



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

디스펜싱 인쇄를 이용한 듀얼 인쇄된 결정질  
실리콘 태양전지 제작에 관한 연구



2015년 8월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

유성수

공학석사학위논문

디스펜싱 인쇄를 이용한 듀얼 인쇄된 결정질  
실리콘 태양전지 제작에 관한 연구

지도교수 신 동 윤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2015년 8월

부경대학교 대학원

인쇄공학과

유성수

유성수의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2015년 8월 21일



주 심 공학박사 이 정 인 (인)

위 원 공학박사 강 민 구 (인)

위 원 공학박사 신 동 윤 (인)

# 목 차

목차 .....	I
List of figures .....	III
Abstract .....	V
I. 서 론 .....	1
II. 이 론 .....	2
1. 태양전지 이론 .....	2
가. 태양전지 기본원리 .....	2
나. 태양전지의 고효율화 .....	4
2. 태양전지 전면 전극 제작방식 종류 .....	8
가. Single printing 방식 .....	8
나. Double printing 방식 .....	10
다. Dual printing 방식 .....	12
III. 실 험 .....	14
1. 디스펜싱용 실버 페이스트 제조 .....	14
가. 캐리어 비이클 제조 .....	14
나. 글라스 프리트 서스펜션 제조 및 농도 측정 .....	16
다. 디스펜싱용 실버 페이스트 제조 .....	18
2. KOH 솔루션 제조 .....	20
3. 듀얼 인쇄된 결정질 실리콘 태양전지 제조 순서 .....	20
가. 스크린과 디스펜싱 프린트를 이용한 듀얼 인쇄 및 건조 조건 .....	20
나. 소성 프로파일 .....	21
다. 레이저 및 KOH 아이솔레이션 조건 .....	23

IV. 결과 및 고찰 .....	24
1. 예사성을 갖기 위한 유기 바인더와 유변물성 조절제 함량 비교 .....	24
가. 유기 바인더와 유변물성 조절제 비율에 따른 디스펜싱 선폭 영향성 .....	24
나. 저분자 타입에서 고분자 타입 유기 바인더로 변경 .....	28
2. ZnO 나노 파우더 첨가 함량에 따른 셀효율 영향성 .....	31
3. 글라스 프리트 분쇄 유무에 따른 셀효율 영향성 .....	34
4. 불소계 분산제 첨가 유무에 따른 핑거 전극 선폭 및 셀효율 영향성 ....	38
V. 결론 .....	43
참고문헌 .....	46



# List of figures

Figure 1. Basic structure of solar cell .....	(2)
Figure 2. Path of the sun light in the solar cell .....	(4)
Figure 3. Path of the sun light on front electrode .....	(5)
Figure 4. Series resistance of solar cell .....	(6)
Figure 5. Single printing method .....	(8)
Figure 6. (a) Image of screen printed electrode, (b) Image of screen mash .....	(9)
Figure 7. Double printing method (a) first printing (b) second printing .....	(10)
Figure 8. Dual printing method (a) first printing (b) second printing .....	(12)
Figure 9. (a) Overhead stirrer (b) Hotplate & stirrer .....	(15)
Figure 10. Pulverizer .....	(17)
Figure 11. (a) Thinky mixer (b) 3 roll mill (c) Roll mixer .....	(19)
Figure 12. (a) Screen printer (b) Dispenser .....	(21)
Figure 13. (a) Rapid thermal processor (b) The exemplary thermal profile .....	(22)
Figure 14. A line width after printing and 10 minute printing according to the content ratio.....	(26)
Figure 15. Spread degree of the printed line width according to the content ratio	(27)
Figure 16. The example of the spinnability dispensing printed paste .....	(28)
Figure 17. The viscosity of the carrier vehicle by the organic binder type and ratio .....	(29)
Figure 18. Efficiency according to the amount of zinc oxide nanopowder .....	(32)
Figure 19. SEM images of glass frit (a) before pulverization, (b) after pulverization .....	(34)
Figure 20. (a) Large size glass frit particle distribution on the fine line width, (b) Small size glass frit particle distribution on the fine line width .....	(35)
Figure 21. Relationship between glass frit pulverization effectiveness and cell efficiency .....	(37)
Figure 22. Paste distribution method .....	(38)
Figure 23. Dispensing printed line width according to the type of dispersant .....	(39)

Figure 24. Finger electrode delamination due to the addition of the fluorinated surfactant ..... (40)

Figure 25. Line width according to the fluorinated and non-fluorinated surfactant mixed presence ..... (41)

Figure 26. Efficiency according to the fluorinated and non-fluorinated surfactant mixed presence ..... (42)



Study on the fabrication of a dual printed crystalline silicon solar cell  
using dispensing printing

Sung-Soo Yoo

Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate school,  
Pukyong National University

**Abstract**

There have been strong industrial demands to adopt thin crystalline silicon solar cell wafers with high emitter sheet resistance, and reduce the consumption of silver paste per wafer, in order to cut down material costs and increase cell efficiency. To meet these industrial demands, double printing was attempted, where the first layer of finger electrodes was screen-printed and then busbars with the second layer of finger electrodes were screen-printed again, but it was found difficult to precisely superimpose two printed layers due to the distorted screen. Dual printing with separately screen-printed busbars and finger electrodes has been more vividly explored because it requires less alignment accuracy between two printing steps. However, screen printing is considered less suitable for thin crystalline silicon solar cell wafers. In this study, dual printing with screen-printed busbars in the first printing step and then non-contact dispensing printed finger electrodes was adopted and the influence of silver paste compositions was systematically studied. At the end, a plausible mechanism to explain cell efficiency dependency on the silver paste compositions is proposed.

# I. 서론

인류가 평생 이용할 수 있었다고 여겨왔던 화석연료를 지금과 같은 속도로 소모한다고 가정할 때, 현재 확인된 매장량으로 석유는 약 35 년, 천연가스는 약 60 년, 석탄은 약 170 년, 우라늄은 약 60 년 동안 사용 가능할 것으로 예상된다. 하지만 인간의 생활이 점점 편리해짐에 따라 에너지 수요가 늘어 나는 추세이며 에너지 소비 비율이 3%씩만 증가된다고 해도, 화석연료는 예상한 것 보다 더 빨리 고갈될 것이다. 게다가 화석연료를 사용할 때 이산화탄소가 발생되어 온난화 현상에 의한 기후 이변이 발생하는 추가적인 문제점이 있고, 원자력 발전 역시 안전성과 핵 폐기물 처리에 문제점을 가지고 있다. 따라서 안전하면서 재생 가능한 에너지의 연구개발이 활발히 진행되어 왔다. 재생 가능 에너지 자원으로는 태양 에너지를 열로 변환시켜 열 엔진으로 발전기를 가동시키는 태양열전 시스템, 태양 에너지에 의해 생긴 풍력을 이용한 풍력 발전 시스템 등이 있는데, 그 중에서도 연구개발이 가장 많이 진행되어 왔고, 상용화 된 것이 태양전지이다.<sup>1-2)</sup> 태양전지는 1839 년에 프랑스의 물리학자인 Edmond Becquerel 가 최초로 연구 및 제조하였고, 지금까지도 태양전지 연구 개발이 진행되고 있다.<sup>3)</sup> 태양전지는 소성은 <sup>4-5)</sup>, 실버 입자의 사이즈 <sup>6)</sup>, 실버 전극과 이미터 계면간의 접촉저항 <sup>7)</sup> 등의 여러 요소에 따라 효율이 달라 질 수 있다. 고효율 태양전지를 제조하기 위해서는 높이가 균일하고 고종횡비를 갖는 핑거 전극을 인쇄해야 한다. 스크린 프린팅은 한번에 이러한 핑거 전극 인쇄가 힘들지만 디스펜싱은 가능하다. 현재 산업계에서 고효율을 위해 디스펜싱용 실버 페이스트 연구가 활발히 진행 중이며, 현 추세에 따라 본 논문에서는 결정질 실리콘 태양전지 디스펜싱용 실버 페이스트 조성 중 유기 바인더와 유변물성 조절제 함량 비율, ZnO 나노 파우더 첨가량, 글라스 프리트 분쇄, 불소계 분산제 첨가가 셀 효율에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

## II. 이론

### 1. 태양전지 이론

#### 가. 태양전지 기본원리

실리콘 태양전지는 빛 에너지를 흡수하여 전기 에너지의 근원인 정공과 전자를 생성하고 생성된 정공과 전자를 전극으로 분리 및 수집하여 전기로 사용 가능 하도록 해주는 소자이다.<sup>1)</sup> 이러한 실리콘 태양전지의 기본적인 구조는 **Figure 1** 과 같다.

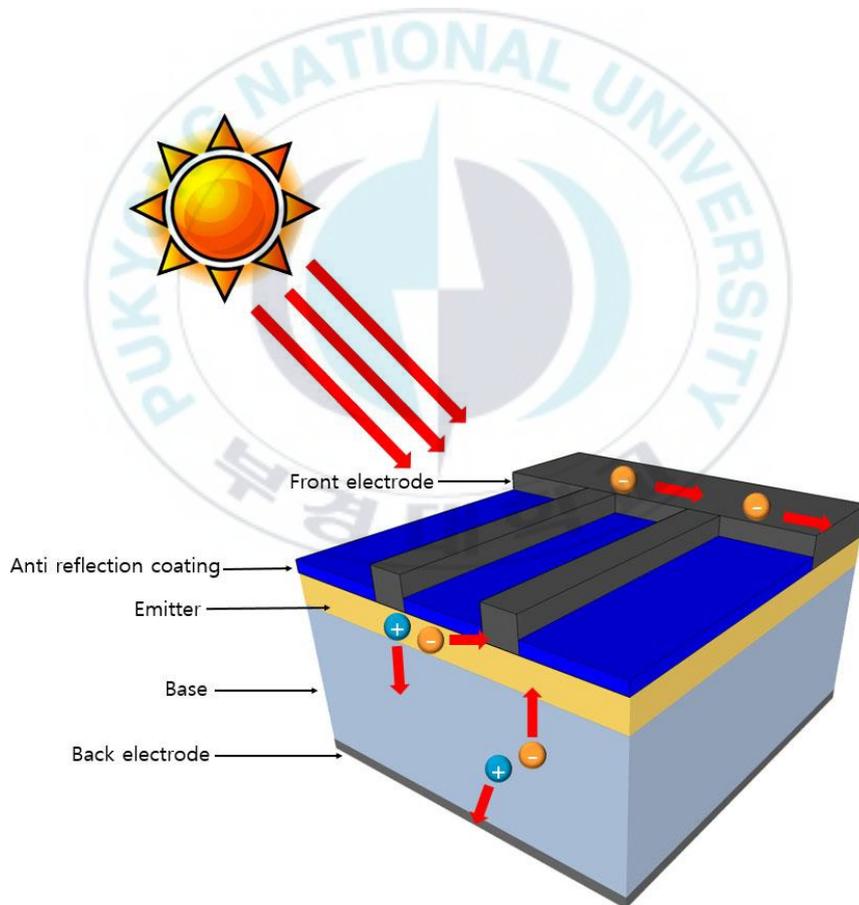


Figure 1. Basic structure of solar cell

n-type 반도체는 p-type 반도체 보다 소수 캐리어 수명이 더 길어 캐리어 수집이 더 좋음에도 불구하고, 대부분 실리콘 태양전지가 제작될 때 p-type 반도체를 기판 재료로 많이 사용하고 있는데, 이는 n-type 반도체를 기판재료로 사용하는 것 보다 생산 공정이 저렴하기 때문이다. 이러한 p-type 반도체 기판에 n-type 불순물을 도핑하면 p-n 접합이 생기게 되며, p-n 접합이 형성되는 즉시 접합 부근에 있는 p-type 반도체 쪽 정공들은 n-type 반도체를 향해 확산된다. 반대로 접합 부근에 있는 n-type 반도체 쪽 전자들은 p-type 반도체를 향해 확산된다. 이렇게 p-n 접합을 주위로 전자와 정공이 확산을 하다가 평형을 이루게 되어 캐리어(carrier)가 결핍되어 있는 공핍층(depletion layer)를 형성하게 된다. 이러한 공핍층의 n-type 반도체 부분은 양, p-type 반도체 부분은 음이온이 남아 있어 내부전위(built-in potential)가 형성된다. 태양 빛이 실리콘 태양전지에 조사되었을 때 전자와 정공이 생성이 되고 공핍층의 내부전위에 의하여 전자는 n-type 반도체로 이동 후 전면전극에서 수집된다. 반대로 정공의 경우 내부전위에 의하여 p-type 반도체로 이동 후 후면전극에 수집된다. 만약 태양 빛을 계속 조사하게 된다면 n-type 반도체 부분에는 전자가 과다하게 많아지고 p-type 반도체 부분에는 정공이 많이 모여 양단에 극성을 띄게 된다. 그로 인해 전위차에 의한 개방전압(open-circuit voltage,  $V_{OC}$ )가 발생하게 된다. 이러한 상태에서 외부회로를 연결한다면 태양광의 세기에 비례한 단락 전류(short-circuit current,  $I_{SC}$ )가 흐르게 된다.<sup>1)</sup>

