Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 24, No. 10, pp. 844-849, October 2011
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2011.24.10.844

단결정 Si 태양전지 적용을 위해 제조된 무연 은 페이스트의 열 공정 최적화 및 전기적 특성 평가

정지현[1], 김성진[2], 손창록[2], 어순철[1], 권순용[1,a]
[1] 충주대학교 신소재공학과, 친환경에너지 부품소재센터
[2] (주) 제닉슨

Thermal Process Optimization of Pb-free Ag-paste and Evaluation of Electrical Properties in Mono-Si Solar Cell

Ji-Hyun Jeong[1], Sung-Jin Kim[2], Chang-Rok Son[2], Soon-Chul Ur[1], and Soon-Yong Kweon[1,a]
[1] Department of Materials Science & Engineering, ReSEM, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea
[2] Zenixon Co. Ltd., Chungju 380-702, Korea

(Received August 16, 2011; Revised September 8, 2011; Accepted September 20, 2011)

Abstract: Two kind of Ag-pastes were prepared for integrating the bulk Si solar cell. One is the Ag-paste with Pb-based glass frit and the other is that with Bi-based glass frit. The pastes were the mixture of 84 wt% Ag, 2 wt% glass frit, 11 wt% solvent of buthyl cabitol acetate, and 2 wt% additives. After fabricating the Ag-pastes, they was coated on a SiN_x/n+/p- stacks of a commercial mono-Si solar cell. The solar cell efficiency was 17.6% in the case of the Pb-based Ag-paste. However that was 16.2% in the solar cell integrated with the Bi-based Ag-paste. The lower performance in Bi-based Ag-paste was caused by the higher series resistance and the lower shunt resistance in comparison with the Pb-based Ag-paste.

Keywords: Ag-paste, Glass frit, Si solar cell, Electrical properties, Microstructure

1. 서 론

최근에는 환경 문제가 대두되면서 벌크 실리콘 (bulk Si), 박막 실리콘 (thin film Si), $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS), CdTe 등의 다양한 종류의 태양전지 기술이 연구 개발되고 있고, 개발 기술의 산업화도 급속도로 진행되고 있다. 그런데 현재 산업화가 진행되고 있는 태양전지 기술은 주로 벌크 (bulk) 실리콘 웨이퍼 (wafer)를 이용하는 기술이다 [1,2].

상용화된 벌크 실리콘 태양전지의 전극형성에 가장 널리 사용되고 있는 증착 기술은 스크린 프린팅 (screen printing) 법이다. 이 증착 기술은 비교적 단위공정 장비가 저가이며 다량의 제품을 대 면적으로 빠른 시간에 생산할 수 있는 등의 많은 장점을 갖고 있다 [3,4]. 따라서 벌크 실리콘 태양전지의 전면 전극은 은 (Ag) 페이스트 (paste)를 스크린 프린팅법으로 선택적으로 도포한 후에 후속 열 공정을 거쳐서 형성된다. 은 페이스트는 80 wt% 이상의 은 분말, 1~5 wt% 정도의 유리 분말 (glass frit), 소량의 용매 (solvent) 및 기타 첨가제 등으로 구성된다 [5,6]. 여기에서 은 페이스트에 포함된 유리 분말 성분은 녹는

a. Corresponding author; sykweon@cjnu.ac.kr

점이 낮고, 실리콘 위에 증착된 반사 방지막을 에칭하는 특성이 있어서, 추가적인 마스크 (mask) 없이 전극을 형성하는데 매우 중요한 역할을 한다 [5,6].

즉, 은 페이스트 도포 후에 열처리 공정을 거치면서 유리 분말은 웨이퍼의 반사방지막과 에미터 층을 에칭하며, 그 아래로 Ag/Si 계면의 접촉 저항을 낮추어 양호한 전극구조를 형성한다. 그러나 유리 분말에 의하여 전극의 배선 저항 (serial resistance)이 증가되는 단점을 갖고 있어, 결과적으로 태양전지의 전체적인 효율을 감소시키는 요인이 되기도 한다 [7,8].

