



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

태양전지 전면전극용 실버 잉크에서
실버 네오데카노에이트가
접촉 비저항에 미치는 영향성



2013 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

강 진 수

강진수의 공학석사 학위 논문을 인준함.

2014 년 2 월 21 일



주 심 이학박사 이 상 남 (인)

위 원 공학박사 남 수 용 (인)

위 원 공학박사 신 동 윤 (인)

공 학 석 사 학 위 논 문

태양전지 전면전극용 실버 잉크에서
실버 네오데카노에이트가
접촉 비저항에 미치는 영향성

지도교수 신 동 윤

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2013 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

인 쇄 공 학 과

강 진 수

목차

List of Figures.....	iii
List of Tables	vii
Abstract	viii
I. 서 론.....	1
II. 이 론.....	3
1. 태양전지 (Solar cell)	3
가. 태양전지 기본 원리 및 종류	3
나. 실리콘 태양전지.....	11
다. 실리콘 태양전지 전극의 요구 특성	14
2. 전도성 잉크	15
가. 잉크 조성	15
나. 전도성 잉크 믹싱 및 분산 기술	17
III. 실 험.....	18
1. 태양전지 전면전극용 잉크 제조	18
가. 캐리어 비이클 제조	18
나. 무기 고형분 선택 및 함량 선택	20
2. 전극 인쇄	22
가. 스크린 프린트.....	22
나. 건조 조건 및 소성 프로파일	23

다. 전면전극의 전기적 특성 평가.....	24
3. 유기 실버 첨가 실험	25
IV 결과 및 고찰.....	26
1. 용제, 유기 바인더의 종류와 함량에 따른 특성	26
2. 분산제의 종류와 함량에 따른 분산성 및 반응 특성	29
3. 무기 바인더, 실버 파우더의 종류 및 함량에 따른 전기 특성	33
4. 건조 및 소성 프로파일에 따른 전기 특성	39
5. 유기 실버의 유, 무에 따른 특성	41
가. 접촉 비저항 특성 변화.....	41
나. 태양전지 효율 특성 변화.....	44
V. 결 론.....	51
참 고 문 헌.....	53

List of Figures

Figure 1. The kind of resistivity inside the solar cell	2
Figure 2. Mimetic diagram of electron transfer inside atom by exterior energy	3
Figure 3. (a) intrinsic, (b) p-type, (c) band model and bonding model of n-type	4
Figure 4. Creation of electron and electron hole in energy band model ^[7]	5
Figure 5. Basic component of solar cell	6
Figure 6. Classification of diverse kinds of solar cell from material aspects ^[5]	7
Figure 7. (a) single-crystal silicon wafer, (b) multi-crystal silicon wafer	11
Figure 8. Manufacturing process of solar cell silicon wafer ^[16]	12
Figure 9. The principle that dispersant inside conductible ink disperse solid content	15
Figure 10. (a) homogenizer, (b) ultrasonic processor, (c) planetary mixer, (d) 3-roll mill	17
Figure 11. HAAKE rheoscope 1	19

Figure 12. (a) BYK dispersant, (b) Croda dispersant.....	20
Figure 13. (a) 2 kinds of silver powder, (b) 5 kinds of glass frit.....	21
Figure 14. Producing a sample for measurement of contact resistivity of solar cell using screen print	22
Figure 15. RTP (Rapid thermal processor)	23
Figure 16. (a) probe station, (b) measuring contact resistivity	24
Figure 17. Before and after printing solar cell electrode using solid-crystal wafer	25
Figure 18. Graph of changes in viscosity according to the ratio of BCA and xylene.....	26
Figure 19. Graph of changes in viscosity according to the ratio of BCA and terpineol.....	27
Figure 20. Test method for testing the degree of dispersant dispersion (a) 1 hour after dispersion, (b) 24 hours after dispersion.....	29
Figure 21. Yellowing due to the reaction of KD-1 dispersant with EC.....	31
Figure 22. Gelation due to the reaction of KD-1 dispersant with EC.....	31

Figure 23. Melting behavior of different glass frit at the firing temperature of 800 °C.....	33
Figure 24. (a) aggregates on the surface of a silver electrode (b) image of particles after ultrasonic dispersion of GF-2811	34
Figure 25. (a) GF-2027-1, (b) GF-2172, (c) GF-0981, (d) GF-2811.....	35
Figure 26. Graph of contact resistivity with different kind of glass frits	36
Figure 27. SEM image of silver powder with different granularity.....	37
Figure 28. Comparison of contact resistivity according to the content of glass frit with different granularity of silver powders.....	38
Figure 29. Firing temperature profile with different peak temperatures.....	39
Figure 30. Contact resistivity of silver electrode with different peak temperature.....	40
Figure 31. Change of contact resistivity in the presence of organic silver with different firing temperatures	41

Figure 32. Efficiency comparison in the presence of organic silver with different firing temperatures.....	44
Figure 33. XRD data of the matrix fo organic silver and binder along with subsequent thermal treatments	45
Figure 34. Morphological change of organic silver along with subsequent thermal treatments	46
Figure 35. TEM images after firing organic silver and silicon wafer with the top coating of SiNx.....	47
Figure 36. Schematic illustration of a fired silver electrode with organic silver	48
Figure 37. Silver colloids inside glass layer	49
Figure 38. Cross section of a silver electrode at the interface with Si, (a) without organic silver and (b) with organic silver.....	50

List of Tables

Table 1. Experimented group of the mixtures of BCA : xylene and BCA : terpineol with diflerent ratios.....	18
Table 2. Physical properties of the used glass frit	21
Table 3. Dispersibility of various dispersants using a sole solvent of BCA.....	29
Table 4. Dispersibility of various dispersants using a solvent of BCA : xylene (7 : 3)	30
Table 5. Dispersibility of various dispersants using a solvent of BCA : terpineol (5 : 5)	32
Table 6. Mean and standard deviation of contact resistivity with various glass frits.....	36
Table 7. F–test of two variables for contact resistivity at 770 °C with and without silver neodecanoate	42
Table 8. T–test of two variables for contact resistivity at 770 °C with and without silver neodecanoate	43

Abstract

Since the issues such as depletion of fossil fuel, environmental pollution, and dangerousness of nuclear energy are currently magnified around the world, people shed new light on new renewable energy. Among various new renewable energy, it is a solar cell using solar light that has most often been studied and has been put to practical use. Solar cell is now being provided for industrial and family use and is worldwidely getting the limelight as a substitute for nuclear energy. Electric power from solar cell is produced through a method that convert solar light into electric energy and the maximization of solar cell efficiency might be the biggest issue. In addition to overseas companies, local manufacturers and researchers are making large investments in maximization of solar cell efficiency. Among a number of factors that impede the efficiency of solar cell, front electrodes formulated in front of silicon and contact resistivity between layers of silicon emitter are one of the main reasons.

In this study the selection of general materials for making silver ink for formulating front electrodes of solar cell and the influence of addition of silver neodecanoate, a kind of organic silver, on contact resistivity and efficiency were investigated. The ratio of solvent was determined by selecting BCA and terpineol through the cosolvent system and the kind and content of silver and glass frit were decided with inorganic solid content. Also, contact resistivity between electrode and wafer according to existence of organic silver was observed. It was found that the windows of firing temperature process broadened more with the addition of organic silver than those without

organic silver addition, which seems to have contributed to the improvement of contact resistivity and the increase of efficiency through the increase of contact area on the interface of electrode and wafer and the increase of colloidal density inside glass frit layer.



I. 서론

현재 전 세계적으로 화석연료의 고갈, 환경오염, 원자력 에너지에 대한 위험성이 부각 되면서, 신재생 에너지가 재조명되고 있는 추세이다. 신재생 에너지는 햇빛, 물, 지열, 생물 유기체 등을 포함하는 재생 가능한 에너지를 변환시켜 이용하는 에너지를 말한다. 이러한 여러 종류의 신재생 에너지 중 가장 많은 연구가 이루어져 왔고, 실용화된 것이 바로 태양광을 이용한 태양전지이다. 태양전지는 1954년 D.M Chapin과 Bell Telephone 연구소에서 5% 효율의 최초의 p-n 접합 실리콘 태양전지 개발을 시작으로 태양전지는 차세대 에너지 자원으로 주목받게 되었다.^[1] 현재 산업용, 가정용 등으로 보급이 진행 중인 상태이며, 세계 여러 나라에서도 원자력 에너지를 대체할 만한 에너지원으로 주목받고 있다.^[2] 이에 세계 여러 업체뿐만 아니라, 국내의 생산 업체와 연구진들도 태양전지의 저가 고효율화에 많은 투자를 하는 상태이다.^[3, 4] 셀 효율을 저해하는 요소들이 여러 가지가 있는데, 그중 실리콘 전면에 형성된 전면전극과 실리콘 이미터 층간의 접촉 비저항이 주된 원인 중 하나라고 할 수 있겠다.^[5] 접촉 비저항이 높게 되면 이미터 층에서 생성된 전자를 전극으로 수집하는 데 있어 어려움이 있고 이 때문에 태양전지의 효율 측면에서도 손해를 보는 것이다.^[6] 이에 본 논문에서는 태양전지 전면전극 형성용 실버 잉크의 조성 중 유기 실버의 한 종류인 실버 네오데카노에이트가 접촉 비저항 및 효율에 미치는 영향성을 연구한다.

1. R1: 알루미늄 층의 저항
2. R2: 베이스 층과 알루미늄 층의 접촉 비저항
3. R3: 베이스 층의 저항
4. R4: 이미터 층의 저항
5. R5: 실버전극과 이미터 층의 접촉 비저항
6. R6: 실버 핑거전극의 선 저항
7. R7: 실버 버스전극의 선 저항

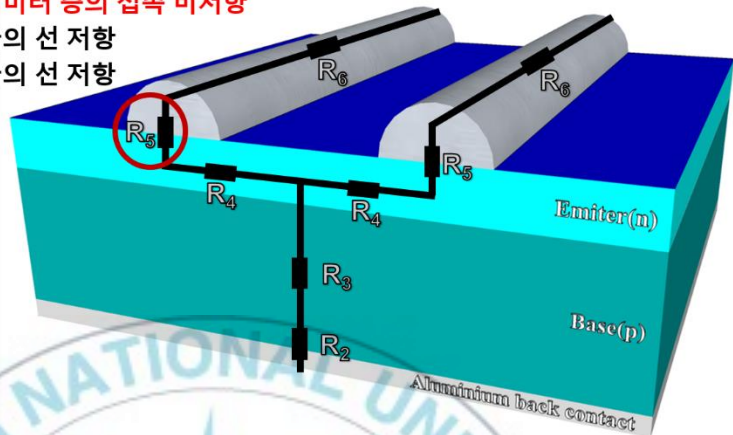


Figure 1. The kind of resistivity inside the solar cell

Ⅱ. 이 론

1. 태양전지 (Solar cell)

가. 태양전지 기본 원리 및 종류

(1) 태양전지 기본 원리

태양전지는 태양 빛의 에너지를 흡수해서 전기 에너지의 근원인 전하 (정공, 전자)를 생성한다. 생성된 전하는 음극성 전자, 양극성 정공으로 이루어지며, 태양전지 내부에서 재결합 전에 외부 전극으로 전자와 정공을 수집해서 전기로 사용할 수 있도록 해야 한다.

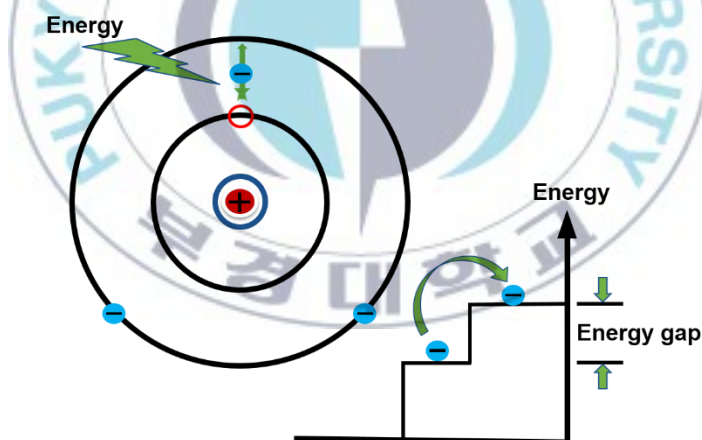


Figure 2. Mimetic diagram of electron transfer inside atom by exterior energy

전하의 생성에서 중요한 것은 Figure 2 에서 보인 바와 같이 전자가 특정 에너지 레벨보다 바깥쪽으로 이동하기 위해서는 외부로부터 에너지를 받아야 하고, 외부로 에너지를 방출하면서 에너지 준위가 낮은 안쪽으로 이동하는 이론이다. 태양전지에서는 원자가 에너지를 받으면 더

높은 에너지 궤도인 바깥쪽 궤도로 천이하여 원자핵으로부터 구속을 덜 받는, 움직임이 자유로운 자유 전자가 된다. 태양전지의 반도체와 같은 고체는 원자가 혼자 존재하기보다는 일정한 배열로 가까운 거리에 주기성을 가지고 배치하게 된다. 원자가 서로 가까이 근접하면서 최외각에 전자는 서로 공유하며 에너지 밴드를 형성하게 된다. Figure 3(a)는 진성 반도체의 밴드 모델과 본딩 모델이다. 반도체의 결정에 불순물이 없거나, 있더라도 매우 적은 것으로 이를 고유 반도체라고도 한다.

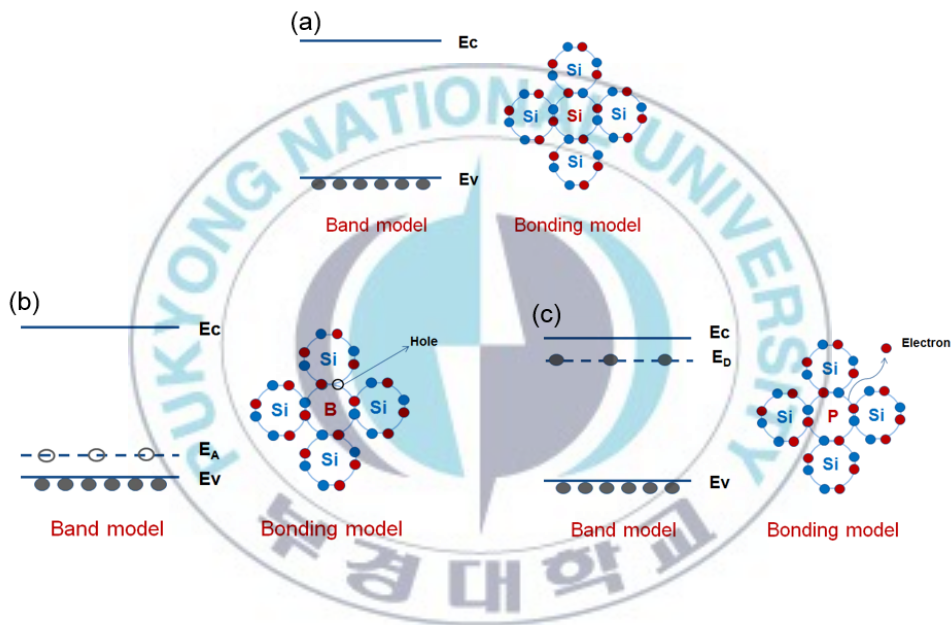


Figure 3. (a) intrinsic, (b) p-type, (c) band model and bonding model of n-type

진성 반도체의 경우는 구성 원자의 최외각 전자가 전부 가전자대 (E_v)에 결합하여 있어, 자유롭게 움직여 회전하지 않는다는 것을 의미한다. 이는 전도대 (E_c)에는 전혀 자유전자가 존재하지 않기 때문에 전도에 이바지하지 않게 됨을 뜻한다. Figure 3(b)는 p 형 반도체로써, 진성 반도체 내에 정공 (hole)을 늘리기 위해 3 가 불순물 원자를 첨가한 반도체이다. 3 개의 가전자를 갖는 알루미늄 (Al), 붕소 (B), 인듐 (In), 갈륨 (Ga) 등을 예로 들 수 있다. 한 개의 정공을 제공하기 때문에 이

원자를 억셉터 (Acceptor)라고 부른다. Figure 3(c)는 n 형 반도체로써, 진성 반도체 내에 전자 수를 늘리기 위해 5 가 불순물 원자를 첨가한 반도체이다. 이들 5 가 불순물 원자로는 5 개의 가전자를 갖는 비소 (As), 인 (P), 안티몬 (Sb) 등을 예로 들 수 있다. 한 개의 전자를 제공하기 때문에 이 원자를 도너 (Donor)라 부른다. 대부분의 태양전지는 p-n 접합으로 이루어져 있다. 광전 에너지 변환을 위해 태양전지가 기본적으로 갖춰야 하는 요건은 반도체 구조 내에서 전자들이 비대칭적으로 존재해야 한다는 것이다. 태양전지는 n 형 반도체와 p 형 반도체를 접합 (p-n 접합)시켜 만드는 것이 기본이다. Figure 4 에 가전자대와 전도대를 도식화해서 나타내었다.