## 나. 태양전지의 고효율화

실리콘 태양전지에서는 동일한 양의 태양 빛이 조사되었을 때 빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 에너지 변환 효율이 얼마나 되는지가 가장 중요하다. 실리콘 태양전지에서 전자와 정공을 최대한 많이 만드는 방법과 외부 전극으로 전자와 정공을 수집하는 과정에서 손실을 최소한으로 줄이는 방법이 태양전지의 고효율화에 주요 핵심이다. 이러한 에너지 변환 효율은 실리콘 웨이퍼 제조에서부터 실리콘 태양전지가 최종적으로 만들어지기까지 수 많은 변수에 의해서 달라질 수 있다. 먼저 태양광에 의해서 생성되는 전자와 정공의 수를 늘리기 위해서는 실리콘 태양전지에 조사되는 태양광을 최대한 많이 포획해야 한다. 태양광을 포획하는데 있어서 장애요소는 실리콘 태양전지의 전면전극, 표면반사, 장파장의 투과 또는 열 손실이 있으며, 태양광을 효과적으로 포획하기 위해서는 Figure 2와 같이 실리콘 태양전지의 표면을 피라미드

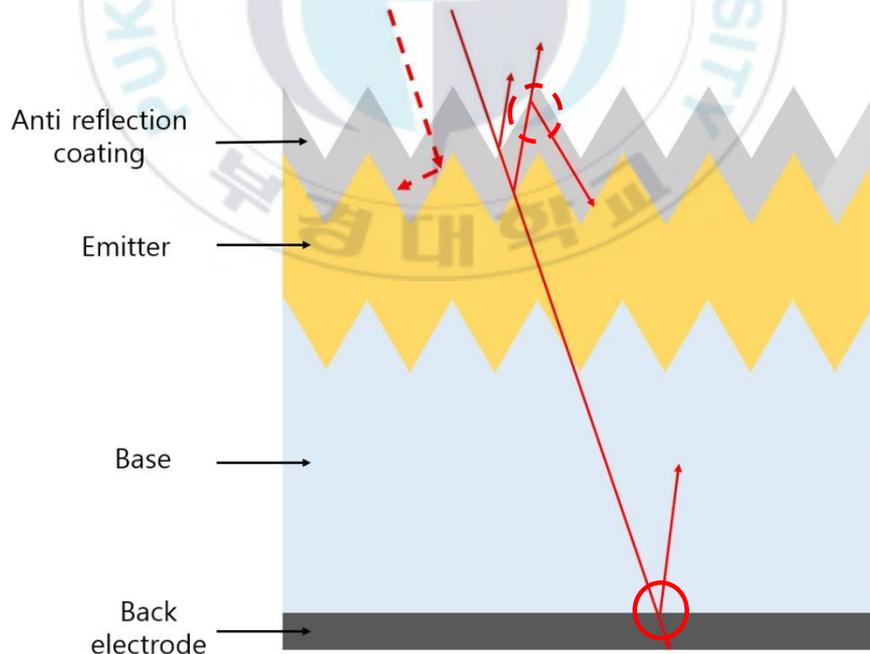
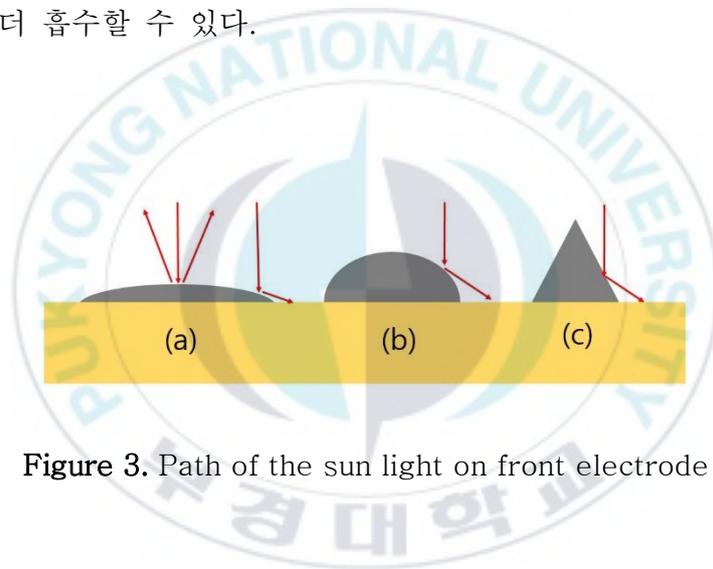


Figure 2. Path of the sun light in the solar cell

구조로 텍스처링 처리 후 표면에 반사 방지막을 코팅을 하고 후면에 모든 전극을 일체화시키면 빛의 경로를 늘려 태양광 에너지를 최대한 재활용할 수 있다.<sup>21)</sup> 예를 들어 실리콘 태양전지의 표면을 피라미드 구조로 텍스처링 한다면 **Figure 2**의 점선 화살표 부위와 같이 입사된 태양광이 이미터 표면에서 반사 되어 태양광 에너지를 한 번 더 사용할 수 있도록 해준다. 마찬가지로 반사방지막을 코팅함으로써 이미터 표면에서 반사되어 나오는 태양광이 **Figure 2**의 원형 점선 부위와 같이 반사방지막의 표면 반사를 통해 태양광을 좀 더 흡수할 수 있고, 실리콘 태양전지의 후면 전면에 인쇄된 알루미늄 후면 전극에 의해 원형 실선 부위와 같이 태양전지를 투과한 태양광 에너지가 반사되어 태양광 에너지를 더 흡수할 수 있다.



**Figure 3.** Path of the sun light on front electrode

또한, 실리콘 태양전지 전면 전극의 표면 모형에 따라 반사된 태양광을 활용 할 수 있다. **Figure 3** 과 같이 반사된 태양광을 가장 많이 재활용 할 수 있는 이상적인 전면 전극은 (c)이지만, 현실적으로 (c)와 같이 전면 전극을 인쇄하기는 힘들다. 한편, 전면 전극 (a)의 표면 모형은 전체적으로 편평하여 재활용되는 태양광이 적을 수 밖에 없고, 전면 전극 (b)는 (a)보다 평평하지 않아 실리콘 태양전지 방향으로 빛을 반사를 많이 시켜 재활용되는 태양광이 많다. 따라서 전자와 정공이 많이 생성되어 효율 상승을 기대할 수 있다.<sup>12-13)</sup> 이렇게 생성된 전자와 정공을 효과적으로 수집을 해야 하는데, 전면 또는



저항( $R_7$ )을 줄이기 위해서는 고종횡비의 핑거 전극을 인쇄해야 한다. 한편, 태양전지의 병렬저항은 태양전지 제조과정 중의 결함에 의해 주로 발생하는데 낮은 병렬저항은 누설전류를 증가시켜 태양전지의 광생성 전류와 전압을 감소시켜 효율을 감소시킨다. <sup>21)</sup> 따라서 누설전류의 증가를 최대한 방지하기 위해 태양전지 제조 과정에서 화학적 가공 및 레이저 가공을 통하여 병렬저항을 높여준다. <sup>5)</sup>



## 2. 태양전지 전면 전극 제작방식 종류

### 가. Single printing 방식

일반적으로 산업에서 결정질 실리콘 태양전지 제작에 주로 사용하고 인쇄방식은 스크린 프린트를 이용한 single printing 방식이며, 이를 이용하여 결정질 실리콘 태양전지의 핑거 전극과 버스바 전극을 인쇄하고 있다. 스크린 프린트를 이용한 single printing 방식은 **Figure 5** 과 같이 핑거 전극과 버스바 전극 모두를 한번에 인쇄하는 공정이며, 스크린 인쇄는 일반적으로 오프닝 면적이 클수록 페이스트의 전이 효율이 커지고, 와이어 직경은 최소 오프닝 폭, 스크린의 수명에 영향을 미친다. 또한, 고매쉬는 균일성과 인장 강도에 영향을 준다. <sup>8-11)</sup>



**Figure 5.** Single printing method

스크린 프린트를 이용한 single printing 방식의 문제점은 미세 선폭을 가지는 전면 전극 인쇄시 전극의 높이가 낮아 선저항이 커질 뿐만 아니라, Figure 6. (b)에 원형 점선 부위와 같이 전극이 될 부위에 와이어가 위치하기 때문에, Figure 6. (a)의 점선 화살표 부위와 같이 전극의 높이가 낮게 인쇄되는 문제가 발생된다. 이러한 부위에서는 직렬저항이 증가하여 셀효율 감소로 이어지는 문제점이 발생하게 된다. <sup>13-24)</sup>

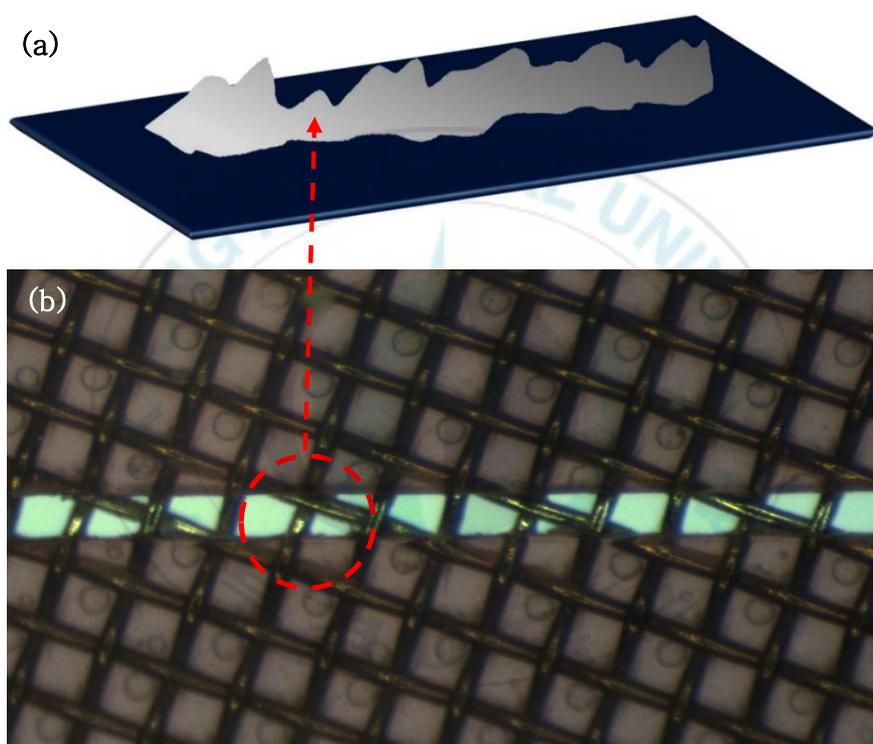


Figure 6. (a) Image of screen printed electrode, (b) Image of screen mash

## 나. Double printing 방식

앞서 설명한 접촉식 스크린 프린트를 이용한 single printing 방식으로 결정질 실리콘 태양전지를 제작한다면, 전극의 높이가 균일하고 고종횡비인 핑거 전극을 인쇄하기가 힘들다. 하지만 접촉식 스크린 프린트를 이용한 double printing 방식으로 인쇄한다면 높이가 균일하고 고종횡비를 가지는 핑거 전극을 인쇄할 수 있다. 접촉식 스크린 프린트를 이용한 double printing 방식은 다음과 같이 진행된다. 먼저 핑거 전극 패턴만 인쇄할 수 있는 접촉식 스크린 제판을 이용하여 Figure 7. (a)와 같이 핑거 전극을 인쇄를 한다. 이후, 핑거 전극과 버스바 전극을 모두 인쇄할 수 있는 접촉식 스크린 제판을 이용하여 핑거 전극만 인쇄되어 있는 결정질 실리콘 기판에 Figure 7. (b)와 같이 중첩 인쇄를 한다. <sup>8-11)</sup>