이상에서 알 수 있듯이, 은 전극 형성에서 유리 분말 성분의 종류 및 양은 금속 페이스트 개발에 핵심 기술 중의 하나이다. 현재 상업화되어 있는 은 페이스트에 첨가되는 유리 분말의 조성은 주로 납 (Pb)을 함유하는 것을 사용하고 있고, 이러한 유연 페이스트는 주로 듀폰 (DuPont)과 페로 (Ferro)社가 세계 시장의 거의 대부분을 점유하고 있다. 이들 회사에서는 납을 함유하는 유리 분말을 사용하여 페이스트의 혼합 조성 변화를 통한 지속적인 태양전지 효율 증가를 위하여 노력하고 있다 [9]. 그런데 납은 환경 규제 원소 (European directive RoHS, 2002)로 향후에는 이용할 수 없어서 그 대체 기술의 개발이 반드시 필요하다 [10,11]. 따라서 최근의 여러 연구자들은 무연 (Pb-free) 은 페이스트의 개발에 관한 연구를 보고하고 있다 [12].

이러한 페이스트의 연구는 혼합 조성에 따라 태양전지 특성이 매우 민감하게 변하지만, 노-하우 (know-how)에 많은 부분을 의존하고 있어 재현이 불가능한 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 상업용 은 페이스트의 개발을 위하여 유리 분말을 납을 함유하는 것과 무연 조성을 비교 평가하였다. 또 새로 개발된 은 페이스트를 위한 최적의 열 공정 조건을 확립하고, 이러한 열 공정을 적용하여 제작된 태양전지의 효율을 측정하여 상업용 페이스트로의 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 은 페이스트를 제조하는 공정 순서를 보여주고 있다. 은 분말의 순도는 99.9% 이상이고, 입자 크기는 직경 0.1~0.4 μm 정도의 것을 사용하였다. 유리 분말은 Pb계 ($PbO-SiO_2-Bi_2O_3-Al_2O_3$)와 Bi계 ($Bi_2O_3-ZnO-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$)인 두 가지 종류를 평가

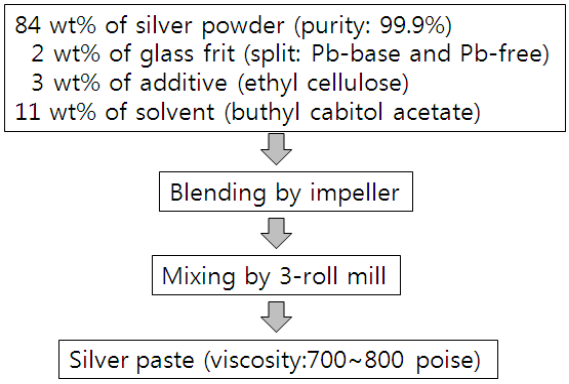

Fig. 1. Process flow for manufacturing the silver paste.

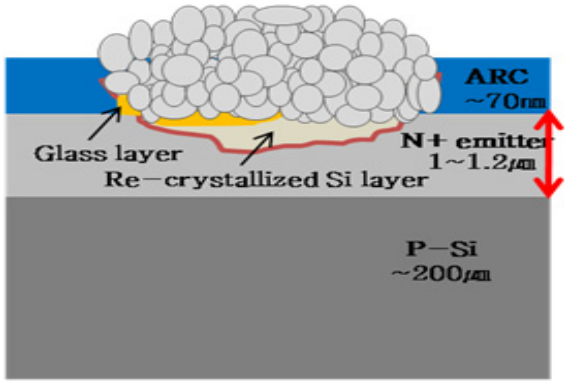

Fig. 2. Schematic diagram of the integrated Si solar cell structure.

