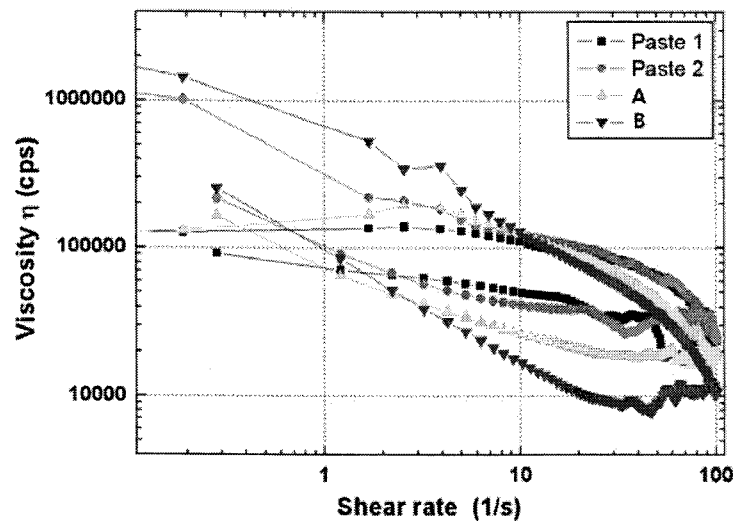


Figure 3. Shear rate dependence of viscosity for Ag paste.

본 연구를 위해서 직접 제작한 페이스트 1, 2와 A사, B사의 페이스트와 함께 점도 특성을 비교하였다. 에틸셀룰로오스 레진을 사용한 페이스트 1의 경우, 1~2rpm의 전단력 하에서 페이스트 유동성은 외력의 세기가 강해질수록 페이스트의 점도가 상승하고 2~3 rpm의 전단력에서 항복값(yield point)을 가지며, 전단력의 세기가 증가할수록 점도가 낮

아지는 shear-thinning 거동을 시작한다. 아크릴 레진보다 상대적으로 분자량이 큰 에틸 셀룰로오스 레진의 분자들이 낮은 전단력 하에서 레진 분자간에 서로 엉킴(entangle) 현상이나, 레진 분자와 무기 필러 간의 인력에 의해 점도가 상승했을 것 이라고 판단된다. 아크릴 레진을 사용한 페이스트 2의 경우, 초기 점도 수치가 페이스트 1의 수치보다 10 배 가까이 높게 나타났다. 아크릴 레진의 자체 점착성이 크고 아크릴 레진 분자간의 인력과 무기필러 간의 인력도 작용했을 것 이라고 판단되며, 전단력의 세기가 증가할수록 점도가 낮아지는 shear-thinning 거동을 나타낸다.^{3~4)} 페이스트 1, 2 모두 100rpm 전단력 하에서 20,000~30,000cps정도의 수치를 나타내며, 스크린 판에서 페이스트의 토출성이 양호할 것으로 예상된다. 비교 샘플 A, B사의 페이스트의 점도 수치는 Figure 3에 함께 나타내었다.

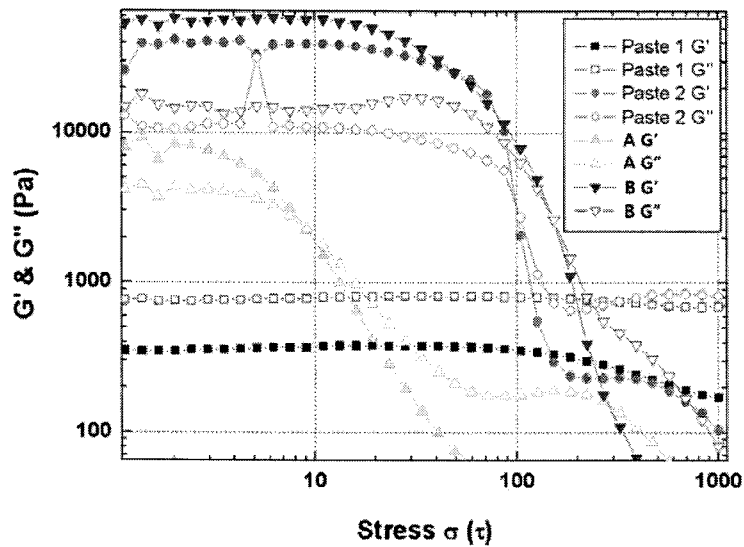


Figure 4. Strain dependence of amplitude for Ag paste.