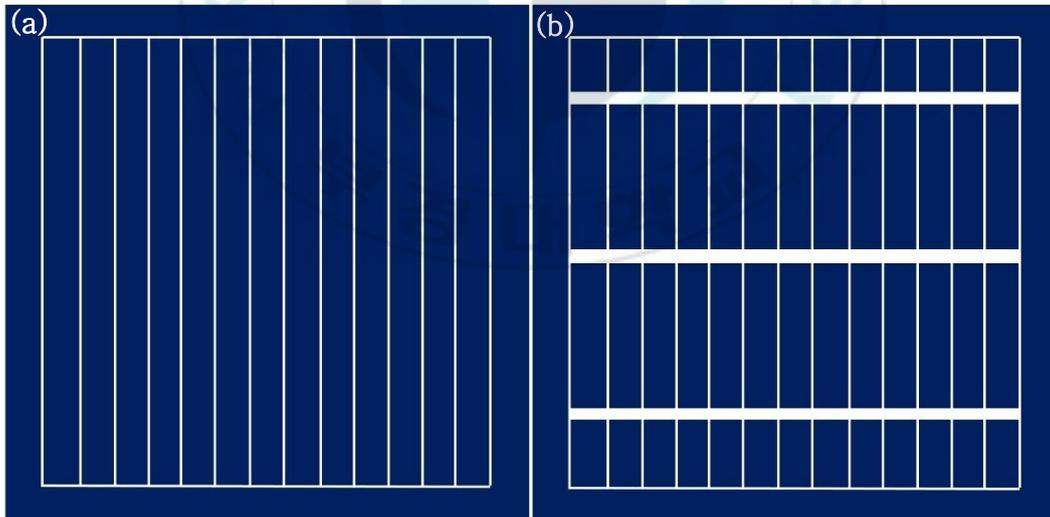


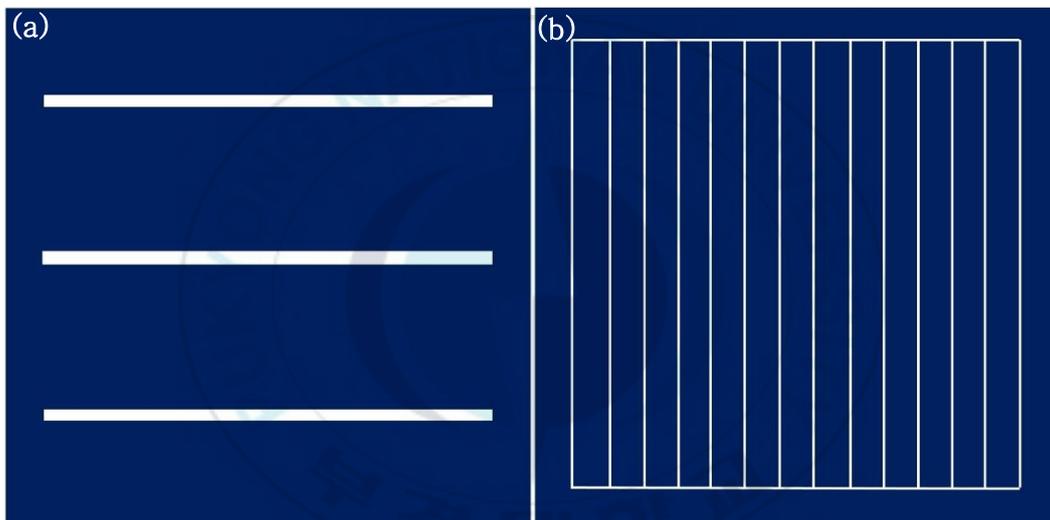
Figure 7. Double printing method (a) first printing (b) second printing

이렇게 접촉식 스크린 프린트를 이용하여 double printing 한 핑거 전극은 single printing 방식으로 제조된 핑거 전극에 비해 전극의 높이가 균일하고 중형비가 더 우수하다. 하지만, 접촉식 스크린 프린트를 이용하여 double printing 한 핑거 전극의 선폭은 single printing 방식으로 제조된 핑거 전극의 선폭보다 넓은 경향이 있다. 뿐만 아니라 double printing 방식은 핑거 전극만 있는 결정질 실리콘 기판에 정밀히 중첩 인쇄를 해야 하지만, 스크린 제판을 사용할수록 제판이 늘어나는 경향이 있어 이후 정밀한 double printing 이 힘들어지는 단점이 있다.<sup>13-24)</sup>



## 다. Dual printing 방식

dual printing 방식은 double printing 방식과 같이 2 회에 걸쳐 인쇄를 한다. 하지만 double printing 방식과 달리 dual printing 방식은 서로 다른 인쇄 방식을 이용하여 버스바 전극과 핑거 전극을 형성한다. 먼저, **Figure 8. (a)**과 같이 첫 번째 인쇄에서 오직 버스바 전극만 결정질 실리콘 웨이퍼에 인쇄하고, 이후 두 번째로는 버스바 전극만 인쇄된 결정질 실리콘 웨이퍼에 **Figure 8. (b)**과 같이 오직 핑거 전극만 인쇄한다.



**Figure 8.** Dual printing method (a) first printing (b) second printing

**Figure 8.** (a)와 같이 버스바 전극은 폭이 넓어 전자의 이동이 원활하기 때문에 고충형비를 갖도록 인쇄할 필요가 없다. 따라서 보통 첫 번째 인쇄에서는 접촉식 스크린 인쇄를 이용하여 버스바 전극을 인쇄한다. 두 번째 인쇄공정에서 고충형비를 갖는 핑거 전극을 인쇄할 수 있는 인쇄방식을 선택해야 하며, 본 논문에서는 비접촉식 디스펜서 프린트를 이용하여 고충형비 핑거 전극을 형성하였다. 비접촉식 디스펜서 프린트는 노즐

구경에 작을수록 고해상도 패턴을 인쇄할 수 있으며, 한 번 인쇄로 높이가 균일 하면서 고층횡비를 가지는 전극패턴을 인쇄할 수 있다. 디스펜서 프린트는 중점도에서 고점도 실버 페이스트를 사용할 수 있으며, 중점도를 가지는 페이스트는 공압을 가하여 페이스트를 토출 시키는 공압 방식으로 인쇄하며, 고점도를 가지는 페이스트는 스크류 펌프로 외력을 가하여 페이스트를 토출 시키는 스크류 방식으로 인쇄한다. 본 논문에서는 디스펜싱용 실버 페이스트의 점도가 고점도이므로 스크류 방식의 디스펜서 프린트를 이용하여 인쇄 하였다. 현재, 디스펜서 프린터는 공정의 안정성이 아직 완벽하지 못하고, 전극의 시작과 끝을 정밀하게 인쇄하기는 힘들다. dual printing 방식은 서로 다른 인쇄방식을 사용하여 버스바 전극과 핑거 전극을 결정질 실리콘에 웨이퍼에 인쇄를 하기 때문에, 서로 다른 두 종류의 전면 전극용 실버 페이스트를 이용하여 버스바 전극과 핑거 전극을 인쇄할 수 있다.<sup>7-10)</sup> 만약 버스바 전극에 쓰이는 전면 전극용 실버 페이스트가 핑거 전극에 인쇄에 쓰이는 전면 전극용 실버 페이스트 보다 에칭력이 약한 글라스 프리트를 사용한다면 버스바 전극 부위에서 불필요한 오버 에칭이 생기지 않기 때문에 셀효율을 상승시킬 수 있다.<sup>25)</sup>

### III. 실험

#### 1. 디스펜싱용 실버 페이스트스 제조

##### 가. 캐리어 비이클 제조

캐리어 비이클은 페이스트의 기본 베이스이며, (1) 비불소계 분산제(ZEPHYRM PD-2246-SO-(AP), Croda)와 불소계 분산제(Novec fluorosurfactants FC-4430, 3M); (2) 유기 바인더(Ethyl cellulose, CAS No. 9004-57-3, Sigma-Aldrich Co., USA); (3) 유기 용제(alpha-terpineol, CAS No 98-55-5, KANTO CHEMICAL Co., INC.); (4) 유변물성 조절제(DONGJIN SEMICHEM CO., LTD 에서 제공)를 사용하여 제조 하였다. 캐리어 비이클은 비불소계 분산제와 불소계 분산제, alpha-terpineol 순으로 캐리어 비이클용 바이알에 함량만큼 첨가한다. 이후 온도가 62 °C이고 교반 속도가 200 rpm 으로 미리 설정된 핫플레이트 스테러(DH.WMH03506, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Korea)에 바이알을 올려 교반을 하면서 유기 바인더를 함량만큼 조금씩 첨가한 뒤 유기 바인더가 완전히 용해될 때까지 하루간 교반을 한다. 이후, **Figure 9. (a)**와 같은 오버헤드 스테러(DH.WOS01026, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Korea)를 이용하여 교반 속도 500 rpm 으로 유기 바인더가 완전히 용해된 캐리어 비이클에 유변물성 조절제를 함량만큼 조금씩 첨가하면서 교반 해준다. 유변물성 조절제 첨가가 완료되면 오버헤드 스테러의 교반 속도를 2000 rpm 으로 올려 상온에서 10 분간 교반을 해준다. 교반을 마친 캐리어 비이클은 온도가 70 °C로 미리 설정된 **Figure 9. (b)**과 같은 핫플레이트 스테러(RCT basic ident. No. 0020002621, IKA-Works co., INC)위에 두고 오버헤드 스테러의 교반

속도를 1000 rpm 으로 설정하여 4 시간 동안 액티베이션을 한다. 액티베이션이 완료된 캐리어 비이클은 60 ℃로 중탕시켜 탈포한다.

(a)



(b)



Figure 9. (a) Overhead stirrer (b) Hotplate & stirrer

## 나. 글라스 프릿 서스펜션 제조 및 농도 측정

결정질 실리콘 태양전지 디스펜싱용 실버 페이스트를 만들기 위해서는 글라스 프릿이 필수적으로 첨가되어야 하는데, 본 실험에서는 균일한 에칭을 위해 글라스 프릿 파우더를 분쇄한 후 서스펜션으로 만들어 페이스트에 첨가하여 사용하였다. 기본적으로 글라스 프릿 서스펜션은 (1) 글라스 프릿(V2172, D50 $\approx$ 2.58  $\mu$ m, Ceradyne INC viox., USA); (2) 유기용제(alpha-terpineol, CAS No 98-55-5, KANTO CHEMICAL Co., INC.), (toluene, CAS No 108-88-3, DAEJUNG Chemicals&Metals Co.,Korea); (3) 비불소계 분산제(ZEPHYRM PD-2246-SO-(AP), Croda)을 사용하여 제조하였다. 먼저, 비불소계 분산제, alpha-terpineol, toluene 순으로 함량만큼 첨가한 후 교반·탈포기(ARE-310, Thinky Co., Japan)를 이용하여 2000 rpm 으로 10 분간 교반하였다. 분쇄용 컨테이너 용기에 ZrO<sub>2</sub> 와 글라스 프릿을 함량만큼 넣은 후 분산제를 녹인 솔루션을 분쇄용 컨테이너 용기에 붓는다. 이후 밸런스 무게 추를 혼합물이 담긴 분쇄용 컨테이너 용기의 무게와 동일하게 맞춘다. 이후 Figure 10 과 같은 분쇄기(Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line, FRITSCH Co., GmbH)에 분쇄용 컨테이너와 밸런스 무게 추를 넣고 1000 rpm 에서 9 시간 동안 분쇄 한다. 분쇄를 마친 서스펜션은 공극 사이즈가 53  $\mu$ m 인 매쉬 필터에 넣고 toluene 을 뿌리면서 ZrO<sub>2</sub> 볼과 글라스 프릿을 걸러준다. 이후 2.7  $\mu$ m 필터(C1.GF4.047, DAIHAN Scentific Co., Ltd., Korea)를 이용하여 입도가 큰 글라스 프릿을 걸러낸다. 필터링을 마친 저점도의 글라스 서스펜션을 중점도의 글라스 프릿이 될 때까지 80 °C에서 50 rpm 으로 교반하여 유기용제를 증발 시켜준다. 완성된 중점도의 글라스 프릿 서스펜션의 농도를 알기 위해 슬라이드 글라스의 무게를 측정한 후, 중점도 글라스 프릿 서스펜션을 슬라이드 글라스에 올리고 무게를 측정한다.

이후 슬라이드를 150 °C로 설정된 핫플레이트(DHSL.HP2020300, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Korea)에 올려 글라스 위 글라스 프릿 서스펜션의 용매가 완전히 사라질 때까지 건조한다. 건조된 글라스 프릿 서스펜션이 있는 슬라이드 글라스의 무게를 측정하여 농도를 계산한다.



Figure 10. Pulverizer

## 다. 디스펜싱용 실버 페이스트 제조

바이알에 캐리어 비이클, 글라스 프리트 서스펜션, ZnO(Zinc oxide nanopowder < 100 nm, CAS No. 1314-13-2, Sigma-Aldrich Co., USA) 나노 파우더 순으로 함량에 맞게 넣는다. **Figure 11.** (a)과 같은 교반·탈포기를 이용하여 혼합물이 담긴 바이알을 2000 rpm으로 10분간 교반한다. 이후, **Figure 11.** (b)과 같은 롤 간의 갭을 10  $\mu\text{m}$ 로 미리 설정한 3롤밀(EXAKT 50, EXAKT, Germany)과 스펙츨러를 이용하여 교반을 마친 혼합물을 조금씩 분산시켜 균일해졌을 때 6분 동안 분산 공정을 실시한다. 그리고 교반·탈포기를 이용하여 분산 공정을 마친 혼합물을 2000 rpm으로 교반 4분, 2200 rpm으로 탈포 2분, 2000 rpm으로 교반 4분 순으로 공정처리한다. 교반·탈포를 마친 혼합물은 **Figure 11.** (c)과 같은 롤 믹서(10 roll mixer, Hwashin Technology Co., Korea)에서 하루간 숙성 공정을 거쳐 준다. 하루간 숙성공정을 마친 혼합물과 실버 파우더(HP-0710, D50=0.9~1.4  $\mu\text{m}$ , Heesung Metal Ltd., Korea)를 바이알에 함량만큼 첨가한 후, 교반·탈포기를 이용하여 2000 rpm으로 교반을 10분 해준다. 이전과 동일하게 롤 간의 갭을 10  $\mu\text{m}$ 로 미리 설정한 3롤밀과 스펙츨러를 이용하여 교반을 마친 페이스트를 조금씩 분산시켜 균일해졌을 때 6분 동안 분산 공정을 실시한다. 마찬가지로 교반·탈포기를 이용하여 분산 공정을 마친 페이스트를 2000 rpm으로 교반 4분, 2200 rpm으로 탈포 2분, 2000 rpm으로 교반 4분 순으로 공정처리 한 후, 교반·탈포를 마친 페이스트는 롤 믹서에서 3일간 숙성 공정을 거쳐 준다. 마지막으로 숙성을 마친 페이스트는 사용하기 전 매쉬 필터를 이용하여 필터링을 한 후, 교반·탈포기를 이용하여 2000 rpm으로 교반 2분 30초, 2200 rpm으로 탈포 2분 30초, 2000 rpm으로 교반 2분 30초, 2200 rpm으로 탈포 2분 30초 순으로 공정처리 한다.