하였다. 여기에서 사용된 유리 분말은 상용 제품을 구입하여 사용하였다. 또 첨가제로 에틸 셀룰로오스 (ethyl cellulose)를 사용하였고, 용제로는 부틸 케비톨 아세테이트 (buthyl cabitol acetate)를 사용했다.

은 분말 (84 wt%), 유리 분말 (2 wt%), 첨가제 (3 wt%) 및 용제 (11 wt%)를 주어진 비율로 칭량하여 혼합기로 무기물과 유기 결합제를 균일하게 혼합한 뒤, 3단 롤밀 (3 roll-mill)을 사용하여 입자들의 분산 특성을 극대화하여 은 페이스트를 제조하였다.

한편으로는 그림 2에 개략적으로 나타낸 바와 같은 태양전지 셀 제작 공정을 수행하였다. p-형 단결정 실리콘 웨이퍼 (직경 6 인치, 두께 200 μm)에 텍스처링 (texturing)과 인 확산 공정을 거쳐 두께 1 μm 정도의 n^+ 에미터 층을 형성한 후, 반사방지막 (anti-reflection coating, ARC)으로 두께 70 nm의 SiNx를 화학기상 증착법 (chemical vapor deposition, CVD)으로 증착하였다.

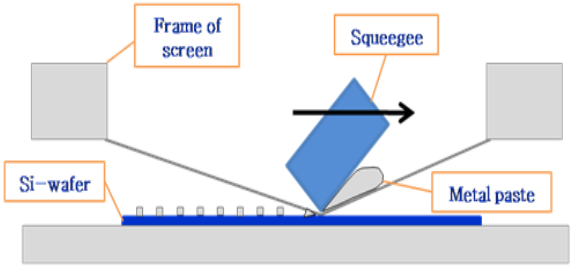

Fig. 3. Schematic drawing for explaining the screen printing process.

그 다음 앞 절의 설명과 같이 제작된 은 페이스트를 스크린 프린팅법 (그림 3)으로 도포하였다. 이 때 전극 형상을 위해 사용한 스크린 마스크에서, 가는 배선인 핑거 바 (finger bar)의 선폭은 100 μm이었고, 굵은 배선인 버스 바 (bus bar)의 선폭은 2 mm를 적용하였다.

스크린 프린팅법으로 도포된 은 페이스트는 200℃로 유지되는 전기 오븐에서 10분 간 건조시켜 용제를 제거하였다. 그 다음에는 은 페이스트의 적절한 열처리 온도를 확인하기 위해서 급속 열처리 장치 (rapid thermal process, RTP)를 이용하여 승온 조건을 15℃/sec로 고정하고, 소결 (sintering) 온도를 500℃~900℃ 사이에서 다양하게 변화시키면서 2분 간 열처리하였다.

다양한 온도로 소결 공정을 진행한 후에 전극의 가는 부분인 핑거 바의 형상은 광학현미경 (optical microscope, OM)으로 관찰하였고, 소결 온도 변화에 따른 은 전극의 미세 구조 변화는 주사전자현미경 (SEM, FEI-Quanta 400)으로 관찰하였다. 전극의 직렬 저항을 평가하기 위하여 넓은 면적의 전극인 버스 바 (bus bar)에서 4-점 탐침법 (4-point probe)으로 면 저항을 측정하였다. 직경 6인치의 단결정 (Czochralski method, CZ)에 제작된 태양전지(셀 면적: 150 cm^2) 효율 측정은 인공광원 (solar simulator, Xe arc lamp)을 사용하였다. 효율 측정 시의 광원 조건은 AM1.5 (100 mW/cm^2)이고, 측정 온도는 상온 (25℃)의 조건에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