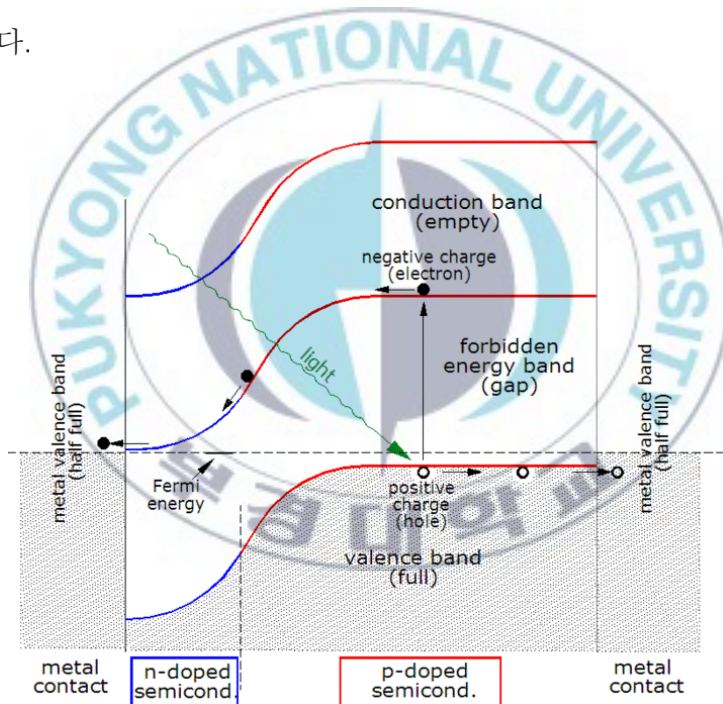


Figure 4. Creation of electron and electron hole in energy band model^[7]

n-형 반도체 영역은 전자 밀도가 크고, p-형 반도체 영역은 그와 반대로 전공의 밀도가 크다. 따라서 열적 평형상태에서 p-형과 n-형 반도체의 접합으로 이루어진 태양전지는 캐리어 (carrier)의 농도 구배에 의한 확산으로 전자의 불균형이 생기고 이 때문에 전기장이 형성되어

더는 캐리어의 확산이 일어나지 않게 된다. 이때 가전자대와 전도대사이의 에너지 차이인 밴드갭 에너지 이상의 빛을 가했을 경우, 이 빛 에너지를 받아서 전자들은 가전자대에서 전도대로 여기 된다. 전도대로 여기 된 전자들은 자유롭게 이동할 수 있게 되며, 가전자대에는 전자들이 빠져나간 자리에 정공이 생성된다. 이것을 과잉 캐리어라고 부르며 이 과잉 캐리어들은 전도대 또는 가전자대 내부의 농도차이에 의해서 확산한다. 여기서 p-형 반도체에서 여기 된 전자들과 n-형 반도체에서 만들어진 정공을 각각의 소수 캐리어라고 부르며, 기존 접합 전의 반도체 내의 캐리어는 다수 캐리어라고 부른다. 다수 캐리어들은 전기장으로 생긴 에너지 장벽 때문에 흐름의 방해를 받지만, 소수 캐리어 들은 각각 이동할 수 있다. 소수 캐리어의 확산으로 재료 내부에 전압 차가 생기고 이때 p-n 접합의 양극단에 발생한 기전력을 외부 회로에 연결하면 태양전지로서 작용하게 된다. Figure 5 는 태양전지를 기본적으로 구성하는 요소들을 도식화한 그림이다. 앞서 설명한 것처럼 태양전지는 기본적으로 n-형 반도체와 p-형 반도체의 접합으로 구성되어 있다. 이미터 층에 있는 전자를 수집하기 위해서 전면전극이 있으며, 마찬가지로 베이스 층의 정공을 수집하기 위해서 후면 전극이 존재한다. 또한, 태양전지 표면의 수광부에서 빛이 반사되어 손실되는 것을 줄이기 위해서 반사 방지막 (anti reflection coating)이 존재한다.

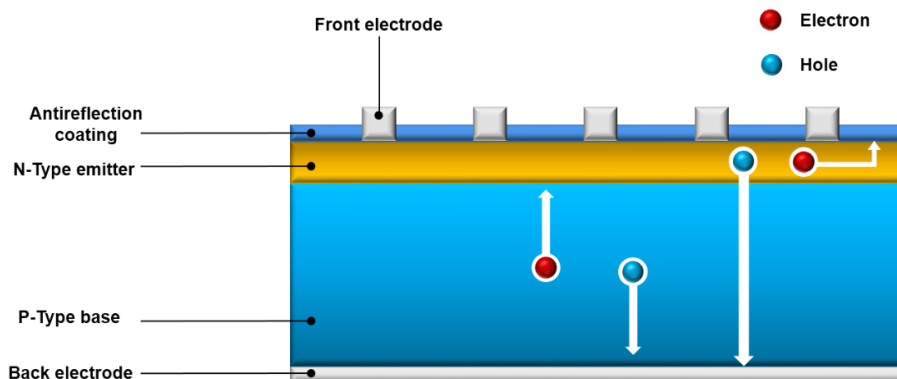


Figure 5. Basic component of solar cell

(2) 태양전지의 종류

현재 수많은 종류의 태양전지가 존재하고 여러 연구, 개발이 진행 중이다. 이러한 태양전지는 Figure 6 과 같이 만드는 재료적인 측면에서 분류할 수 있다. 실리콘 태양전지는 크게 단결정 (single crystal) 형태와 다결정 (polycrystal-line) 형태의 재료로 나뉘며, 기본적으로 p-n 동종접합 (homojunction)으로 태양전지에 사용된다.

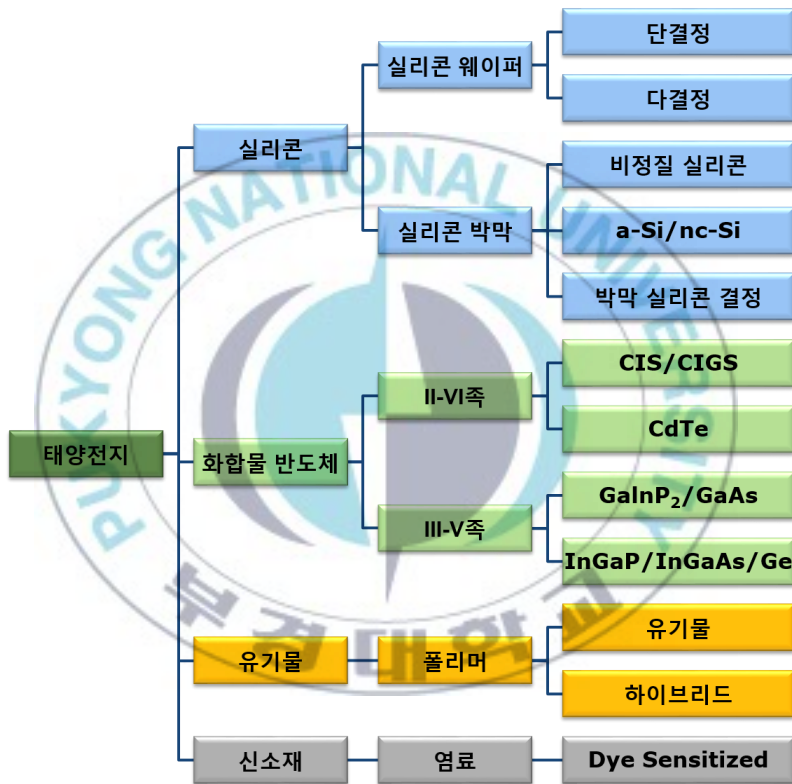


Figure 6. Classification of diverse kinds of solar cell from material aspects ^[5]

단결정은 순도가 높고 결정결함밀도가 낮은 고품질의 재료로서 당연히 높은 효율을 달성할 수 있으나 고가이고, 다결정 재료는 상대적으로 저품질의 재료를 저렴한 공정으로 처리하여 최대의 효율을 달성할 수

있는 태양전지를 최저의 비용으로 생산하는 기술이 핵심이 된다.^[8] 단결정의 최고 효율은 호주의 UNSW (University of New South Wales) 대학이 발표한 24% (4 cm^2)이며, 집광장치를 사용한 전지는 28% 이상의 효율이 발표되었다. 다결정 실리콘 전지는 약 19.8% 효율이 발표되었는데, 실리콘계 효율의 도달 한계치는 단결정이 35%, 다결정이 19% 정도인 것으로 예측된 바 있다.^[9]

지상용으로 가장 널리 사용되고 있는 결정질 실리콘 태양전지는 스크린 인쇄법에 따른 전극을 갖는 구조로써 광 변환 효율이 12% ~ 17% 정도이다.^[10] 현재 태양전지 공정에 대한 연구는 태양전지 제조 시에 소요되는 공정을 16 시간에서 1 시간대 이내로 단축하는 공정 단순화, 대량 생산용 연속 제조 공정, 저온 급속 열처리 공정개발과 고효율을 달성하기 위한 표면처리 기술에 집중되어있다.^[11, 12, 13] 태양광 발전이 기존의 발전 기술과 비교하여 경제성을 갖추기 위해서는 모듈 생산 단가를 US \$1/Watt 까지 낮추어야 한다. 현재까지 개발된 태양전지 기술 중 이러한 목표에 가장 근접한 형태가 바로 박막 실리콘 태양전지 (thin film silicon solar cell)이다.

박막 실리콘 태양전지 기술의 경우 아직 성능의 재현성 문제 및 벌크형 실리콘 태양전지에 비해 낮은 효율 등의 문제를 가지고 있지만, 모듈 제작에 사용되는 재료의 비용이 낮으므로 제작 단가를 크게 낮출 수 있고 대면적화가 용이하기 때문에 태양전지 시장을 주도하는 기술이 결국에는 결정질 실리콘에서 박막 실리콘 태양전지로 바뀌어 갈 것으로 예상된다. 현재 박막 실리콘 태양전지 기술은 오랜 연구 개발 단계를 끝내고 예비생산 단계에서 대량생산 단계로 넘어가고 있다. 현재 산업화를 위해 연구되고 있는 박막 태양전지 기술로는 비정질 실리콘 (a-Si)이 있다. 이것의 경우 여러 박막 태양전지 기술 중 가장 산업화에 성공한 것으로 평가 되고 있다.

또 다른 태양전지로는 II-VI족 화합물 태양전지이다. 주기율표상 II족의 원소 (Zn, Cd 등)와 VI족 원소 (S, Se, Te 등)로 구성되는 화합물

반도체는 모두 직접 천이형 에너지대 구조로 되어 있으며, 흡수단 이하의 파장영역에서 광 흡수 계수가 매우 크다. 태양전지의 구성 요소로서 캐리어를 발생시키기 위해서 광을 충분히 흡수하는 흡수층이 필요한데, II-VI족 화합물 반도체를 광 흡수 재료로 사용하면 반도체의 두께가 작아져 재료비가 절감되고, 과잉 소수 캐리어의 확산 길이도 짧아지게 된다. 따라서 반도체의 품질에 대한 요구가 완화되어 제조가 쉬워지는 이점이 있다. 또한, 여러 가지 방법으로 비교적 쉽게 박막이 제조되는 것도 II-VI족 화합물 반도체의 특징이다. 다른 화합물 반도체로는 III-V족 화합물 반도체가 있다. GaAs, InP 로 대표되는 III-V족 화합물 반도체는 40% 이상의 고효율 태양전지를 만들 수 있는 물질로 주목 받고 있다. GaAs 는 에너지 밴드갭이 1.4 eV 전도로 단일 전지로 최대 효율을 낼 수 있는 최적의 밴드갭을 가지고 있으며, 현재 최고의 변화효율을 내고 있다. InP 또한 밴드갭이 1.35 eV 로 최적의 밴드갭과 일치하며, 이론적 한계 효율도 GaAs 에 버금간다. 이러한 최대 장점으로 인하여 고효율화와 박막화라는 두 가지의 큰 흐름이 있는데 고효율화는 주로 GaAs 또는 AlGaAs 와 다른 물질 간의 이중 접합으로 이루어지고 있다. 또한, 전지의 고효율화를 위해 적층 구조의 태양전지가 활발히 연구되고 있다.

적층 구조는 여러 밴드갭을 갖는 물질을 성장시켜 단락 전류와 개방 전압의 손실을 줄일 수 있는 구조이다. 다음은 염료 감응형 태양전지이다. 염료 감응형 태양전지는 1991 년 스위스의 Gratzel 연구진이 비교적 값이 싼 TiO_2 반도체와 Ru (II) 계열의 염료를 이용해서 10%의 효율로 태양 빛을 전기 에너지로 바꿀 수 있다는 연구 결과를 발표한 이후 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환 효율과 함께 매우 저렴한 제조 단가로 인하여 학계 및 산업계에 비상한 관심을 끌고 있다.^[14] 염료 감응형 태양전지는 TiO_2 를 주성분으로 하는 반도체 나노 입자, 태양광 흡수용 염료 고분자, 전해질, 투명전극 등으로 구성되어 있으며, 식물의 광합성원리를 응용한 전지이다. 이 전지가 기존의 태양전지와 다른 근본적인 차이점은 기존의 태양전지에서 태양에너지의 흡수 과정과 전자-

정공 쌍이 분리되어 전기의 흐름을 만드는 과정이 반도체 내에서 동시에 일어나는 것에 비해, 태양에너지의 흡수과정과 전하이동 과정이 분리되어 태양에너지 흡수는 염료가 담당하고, 전하의 이동은 전자의 형태로 반도체에서 담당한다는 것이다.



나. 실리콘 태양전지

현재 가장 상업화된 태양전지의 종류가 실리콘을 기반으로 한 태양전지라고 할 수 있다.^[15] 결정질 실리콘 태양전지에는 단결정과 다결정 두 가지 종류가 있다.