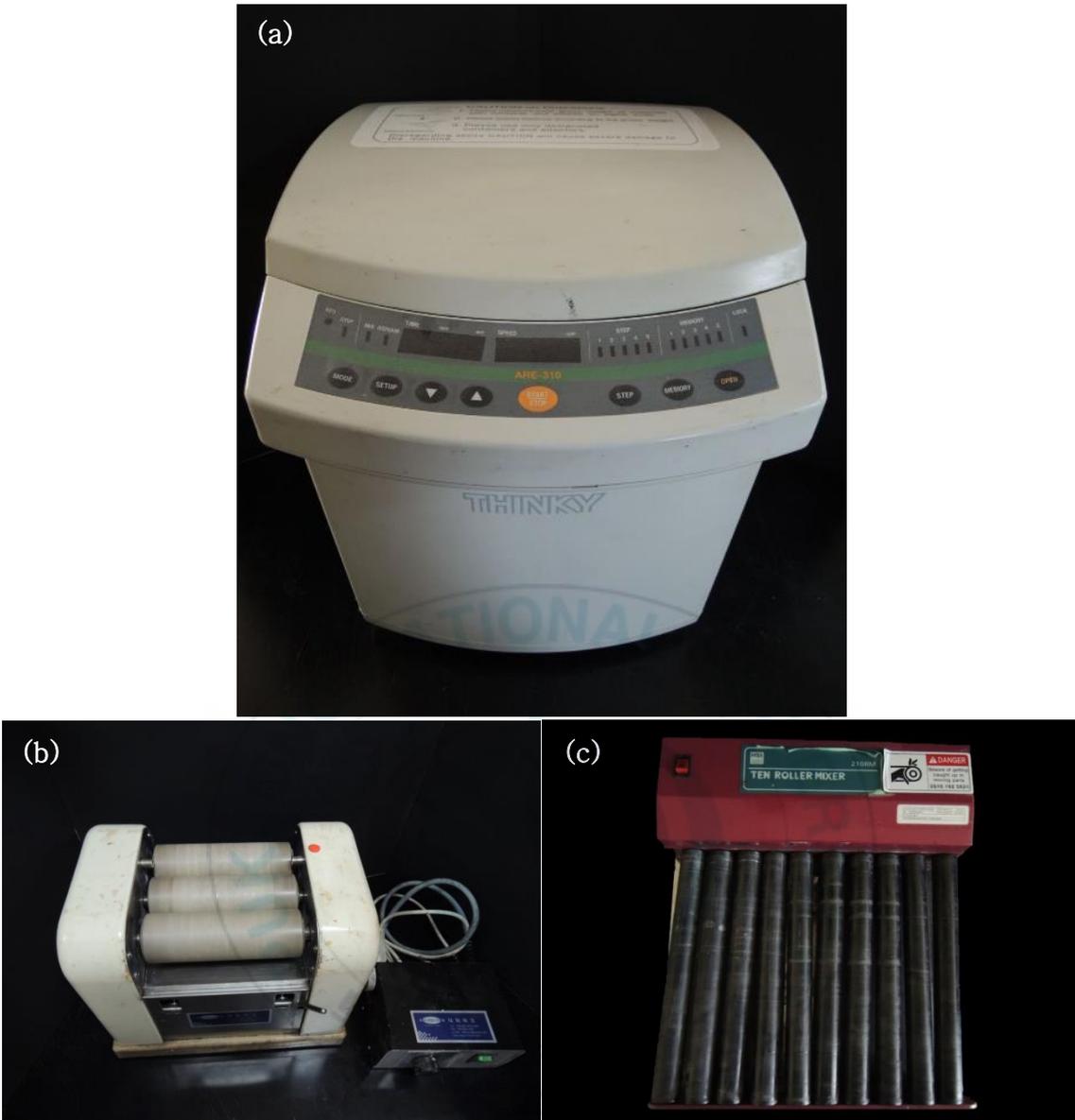


Figure 11. (a) Thinky mixer (b) 3 roll mill (c) Roll mixer

## 2. KOH 솔루션 제조

KOH(potassium hydroxide, CAS No. 1310-58-3, Sigma-Aldrich Co., USA)를 바이알에 넣은 후, 30% KOH 솔루션이 되도록 증류수 양을 계산하여 첨가한다. 그리고 핫플레이트 스티러를 이용하여 상온에서 교반속도 200 rpm으로 하루간 교반 후 솔루션을 사용한다.

## 3. 듀얼 인쇄된 결정질 실리콘 태양전지 제조 순서

### 가. 스크린과 디스펜싱 프린트 이용한 듀얼 인쇄 및 건조 조건

본 실험에서 사용된 웨이퍼는 6 인치(156 mm × 156 mm) 결정질 웨이퍼(E-TON Solar Co., Taiwan)이고, **Figure 12.** (a)와 같은 스크린 프린트(Tiger-5335MV-1S, Daeyoung High Tech Co., Ltd)를 이용하여 후면에 알루미늄 페이스트를 전면인쇄한다. 후면 전극이 인쇄된 웨이퍼는 180 °C로 설정된 핫플레이트에서 7 분간 건조를한다. 건조를 마친 웨이퍼 전면에 고 면저항용 태양전지 페이스트를 이용하여 버스바 전극을 스크린 인쇄한다. 이후 버스바 전극이 인쇄된 웨이퍼는 150 °C로 설정된 핫플레이트에서 3 분간 건조를 한다. 그리고 전·후면이 인쇄된 웨이퍼에 **Figure 12.** (b)와 같은 75 μm 노즐이 설치된 스크류 디스펜서(AMD3-CEC, ESER Co., Japan)와 디스펜싱용 실버 페이스트를 이용하여 100 mm/s 의 속도로 핑거 전극을 인쇄한다. 끝으로, 핑거 전극을 인쇄한 웨이퍼는 150°C로 설정된 핫플레이트에서 3 분간 건조 한다.

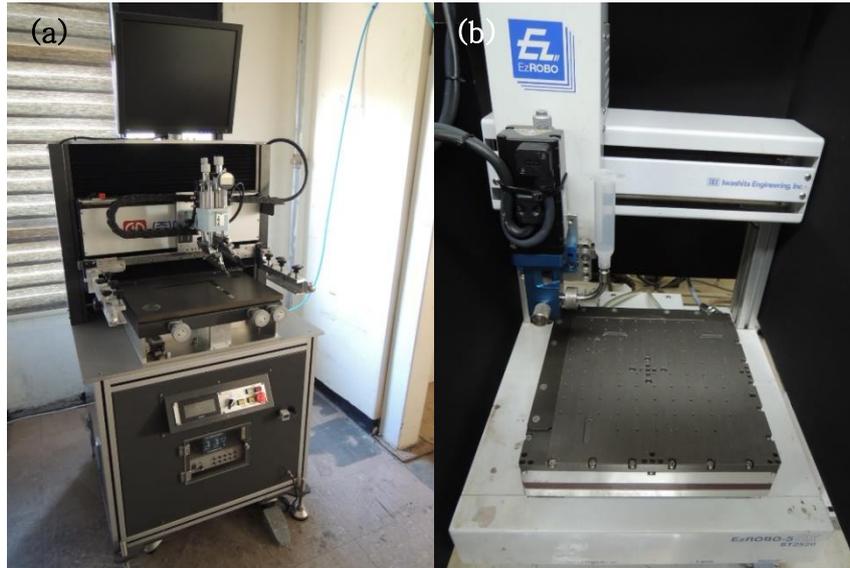


Figure 12. (a) Screen printer (b) Dispenser

#### 나. 소성 프로파일

인쇄가 완료된 샘플은 Figure 13. (a)와 같은 급속 열처리 장치(AccuThermo AW610, Allwin21 Corp., USA)에서 소성공정을 거치게 되는데, 글라스 프린트의 적정 소성 온도구간 구간을 찾기 위해서 800, 810, 820, 830 °C와 같이 4 구간으로 나누어 소성을 실시하였으며, Figure 13. (b)와 같이 승온률은 97 °C/s 으로 고정하여 소성을 진행하였다.

27)

(a)



(b)

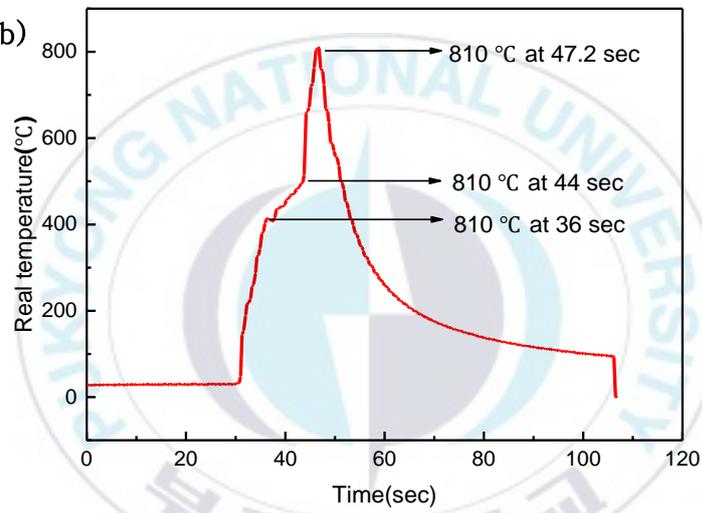


Figure 13. (a) Rapid thermal processor (b) The exemplary thermal profile

#### 다. 레이저 및 KOH 아이솔레이션 조건

본 실험에서는 레이저와 KOH 에칭공정을 통해 태양전지의 병렬 저항을 높여 누설전류를 방지하였다. <sup>26)</sup> 먼저, 레이저(NANIO 532-10-V, Innoras Ltd., UK) 장비를 이용하여 소성을 마친 태양전지 샘플의 후면 가장자리를 아이솔레이션 하였다. 다음, 클린룸용 면봉(N4.PF602, DAIHAN Scientific Co., Ltd., Korea)에 미리 제조된 농도 30% KOH 솔루션을 적신 후 레이저 아이솔레이션 가공이 된 태양전지 샘플 가장자리에 30% KOH 솔루션을 도포하였다. 도포를 마친 샘플은 150 °C로 설정된 핫플레이트에서 5 분간 열처리 하였고, 잔여 KOH 를 제거하기 위해 수세를한 후 샘플을 상온에서 자연건조 하였다.



## IV. 결과 및 고찰

### 1. 예사성을 갖기 위한 유기 바인더와 유변물성 조절제 함량 비교

#### 가. 유기 바인더와 유변물성 조절제 비율에 따른 디스펜싱 선폭 영향성

페이스트의 레올로지 특성 중 유체 흐름에 대한 저항의 정도를 나타내는 점도와 응력을 가하여 점도를 변형시킨 후, 응력을 제거하였을 때 점도가 회복된 정도를 나타내는 항복응력이 있다. 점도는 디스펜싱 프린트로 인쇄된 선폭이 퍼지는데 걸리는 시간과 연관성이 크며, 항복응력은 디스펜서 프린트로 인쇄 시 초기 선폭과 연관성이 크다. 이러한 사실을 기초로 하여 디스펜싱용 실버 페이스트의 항복응력과 점도를 조절함으로써 초기 선폭을 좁히고, 선폭이 퍼지는데 시간을 최대한 지체시키는 방향으로 실험을 계획하였다. 페이스트의 레올로지 특성을 조절하는 방법은 다양하게 있으나 디스펜싱용 실버 페이스트를 디스펜싱 프린트로 인쇄할 때, 초기 선폭과 퍼지는 정도는 페이스트의 기본이 되는 캐리어 비이클의 영향이 클 것으로 예상하였다. 따라서 본 연구에서는 유기 바인더의 함량을 바꿔 디스펜싱용 실버 페이스트 점도를 조절하였고 유변물성 조절제의 함량을 바꿔 항복응력을 조절하였다.