Figure 4는 진동적 외력에 의한 동적 점탄성 측정의 변형과 응력을 나타낸 그래프이다. 변형에 대한 응력의 G' 은 에너지를 잠시 저장했다가 방출하는 상태이므로 저장 탄성율(storage modulus)이라고 부르고, G'' 은 에너지를 즉시 방출하는 성질을 갖는다고 하여 손실 탄성율(loss modulus)이라고 부른다. 일반적으로 스크린 인쇄용 페이스트는 탄성과 점성의 성질을 동시에 갖는 점탄성 유체이며, G' 값은 페이스트의 탄성 성질, G'' 은 페이스트의 점성 성질을 나타낸다.^{3~4)} 페이스트 1의 경우는 0.1~1,000Pa의 전단력 전 영역에서 점성적 요소인 G'' 가 탄성적 요소인 G' 보다 크기 때문에 스크린 인쇄의 토출

공정에서 판의 통과성이 우수하지만, 레벨링 공정에서의 형상 유지에는 불리하여 패턴이 퍼질 수가 있다. 페이스트 2의 경우, 높은 전단력 영역에서는 G'' 이 G' 보다 크므로 토출 공정에서 페이스트의 통과성이 우수하였다. 또한 낮은 전단력 영역에서는 G' 이 G'' 보다 커서 패턴 형상 유지성도 우수할 것으로 예측된다. 다만, 레벨링 공정에서 탄성 요소가 클에 따라 패턴의 표면 레벨링 특성에는 불리할 것이라 사료된다. 비교 샘플 A, B사의 페이스트의 동적 점탄성 수치는 Figure 4에 함께 나타내었다.

3-2. 페이스트의 전극 패턴의 형상 평가

Figure 5에 4 종류의 페이스트를 스크린 인쇄 방법으로 다결정 실리콘 기판위에 전극을 형성 하였고, 소결 후 형성된 전극 패턴의 표면, 조도, 패턴 단면 이미지를 각각 나타내었다. 페이스트 1의 경우는 $80\mu\text{m}$ 패턴 스크린 마스크로 인쇄 후 인쇄 패턴의 폭이 20~30%정도 퍼짐이 발생하였다. 패턴의 두께는 평균 $16\mu\text{m}$ 정도로 aspect ratio로 환산하면 0.13로 비교적 낮은 수치이다.