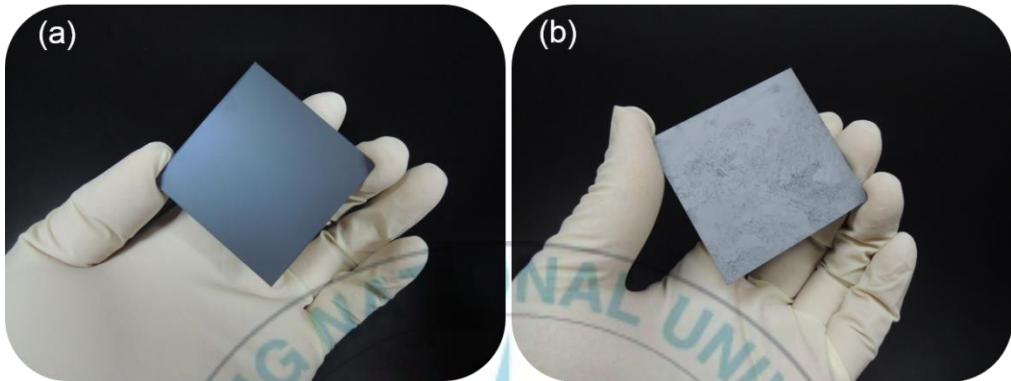


Figure 7. (a) single-crystal silicon wafer, (b) multi-crystal silicon wafer

단결정 실리콘 태양전지는 Figure 7 (a)와 같이 원자가 배열되어 있어 균일한 결정질로, 순도가 높고 결정 결함이 낮아서 높은 효율을 달성할 수 있다는 것이 가장 큰 장점이다. 반면에 가격이 비교적 고가이므로, 생산단가가 올라간다는 것이 단점이다. 다결정 태양전지는 Figure 7(b)와 같이 원자가 규칙적으로 배열되어 있으나 배열 방향이 서로 다른 여러 부분으로 구성되어있다. 따라서 원자 배열의 불연속면이 존재하게 되고 이러한 불연속면 때문에 에너지 변환 효율이 단결정에 비해 낮다는 것이 단점이다. 반면에 제조 공정이 단결정보다 비교적 간단하여, 대량생산에 유리하며, 생산단가가 저렴하다는 장점이 있어 현재 실제로 보급된 실리콘 태양전지의 대부분을 차지하고 있다.

결정질 태양전지의 기본적인 제조 공정을 Figure 8 에 나타내었다. 먼저 p-형 반도체를 베이스로 하여, 표면 수광부의 표면적을 넓히고, 빛이 반사되는 횟수를 늘리기 위하여 텍스처 에칭을 한다. 표면 가공된 웨이퍼는 n-형 반도체층을 만들어 주기 위해서 도핑 처리가 진행된다.

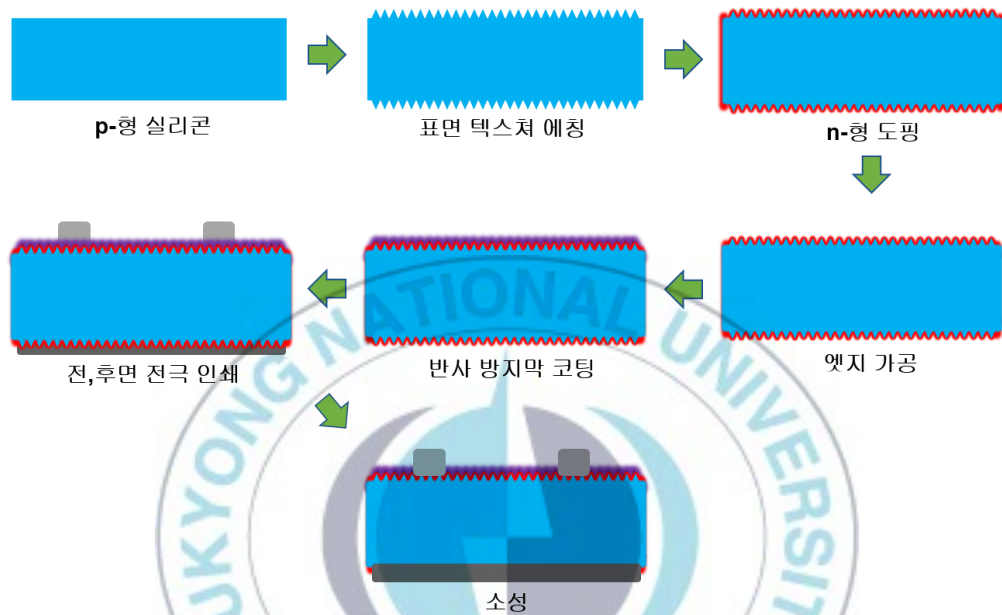


Figure 8. Manufacturing process of solar cell silicon wafer ^[16]

다음으로 레이저 장비 등을 이용하여 측면에 도핑 된 층을 제거하는 공정을 거친다. 엣지 가공된 웨이퍼 상부에는 반사되는 빛의 양을 최소화하기 위해서 반사 방지막 층을 코팅하게 된다. 반사 방지막까지 코팅된 웨이퍼는 전, 후면에 전극을 형성시키고 소성 과정을 거치게 되면 한 장의 태양전지 셀이 만들어지게 되는 것이다.

베이스 층과 이미터 층의 특성 중 전지의 효율에 큰 영향을 주는 하나의 요소는 캐리어의 재결합 속도이다. 내부 양자 효율은 태양전지가 입사된 빛 에너지를 얼마만큼 효과적으로 이용할 수 있는지를 판가름하는 매우 중요한 특성이다. 이미터 층의 재결합 속도는 도핑 농도에 직접적인

영향을 주므로 개방전압에 상당히 밀접한 관계가 있으며, 단파장 영역에서의 수집 효율을 향상하기 위하여 일반적으로 접합 깊이를 짧게 한다. 적절한 이미터의 접합 깊이, 도핑 농도, 표면 재결합 속도를 결정하여 변환효율의 상승에 이바지해야 한다.^[17] 다음으로 변환 효율의 저하 요인 중 하나인 광학적 손실은 태양전지 표면에서 빛이 반사되거나 또는 태양전지 내부로 빛이 흡수되지 않기 때문에 일어난다. 이러한 광학 손실을 최소화하기 위해서 반사 방지막 기술이 들어가게 된다. 실리콘의 경우 긴 파장 (1100 nm)에서 34%, 짧은 파장 (400 nm)에서 54%의 빛이 반사로 손실된다. 그렇지만, 여기에 반사 방지막을 단층으로 입힐 경우에 이 파장 범위에서 평균 10% 이하로 반사율을 줄일 수 있고, 두 층으로 입힐 경우에는 평균 3%까지 반사율을 줄일 수 있다. 반사 방지막은 빛의 반사율을 줄이는 것 외에 전지의 표면을 비활성화하여 공기로부터 전지 표면이 부식하는 것을 보호하는 역할도 병행한다. 결론적으로 반사 방지막을 코팅함으로써 반사되는 빛을 최소화하여 태양전지 내부로 들어오는 수광량을 늘려 효율 상승에 이바지하는 것이다.

또 다른 효율 저하의 원인 중 한 가지가 직렬 저항 손실이 있는데 이것은 금속전극 (전, 후면 전극)의 선 저항, 접촉 비저항 등이 높아져 효율에서의 손실을 일으킨다. 직렬저항 손실에 의한 효율저하는, n-층의 농도 조절, 전극의 두께조절, 접촉 비저항의 개선 등으로 연구가 이루어지고 있다.^[18]

다. 실리콘 태양전지 전극의 요구 특성

실리콘 태양전지 전면전극은 표면에서의 빛의 반사 및 직렬저항에 큰 영향을 준다. 빛의 수광 면적을 높이기 위해 금속전극의 면적은 최적화해야 하고, p-n 접합에서 발생한 전류를 외부 부하로 전달하기 위해서 전극의 전기 전도도가 충분히 높아 전극 자체의 저항 성분에 의한 손실을 최소화하여야 한다. 따라서 최적화된 단면적을 가져야 한다. 또한, 실리콘 표면과 전극의 계면에서의 접촉 비저항이 높으면, 생성된 전자가 원활히 수집되지 못하게 된다. 따라서 실리콘표면의 절연체인 반사 방지막을 에칭시키는 능력이 필요하고, 실리콘 계면에서의 접합력을 높여 접촉 비저항을 낮추는 특성을 가져야 한다.^[19]



2. 전도성 잉크

가. 잉크 조성

실리콘 태양전지의 전면전극을 형성하는데 사용되는 전도성 잉크는 전극의 특성을 구현하기 위해서 여러 가지 무기물과 유기물의 배합으로 최적화한다. 무기물로는 실버 파우더와 글라스 프리트 (무기 바인더)이 들어가게 된다.^[20] 실버는 흔히 알려진 대로 비 저항이 가장 낮은 무기물로써, 태양전지 전면전극의 높은 전기 전도도를 구현하기 위한 주된 역할을 하게 된다. 글라스 프리트의 경우는 크게 두 가지의 역할을 하게 된다. 첫 번째로는 무기 바인더의 역할이다. 태양전지의 특성상 고온 열처리 공정이 필수적인데 유기 바인더의 경우는 높은 온도에서 실버와 실리콘 기판 간의 접착역할을 해줄 수가 없다. 이때 글라스 프리트가 바인더 역할을 하여 실리콘과 전극을 접합한다. 또 다른 역할은 실리콘 웨이퍼 상부에 절연막인 반사방지막이 있는데, 이 층을 에칭시키는 역할을 하게 된다. 전극이 올라가는 부분에 절연막이 코팅되어있어, 에칭능력이 없으면 전자를 수집하는 역할을 하지 못하게 된다. 이는 글라스 프리트의 가장 중요한 역할이기도 하다. 유기물로는 캐리어 비이클 (carrier vehicle)로 사용되는 유기 용제가 있다.

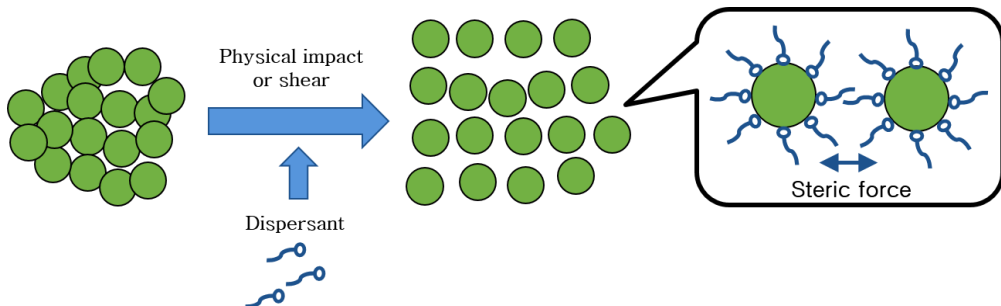


Figure 9. The principle that dispersant inside conductible ink disperse solid

content

잉크에 베이스가 되는 유기 용제는 비점과 극성 등을 고려하여 선택해야 한다. 비교적 낮은 비점의 용제를 사용하게 되면 인쇄법에 따라서 인쇄 시 건조되는 현상이 발생할 수도 있고, 극성에 따라서 유기 바인더의 용해성이 떨어질 수 있어 주의해서 선택하여야 한다. 첨가물로는 분산제, 무기 바인더 등이 있다. 분산제는 Figure 9 과 같이 캐리어 비이클 내부에서 무기물들이 고르게 분산될 수 있게 도와주는 역할을 한다. 유기 바인더는 잉크의 점도 등과 같은 레올로지 특성을 부여하는 역할을 하며, 인쇄 초기에 기관과 전도성 잉크의 접합력을 구현한다. 첨가제들의 경우 종류가 다양하며, 잉크의 특성을 고려하여 잘 선택해야 한다.



나. 전도성 잉크 믹싱 및 분산 기술

전도성 잉크를 구성하는 무기물과 유기물 그리고 다양한 첨가제들이 하나의 잉크로서의 역할을 하기 위해서는 각각의 구성물들이 고르게 믹싱과 분산이 이루어져야 가능하다. 엄연히 말하면 믹싱과 분산은 다른 공정이다. 믹싱은 단어 그대로 잘 섞어주는 역할을 하게 된다. Overhead stirrer 또는 Figure 10 (c)와 같은 교반 탈포기 등이 대표적인 믹싱 공정에 사용되는 장비이다. 분산은 잘 섞은 잉크에 응집된 입자들을 떨어뜨려 주는 역할을 한다. 여러 입자가 서로 엉겨있는 형태를 하나하나 떨어뜨려 입자의 유동을 원활히 하고, 잉크 내부의 조성을 고르게 만들어준다.^[21, 22] 대표적으로 Figure 10(a)와 같은 homogenizer, (b)의 ultrasonic processor, (d) 3-roll mill 등의 장비를 사용하여 공정을 수행한다. 단, 잉크의 점도 및 레올로지 특성을 고려하고, 입자의 크기 등을 고려하여 알맞은 믹싱과 분산 장비를 선택해서 공정이 이루어져야 한다.

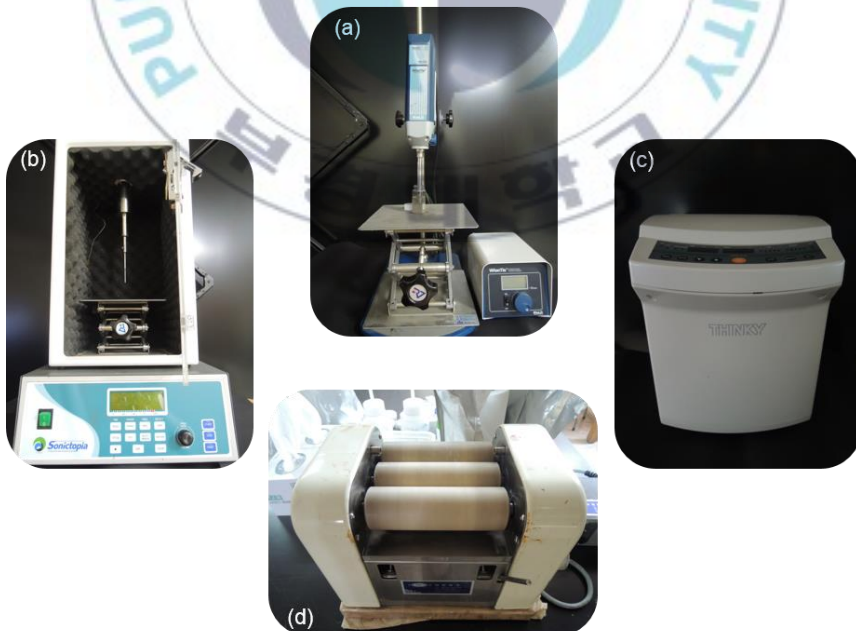


Figure 10. (a) homogenizer, (b) ultrasonic processor, (c) planetary mixer, (d) 3-roll mill

Ⅲ. 실험

1. 태양전지 전면전극용 잉크 제조

가. 캐리어 비이클 제조

(1) 용제, 유기 바인더의 선택 및 함량

태양전지 전면전극용 잉크제조의 기본 베이스인 캐리어 비이클의 제조 과정에서 용제는 BCA (Samchun pure chemical Co., Ltd., Korea), xylene (Duksan pure chemical Co., Ltd., Korea), terpeneol (Yasuhara chemical Co., Ltd., Japan)을 사용하여 알맞은 선택 및 함량에 대해 실험을 하였다. 각각의 용제의 비율을 다르게 하여, EC (ethyle cellulose, Sigma-Aldrich Co., Ltd., USA)의 용해도가 가장 높은 비율을 찾는 것이 실험의 목적이다. Table 1 과 같이 BCA 와 xylene, BCA 와 terpeneol 의 배합 비율을 다르게 하여 각각의 점도를 Figure 11의 레오미터 (HAAKE rheoscope 1, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용 측정하였다.

Table 1. Experimented group of the mixtures of BCA : xylene and BCA : terpeneol with different ratios

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
BCA : xylene	10:0	9:1	8.5:1.5	8:2	7.5:2.5	7:3	6:4	4:6	2:8	0:10	
BCA : terpeneol	10:0	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9	0:10

점도의 측정에 사용된 센서는 저 점도용 C60/1 Ti 를 사용하였고 그에 따른 파라 미터는 10 1/s ~ 100 1/s 까지 측정 범위를 지정하였고, 측정 온도는 23 ℃이다.