Table 1. The ratio between the organic binder and rheological properties additive

	#1	#2	#3	#4
유기 바인더:유변물성 조절제	2:0	1.7:0.3	1.5:0.5	1:1

Table 1 과 같이 캐리어 비이클 제조시 유기 바인더와 유변물성 조절제의 함량 비율을 2:0, 1.7:0.3, 1.5:0.5, 1:1 으로 나누어 캐리어 비이클을 제조하였고, 제조된 캐리어 비이클과 디스펜싱 프린트를 이용하여 인쇄를 하였다. 그리고 인쇄 직후 선폭과 10 분이 경과되었을 때 선폭을 측정하여 얼마나 선폭이 퍼졌는지 확인하였다.

Table 2. The effect of carrier vehicle ratio on degree of spread line width after dispensing printing

유기 바인더:유변물성 조절제	인쇄 직후 선폭(μm)	10분 후 선폭(μm)	퍼진정도(%)
2:0	410.99	441.93	7.53
1.7:0.3	310.57	313.21	0.85
1.5:0.5	278.66	280.11	0.52
1:1	197.76	198.24	0.24

유변물성 조절제가 전혀 첨가되지 않은 캐리어 비이클의 경우, 디스펜싱 프린트의 스크류 펌프에 의해 shear stress 가 가해져 점도가 낮아지고 노즐에서 토출 되었을 때, 캐리어 비이클 자체의 항복응력이 낮기 때문에 점도 회복이 느리다. 따라서 오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.와 오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.~16 에서와 같이 유기바인더와 유변물성 조절제의 함량 비율이 2:0 인 경우 인쇄 직후 선폭이 가장 넓게 측정되었고, 유변물성 조절제의 함량을 점점 늘릴수록 인쇄 직후 선폭의 수치가 줄어드는 경향을 확인할 수 있었다. 유기 바인더 경우 함량이 감소하면 캐리어 비이클의 점도가 감소하여 퍼지는데 시간이 시간이 짧아져 퍼지는 정도가 증가될 것으로 예상했으나, 반대의 결과가 측정되었다. 이러한 결과는 유변물성 조절제의 영향에 의한 것으로 예상된다. 유변물성 조절제의 함량이 증가할수록 항복응력이 커져 점도 회복이

빨라진다. 따라서 유변물성 조절제가 많이 첨가된 캐리어 비이클의 경우 노즐에서 토출되었을 때 상대적으로 유변물성 조절제가 적게 첨가된 캐리어 비이클 보다 초기 점도로 회복하는데 시간이 짧다. 그 결과, 유기 바인더가 줄어들었음에도 불구하고 상대적으로 항복응력이 높기 때문에 선폭의 퍼짐 정도가 적은결과가 나왔다. 이러한 결과를 바탕으로 유기 바인더와 유변물성 조절제의 함량 비율을 1:1 로 하였을 때 레올로지 특성이 가장 우수하다고 판단되어 디스펜싱용 실버 페이스트의 캐리어 비이클로 사용하였다.

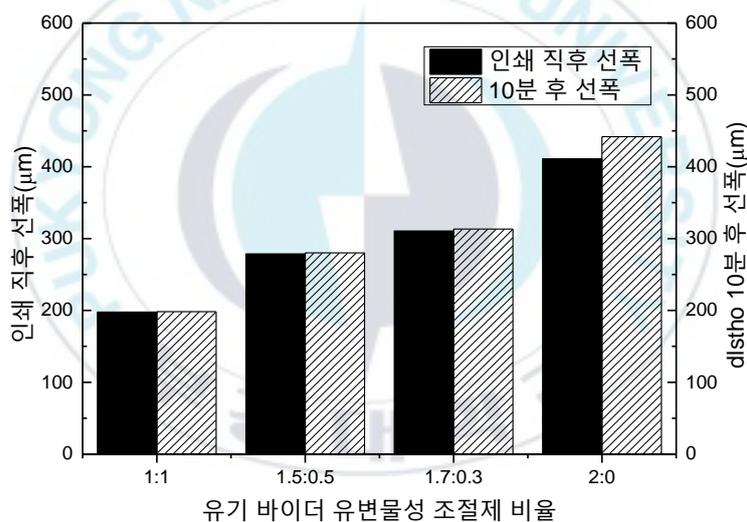


Figure 14. A line width after printing and 10 minute printing according to the content ratio

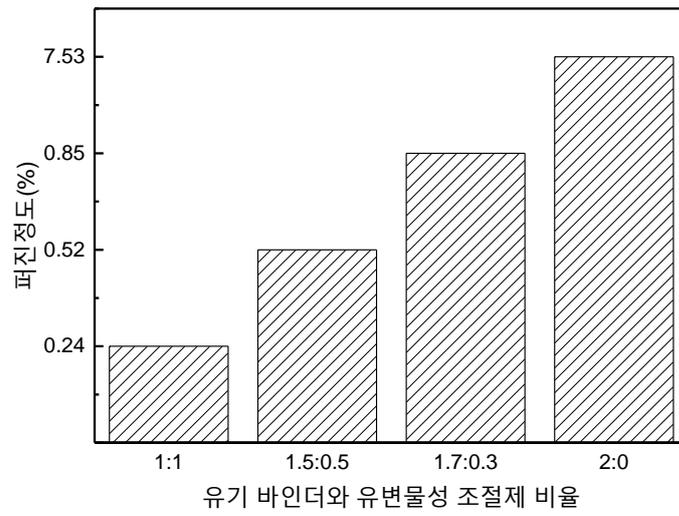
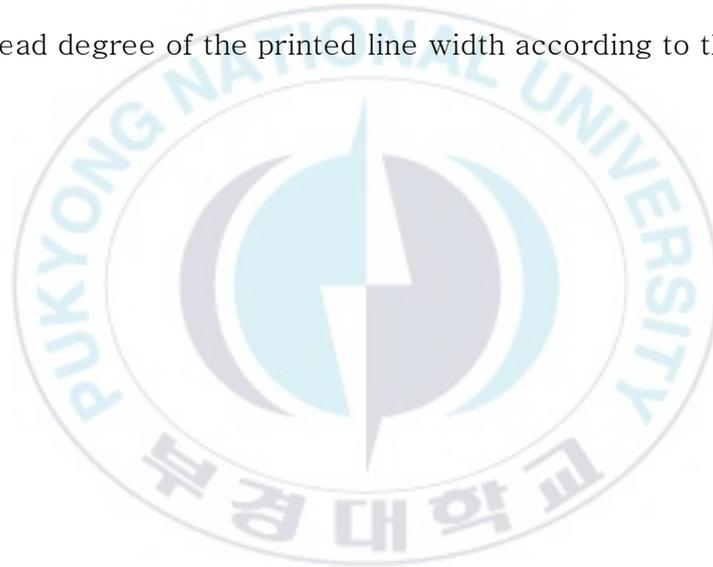
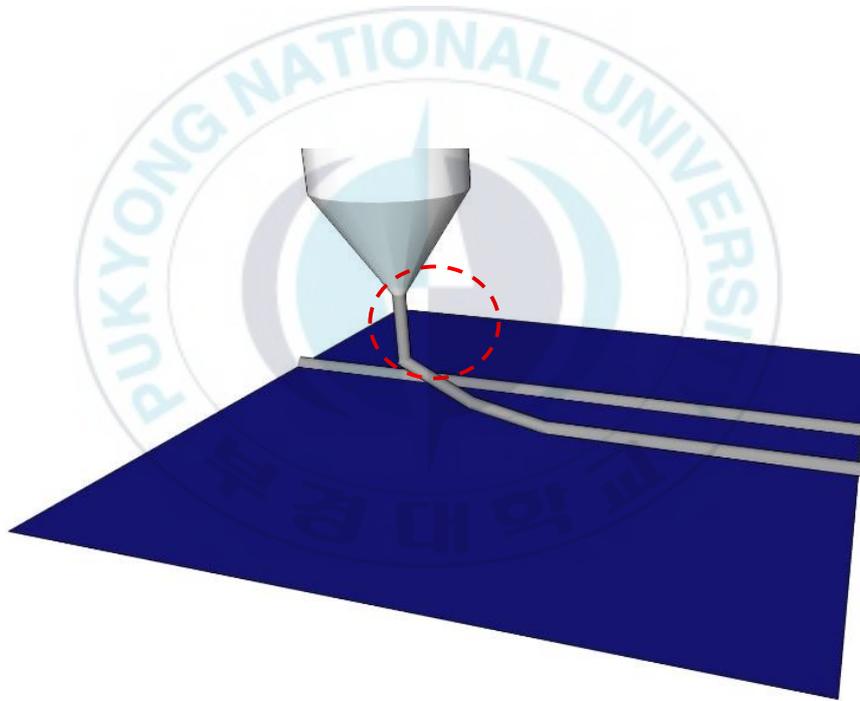


Figure 15. Spread degree of the printed line width according to the content ratio



## 나. 저분자 타입에서 고분자 타입 유기 바인더로 변경

앞에서 사용된 유기 바인더는 톨루엔과 에탄올의 비율이 80:20 인 용매에 바인더를 5%를 용해시켰을 때 4 cP 의 점도를 가지는 저분자 타입의 물질이었다. 하지만 저분자 타입의 유기 바인더를 첨가한 캐리어 비이클은 고분자 타입의 유기 바인더를 첨가한 캐리어 비이클에 비해서 예사성이 적을 것으로 예상되었다. 만약 디스펜싱 프린트로 예사성이 적은 실버 페이스트를 인쇄 한다면 늘어나는 효과가 적기 때문에, **Figure 16** 과 같이 붉은 점선 원형으로 표시한 부위에서 노즐 직경보다 좁은 선폭을 구현하기 힘들 것이다.



**Figure 16.** The example of the spinnability dispensing printed paste

따라서 톨루엔과 에탄올의 비율이 80:20 인 용매에 바인더를 5%를 용해시켰을 때 300 cP 의 점도를 가지는 고분자 타입의 유기 바인더를 사용하여 캐리어 비히클을 만든 후 예사성을 상승시키는 방향으로 실험을 계획하였다. 저분자 타입의 유기 바인더의 유변물성 조절제와 함량 비율이 1:1 인 캐리어 비이클이 인쇄 직후 선폭과 퍼짐정도의 결과가 가장 좋았기 때문에 저분자 타입의 유기 바인더가 유기 용매에 고형분 대비 1 wt% 용해 되었을 때 점도와 고분자 타입의 유기 바인더가 유기 용매에 고형분 대비 몇 %가 용해되어야 유사한 점도를 갖는지 알아보기로 하였다. 이때, 유변물성 조절제가 점도에 미치는 영향을 제외하기 위해 비불소계 분산제와 저분자 또는 고분자 유기 바인더만 유기 용매에 용해시켜 점도를 측정 하였다.

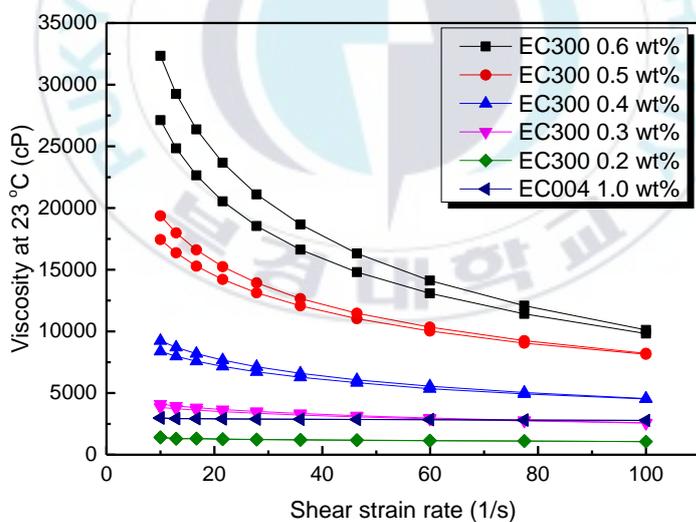


Figure 17. The viscosity of the carrier vehicle by the organic binder type and ratio

Figure 17 와 같이 고분자 타입 유기 바인더 첨가 함량이 높을수록 솔루션의 점도가 증가하는 경향을 확인하였다. 특히 고분자 타입 유기 바인더를 고휘분 대비 0.2 wt% 첨가한 솔루션의 경우 전체적으로 저분자 타입 유기 바인더를 고휘분 대비 1.0 wt% 첨가한 솔루션에 비해 점도가 낮았다. 그리고 고분자 타입 유기바인더를 고휘분 대비 0.3 wt% 첨가한 솔루션의 경우 shear rate 가  $60 \text{ s}^{-1}$  이하에서는 상대적으로 점도가 약간 높지만 shear rate 가  $60 \text{ s}^{-1}$  이상에서는 저분자 타입 유기 바인더를 고휘분 대비 1.0 wt% 첨가한 솔루션의 점도와 가장 유사하게 측정 되었다. 따라서 고분자 타입 유기바인더를 0.3 wt%를 첨가하여 캐리어 비이클을 제조하기로 결정하였고, 이를 이용하여 디스펜싱용 실버 페이스트를 제조하여 사용하였다.