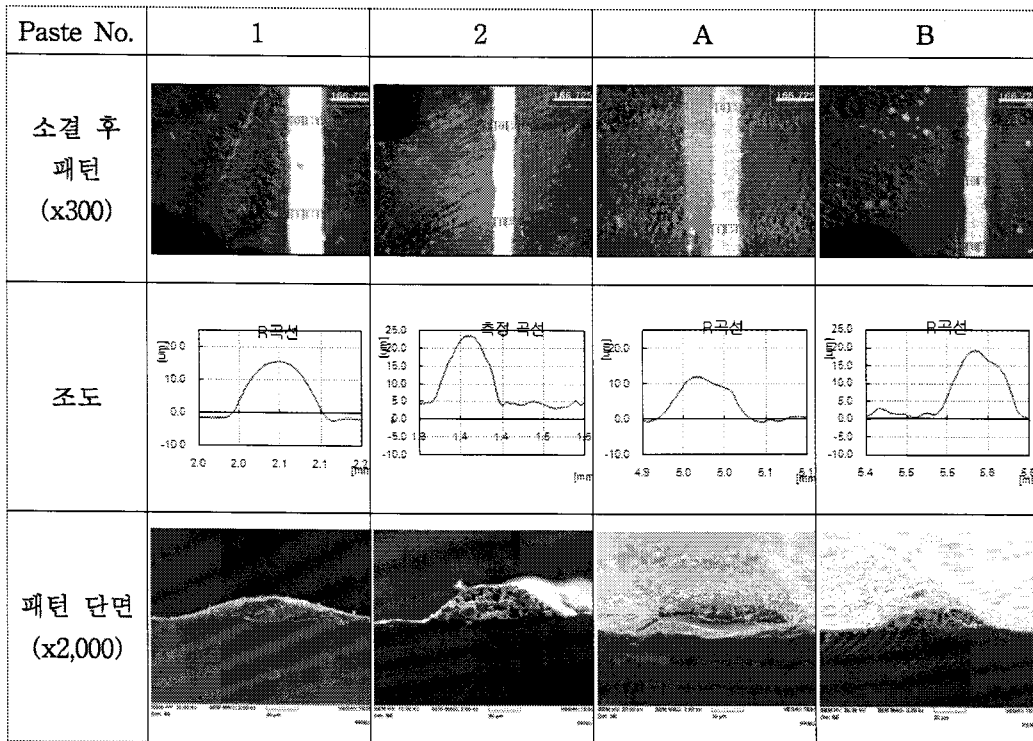


Figure 5. Electrode pattern shapes of the Ag pastes after sintering.

페이스트의 동적 점탄성 측정 결과에서 페이스트 1은 낮은 각 주파수 영역에서도 점성 성질이 탄성 성질 보다 컸기 때문에 유동성에 의해 패턴의 퍼짐이 발생하고 형상 유지가 불리하였다고 판단된다. 또한 페이스트 1에 비하여 페이스트 2의 경우, 10~15% 정도의 퍼짐이 발생하였고 패턴의 두께는 20 μm 내외로 형성되어 0.2이상으로 aspect ratio 수치가 비교적 높았다. 낮은 전단력 영역에서 레진 분자간, 또는 레진 분자와 무기 필러 간의 상호 작용으로 3차원 망목 구조를 형성하여 탄성 성질이 커서 패턴의 높은 형상 유지가 가능하고 패턴의 퍼짐정도 양호하였다고 판단된다. A사의 페이스트는 동적 점탄성 수치가 비교적 낮은 전단력 영역에서 점탄성 성질이 역전되었고, 결과적으로 20% 정도의 패턴 퍼짐이 발생하였으며, 비교적 낮은 전극 높이를 형성하였다. 페이스트 2와 동적 점탄성 수치가 유사한 B사의 페이스트로 형성한 전극은 0.2이상의 높은 aspect ratio 수치를 나타냈다. 4 종류의 페이스트는 같은 인쇄조건으로 실험을 진행하였고 각각의 페이스트로 인쇄한 패턴의 건조 후, 소결 후 각각의 aspect ratio는 Table 3과 같다.

Table 3. Average Aspect Ratio of Electrode Pattern after Sintering

Paste No.	1	2	A	B
패턴 두께 (건조 후/소결 후)	18/16 μm	21/18 μm	14/12 μm	22/19 μm
패턴 폭 (건조 후/소결 후)	135/120 μm	95/80 μm	125/110 μm	105/90 μm
소결 후 Aspect ratio (=두께/폭)	0.13	0.22	0.10	0.21

3-3. 바인더의 열분해 특성에 따른 전극 패턴의 전기 전도성 평가

비저항 측정 시료는 다결정 실리콘 기판 위에 한 변의 길이가 5cm인 정사각형 패턴의 스크린 마스크를 통해 전면 인쇄하였고 전극 패턴 형성과 같은 조건으로 소결하여 제작하였다. 소결 후 형성된 각 페이스트 시료의 비저항 측정 결과는 Table 4와 같다. 아크릴 레진을 사용한 페이스트 2가 에틸셀룰로오스 레진을 사용한 페이스트 1보다 전도성이 우수하였다. Figure 6에 나타낸 레진의 열분해 특성을 평가해보면 아크릴 레진이 에틸셀룰로오스 레진보다 저온에서 소결되는 것을 알 수 있다. Glass frit, Ag powder와 같은 무기 필러보다 저온 소결되어 전극 패턴 형성에 유리하고 전극의 잔류하는 레진의 수치가 적으므로 전기 전도성도 우수함을 알 수 있다. 비교 샘플 A, B사의 페이스트의 비저항 측정 결과는 Table 4에 각각 나타내었다.