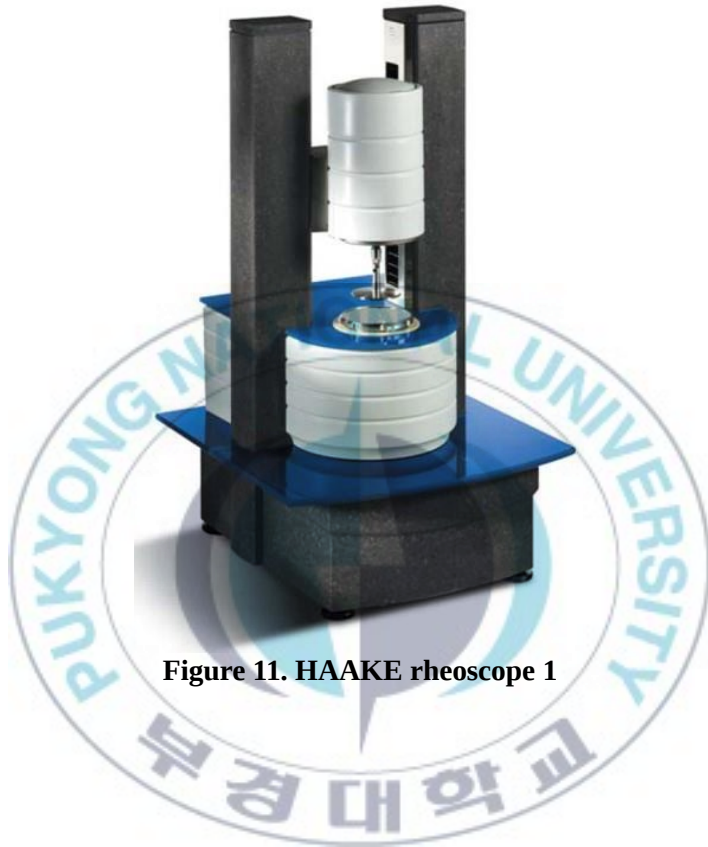


Figure 11. HAAKE rheoscope 1

(2) 분산제의 선택과 함량

분산제는 Figure 12(a)의 BYK-chemie GmbH 에서 생산하는 5 종과 (b)의 Croda Inc.에서 생산되는 6 종의 제품들을 각각, 무기 고형분의 분산에 좋은 영향을 미치는지 평가하여 선택하였다. 용제에 각각의 분산제를 종류별로 고형분 대비 5 wt% 넣은 후, 실버, 글라스 프릿, 니켈, 구리, 주석, 아연 등을 초음파 분산기 (ultrasonic homogenizer SH-750S YTK Co., Ltd., Korea)를 사용하여 분산하였다. 분산 조건은 power: 25 %, time: 15 분, cut off temp: 70 °C, restart temp gap: 10 °C로 분산하였다. 분산된 잉크는 상온에서 1 시간, 1 일 보관 후 따른 침전량을 확인하여 분산제를 선정하였다.

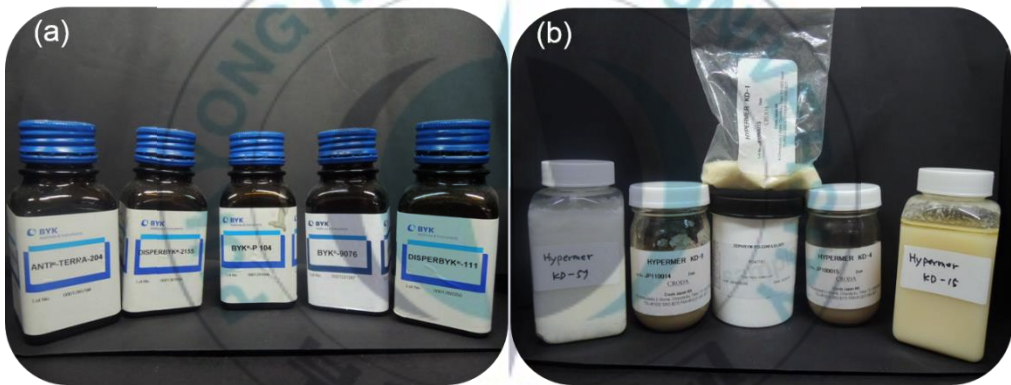


Figure 12. (a) BYK dispersant, (b) Croda dispersant

나. 무기 고형분 선택 및 함량 선택

무기 고형분은 Figure 13(a)의 평균 입도 200 nm 의 Ag-0702, 평균 입도 1 μm 의 Ag-0710 (Heesung metal Co., Ltd.)의 각각 입도가 다른 두 가지 실버 파우더와 (b) 글라스 프릿 (Ceradyne Viox Inc.) 5 종을 대상으로 실험을 진행하였다.



Figure 13. (a) 2 kinds of silver powder, (b) 5 kinds of glass frit

글라스 프릿의 선택은 Table 2 의 5 종류의 글라스 프릿을 고형분 대비 7 wt% 첨가한 잉크를 사용하여 접착 비저항을 측정하였고, 가장 낮은 접착 비저항 값을 구현하는 것을 선택하였다. 실버 파우더는 선행 실험에서 선정된 무기 바인더를 3 ~ 7 wt%로 변화시켜서 첨가 후 마찬가지로 가장 낮은 접착 비저항을 구현하는 것으로 선정하였다.

Table 2. Physical properties of the used glass frit

Glass No.	Density (g/cc)	CTE ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	Soft. Pt. ($^{\circ}\text{C}$)	Ideal Flow Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	PSA D50 (μm)
GF-2811	6.84	127.0	290	307	341	450	1.67
GF-2027-1	6.25	98.8	370	404	448	500	2.96
GF-2027-2	6.24	94.6	373	401	445	500	0.20
GF-0981	5.26	82.8	382	419	462	550	1.06
GF-2172	5.21	42.9	343	535	606	850	2.58

2. 전극 인쇄

가. 스크린 프린트

태양전지용 단결정 실리콘 웨이퍼 (KPE Co., Ltd., Korea) 위에 전극의 인쇄는 스크린 인쇄기를 사용하여 전면전극을 형성하였다. 다양한 실험을 위하여 레이저 장비 (NANIO 532-10-V, Innoras Ltd., UK)를 사용하여 20 mm × 20 mm 로 가공하거나, 50 mm × 50 mm 로 가공하여 실험에 사용하였다. 250 mash 의 콤비네이션 타입의 제판 (Samborn screen Co., Ltd., Korea)을 사용하였고, 20 mm × 20 mm 샘플의 경우 Figure 14 처럼 200 μm 의 선 폭으로 제작된 제판을 사용하여 인쇄하고, 50 mm × 50 mm 샘플 제작 시에는 선폭 80 μm 의 제판을 사용하여 제작하였다.

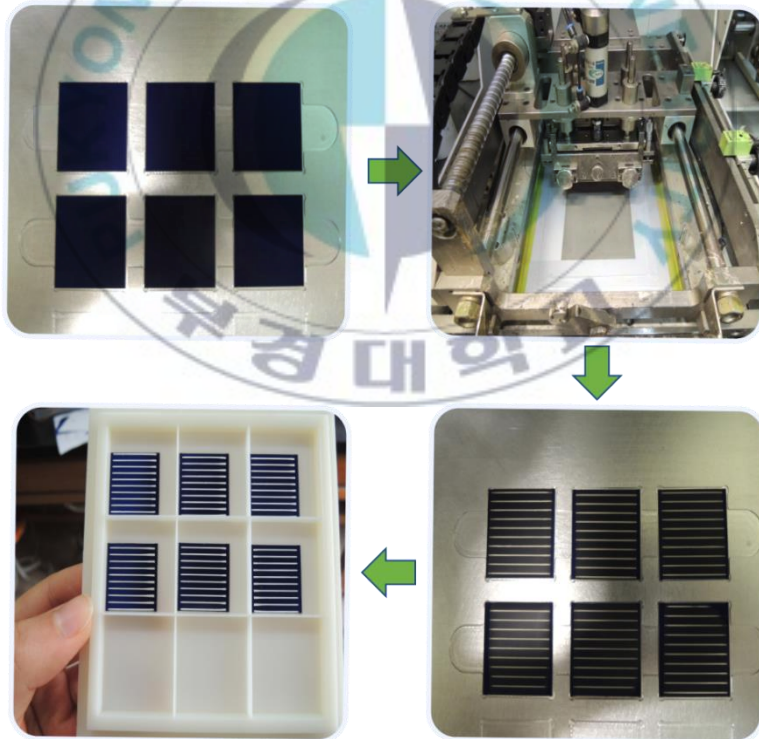


Figure 14. Producing a sample for measurement of contact resistivity of solar cell using screen print

나. 건조 조건 및 소성 프로파일

인쇄된 전극은 총 3단계의 건조 공정을 거치게 된다. 80 °C, 150 °C, 200 °C에서 각각 10분씩 hot plate (Dailhan scientific Co., Ltd., Korea) 위에서 건조된다. 건조가 완료된 샘플은 Figure 15의 급속 열처리 장치 (AccuThermo AW610, Allwin21 Corp., USA)에서 소성 공정을 거치게 되는데, 소성 프로파일은 각각의 실험에 맞게 피크 온도 구간을 나누어 소성하여 실험을 진행하였다. 초기 기본적인 프로파일 구성을 위해서 헤라우스사의 소성 프로파일을 기본으로 피크 온도를 다변화한 실험에서는 750 °C, 770 °C, 800 °C, 830 °C로 피크 온도를 변화하여 소성하였다.

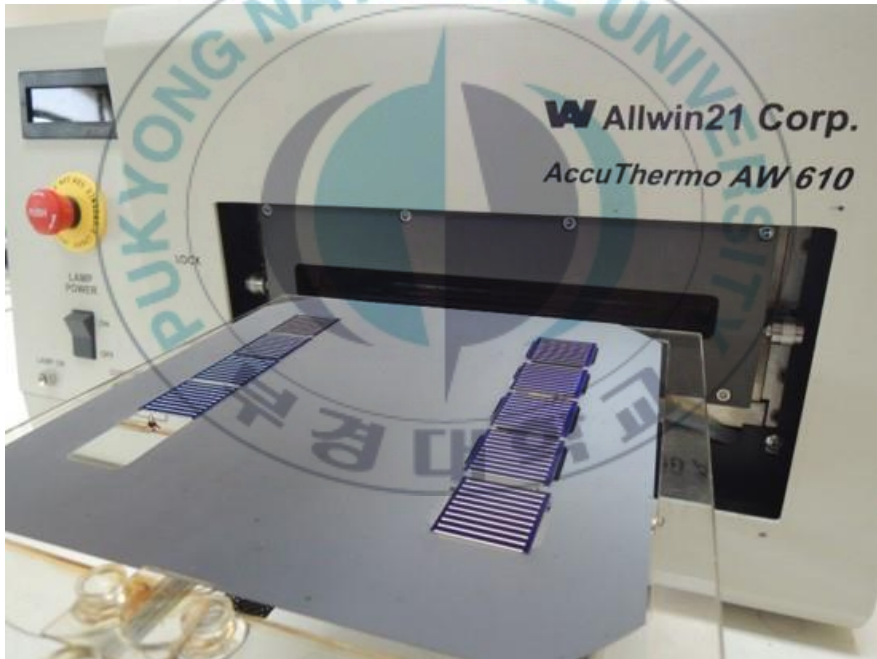


Figure 15. RTP (Rapid thermal processor)

다. 전면전극의 전기적 특성 평가

소성을 완료한 샘플의 전면전극은 전기적으로 좋은 특성을 구현할 수 있어야 한다. 이에 전극의 접촉 비저항을 측정하여 전극의 전기적 특성을 평가하였다. Source meter와 probe station (MS TECH Co., Ltd., Korea)을 연결하여 접촉 비저항을 측정하였다.

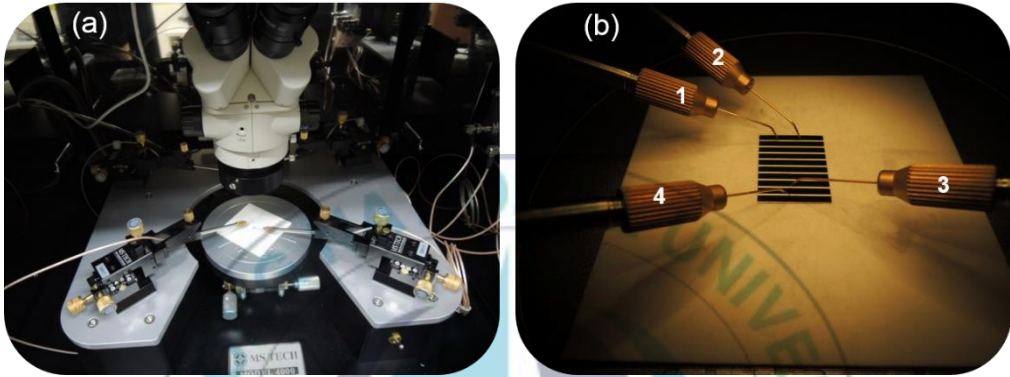


Figure 16. (a) probe station, (b) measuring contact resistivity

접촉 비저항 측정법으로는 TLM (transport length method)를 사용하여 접촉 비저항을 계산하였다. Figure 16(b)와 같이 전극 사이의 거리는 2 mm로 고정하여 인쇄된 전극 패턴 위에 1번 (current high) 팁과 2번 (voltage high) 팁을 같은 전극 패턴 위에 접촉한 뒤, 16 mm 떨어진 전극에 4번 (current low) 팁을 접촉한다. 3번 (voltage low) 팁을 1번과 4번 팁이 접촉되어있는 패턴에 간격 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 mm에 인쇄된 패턴에 차례로 접촉해 접촉 비저항 값을 계산한다.

3. 유기 실버 첨가 실험

태양전지 전면전극 형성용 잉크 제조 시에 유기 실버의 첨가 유, 무에 따른 접촉 비저항 및 효율 변화를 실험하였다. 실험에 사용된 유기 실버로는 실버 네오데카노에이트 (silver neodecanoate, Gelest Inc., USA)를 사용하였다. 유기 실버의 첨가로 인한 전극의 특성 변화를 관찰하기 위해서 대구 나노융합실용화센터에 의뢰하여, 주사 전자 현미경 (field emission scanning electron microscope, Hitachi High-Technologies Corp., Japan)으로 전극의 단면을 관찰하였다. 효율 측정은 후면 전극이 인쇄되어있는 50 mm × 50 mm 웨이퍼 위에 Figure 17의 이미지와 같이 전극을 인쇄 후 대면적 태양전지 효율 및 신뢰성 평가 시스템 (commercial Solar Cell & Reliability Tester, Mcscience Co., Ltd., Korea)을 이용하여 태양전지의 효율을 측정한 후 비교실험을 시행 하였다.

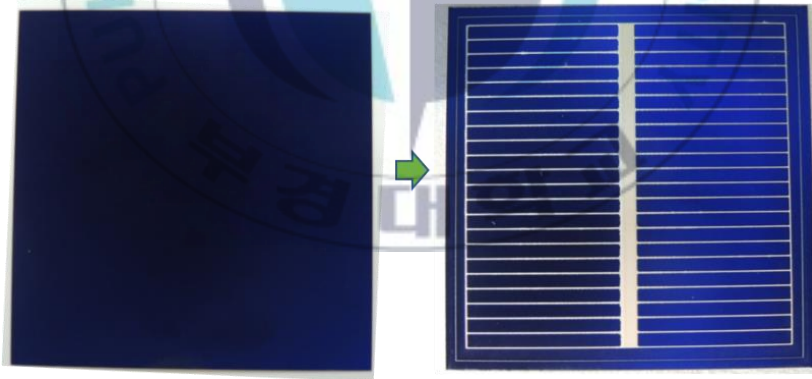


Figure 17. Before and after printing solar cell electrode using solid-crystal wafer

IV 결과 및 고찰

1. 용제, 유기 바인더의 종류와 함량에 따른 특성

잉크 제조 시 무기물이 일정량 이상으로 첨가되면 점도가 급격히 상승하여 함량을 높이는데 한계가 있다. 이러한 문제로 잉크의 낮은 점도를 위해서 바인더 용해도를 높일 필요가 있다. 유기 바인더의 용해도가 높게 되면 그만큼 점도의 이득이 생기게 되어 전도성 무기물의 함량을 높여 전극의 전도도를 높일 수 있게 된다. 기존에 사용하던 BCA에 유기 바인더로 사용되는 ethyl cellulose (EC)에 대한 용해성이 좋은 방향족 탄화수소인 xylene을 혼합하여 사용했다. BCA와 xylene의 비율을 나누어 유기 바인더 (EC 300) 2 wt%를 첨가하여 용해했을 때 가장 낮은 점도가 나오는, 즉 용해도가 가장 높은 비율을 찾기 위해서 점도를 측 하였고, Figure 18에서 보인 바와 같이 피팅 된 커브에서 7 : 3 (BCA : xylene)일 때 185 cp로 가장 낮은 점도가 보이는 것을 알 수 있다.