## 2. ZnO 나노 파우더 첨가 함량에 따른 셀효율 영향성

원소 Pb 은 결정질 실리콘 웨이퍼에 코팅되어 있는 반사 방지막을 에칭할 때 쓰이는 글라스 프리트의 주된 원료이다. Pb 뿐만 아니라 다양한 원소들이 글라스 프리트에 사용되고 있는데, 본 논문에서 사용한 글라스 프리트의 주된 조성은 Ceradyneviox 사의 카탈로그를 확인하였고 그 조성은 Table 3 과 같다.

Table 3. Glass Frit V2172 main composition

Glass Frit V2172	
Oxd number	Composition
Oxd F	SiO <sub>2</sub>
Oxd 2	PbO
Oxd 3	ZnO

Table 3 에 나온 바와 같이 본 논문에서 사용한 글라스 프리트의 주요 구성 성분은 SiO<sub>2</sub>, PbO, ZnO 로서, SiO<sub>2</sub> 와 PbO, ZnO 가 추가 되어 결정질 실리콘 웨이퍼에 코팅되어 있는 반사 방지막을 에칭하고 있음을 확인할 수 있었다.<sup>27)</sup> 하지만 분쇄하기 전의 글라스 프리트는 Figure 19. (a)와 같이 상당히 큰 입도를 가진다. 만약 입도가 큰 글라스 프리트를 사용한 디스펜싱용 실버 페이스트로 핑거 전극을 인쇄한다면 반사 방지막을 균일하게 에칭 하기가 힘들어진다. 글라스 프리트의 입도에 따른 에칭 균일성이 효율에 미치는 영향성은 다음 장에서 자세히 다루기로 한다. 입도가 큰 글라스 프리트를 사용한 디스펜싱용 실버 페이스트로 균일한 에칭이 힘들기 때문에, 100 nm 이하의 입도 사이즈를 가지면서 글라스 프리트의 주성분인 ZnO 나노 파우더를 디스펜싱용 실버

페이스트에 첨가한다면 핑거 전극이 소성될 때 반사 방지막을 균일하게 에칭하여 ZnO 나노 파우더를 첨가하지 않은 디스펜싱용 실버 페이스트에 비해 효율이 높게 나올 것이라 예상하였다.<sup>27)</sup> ZnO 나노 파우더의 영향을 확인하기 위해 ZnO 나노 파우더를 고형분 대비 0, 1, 5 wt%만큼 첨가한 3 종류의 디스펜싱용 실버 페이스트와 디스펜싱 프린트로 결정질 실리콘 태양전지를 제작하였고 각 소성온도 별로 효율을 측정하였다. ZnO 나노 파우더 첨가 함량에 따른 소성 온도 구간별 효율 측정결과를 나타내는 Figure 18 을 보면, ZnO 나노 파우더를 첨가하지 않은 실버 페이스트의 경우 ZnO 나노 파우더를 고형분 대비 1, 5 wt% 첨가한 실버 페이스트 보다 전반적으로 효율이 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한 ZnO 나노 파우더를 고형분 대비 1 wt% 첨가한 실버 페이스트는 ZnO 나노 파우더를 고형분 대비 5 wt% 첨가한 실버 페이스트 보다 전반적으로 효율이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

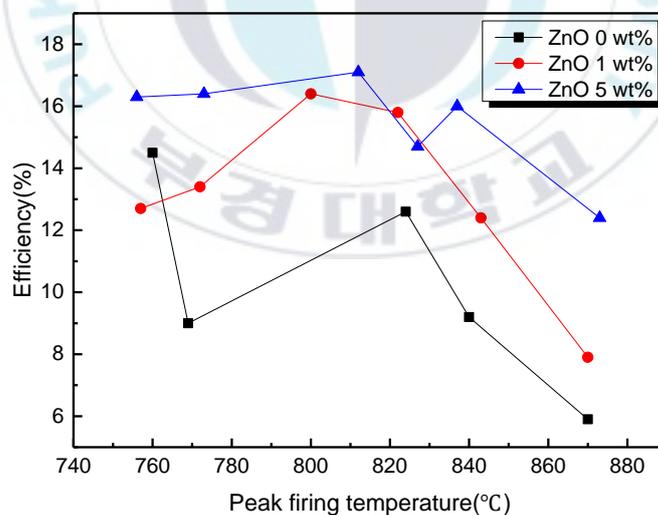


Figure 18. Efficiency according to the amount of zinc oxide nanopowder

결과를 종합해 보면 글라스 프리트의 주성분이고 100 nm 이하의 입도를 가지는 ZnO 나노 파우더를 디스펜싱용 실버 페이스트에 고형분 대비 5 wt%를 첨가를 한다면 반사 방지막을 균일하게 에칭하는 효과를 얻을 수 있고, 그 결과 소성 온도 구간별로 효율이 상승하는 것을 알 수 있었다. 따라서 추후 실험은 ZnO 나노 파우더를 디스펜싱용 실버 페이스트에 5 wt% 첨가하여 진행하였다.



### 3. 글라스 프리트 분쇄 유무에 따른 셀효율 영향성

결정질 실리콘 태양전지의 효율에 영향을 미치는 여러 인자들이 존재하는데, 그 중 글라스 프리트는 효율에 큰 영향을 미치는 인자 중 하나이다.<sup>21)</sup> 글라스 프리트는 주로 실버 전극이 실리콘 웨이퍼와 박리가 되지 않도록 부착력을 향상시키는 역할을 하고 실리콘 웨이퍼에서 생성된 전자들이 실버 전극으로 이동이 가능하도록 실리콘 웨이퍼에 코팅되어있는 반사 방지막 층을 에칭 시켜주는 역할을 한다. 이러한 글라스 프리트의 에칭 역할이 실리콘 태양전지 효율에 큰 영향을 미치게 되는데, 고효율의 태양전지 셀을 얻기 위해서는 실버 전극이 소성될 때 글라스 프리트가 반사 방지막을 고르게 에칭을 시켜줘야 한다. 만약 부분적으로 과도한 에칭이 되어 실리콘 태양전지의 병렬 저항 감소로 인하여 실리콘 태양전지의 효율이 감소하게 된다. 본 실험에서는 Figure 19. (a)과 같이 10  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 가지는 기존의 글라스 프리트를 분쇄기로 분쇄하여 Figure 19. (b)와 같이 3  $\mu\text{m}$  이하의 입도를 가지는 글라스 프리트를 제조하였다.

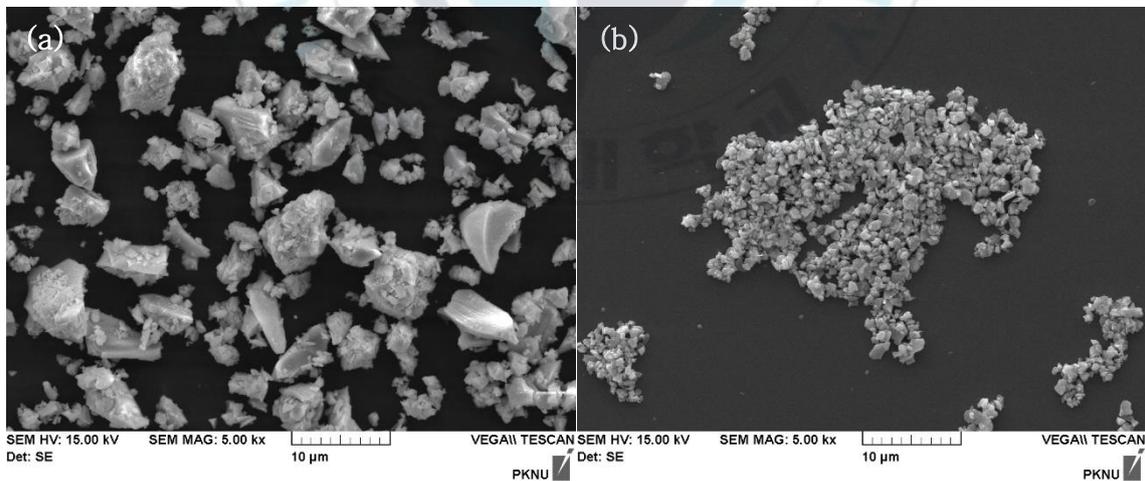
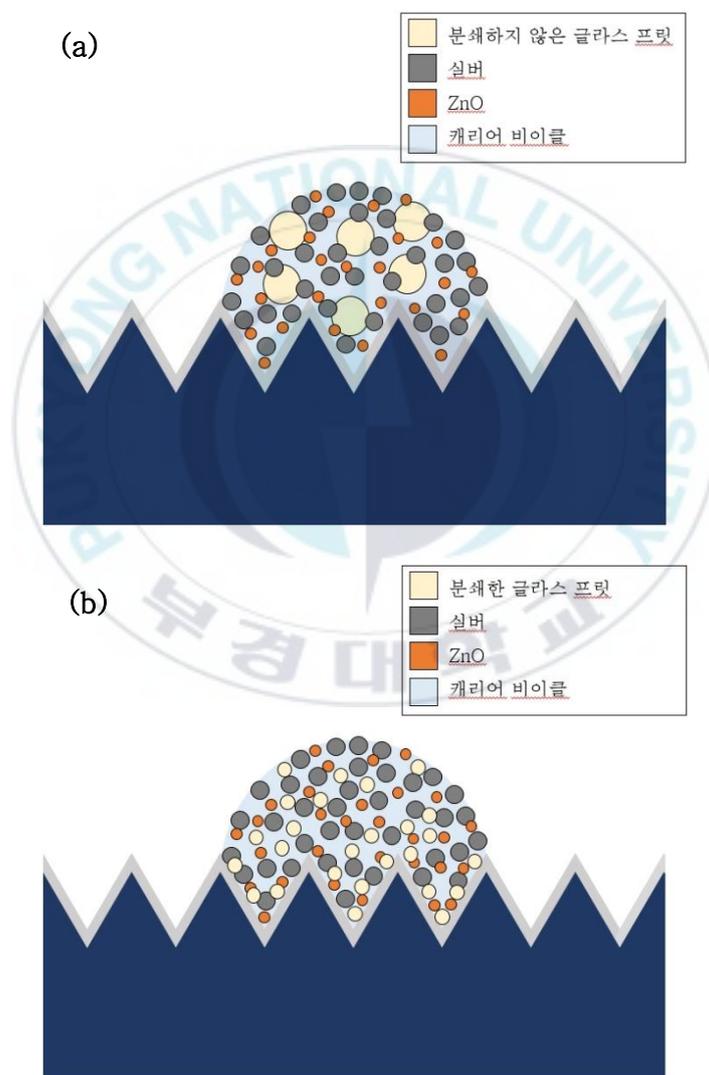


Figure 19. SEM images of glass frit (a) before pulverization, (b) after pulverization

디스펜싱 프린트를 이용하여 핑거 전극을 인쇄할 때, 입도가 큰 글라스 프리트를 사용하여 제조된 디스펜싱용 실버 페이스트로 미세 선폭을 구현한다면 **Figure 20. (a)**와 같이 글라스 프리트의 불균일하게 분포되어 균일한 에칭 되지 않을 것이다. 만약 입도가 작은 글라스 프리트를 사용하여 제조된 디스펜싱용 실버 페이스트로 미세 선폭을 구현한다면 **Figure 20. (b)**와 같이 글라스 프리트의 균일하게 분포되어 균일한 에칭이 되고, 결정질 실리콘 태양전지 효율에 큰 영향을 미치게 될 것이라 예상하였다.