은 페이스 제조를 위하여 은 분말과 유리 분말을 혼합한 후의 입자 크기 분포를 확인하기 위하여 입도

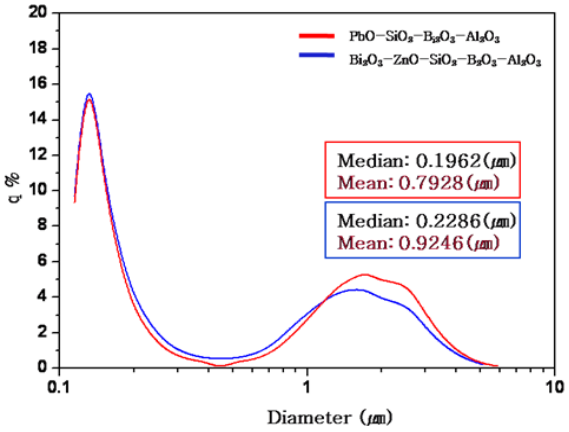

Fig. 4. The particle size distribution of the mixed powders evaluated by using a particle size analyzer.

크기 분석기 (particle size analyzer, PSA)를 이용하여 평가하였다. 그림 4는 PSA를 이용하여 분석한 입도 크기 분포도이다. 그래프에서 알 수 있듯이 평균 입도 0.1~0.4 μm인 은 분말과 평균입도 1~3 μm 정도의 유리 분말이 혼합되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 Bi계의 유리 분말이 Pb계의 유리 분말에 비하여 약간 작은 것으로 나타나지만 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 은 분말과 유리 분말을 혼합한 후에 관찰한 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 사진이다. 그림 5(a)는 Pb계 유리 분말을 사용한 경우이고, 그림 5(b)는 Bi계 유리 분말을 사용한 경우이다. 두 경우에서 모두 평균입도 ~0.15 μm인 작은 은 분말과 평균입도 ~2 μm 정도의 비교적 큰 유리 분말이 균일하게 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다.

은 분말, 유리 분말, 첨가제 및 용제를 원하는 비율로 칭량하여 혼합기로 무기물과 유기 결합제를 균일하게 혼합한 후, 은 페이스트를 제조하고, 이를 스크린 프린팅법으로 태양전지의 상부 전극으로 제작하였다. 그림 6은 Bi계 유리 분말로 제작한 은 페이스트를 도포한 후에 500℃~900℃ 범위의 다양한 온도로 소결 공정을 진행한 후에 전극의 가는 부분인 핑거 바에서 관찰한 광학현미경 (OM) 사진이다. 전극 마스크 제작 시의 핑거 바의 선폭은 100 μm이었는데, 인쇄 후 핑거 바의 두께는 15~25 μm 이었으며, 선폭은 약 130 μm이었다. 이렇게 마스크에 비하여 도포 후의 선폭이 증가하는 것은 페이스트의 점성 유동에

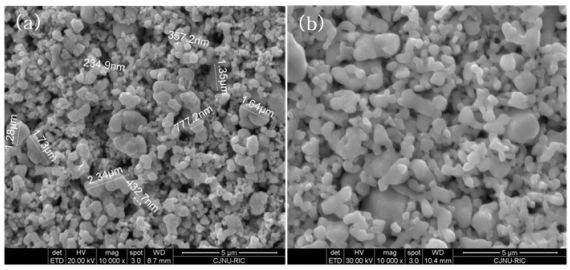

Fig. 5. SEM images of the mixed powders showing the particle size distribution: (a) Si powder with Pb-based glass frit, (b) Si powder with Bi-based glass frit.