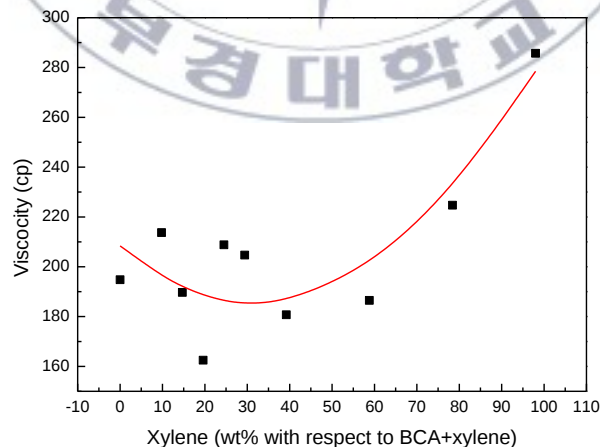


Figure 18. Graph of changes in viscosity according to the ratio of BCA and

xylene

이는 각각의 용제가 유기 바인더의 용해도가 차이가 있는데 이때 두 가지의 용해도가 최고점이 이르는 점에서 가장 낮은 점도가 나타난다. 초기에 위 비율로 실험을 진행하였으나, 단결정 웨이퍼 위에 패틴 인쇄 시 잉크가 빠르게 건조되는 현상이 발생하여 xylene을 terpineol로 대체하여 실험을 진행하였다. 실제로 terpineol 자체의 점도가 xylene의 점도보다 상당히 높아서 함량이 많아질수록 점도 상승 폭이 클 것이라 예상했으나, 실험결과 적당한 비율에서는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. Figure 19에 나타난 그래프를 보면 BCA와 terpineol의 비율이 5 : 5일 때까지는 점도 상승 폭이 그리 크지 않는 것을 볼 수 있지만, 이후의 비율부터는 급격한 점도 상승 그래프를 관찰할 수 있다.

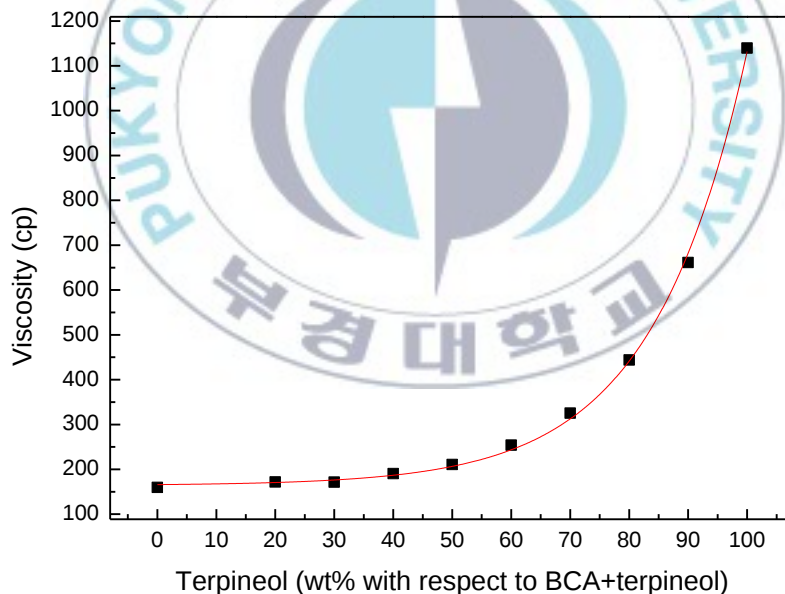


Figure 19. Graph of changes in viscosity according to the ratio of BCA and terpineol

BCA와 xylene의 최적 비율이라 선택했던 7 : 3일 때의 점도가 204.7 cp로 나타나는데, BCA와 terpineol이 5 : 5일 때의 점도가 210.9 cp로, 비교적 점도 차이가 거의 없는 것을 확인할 수 있다. 점도의 큰 상승이 없다는 것은 용해도의 큰 차이가 없어 점도가 상승하거나, 유기 바인더가 석출되는 문제점이 없다는 것을 뜻한다. 그리고 인쇄 후 전극이 퍼지는 현상의 개선 또한 기존의 문제가 되었던 용제들의 양이 줄어들면서 자연스레 해결되었다.



2. 분산제의 종류와 함량에 따른 분산성 및 반응 특성

분산제는 총 10가지를 사용하여 잉크의 구성요소로 들어가는 무기물들에 대한 분산의 여부를 실험하였다. 먼저 초기에 용제로 BCA를 사용하여 분산제들의 분산성을 테스트 하였다. Figure 20의 사진과 같이 초음파 분산 후 일정 시간이 흐른 뒤 침전량을 관찰하였다.

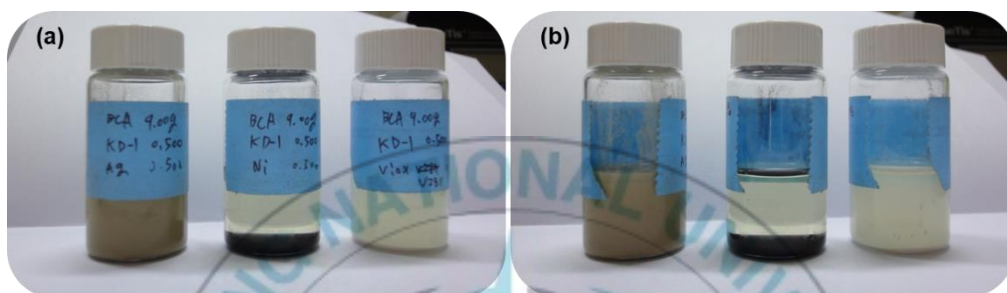


Figure 20. Test method for testing the degree of dispersant dispersion (a) 1 hour after dispersion, (b) 24 hours after dispersion

관찰한 결과를 Table 3에 나타내었다. BYK-P104, KD-1, PD2246을 제외한 나머지 분산제는 대부분 무기물을 분산시키지 못하는 것을 확인할 수 있다.

Table 3. Dispersibility of various dispersants using a sole solvent of BCA

	Ag	Ni	Cu-Ni	Zn	Sn	GF-2811	GF-P632
BYK-111	X	X					△
BYK-204	X	X					X
BYK-2155	△	X					△
BYK-P104	○	X	○	○	○	○	○
KD-15	X	X	X	X	X	X	

PD2246	○	X	○	○	○	○	
KD-4	X	X	○	X	○	X	
KD-1	○	X	○	○	○	○	
KD-57	X	X	X	○	○	X	
KD-9	X	X	○	X	○	△	

이후 BCA+xylene로 변경됨에 따라서 분산제 분산성의 재측정이 요구되었다. Table 4에서 분산제 별 각각의 분산 정도를 간단히 나타내었다. 분산에 정도를 실험해 본 결과 Croda 에서 공급한 KD-1과 PD2246이 가장 안정적으로 무기물을 분산시키는 것을 확인할 수 있다. BYK-P104의 경우는 BCA 단독 용제를 사용 시에는 가장 좋은 분산 정도를 나타내었지만, BCA+xylene에서는 분산성이 현저하게 떨어지는 것을 실험으로 확인하여 제외하였다.

Table 4. Dispersibility of various dispersants using a solvent of BCA : xylene (7 : 3)

	Ag	Ni	Cu-Ni	Zn	Sn	GF-2172
BYK-P104	X	X	X	X	X	X
KD-15	X	X	X	X	X	X
PD2246	○	X	○	○	○	○
KD-4	X	X	○	X	○	X
KD-1	○	X	○	○	○	○
KD-57	X	X	X	○	○	X
KD-9	X	X	○	X	○	X

결과적으로 2 가지의 분산제 (KD-1, PD2246) 중에 하나의 분산제를 선택하여야 하는데, 분산성이 비슷하여 고민하던 중 KD-1 분산제의 문제점이 발견되었다.

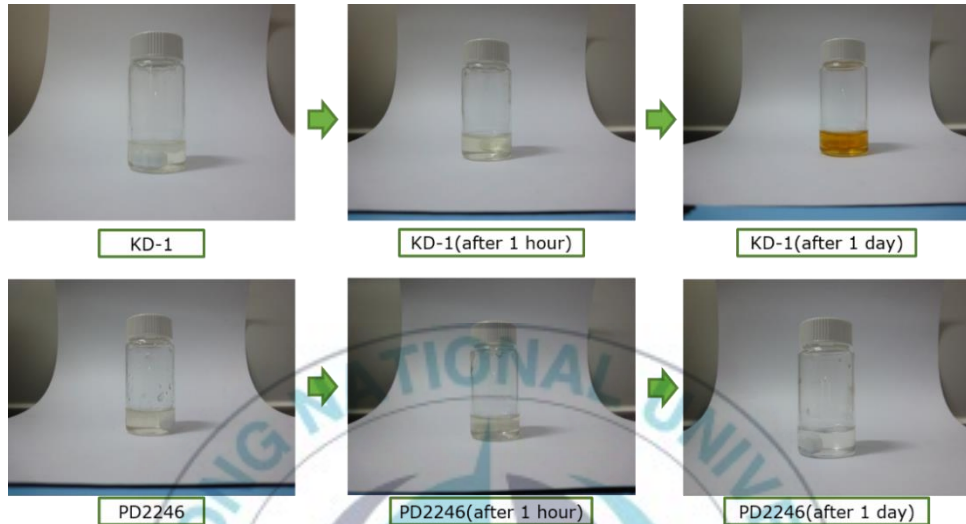


Figure 21. Yellowing due to the reaction of KD-1 dispersant with EC

Figure 21 에서 보이는 바와 같이 KD-1 과 바인더로 쓰이는 EC 와의 반응으로 인하여 시간이 지나면서 캐리어 비이클의 색이 황변되고, 바인더의 함량이 일정 이상 들어가게 되면 Figure 22 처럼 EC 가 겔화되면서 석출되는 현상이 보인다.



Figure 22. Gelation due to the reaction of KD-1 dispersant with EC

이는 스크린 인쇄 시 제판을 막아서 원활한 잉크의 유동을 방해하고, 이 때문에 판 막힘 문제가 발생하여 인쇄 불량을 일으키는 원인이 된다.^[23] 반면에 PD-2246 의 Figure 21 에서 보는 바와 같이 EC 와의 반응을 일으키지 않아 황변이 일어나지 않으며, EC 가 겔화되어 석출되는 문제점도 보이지 않는다. 또한, Table 5 의 결과와 같이 최종적으로 BCA+terpineol 을 용제로 사용할 경우에도 분산성에 문제가 없는 것으로 확인된다. 이상의 결과로 우리는 분산성도 우수하고, 바인더와 반응 특성을 보이지 않는 PD2246 분산제를 선택한다.

Table 5. Dispersibility of various dispersants using a solvent of BCA : terpineol

(5 : 5)

BCA + terpineol	Ag-0702	Ag-0710	Ni	Cu-Ni	Zn	Sn
	○	X	X	○	○	○
	GF-2811	GF-0981	GF-2027-1	GF-2027-2	GF-2172	
	X	△	△	△	△	

3. 무기 바인더, 실버 파우더의 종류 및 함량에 따른 전기 특성

초기 무기 바인더의 선택에서 중요하게 고려한 것은 전극의 소성 시 글라스 프릿 (GF)이 원활히 유동 되어 전극과 실리콘 웨이퍼의 계면으로 이동되면서 반사 방지막 층을 에칭하여 낮은 접촉 비저항을 구현하는 것을 목적으로 하였다. 이에 가장 낮은 이상적 유동 온도를 가지는 GF-2811 을 선택하여 실험을 진행하였으나 예상과는 다르게 상당히 높은 접촉 비저항이 관측되는 것을 보였고, 실험 데이터의 경향성이 잘 보이지 않았다. Figure 23 은 같은 양의 글라스 프릿을 실리콘 웨이퍼 위에 올린 후 800 °C 소성 이후에 관찰한 이미지이다.

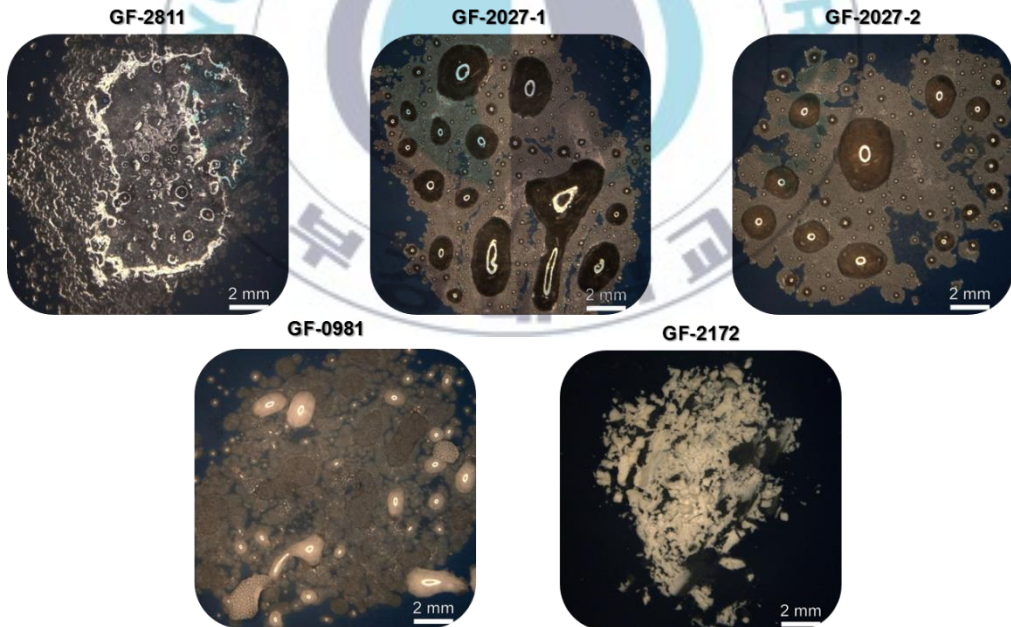


Figure 23. Melting behavior of different glass frit at the firing temperature of

800 °C

GF-2811 의 경우 다른 글라스 프리트에 비해서 상대적으로 두꺼운 레이어가 형성된 것이 보인다. 글라스 프리트 레이어가 너무 두꺼울 경우 실리콘 이미터 층에서 생성된 전자가 전극으로 수집되는데 상당한 방해 요소가 된다. 또한, 전극 표면에 다수의 응집체가 발견되면서 원인 규명이 필요했다. Figure 24(a)는 실버전극의 표면을 현미경으로 관찰한 이미지이다. 다수의 응집체로 인하여 표면이 매우 거칠게 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 (b)에서 보이는 GF-2811 의 응집체와 같이 분산의 문제로 추측된다.