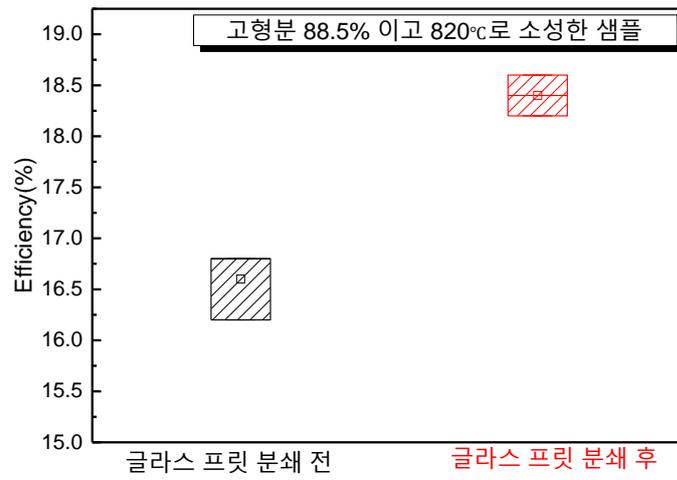


**Figure 20.** (a) Large size glass frit particle distribution on the fine line width, (b) Small size glass frit particle distribution on the fine line width

따라서 핑거 전극의 미세 선폭을 구현하면서 균일한 에칭을 위해 입도가 작은 글라스 프릿을 제조하였다. <sup>11)18)21)</sup> Figure 21 와 같이 글라스 프릿을 분쇄하지 않고 입도가 큰 글라스 프릿을 이용하여 제조된 디스펜싱용 실버 페이스트로 핑거 전극을 인쇄 하여 결정질 실리콘 태양전지를 제조하였을 때 셀 최대 효율이 16.8%가 나온 반면, 글라스 프릿을 분쇄하여 입도가 작은 글라스 프릿으로 제조된 디스펜싱용 실버 페이스트를 이용하여 제조된 결정질 실리콘 태양전지의 셀 최대효율은 18.6%가 나왔다. 그리고 오류! 참조 원본을 찾을 수 없습니다.에서 확인할 수 있듯이 분쇄한 글라스 프릿을 이용하여 제조한 태양전지 샘플이 글라스 프릿을 분쇄하지 않은 것 보다 우수한 전기적 특성을 얻었다. 이러한 결과를 통해 입도가 작은 글라스 프릿이 반사 방지막을 균일하게 에칭하여 핑거 전극에서 더 많은 전자를 수집되도록 하고, 글라스 프릿의 과에칭을 방지하여 병렬저항을 높게 유지함으로써 셀 효율을 상승시킨 것으로 분석된다. 글라스 프릿 입도가 셀효율에 영향을 미치는 인자임을 확인 할 수 있었다

**Table 4.** Relationship between glass frit pulverization effectiveness and cell efficiency

	설정 온도(°C)	설정 승온률(°C/s)	V <sub>oc</sub> (V)	I <sub>sc</sub> (A)	FF(%)	Eff(%)	R <sub>sh</sub> (Ω)
글라스 프릿 분쇄 전	820	97	0.609	8.396	77.0	16.2	4.06
	820	97	0.619	8.469	78.2	16.8	4.92
	820	97	0.619	8.475	77.9	16.8	5.68
글라스 프릿 분쇄 후	820	97	0.642	8.978	75.6	18.2	7.58
	820	97	0.643	9.055	76.4	18.6	7.13

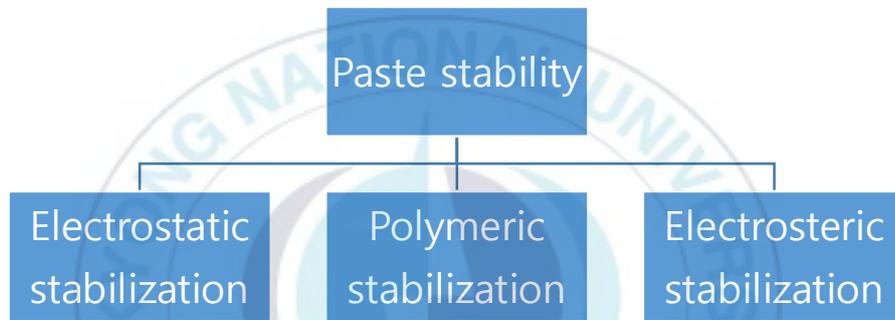


**Figure 21.** Relationship between glass frit pulverization effectiveness and cell efficiency



#### 4. 불소계 분산제 첨가 유무에 따른 핑거 전극 선폭 및 셀효율 영향성

본 논문에서는 디스펜싱용 실버 페이스트의 고형분을 고르게 분산시키기 위해 3 롤밀 장비를 사용하였다. 하지만 단순히 장비만으로 페이스트의 고형분을 분산시킨다면 분산 안정성이 떨어져 고형분 입자는 쉽게 응집이 발생하게 되고, 이러한 페이스트를 이용하여 디스펜싱 프린트로 인쇄를 시도하였다면 노즐이 쉽게 막히게 된다. 따라서 디스펜싱용 실버 페이스트의 분산 안정성을 향상 시켜야 하는데, 일반적으로 분산 안정성을 향상시키기 위한 방법은 **Figure 22** 과 같은 3 가지 방식이 존재한다.



**Figure 22.** Paste distribution method

본 논문에서는 polymeric stabilization 방식을 사용하여 페이스트의 분산을 안정화 하였다. 페이스트 제조 시 사용한 분산제는 불소계 분산제 FC-4430 과 비불소계 분산제 PD-2246 을 사용하여 페이스트를 제조하였다. 같은 크기의 노즐을 이용했을 때 **Figure 23** 와 같이 불소계 분산제만 첨가하여 제조된 페이스트를 이용하여 디스펜싱 프린트로 인쇄할 경우, 비불소계 분산제만 첨가한 페이스트를 이용하여 디스펜싱 프린트로 인쇄한 경우보다 좁은 인쇄 선폭을 구현 할 수 있었다. 비불소계 분산제는 분산을 목적으로 제조된 첨가제 이지만, 불소계 분산제의 원래 용도는 인쇄된 패턴의 표면 도막을 고르고 매끈하게 만들어 주는 레벨링제이다. 따라서 불소계 분산제만 첨가한 페이스트는

비불소계 분산제만 첨가한 페이스트 보다 파티클 간의 응집이 많아 분산 상태가 좋지 못하게 되고, 그 결과 상대적으로 점도와 항복응력 커져 고중횡비를 가지는 핑거 전극을 인쇄할 수 있었던 것으로 분석된다.

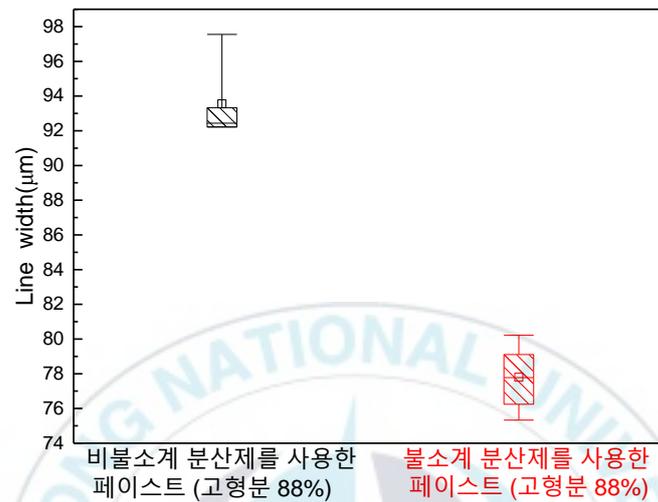
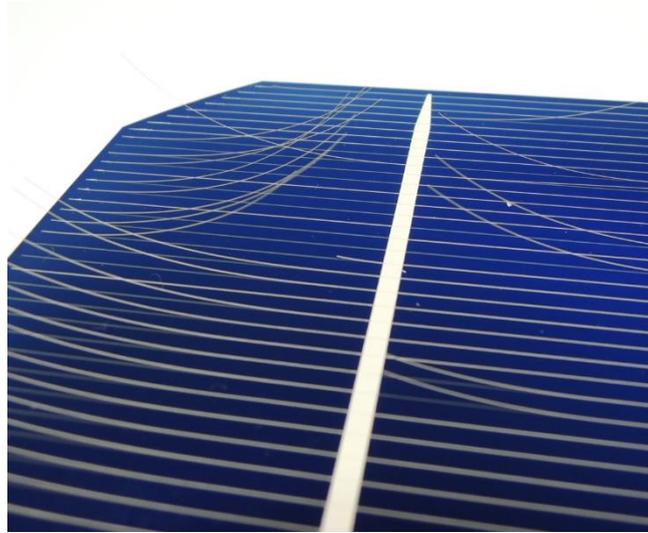


Figure 23. Dispensing printed line width according to the type of dispersant

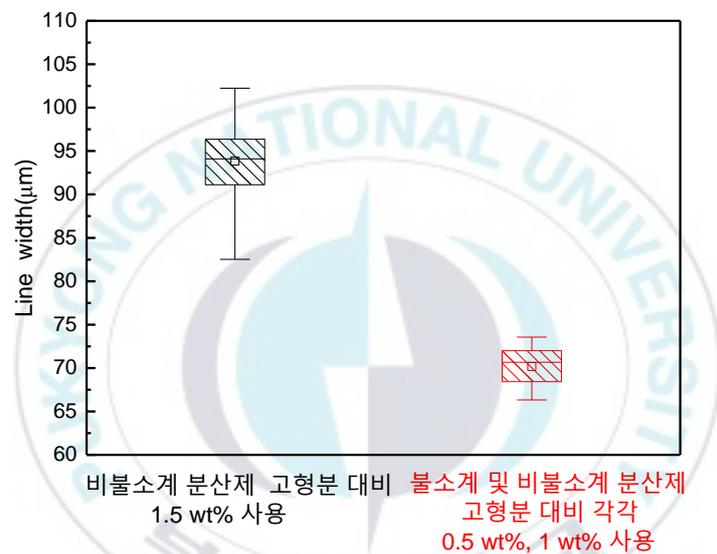
하지만, Figure 24 과 같이 불소계 분산제만 첨가한 페이스트를 이용하여 인쇄한 핑거 전극을 급성 소성로에서 소성을한 경우에는 전극의 박리되는 현상이 관찰되었다. 이러한 핑거 전극의 박리 현상은 다음과 같은 이유로 인해 발생하는 것으로 추측된다. 첫째, 비불소계 분산제 첨가를 통해 점도와 항복응력이 커진 실버 페이스트로 핑거 전극을 인쇄할 때, 실버 페이스트가 전극과 웨이퍼 계면 사이를 채우지 못하여 다수의 공극이 발생하고, 이로 인해 접착력이 감소하여 소성 후 핑거 전극의 박리가 발생하는 것으로 추정된다.



**Figure 24.** Finger electrode delamination due to the addition of the fluorinated surfactant

비불소계 분산제만 첨가한 페이스트의 경우 불소계 분산제만 첨가한 페이스트와 비교하여 항상 인쇄 선폭이 넓게 측정되었다. 이는 불소계 분산제만 첨가한 페이스트에 비하여 비불소계 분산제만 첨가한 페이스트가 점도와 항복응력이 낮다는 의미가 된다. 따라서 불소계 분산제만 사용한 페이스트로 인쇄된 핑거 전극과 달리 비불소계 분산제만 사용한 페이스트로 인쇄된 핑거 전극은 상대적으로 실버 전극과 결정질 실리콘 태양전지 계면 사이에 공극이 적었을 것이다. 그 결과 급성 소성로에서 소성한 후에도 핑거 전극의 박리가 일어나지 않았다. 둘째, 소성 후 불소계 분산제의 fluorine 이 전극과 웨이퍼 계면 사이에 남아 있어 표면을 hydrophobic 하게 만들어 핑거 전극의 접착력을 감소시켜 박리된 것으로 추정된다. 여전히 75  $\mu\text{m}$  노즐을 장착시킨 디스펜싱 프린트로 인쇄시 핑거 전극의 선폭이 넓어 결정질 태양전지의 수광 면적을 감소시켜 셀효율을 감소 시키므로, 핑거 전극의 선폭을 좀 더 좁힐 필요가 있었다. 따라서 비불소계 분산제를 사용하여 실버 전극과 결정질 실리콘 태양전지의 계면 사이를 향상 시키면서 계면 사이에는 영향을 주지 않을 만큼의 불소계 분산제를 소량 첨가하여 얇은 인쇄

선폭을 구현해보기로 하였다. **Figure 25** 와 같이 비불소계 분산제만 고형분 대비 1.5 wt% 사용한 페이스트를 이용하여 75  $\mu\text{m}$  노즐이 설치된 디스펜싱 프린트로 핑거 전극을 인쇄할 경우 평균 93.83  $\mu\text{m}$ 의 선폭이 구현 되었지만, 불소계 분산제를 고형분 대비 0.5 wt%, 비불소계 분산제를 고형분 대비 1.0 wt%를 혼용하여 사용한 페이스트는 평균 70.18  $\mu\text{m}$ 의 선폭이 구현되었다. 그리고 급성 소성로에서 소성 후에도 핑거 전극의 박리현상은 관찰되지 않았다.



**Figure 25.** Line width according to the fluorinated and non-fluorinated surfactant mixed presence

그리고 75  $\mu\text{m}$  노즐이 설치된 디스펜싱 프린트로 기준 페이스트와 비불소계 분산제를 고형분 대비 1.5 wt% 사용한 페이스트와 불소계 분산제를 고형분 대비 0.5 wt%, 비불소계 분산제를 고형분 대비 1.0 wt%를 혼용하여 사용한 페이스트를 이용하여 각각 결정질 실리콘 태양전지를 제작하였고 소성온도 구간별로 효율을 비교해 보았다. 그 결과 **Figure 26** 과 같이 불소계 분산제를 고형분 대비 0.5 wt%, 비불소계 분산제를

고형분 대비 1.0 wt%를 혼용하여 사용한 페이스트가 800, 810, 820, 830 °C 모든 소성온도 구간에서 비불소계 분산제를 고형분 대비 1.5 wt% 사용한 페이스트보다 효율이 상대적으로 높게나온 결과를 얻었으며, 셀 최대 효율은 810, 820 °C 소성온도 구간에서 기준 샘플보다 0.1% 높은 19%가 나왔다. 이는 비불소계 분산제에 의한 실버 전극과 결정질 실리콘 태양전지 계면 사이의 접촉 상승 효과와 불소계 분산제에 의한 실버 전극의 선폭 감소를 통한 결정질 실리콘 태양전지의 수광 면적 상승효과로 효율이 상승된 것으로 예상된다.