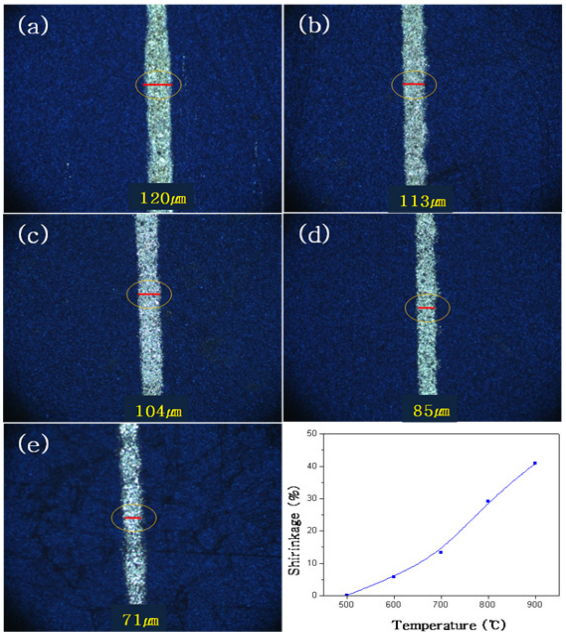

Fig. 6. OM images inspected on the finger bar electrode of the integrated solar cell after sintering at various temperatures with a RTP system: (a) 500℃, (b) 600℃, (c) 700℃, (d) 800℃, (e) 900℃.

의한 도포 후의 퍼짐 현상으로 이해할 수 있다. 500℃의 저온 열 공정 후에는 선폭이 다소 감소하여 120 μm 값을 보였고, 이러한 핑거 바의 선폭은 소결을 위한 RTP 열처리 온도가 증가함에 따라서 점점 수축함을 확인할 수 있었다. 특이한 점은 900℃의 고온 열 공정 후에는 핑거 선에 잘록한 부분인 목(neck)이 형성된다는 점이다. 이러한 목의 형성은 전선의 직렬저항을 증가시켜서 태양전지의 효율을 감소

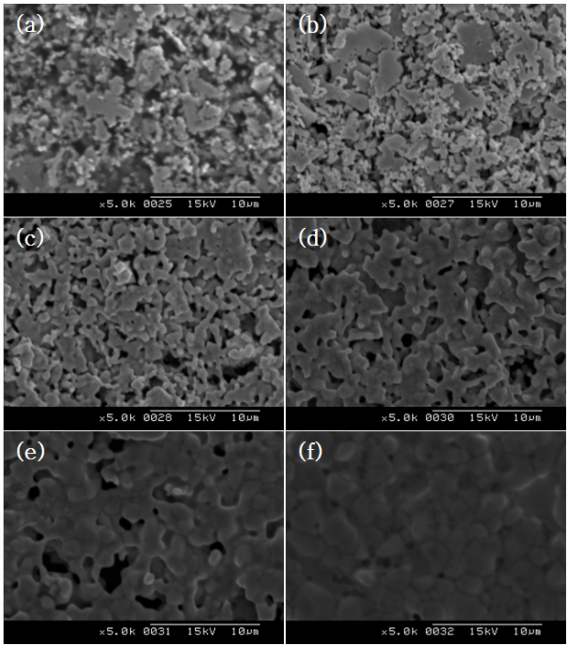

Fig. 7. SEM images inspected on the finger bar electrode of the integrated solar cell after sintering at various temperatures with a RTP system: (a) before RTP, (b) 500℃, (c) 600℃, (d) 700℃, (e) 800℃, (f) 900℃.

시키는 악 영향을 미칠 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 따라서 900℃ 이상의 고온 공정은 본 연구에서 제작한 은 페이스트의 경우에는 부적당한 것으로 판단할 수 있다.

그림 7은 은 페이스트를 도포한 후에 소결 온도 변화에 따른 은 전극의 미세 구조 변화를 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰한 결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 큰 입자 크기를 보이는 유리 분말들은 사라지고, 작은 입자 크기를 갖는 은 분말들이 서로 합쳐져서 점점 입자 크기가 증가함을 확인할 수 있다. 그런데 특이한 점 중의 하나는 900℃ 열처리 조건으로 제작한 전극 표면은 전자현미경 관찰 시에 약간의 표면 충전 (surface charging) 현상이 발생하여 사진의 선명도가 떨어졌다. 이는 은 전극의 과소결로 인하여 유리질 성분이 표면으로 방출되어 발생하는 현상으로 해석되었다.