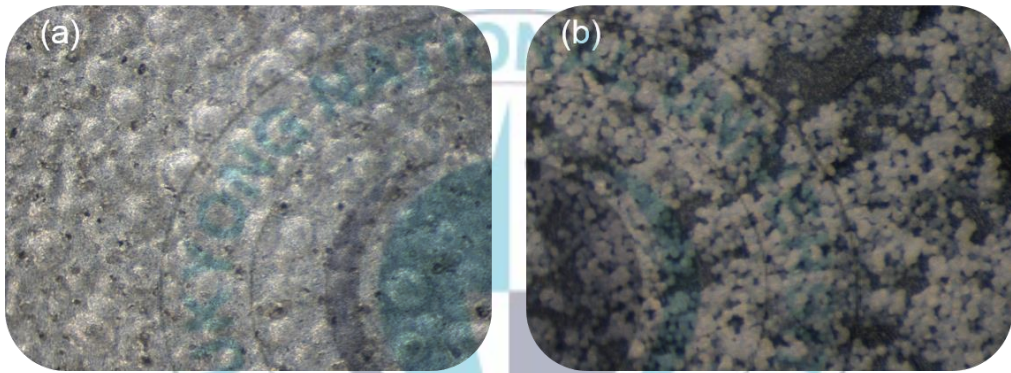


Figure 24. (a) aggregates on the surface of a silver electrode (b) image of particles after ultrasonic dispersion of GF-2811

GF-2811 의 평균입도가 크고 ($D_{50}=1.67 \mu\text{m}$) 이에 따라 분산이 제대로 이루어지지 않을 경우 큰 응집체들이 발생하는 문제점이 생기는 것이다. 이러한 문제는 3-roll mill 을 분산 공정에 사용하면서 해결되는 것을 알 수 있었다. 잉크의 분산을 최적화한 이후에 올바른 글라스 프리트의 선정을 위해서 전자 현미경으로 관찰하였다. Figure 25 의 전자 현미경 이미지와 같이 처음 수급 받을 때의 입도 데이터 (Table 2)와는 다르게 각각의 글라스 프리트의 입도가 크게 차이가 나지 않은 것이 확인된다.

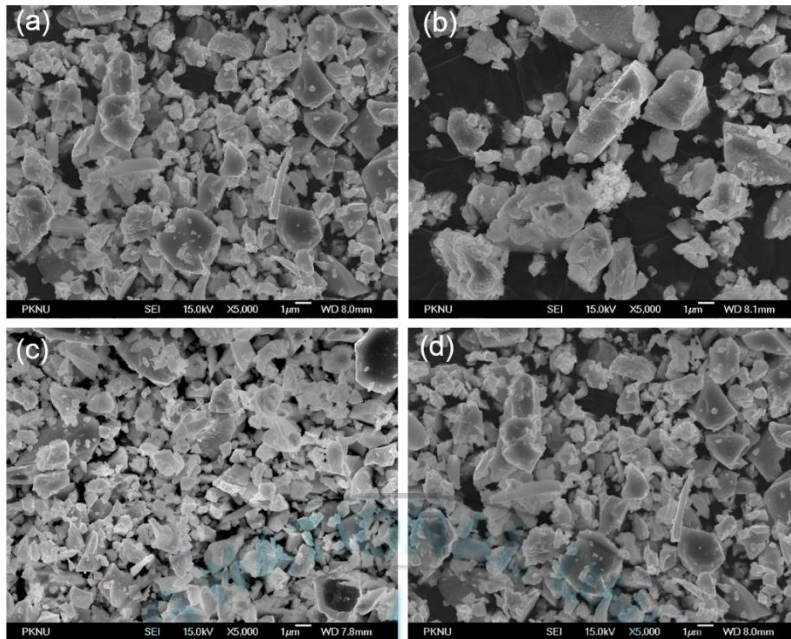


Figure 25. (a) GF-2027-1, (b) GF-2172, (c) GF-0981, (d) GF-2811

이에 모든 글라스 프리트를 사용하여 잉크를 제작한 후 접촉 비저항을 테스트하였다. 글라스 프리트는 총 5 가지의 샘플로 함량은 고형분 대비 7 wt%를 첨가한 잉크를 사용하여 실험을 진행하였다. Figure 26 의 접촉 비저항 평균값은 GF-2027-1 과 GF-2172 두 가지 종류의 글라스 프리트가 가장 낮은 것을 확인할 수 있다. 두 가지의 글라스 프리트의 평균값을 가지고 통계검증을 통하여 확인해본 결과 두 가지 평균값의 차이가 없는 것으로 판단된다. 초기에 잉크의 분산이 제대로 이루어지지 않았을 때에도 GF-2172 를 사용한 잉크는 안정적인 접촉 비저항을 구현하는 것을 확인할 수 있었고, 이에 우리는 GF-2172 를 최종적으로 선택한다.

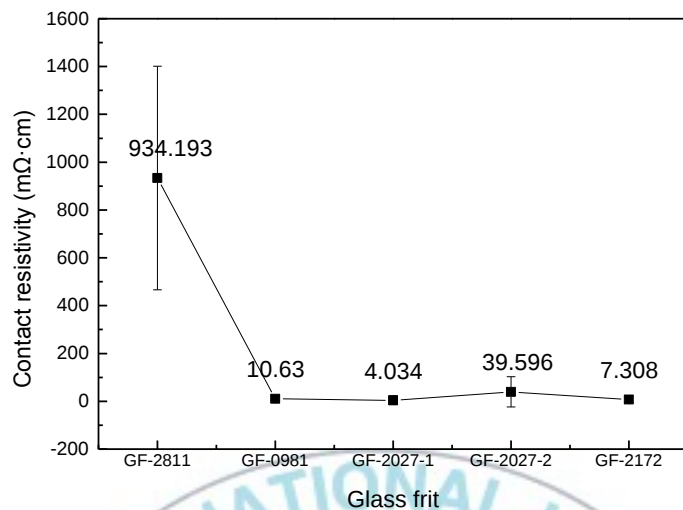


Figure 26. Graph of contact resistivity with different kind of glass frits

Table 6. Mean and standard deviation of contact resistivity with various glass frits

	GF- 2811	GF- 0981	GF-2027- 1	GF-2027- 2	GF-2172
접촉 비저항 (mΩ·cm ²)	934.193	10.63	4.034	39.596	7.308
표준 편차	467.537	9.902	18.6	62.798	12.054

실버 파우더의 경우 보유하고 있는 두 가지 (Ag-0702, Ag-0710)를 사용하여 실험을 진행하였다. Figure 27(a)와 (b)는 차례대로 Ag-0702 와 Ag-0710 이다. 입도가 서로 다른 것을 확인할 수 있는 전자현미경 이미지이다.

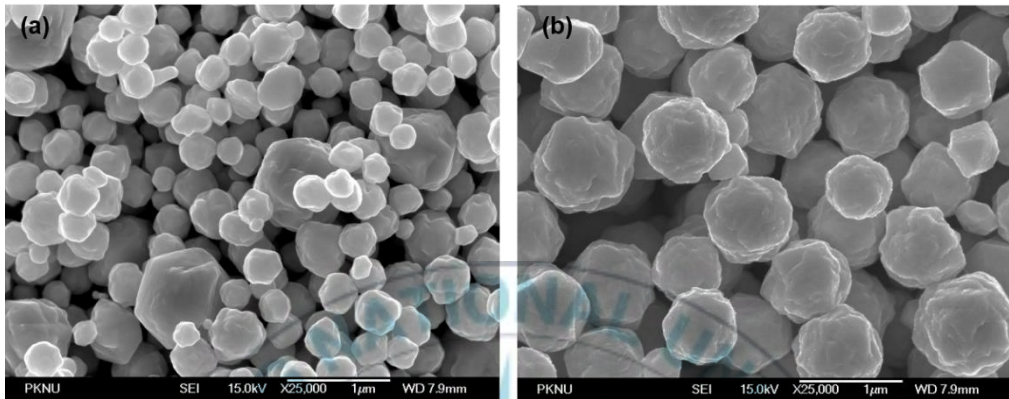


Figure 27. SEM image of silver powder with different granularity

앞서 선정된 GF-2172를 고형분 대비 3, 4, 7, 9, 11 wt%로 나누어 입도가 다른 두 실버 파우더를 사용하여 접촉 비저항을 비교하였다. Figure 28에 결과처럼 입도가 큰 Ag-0710의 경우가 거의 모든 글라스 프리트 함량에서 안정적이고 낮은 접촉 비저항 값을 구현하는 것을 볼 수 있다.

이는 Ag-0710 입도가 비교적 커서 글라스 프리트가 소성 공정에서 원활히 전극과 실리콘 기판의 계면 사이로 이동하고 반사방지막 층을 에칭시켜 얻을 수 있는 결과로 추정된다. 반면에 Ag-0702의 경우 글라스 프리트의 거동이 원활하지 못하여 3 wt% 이하에서는 비교적 반사방지막을 충분히 에칭시키지 못하는 것으로 보인다. 그러므로 전극과 실리콘 이미터 층간의 접촉이 좋지 않아 높은 접촉 비저항이 나타나는 결과로 추측된다. 이 데이터는 글라스 프리트의 함량을 조절함에서도 근거가 될 수 있다. Ag-0710을 사용할 경우 글라스 프리트의 함량을 3 ~ 11 wt% 사이로 설정 시에 모든 구간에서 안정적인 접촉 비저항을 보이는데, 우리는 잠정적으로 7 wt%로 설정하기로 한다.

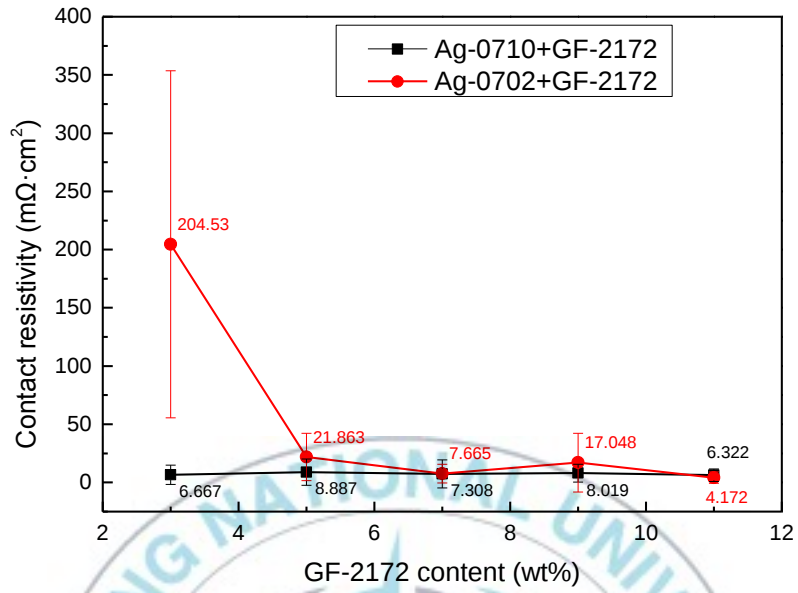


Figure 28. Comparison of contact resistivity according to the content of glass frit with different granularity of silver powders

4. 건조 및 소성 프로파일에 따른 전기 특성

전극 페턴을 인쇄 후 건조 공정은 총 3단계 (80 ℃, 150 ℃, 200 ℃)로 각각 10 분 동안 건조가 진행되었다. 초기에 150 ℃에서 1 차 건조를 진행하였는데, 이때 비점이 상대적으로 낮은 xylene (138.5 ℃)의 경우 끓는 현상이 발견되어 기포로 인한 초기 밀착도가 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이후 terpineol로 바뀐 이후에도 1 단계 건조온도인 80 ℃에서 안정적으로 건조 시킨 뒤 150 ℃에서 2 차 건조, 200 ℃에서 3 차 건조 공정을 거치면서 용제를 완전히 증발시키게 된다. 3 단계 건조 공정이 끝난 이후에 소성 공정으로 들어가게 된다.

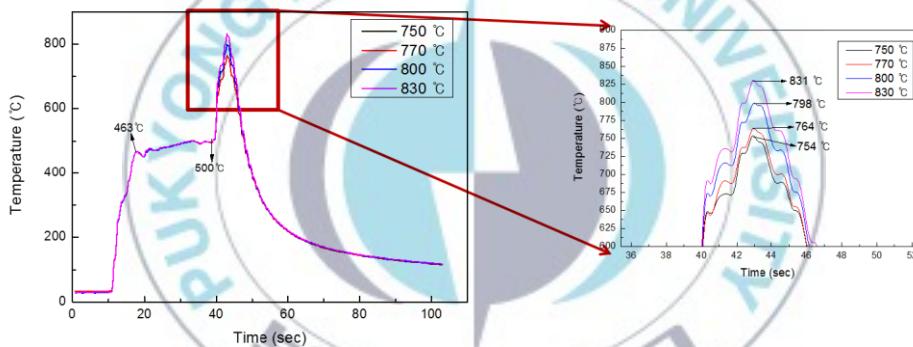


Figure 29. Firing temperature profile with different peak temperatures

Figure 29 의 소성 프로파일을 상세히 보면 초기 450 ℃까지는 승온율을 75 ℃로 하고, 450 ℃부터 500 ℃까지의 구간은 burn out 구간으로 전극 내부의 유기물 (유기 바인더, 분산제 등)이 승화하여 제거되는 구간으로 설정하여 승온율 2.2 ℃로 천천히 올렸다. 다음으로 피크 온도 구간에서는 승온율 73 ℃로 하여 피크 온도구간을 설정온도 750 ℃, 770 ℃, 800 ℃, 830 ℃로 나눠서 실험을 진행하였다.

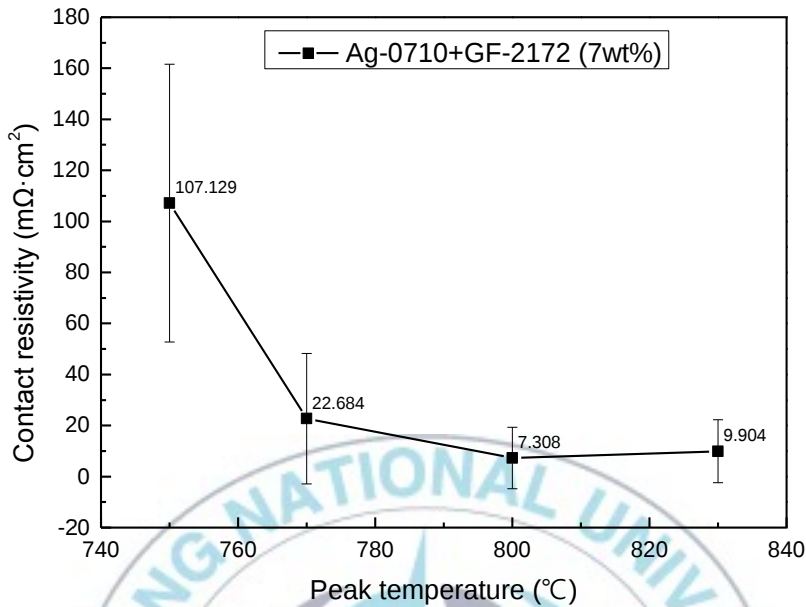


Figure 30. Contact resistivity of silver electrode with different peak temperature

이상적인 피크 소성 온도는 전극의 특성 변화에 큰 영향을 미친다.^[24, 25] Figure 30 에서 보이는 바와 같이 800 °C 이하의 온도에서는 급격히 접촉 비저항이 증가하는 모습을 관찰할 수 있다. 적정 온도 이하의 조건에서는 글라스 프린트 충분히 녹아서 실리콘과 전극의 계면으로 이동하기 어려워 반사 방지막을 국부적으로 에칭시켜 접촉 비저항이 높게 나오는 결과를 가져왔다. 이를 바탕으로 셀의 소성 적정 온도는 800 °C로 결정한다.

5. 유기 실버의 유, 무에 따른 특성

가. 접촉 비저항 특성 변화

일본의 후지쿠라 페이스트 (Fujikura kasei Co., Ltd. Japan)의 경우 바인더가 첨가되지 않았음에도 불구하고 소성 후 기관과의 접합력이 상당히 강하게 나오는 것으로 알려져있다.^[27] 이에 우리는 후지쿠라 잉크의 조성 중에 유기 실버를 주목하였다.

유기 실버는 180 ℃ 정도에서 유기물은 승화되고 이온으로 있던 Ag 는 나노 단위의 실버 입자의 형태로 환원되게 된다. 환원된 나노 실버 입자는 실리콘계면과 전극의 접합면의 면적을 넓혀 초기 밀착도를 증가시켜 접촉 비저항의 감소에 도움을 줄 것으로 예상되었다.