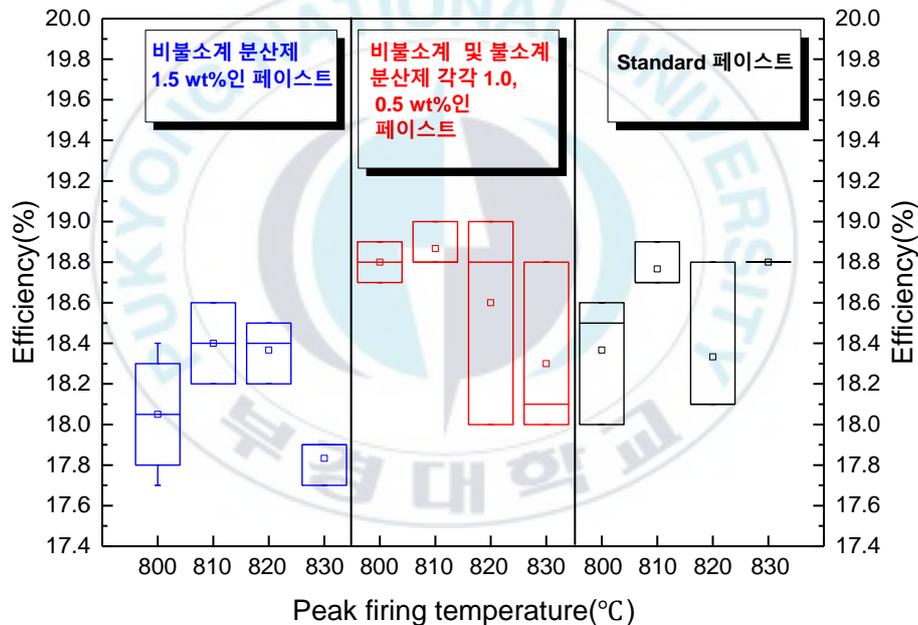


Figure 26. Efficiency according to the fluorinated and non-fluorinated surfactant mixed presence

## V. 결 론

본 연구에서는 실리콘 태양전지 산업계 동향에 맞춰 스크린 프린터와 디스펜싱 프린트를 혼용한 dual printing 방식을 사용하여 결정질 실리콘 태양전지를 제작하였다. 그리고 디스펜싱용 실버 페이스트 조성 변화를 통한 셀효율 상승을 목적으로 실험을 진행하였으며, 다음과 같은 결과를 도출하였다.

### (1) 유기바인더와 유변물성 조절제 조절을 통한 레올로지 특성 개선

유기 바인더와 유변물성 조절제 적정함량 선택은 웨이퍼에 인쇄된 캐리어 비이클의 초기 선폭과 시간경과에 따른 캐리어 비이클 퍼짐의 정도, 캐리어 비이클의 예사성을 고려하여 선택하였다. 고분자 유기 바인더와 유변물성 조절제의 함량 비율이 0.3:1 인 캐리어 비이클이 적정함량 이었으며, 이러한 캐리어 비이클을 사용한 실버 페이스트로 디스펜싱 하였을 때, 고종횡비를 갖는 핑거 전극을 얻을 수 있다. 따라서 태양전지의 수광 면적 확대 및 직렬저항 개선을 통해 셀효율에 좋은 영향을 미치게 될 것이다.

### (2) ZnO 나노 파우더 첨가를 통한 셀효율 개선

Ceradyneiox 사에서 제공하는 글라스 프리트의 주조성표를 참고하여 ZnO 나노 파우더를 디스펜싱용 실버 페이스트에 첨가하기로 결정하였다. 디스펜싱용 실버 페이스트에 ZnO 나노 파우더를 고형분 대비 5 wt% 첨가하였을 때, ZnO 나노 파우더를 고형분 대비 0, 1 wt% 첨가한 디스펜싱용 실버 페이스트 보다 셀효율이 높게 나오는

경향성을 얻었다. 이를 통해 글라스 프리트 보다 입도가 작은 ZnO 첨가는 반사 방지막을 균일하게 에칭 해줌으로써 셀효율 상승에 효과가 있음을 확인하였다.

### (3) 글라스 프리트 분쇄를 통한 셀효율 개선

분쇄 전 글라스 프리트의 SEM 을 촬영을 통해 글라스 프리트의 입도가 큰 것을 확인하였고, 분쇄 전 글라스 프리트를 첨가한 디스펜싱용 실버 페이스트로 제조된 결정질 실리콘 태양전지의 셀 최대효율이 16.8%로 측정되었다. 이러한 낮은 셀효율의 원인이 입도가 큰 글라스 프리트에 의해 반사 방지막이 균일하게 에칭 되지 못하고, 국부적으로 과도한 에칭이 되어 병렬저항이 낮아진 것으로 생각되었다. 따라서 글라스 프리트 분쇄하기로 결정하였다. 글라스 프리트를 분쇄 후 SEM 을 촬영해본 결과 기존의 글라스 프리트 보다 작고 균일한 입도를 가지는 것을 확인하였고, 분쇄한 글라스 프리트를 첨가한 디스펜싱용 실버 페이스트로 제조된 결정질 실리콘 태양전지의 최대 효율은 18.6%가 나왔다. 따라서 글라스 프리트 분쇄가 반사 방지막을 균일하게 에칭 시켜주고 국부적으로 과도한 에칭을 방지하는 것을 예상할 수 있었다.

### (4) 불소계 분산제 첨가를 통한 셀효율 개선

불소계 분산제만 첨가한 디스펜싱용 실버 페이스트로 인쇄한 경우 미세 선폭이 구현이 가능하지만 소성 후 샘플의 핑거 전극이 박리되는 현상이 발견되었고, 비불소계 분산제만 첨가한 디스펜싱용 실버 페이스트로 인쇄한 경우 소성 후 샘플의 핑거 전극 박리현상은 없으나 미세 선폭 구현이 힘든 문제점이 발견되었다. 따라서 불소계 분산제를 사용하였을 때 미세 선폭을 구현할 수 있는 장점과 비불소계 분산제를

사용하였을 때 실버 전극과 실리콘 웨이퍼 계면 사이의 안정적인 접착력을 구현할 수 있는 장점을 고려하여 각각의 분산제를 고형분 대비 각각 0.5 wt%, 1 wt%로 혼용 사용하여 디스펜싱용 실버 페이스트를 제조하였다. 그 결과 75  $\mu\text{m}$  노즐이 설치된 디스펜싱 프린트로 인쇄 하였을 때, 평균 70.18  $\mu\text{m}$  의 선폭이 구현되었고 셀 최대 효율이 19%가 나온 결과를 얻었다.



## 참 고 문 헌

- (1) 이준신, 김경해, (2007), 태양전지공학, 도서출판그린
- (2) 권기영, 신형철, 이종호, (2013), 현대 반도체 소자 공학, 한빛아카데미
- (3) [http://en.wikipedia.org/wiki/Solar\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell)  
(last accessed on the date of the 27th of April, 2015)
- (4) Kwon, T., Kim, S., Kyung, D., Jung, W., Kim, S., Lee, Y., Kim, Y., Jang, K., Jung, S., Shin, M. & Yi, J. (2010). The effect of firing temperature profiles for the high efficiency of crystalline Si solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 94(5), 823-829.
- (5) Kim, K., Dhungel, S. K., Gangopadhyay, U., Yoo, J., Seok, C. W., & Yi, J. (2006). A novel approach for co-firing optimization in RTP for the fabrication of large area mc-Si solar cell. *Thin solid films*, 511, 228-234.
- (6) Hilali, M. M., Nakayashiki, K., Khadilkar, C., Reedy, R. C., Rohatgi, A., Shaikh, A., Kim, S. & Sridharan, S. (2006). Effect of Ag particle size in thick-film Ag paste on the electrical

and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(1), A5–A11.

- (7) Ballif, C., Huljić, D. M., Willeke, G., & Hessler-Wyser, A. (2003). Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: structural and electronic properties of the interface. *Applied physics letters*, 82(12), 1878–1880.
- (8) Hannebauer, H., Dullweber, T., Falcon, T., & Brendel, R. (2013). Fineline printing options for high efficiencies and low Ag paste consumption. *Energy Procedia*, 38, 725–731
- (9) Kossen, E., Heurtault, B., & Stassen, A. F. (2010, September). Comparison of two step printing methods for front side metallization. In *Proc 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Valencia, Spain (pp. 2099–2100).
- (10) Urban, T., Wissen, D., Mette, A., & Fischer, M. (2012, September). Improvement of the solar cell efficiency by reducing the series resistance using a print-on-print process. In *Proc 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Frankfurt, Germany (pp. 1660–1662).
- (11) Hannebauer, H., Falcon, T., Hesse, R., Dullweber, T., & Brendel, R. (2011, September). 18.9%-efficient screen-printed solar cells applying a print-on-print process. In

Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany (pp. 5-9).

- (12) Che, Q., Yang, H., Lu, L., & Wang, Y. (2013). Preparation of lead-free nanoglass frit powder for crystalline silicon solar cells. *Applied Energy*, 112, 657-662.
- (13) Pospischil, M., Klawitter, M., Kuchler, M., Specht, J., Luegmair, M., König, M., Mohr, C., wende, L., Loseen, J., Doll, O., Koehler, I., Zngerle, R., Clement, F. & Biro, D. (2013) Process Development for a High-Throughput Fine Line Metallization Approach Based on Dispensing Technology. In 4<sup>th</sup> Workshop on Metallization for Crystalline Silicon Solar Cells
- (14) Chen, X., Church, K., Yang, H., Cooper, I. B., & Rohatgi, A. (2011, June). Improved front side metallization for silicon solar cells by direct printing. In Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE (pp. 003667-003671). IEEE.
- (15) Pospischil, M., Specht, J., Gentischer, H., König, M., Hörteis, M., Mohr, C., Roland, Z., Clement, F. & Biro, D. (2012). Correlations between finger geometry and dispensing paste rheology. In 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (pp. 1773-76).
- (16) Fork, D. K., & Zimmermann, T. S. (2012). U.S. Patent No. 8,322,025. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- (17) Church, K. H., Clark, P. A., Chen, X., Owens, M. W., & Stone, K. M. (2009). U.S. Patent Application 12/552,448.
- (18) Kim, S. Y., Kim, S. J., Jee, S. S., Park, J. M., Park, K. H., Park, S. C., Cho, E. A., Lee, J. H., Song, I. Y., Lee, S. M., Han, I. T., Lim, K. R., Kim, W. T., Park, J. C., Ecker, J., Kim, D. H. & Lee, E. S. (2013). Capillary flow of amorphous metal for high performance electrode. Scientific reports, 3.
- (19) Pospischil, M., Zengerle, K., Specht, J., Birkle, G., Koltay, P., Zengerle, R., Henning, A., Neidert, M., Mohr, C., Clement, F. & Biro, D. (2011). Investigations of thick-film-paste rheology for dispensing applications. Energy Procedia, 8, 449-454.
- (20) Park, J. M., Park, K. H., Park, E. S., Hong, S. M., Kim, S. Y., Jee, S. S., Lee, E. S., Kim, S. J., Kim, D. H. & Eckert, J. Effect of Metallic Glass Particle Size on the Contact Resistance of Ag/Metallic Glass Electrode. Metallurgical and Materials Transactions A, 46(6), 2443-2448.
- (21) Zhang, W., & Unit, P. B. (2011). How Silver Paste Can Improve Silicon Solar Cell Performance/Cost Ratio. Hereaus Materials Technology LLT.
- (22) Pospischil, M., Kuchler, M., Klawitter, M., Rodriguez, C., Padilla A., Efinger, R., Gentischer, H., Wende, L., Doll, O., Clement, F. & Biro, D. (2014). Ultrafine Front Side Metallization on

Silicon Solar Cells by Industrial Dispensing Technology. In 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition

(23) Pospischil, M., Fellmeth, T., Brand, A., Nold, S., Kuchler, M., Klawitter, M., Gentischer, H., Wende, L., Doll, O., Zengerle, R., Clement, F. & Biro, D. (2014). Optimizing Fine Line Dispensed Contact Grids. *Energy Procedia*, 55, 693–701.

(24) Falcon, T. (2011, October). Ultra Fine Line Printing for Silicon Solar Cells... Mesh Screens or Metal Stencils. In Presentation at the 3 rd Metallization workshop, Charleroi, Belgium.

(25) Hannebauer, H., Dullweber, T., Falcon, T., Chen, X., & Brendel, R. (2013). Record low Ag paste consumption of 67.7 mg with dual print. *Energy Procedia*, 43, 66–71.

(26) Chung, B. M., Cho, S. B., Chun, J. W., Kim, Y. S., Okamoto, K., & Huh, J. Y. (2013). Influence of oxygen on Ag ionization in molten lead borosilicate glass during screen-printed Ag contact formation for Si solar cells. *Electrochimica Acta*, 106, 333–341.

(27) Ionkin, A. S., Fish, B. M., Li, Z. R., Lewittes, M., Soper, P. D., Pepin, J. G., & Carroll, A. F. (2011). Screen-printable silver pastes with metallic nano-zinc and nano-zinc alloys for crystalline silicon photovoltaic cells. *ACS applied materials & interfaces*, 3(2), 606–611.