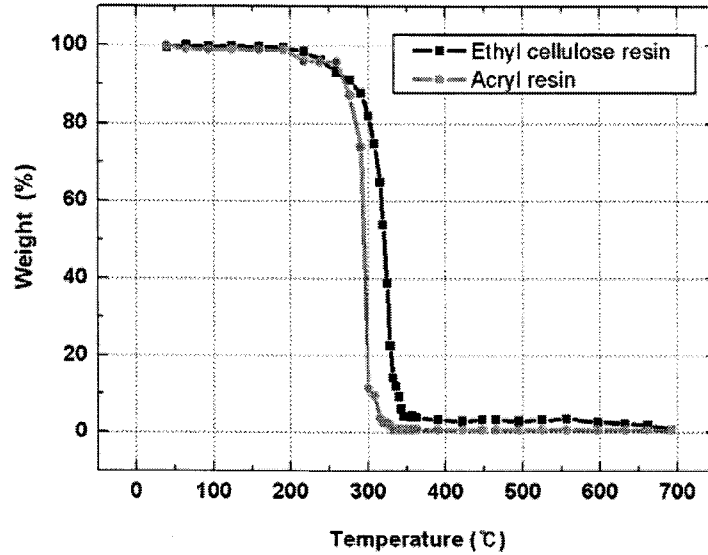


Figure 6. Thermal decomposition behavior of binder resin.

Table 4. Conductivity of Electrode Pattern

Paste No.	Conductivity
1	$3.5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
2	$3.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
A	$3.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$
B	$4.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$

4. 결 론

본 연구에서는 바인더에 따른 실리콘 태양 전지용 전극 페이스트를 제조하여 레오로지 특성을 평가하고 패턴 제작 및 소결 특성에 대해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에틸셀룰로오스를 조합한 페이스트보다 점착성이 강한 아크릴 레진을 조합한 페이스트의 요변성(thixotropy) 및 탄성 성질이 큼을 알 수 있었다.

2. 페이스트의 점도와 동적 점탄성 측정에서 레진 분자와 무기필러 간의 가역적인 망목 구조에 따른 페이스트의 레오로지 거동이 스크린 인쇄된 패턴의 재현성에 깊은 영향을 줌을 알 수 있었다.
3. 에틸셀룰로오스 레진보다 열분해 온도가 상대적으로 낮고 잔류량이 적은 아크릴 레진을 조합한 페이스트의 소결 후 도막의 전기 전도성이 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 權泰瑛. "A Study on Metallization and Sintering for High Efficiency Crystalline Silicon Solar Cell", 성균관대학교 석사 학위논문, pp. 29~30 (2009).
- 2) 최준영, 김도완, 이수홍. "Investigation of surface penetration on single crystalline silicon solar cell for screen printed Ag front metal contact", 한국태양에너지학회 학술대회논문집, pp. 2 (2006).
- 3) 이미영, 김성현, 남수용. "A Study on The Rheology and the Pattern Manufacture of Contacts for OTFT by Screen Printing Method", 한국화상학회지, 11(2), pp. 4~6 (2005).
- 4) 이미영. "A Study on Properties of Organic Thin-Film Transistors Fabricated by Screen Printing Method.", 부경대학교 박사 학위 논문, pp. 50~59, 102~114 (2008).
- 5) 김지수, 오태현, 남수용. "A Study on the Pattern Characteristics of Photo-sensitive Electrode Paste by Monomer", 한국인쇄학회 춘계학술대회 학술발표, pp. 2 (2008).