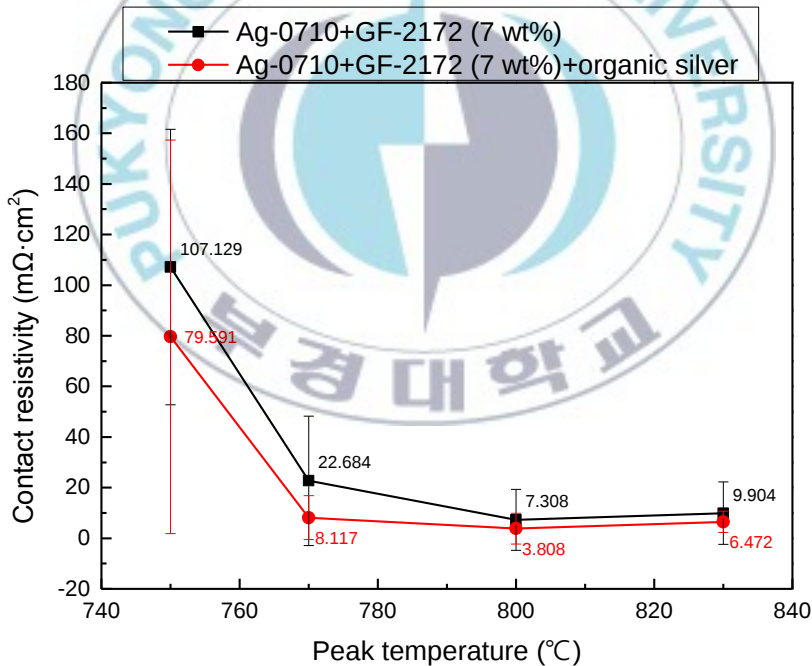


Figure 31. Change of contact resistivity in the presence of organic silver with different firing temperatures

이에 유기 실버를 첨가한 잉크와 첨가하지 않은 잉크를 사용하여 각 온도 구간별 접촉 비저항을 측정해 보았다. Figure 31의 결과에서 확인되듯이 800 °C 이상의 소성 온도에서는 두 가지 경우의 접촉 비저항이 그리 큰 차이를 보이지 않았지만, 그 이하의 온도구간인 770 °C, 750 °C에서는 유기 실버를 넣은 잉크의 경우가 그렇지 않은 경우보다 접촉 비저항이 낮게 나오는 것을 확인할 수 있다. 하지만 그래프 상의 평균값은 차이가 있는 것이 확실해 보이니, 편차 값의 범위가 중복되어, 데이터 상 평균값에 대한 검증이 필요하다.

Table 7. F-test of two variables for contact resistivity at 770 °C with and without silver neodecanoate

F-검정: 분산에 대한 두 집단	변수 1	변수 2
평균	8.116678	22.68396
분산	75.24847	656.0977
관측수	8	15
자유도	7	14
F 비	0.114691	
P ($F \leq f$) 단측 검정	0.003888	
F 기각치: 단측 검정	0.283348	

Table 8. T-test of two variables for contact resistivity at 770 °C with and without silver neodecanoate

T-검정: 등분산 가정 두 집단	변수 1	변수 2
평균	8.116678	22.68396
분산	75.24847	656.0977
관측수	8	15
가설 평균차	0	
자유도	19	
T 통계량	-1.99822	
P ($T \leq t$) 단측 검정	0.030105	
T 기각치 단측 검정	1.729133	
P ($T \leq t$) 양측 검정	0.06021	
T 기각치 양측 검정	2.093024	

데이터의 검증을 위해서 F-검정과 T-검정을 사용하여 증명하였다. Table 7 에서 보인 바와 같이 통계검증을 통해서 770 °C구간에서 두 집단의 F-검정의 결과 P 값이 0.05 보다 작으므로 대립가설을 채택하여 이 분산임을 알 수 있다. Table 8 T-검정 이 분산 가정 두 집단을 통하여 검증해본 결과 P 값이 0.05 보다 작으므로 두 집단의 평균에는 차이가 있다는 결론이 나온다. 이는 유기 실버 첨가 시 소성 온도가 낮은 구간에서도 접촉 비저항의 저하가 완만한 것으로 해석된다. 이 결과를 통해서 유기 실버 첨가 시 소성 온도 프로세스 윈도우가 넓어지는 효과를 얻을 수 있다는 결과를 도출한다.

나. 태양전지 효율 특성 변화

유기 실버 첨가로 인한 소성 온도 프로파일 윈도우가 넓어짐에 따라 결국에는 태양전지의 가장 큰 목적인 효율에도 영향을 주게 된다. Figure 32에 그래프의 결과는 유기 실버의 첨가로 인한 효율의 상승을 보여준다. 50 mm × 50 mm 크기의 단결정 실리콘 웨이퍼에 유기 실버를 첨가한 잉크와 그렇지 않은 잉크를 사용하여 각각 셀을 제작 후 효율을 측정하였다.

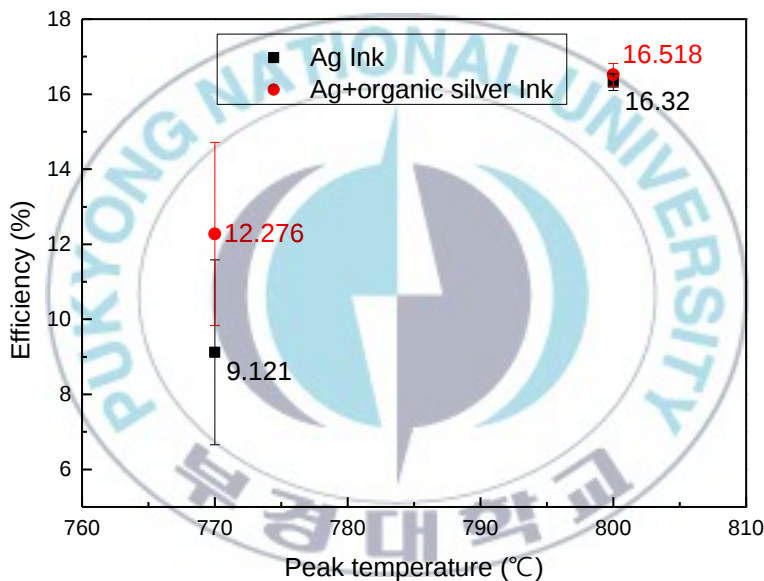


Figure 32. Efficiency comparison in the presence of organic silver with different firing temperatures

결과는 접촉 비저항의 결과와 유사한 것을 알 수 있는데, 800 °C에서는 효율의 차이가 미세하나, 770 °C 구간에서는 평균 효율의 차이가 극명한 것을 볼 수 있다. 이는 유기 실버가 실리콘 기판과 전극 사이에서 어떠한 역할을 했다는 것이 추론할 수 있다. 이러한 추론들을 증명하기 위해 전극과 실리콘 웨이퍼의 계면에서 유기 실버의 거동이 어떻게 변하는지에

대한 연구가 필요하다. Figure 33 는 유기 바인더와 유기 실버를 용제에 혼합하여 녹인 용액을 태양전지 단결정 웨이퍼 위에 스핀코팅 한 후 공정별로 변화되는 추이를 확인한 XRD 데이터이다.

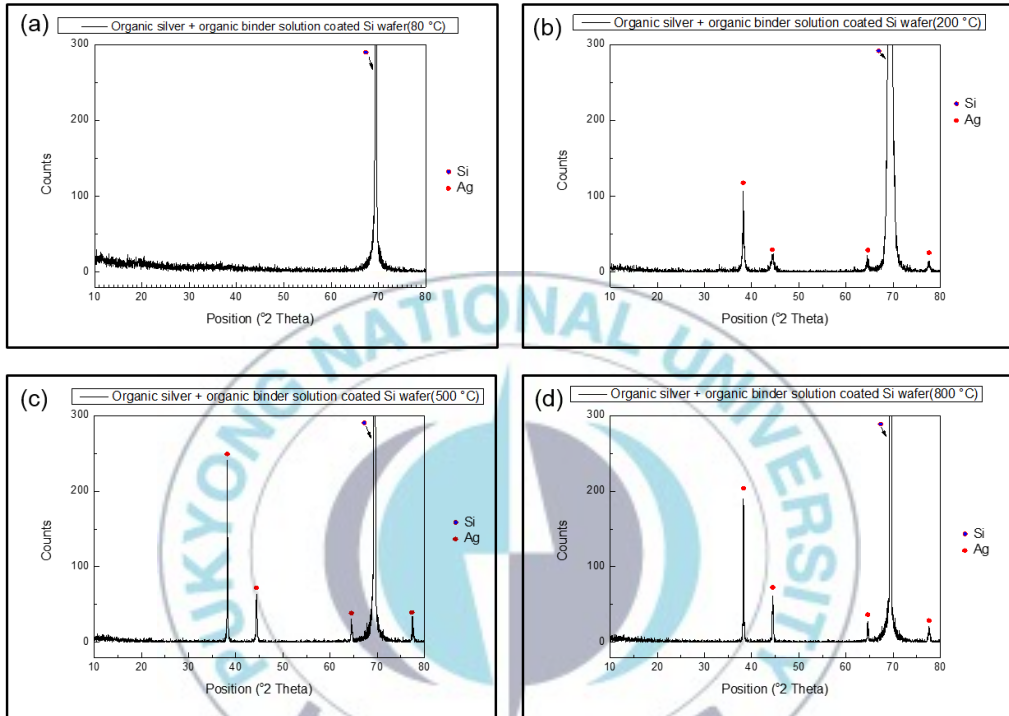


Figure 33. XRD data of the matrix for organic silver and binder along with subsequent thermal treatments

Figure 33 (a)는 1 단계 건조 공정인 80 °C 건조 조건에서 10 분간 열처리 후 하루 동안 진공 데시게이터 (Jeio tech. Co., Ltd. Korea) 내부에서 보관한 샘플이다. 아직 유기 실버가 실버 입자로 환원되지 않아 결정질의 상태가 아닌 유기물들이 그대로 남아있어 기판으로 사용된 실리콘의 신호만 감지되는 것이 확인된다. (b)는 3 단계 건조 공정을 모두 마친 샘플이다. 실버의 피크가 나타나는 것으로 보면 200 °C까지 열처리한 후에는 실버 나노입자들이 형성된 것을 추측할 수 있다. (c)는

소성 프로파일에서 burn out 구간 (450 ~ 500 °C)까지 열처리한 샘플, (d)는 800 °C 소성 공정을 모두 마친 상태의 샘플이다. (c), (d)는 (b) 샘플과 마찬가지로 실버 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다 좀 더 확실한 증거를 위해서 SEM 이미지로 관찰 했다. Figure 34(a), (b), (c), (d)의 순서로 건조 공정과 소성 공정을 다르게 한 샘플의 표면 전자 현미경 이미지이다. 80 °C에서 건조한 샘플 (a)는 예상한 결과와 같이 유기 바인더의 유기물이 그대로 남아 있어 표면에 실버 입자가 보이지 않는 것을 확인할 수 있다.

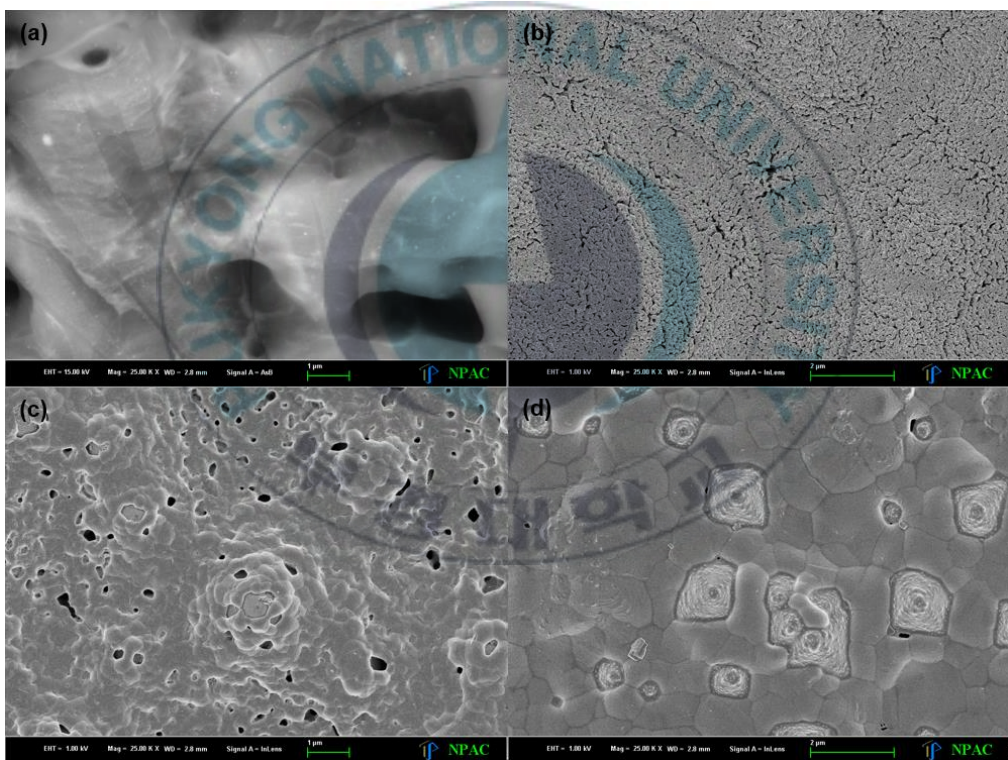


Figure 34. Morphological change of organic silver along with subsequent thermal treatments

즉 유기 실버에서 실버 입자가 생성되기에는 아직 부족한 열처리 온도라는 것이다. 3 단계 건조 공정을 거친 샘플 (b)에서는 유기물이 거의 사라지고, 대신에 실버 입자들이 표면에 생성된 것을 관찰할 수 있다. Burn out 구간까지 열처리한 샘플 (c)는 실버 입자들의 크기가 성장하면서 표면에 공극을 점점 메우게 되고, 피크 소성 온도까지 열처리된 이후에는 하나의 레이어처럼 실리콘 웨이퍼 상부의 표면을 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 여기서 이슈는 생성된 실버 나노입자들이 실리콘과 전극의 계면에서 어떠한 현상이 일어나기에 접촉 비저항이 낮아지고 효율이 상승하는지에 대한 것이다. Figure 35 는 반사 방지막을 코팅한 실리콘 웨이퍼 위에 실버 네오데카노에이트 용액을 스핀코팅 한 후 건조 및 소성 공정을 거친 샘플의 투과 전자 현미경 이미지이다.