전극의 직렬 저항은 태양전지의 효율을 감소시키는 원인 중의 하나이다. 따라서 전극의 직렬 저항은 가능한 낮추는 것이 고효율 태양전지 제조를 위한 하나의 필요조건이다 [13]. 그림 8은 이러한 전극의 직렬

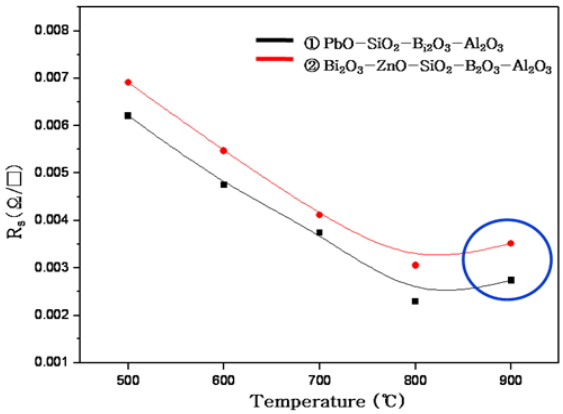

Fig. 8. The variation of the sheet resistance measured on the bus bar electrode as a function of the sintering temperature.

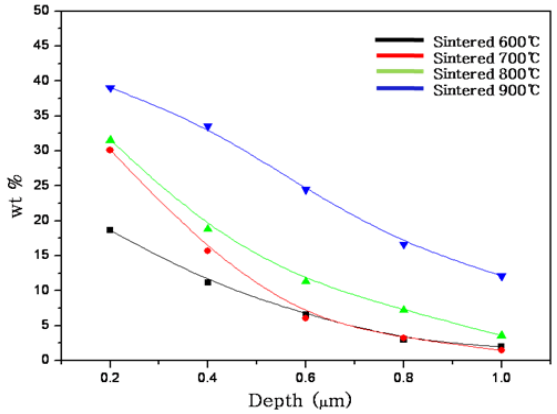

Fig. 9. The variation of the silver content measured by using a EDX analysis as a function of the depth from the SiN_x/Si(n+) interface.

Table 1. Solar cell performance measured by using a solar simulator with the light intensity of AM1.5 at 25℃.

Model name	Pb-based	Bi-based
V_{oc} (V)	0.622	0.625
I_{sc} (A)	8.65	8.63
R_s (mΩ/□)	2.92	8.95
R_{sh} (Ω)	132.4	93.41
FF (%)	78.11	71.94
Eff. (%)	17.6	16.2

저항을 평가하기 위하여 넓은 면적의 전극인 버스 바에서 측정한 면 저항이다. Pb계 유리 분말을 사용하여 제작한 경우와 Bi계 유리 분말을 사용하여 제작한 은 페이스트의 경우에서 모두 소결 온도가 증가함에 따라서 점점 직렬 저항이 감소함을 볼 수 있다. 하지만 두 경우 모두에서 900℃ 열 공정의 조건에서는 면 저항이 약간 증가하였다. 실험 결과에서 알 수 있듯이 은 전극은 과소결이 진행되면 오히려 면 저항이 증가함을 알 수 있다. 또한 Pb계 유리 분말을 사용한 경우가 Bi계 유리 분말을 사용한 경우보다 모든 열처리 온도에서 다소 낮은 면 저항 특성을 보이고 있다. 따라서 Bi계 유리 분말 보다는 Pb계가 태양전지 효율에 보다 유리할 것으로 예측된다.