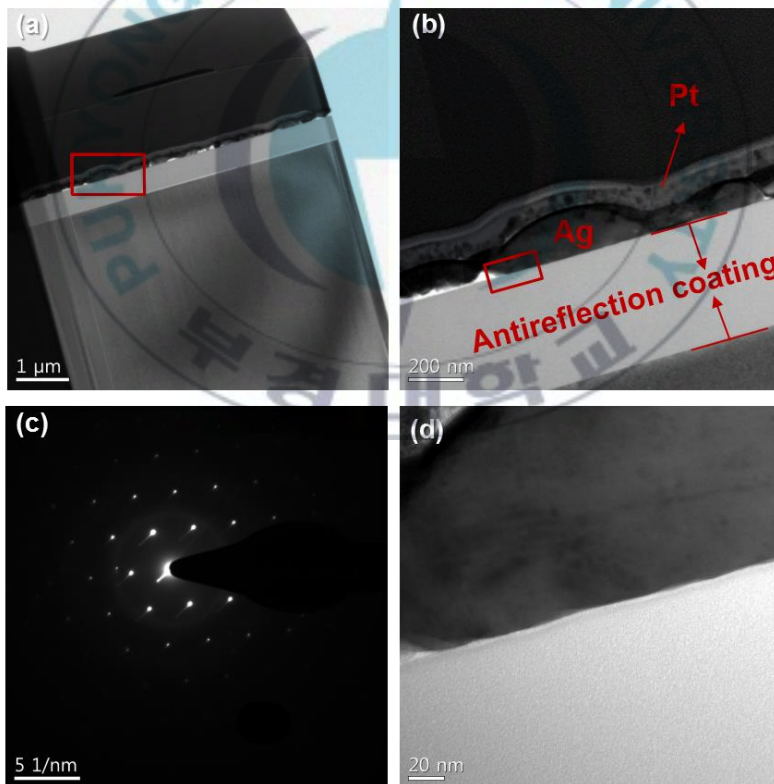


Figure 35. TEM images after firing organic silver and silicon wafer with the top coating of SiNx

(a), (b), (d)는 배율을 다르게 하여 각각 표시된 포인트를 촬영한 이미지이다. 유기 실버에서 생성된 실버 레이어와 반사방지막의 계면을 관찰하면, 두 층의 반응으로 인하여 새롭게 생성된 물질은 보이지 않는 것을 볼 수 있다. 투과 전자 현미경 이미지뿐만 아니라 (c)의 SADP (selected area diffraction pattern)로 측정한 이미지로 확인하여도 단결정 실버만이 확인된다. 초기 Si_3N_4 , AgN_3 , Ag_2Si , Ag_3Si 와 같은 결정질이 생성될 수도 있다는 가정을 두었지만, 확인 결과 단결정 실버만이 발견되는 것을 확인하였고, 이로써 반사방지막과 유기 실버에서 생성된 실버 입자와의 반응으로 인한 새로운 물질이 생성되어 접촉 비저항 및 효율에 변화를 가져다준 것은 아니라고 판단할 수 있다. 또 다른 추측은 유기 실버에서 생성된 실버 나노입자로 인한 실리콘 표면과 접촉 면적의 증가를 생각할 수 있다. Figure 36은 전극을 인쇄한 후 건조 및 소성 공정에서의 유기 실버의 거동을 모식화 한 것이다. 건조 과정에서는 유기 실버에서 실버 나노입자가 일부 생성되어 반사방지막 위에 레이어를 형성하게 되고, 글라스 프리트의 경우는 아직 유동할 수 있는 온도에 도달하지 못하였으므로 실버 입자들 사이사이에 존재하게 된다.

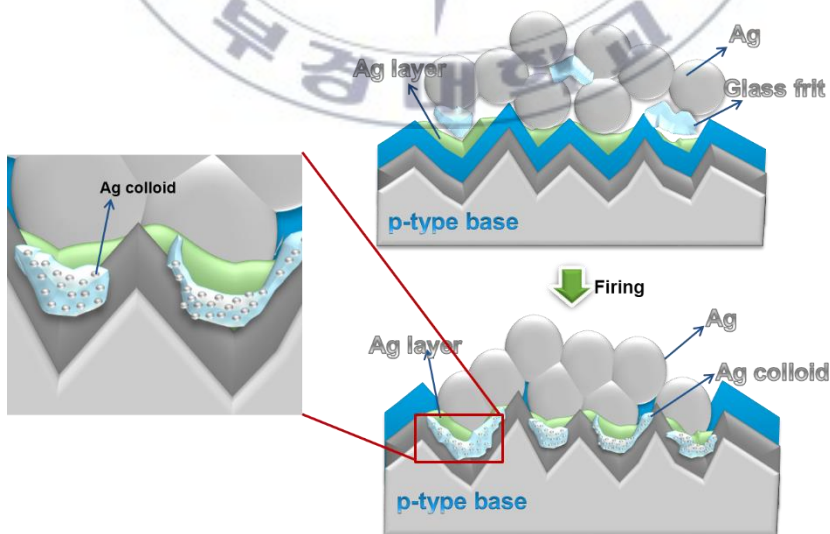


Figure 36. Schematic illustration of a fired silver electrode with organic silver

소성 과정에서는 글라스 프린트 유동하면서 계면으로 내려와 반사방지막 층을 예칭 시키는데, 이때 용융된 글라스 프린트 내부로 실버 나노입자들이 확산한다. 확산한 실버 나노입자들은 글라스 프린트 내부에서 실버 콜로이드 형태로 존재하면서 이미터 층의 전자들이 전극으로 수집될 때 호핑 현상에 도움을 주는 것으로 알려져 있다. 유기 실버에서 생성된 실버 나노입자들은 웨이퍼와 접촉 면적을 넓힐 뿐만 아니라, 글라스 프린트 레이어 내부에 실버 콜로이드 형태로 다수 확산하여 전극의 전자 수집 능력을 향상 하는 것으로 예상하는 것이다.^[28] 이에 우리는 유기 실버를 첨가한 잉크를 사용하여 셀을 제작 후 전극의 단면을 관찰하여 글라스 프린트 레이어의 내부를 확인 하였다.



Figure 37. Silver colloids inside glass layer

Figure 37 은 실제로 실리콘 웨이퍼 위에 인쇄된 전면전극의 단면 이미지다. 계면에 글라스 프린트 레이어가 존재하고 그 내부에 실버 콜로이드들이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 실버 콜로이드가 절연체인

글라스 프린트 레이어 내부에 존재하여 전자의 호핑 현상에 도움을 줘서 전자의 수집에 큰 역할을 하게 되는데, 유기 실버를 첨가하여 잉크를 제작한 전극의 경우는 글라스 프린트 레이어 내부에 존재하는 실버 콜로이드들이 비교적 다수 존재하여 접촉 비저항의 개선 및 효율 상승에 큰 이바지를 하는 것으로 관찰된다.

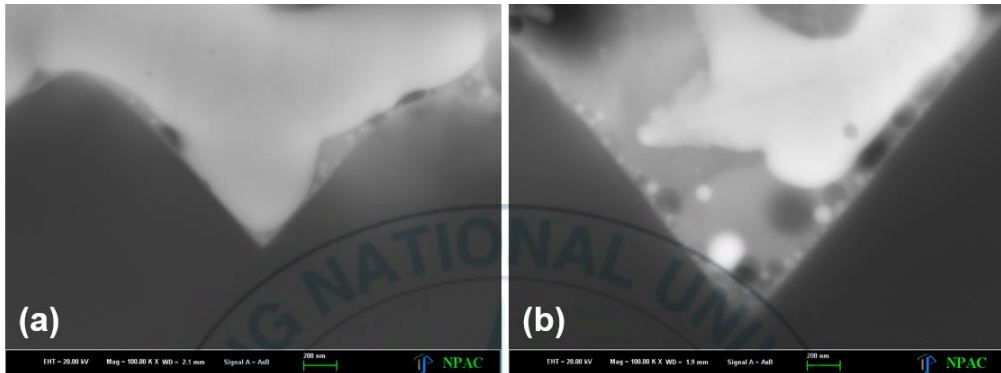


Figure 38. Cross section of a silver electrode at the interface with Si, (a) without organic silver and (b) with organic silver

유기 실버의 유, 무에 의한 전극 단면의 확연한 차이를 Figure 38 의 이미지로 관찰할 수 있다. 유기 실버가 첨가된 잉크로 전극을 제작한 (b)의 경우 그렇지 않은 (a)보다 글라스 프린트 레이어 내부의 실버 콜로이드의 수가 확연히 많은 것을 볼 수 있고, 웨이퍼의 표면에 접촉한 면적 또한 넓은 것을 관찰할 수 있다. 이러한 이유로 Figure 32 에서 나타낸 효율에 대한 이해를 도울 수 있다. 또한, 소성 온도 프로파일 윈도우가 넓어지는 것에 대한 근거가 됨을 다시 한 번 확인하였다.

V. 결 론

태양전지 전면전극용 실버 잉크는 효율을 높이하고자 하는 목적을 수행하기 위해서 잉크의 조성과 특성에 많은 변화를 시도 하였다. 조성의 변화, 건조, 소성 조건의 변화 등으로 전극과 실리콘 계면 간의 접촉 비저항의 개선을 주된 연구 목적으로 실험을 진행하였고, 이에 몇 가지 의미 있는 결과를 도출하였다.

(1) 용제의 적절한 선택 및 함량으로 인한 용해도 상승 및 인쇄성 향상
용제는 인쇄 시 건조되는 문제와 기판에서의 퍼짐성 등을 고려하여 선택하였다. BCA, terpineol 을 5:5 의 비율로 섞어 사용 시 유기 바인더의 용해도가 높아져, 기본적인 점도를 낮추게 되고, 이 결과로 차감된 점도만큼의 전도성 무기 고형분의 함량을 높일 수 있는 장점이 발생한다. 또한, 기판에 인쇄 시 퍼지는 현상이 현저히 줄어 전극의 높은 중횡비에 영향을 미치게 된다.

(2) 분산제의 적절한 선택으로 무기 고형분의 분산 최적화
분산성이 가장 좋았던 KD-1 분산제의 경우 기본적인 캐리어 비이클의 구성요소인 유기 바인더 (EC)와의 반응으로 바인더가 석출되는 현상과 색이 변색하는 황변 현상과 같은 좋지 않은 현상들이 발견되어 전극 인쇄 시에 여러 가지 문제점을 일으킬 수 있다.^[29] 이에 우리는 캐리어 비이클 제조 시에 유기 바인더와 반응이 없고 비교적 분산성도 우수한 PD2246 분산제를 선정하여 무기물들의 분산이 원활히 될 수 있도록 하였다.

(3) 무기 고형분의 적절한 선택으로 접촉 비저항의 개선

무기 고형분인 Ag powder, 글라스 프리트의 경우 실험을 통하여 비교적 낮고 안정적인 접촉 비저항을 나타내는 종류인 GF-2172 를 선정하고, 함량 또한 실험결과로 고형분 대비 7 wt%를 선정하여 가장 낮은 접촉 비저항을 구현하였다. 전도성 실버 파우더의 경우는 입도가 비교적 큰 Ag-0710 모델이 입도가 작은 Ag-0702 보다 글라스 프리트의 유동성도 좋고, 접촉 비저항에 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

(4) 유기 실버의 첨가로 인하여 소성 프로파일 윈도우가 넓어진다.

유기 실버가 일정 온도 이상에서 실버 나노입자가 형성되어 실리콘과 전극의 계면에 접합 면적을 넓히고, 이 때문에 용융된 글라스 프리트 내부에 다수의 실버 콜로이드를 형성하는 것을 확인하였다. 다수의 실버 콜로이드는 이미터 층에서 생성된 전자를 전극으로 수집하는데 도움을 주고 이 때문에 접촉 비저항을 떨어뜨려 태양전지의 효율 상승에 이바지하는 것으로 보인다. 또한, 소성 온도의 변화에도 유기 실버를 첨가하지 않은 경우보다 높고 안정적인 효율이 나온 것을 확인했다. 즉 소성 온도 프로파일 윈도우가 넓어지는 효과도 있는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Yi, J., (1994) Properties and Applications of Thin Film Amorphous and Microcrystalline (Poly) Silicon, Doctoral dissertation, State University of New York at Buffalo.
2. Neuhaus, D. H., & Münzer, A., 2008, "Industrial silicon wafer solar cells," Advances in Optoelectronics, 2007.
3. Jäger-Waldau, A., 2002, "Status of PV research, solar cell production and market implementation in Japan, USA and the European Union," European Commission, Joint Research Centre.
4. Green, M. A., 2004, "Recent developments in photovoltaics," Solar Energy, 76(1), 3–8.
5. Schubert, G., Huster, F., & Fath, P., 2006, "Physical understanding of printed thick-film front contacts of crystalline Si solar cells—Review of existing models and recent developments," Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(18), 3399–3406.
6. Caballero, L. J., 2010, "Contact definition in industrial silicon solar cells," Solar Energy, 375–398.
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Theory_of_solar_cells?uselang=ko
(last accessed on the date of the 12th of November, 2013)

8. Price, S., 2010, 2008 solar technologies market report.
9. Zhao, J., Wang, A., Altermatt, P. P., Wenham, S. R., & Green, M. A., 1996, "24% efficient PERL silicon solar cell: recent improvements in high efficiency silicon cell research," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41, 87–99.
10. Ebong, A., Upadhyaya, V., Rounsaville, B., Kim, D. S., Tate, K., & Rohatgi, A, 2006, May, "18% large area screen–printed solar cells on textured MCZ silicon with high sheet resistivity emitter," In *Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on* (Vol. 2, pp. 1326–1329).
11. Jeong, J. W., Rohatgi, A., Yelundur, V., Ebong, A., Rosenblum, M. D., & Kalejs, J. P., 2001, "Enhanced silicon solar cell performance by rapid thermal firing of screen–printed metals," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 48(12), 2836–2841.
12. Sivoththaman, S., Laureys, W., Nijs, J., & Mertens, R., 1995, "Fabrication of large area silicon solar cells by rapid thermal processing," *Applied physics letters*, 67(16), 2335–2337.
13. Rane, S. B., Khanna, P. K., Seth, T., Phatak, G. J., Amalnerkar, D. P., & Das, B. K., 2003, "Firing and processing effects on microstructure of fritted silver thick film electrode materials for solar cells," *Materials Chemistry and Physics*, 82(1), 237–245.

14. Yella, A., Lee, H. W., Tsao, H. N., Yi, C., Chandiran, A. K., Nazeeruddin, M. K., ... & Grätzel, M., 2011, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency," *Science*, 334(6056), 629–634.
15. Khadilkar, C., Kim, S., Pham, T., Shaikh, A., & Sridharan, S., 2004, "Characterization of silver front contact in a silicon solar cell" Technical Digest of the International PVSEC-14, Bangkok, Thailand, 635–638.
16. Dunskey, C., 2011, *Laser processes in PV manufacturing: An Update*. Industrial Laser Solutions.
17. Ballif, C., Huljic, 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.
18. Cheek, G. C., Mertens, R. P., Van Overstraeten, R. O. G. E. R., & Frisson, L. O. U. I. S., 1984, "Thick-film metallization for solar cell applications," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 31(5), 602–609.
19. Li, Z. G., Liang, L., Ionkin, A. S., Fish, B. M., Lewittes, M. E., Cheng, L. K., & Mikeska, K. R., 2011, "Microstructural comparison of silicon solar cells front-side Ag contact and the

- evolution of current conduction mechanisms,” *Journal of Applied Physics*, 110(7), 074304–074304.
20. Hilali, M. M., Rohatgi, A., Khadilkar, C., Kim, S., Pham, T., Salami, J., ... & Sridharan, S., 2004, Understanding and development of Ag pastes for silicon solar cells with high sheet-resistivity emitters.
21. Doshi, P., Rohatgi, A., Ropp, M., Chen, Z., Ruby, D., & Meier, D. L., 1996, “Rapid thermal processing of high-efficiency silicon solar cells’ with controlled in-situ annealing,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41, 31–39.
22. Wei, D., Dave, R., & Pfeffer, R., 2002, “Mixing and characterization of nanosized powders: an assessment of different techniques,” *Journal of Nanoparticle Research*, 4(1–2), 21–41.
23. Hilali, M. M., Rohatgi, A., & To, B., 2004, August, “A review and understanding of screen-printed contacts and selective-emitter formation,” In 14th workshop on crystalline silicon solar cells and modules (Vol. 1617, pp. 80401–3393).
24. Li, Z. G., Liang, L., Ionkin, A. S., Fish, B. M., Lewittes, M. E., Cheng, L. K., & Mikeska, K. R., 2011, “Microstructural comparison of silicon solar cells’ front-side Ag contact and the evolution of current conduction mechanisms,” *Journal of Applied Physics*, 110(7), 074304–074304.

25. Kwon, T., Kim, S., Kyung, D., Jung, W., Kim, S., Lee, Y., ... & 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.
26. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=111515>.
(last accessed on the date of the 12th of November, 2013)
27. Akada, Y., Tatsumi, H., Yamaguchi, T., Hirose, A., Morita, T., & Ide, E., 2008, "Interfacial bonding mechanism using silver metallo–organic nanoparticles to bulk metals and observation of sintering behavior," *Materials Transactions*, 49 (7), 1537–1545.
28. Lin, C. H., Hsu, S. P., & Hsu, W. C., 2008, "Silicon solar cells: structural properties of Ag–Contacts/Si–Substrate," *Industrial Technology Research Institute*, Taiwan, ROC.
29. Bergström, L., & Sjöström, E., 1999, "Temperature induced gelation of concentrated ceramic suspensions: rheological properties," *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (12), 2117–2123.