열처리 온도 및 시간이 증가하여 Ag 원자가 과도하게 Si 웨이퍼 내로 침투하여 n+/p- 다이오드 접합 계면을 파괴되면 누설 전류 (shunt resistance, R_{sh}) 값이 증가하여 태양전지의 효율을 감소시키는 원인으로 작용하게 된다 [13]. 따라서 전극 소결을 위한 열처리 시에는 조건을 최적화하여 SiNx 반사 방지막만 에칭하여 Ag/n+ 접촉을 형성하고, Ag가 p- 층까지는 확산해 들어가지 않도록 하는 것이 중요하다. 그림 9는 여러 전극 소결온도 조건에서 Si 웨이퍼 내의 깊이에 따른 Ag 원자의 침투 량을 분석한 결과이다. n+ 층의 두께는 대략 1 μm이므로 SiN_x/n+ 계면으로부터 1 μm 깊이까지 분석하였다. 분석은 주사전자현미경 (FEI-Quanta 400)에 장착되어 있는 EDS (energy dispersive x-ray spectrometer, Bruker AXS Co., QUANTX 200) 분석 장치를 이용하였다. 소결 온도가 증가함에 따라서 Si 내의 Ag 원소의 침투량은 증가함을 알 수 있다. 800℃의 경우에는 SiN_x/n+ 계면 부근의 Ag 침투량은 증가했지만, n+/p- 계면 부근인 깊이 1 μm에서는 거의 변화가 없다. 그런데 900℃ 소결 조건에서는 n+/p- 계면 부근인 깊이 1 μm에서도 Ag 침투량이 14 wt% 정도로 상당히 증가했다. 이러한 n+/p- 계면 부근에서의 Ag량의 증가는 p-n 다이오드 접합을 불량하게 하여 누설 전류를 증가시키고 이는 태양전지의 효율을 감소시키게 되므로 적합하지 않다.

이상의 분석 결과들을 종합해 보면 스크린 프린팅 법으로 도포된 은 전극의 소결 온도는 800℃가 가장

적합한 것으로 판단되었다. 따라서 800℃의 소결 조건으로 6인치 단결정 실리콘 웨이퍼 위에 태양전지를 제작하였다. 실버페이스트에 사용한 유리 분말은 Pb계와 Bi계의 두 종류를 적용하였다. 두 종류의 페이스트로 제작한 태양전지의 특성을 표 1에 요약하여 나타내었다. 태양전지 효율 측정 시의 광원 조건은 AM1.5이고, 측정 온도는 상온 (25℃)의 조건에서 수행하였다. 측정된 태양전지 효율은 Pb계 유리 분말을 이용하여 제작한 페이스트가 Bi계 유리 분말을 이용하여 제작한 페이스트에 비하여 다소 높은 값을 보이고 있다. Pb계 페이스트를 이용하여 제작한 태양전지의 경우에는 17.6%로 거의 세계 최고 수준의 특성을 확보할 수 있었다. Bi계 페이스트의 경우에도 Pb계에 비해서는 상대적으로 낮은 값을 보이지만 16.2%의 매우 높은 효율을 확보함으로써 Pb계 페이스트의 대체 가능성이 충분한 것으로 판단할 수 있다. 표 1에서 Bi계가 Pb계에 비하여 불량한 특성을 보이는 평가 항목은 직렬저항 (R_s)과 병렬저항 (R_{sh})이다. 먼저 직렬저항은 유리 분말의 첨가량 및 조성 변화를 통해서 충분히 개선할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 병렬저항은 소결 시의 열처리 온도를 좀 더 정밀하게 최적화하면 좀 더 개선할 수 있을 것으로 기대하고 있다. 따라서 향후 좀 더 정밀한 실험을 진행하면, Bi계 페이스트가 Pb계 페이스트를 대체할 가능성은 매우 높다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상용화된 벌크 실리콘 태양전지의 상부 전극 형성에 널리 사용되는 은 페이스트에서, 유리 분말의 성분 조성을 Pb를 함유하는 조성과 Bi를 함유하는 조성을 비교 평가하여, 유리 분말 조성이 태양전지의 효율에 미치는 영향을 평가하였다. 제조된 은 페이스트의 소결 온도는 800℃가 가장 적합한 것으로 평가되었으며, 이 조건을 적용하여 단결정 실리콘 웨이퍼 위에 태양전지 셀을 제작하였다.

제작된 태양전지의 효율은 Pb계 유리 분말을 사용한 은 페이스트에서는 17.6%인데 비하여 Bi계 유리 분말을 사용한 것에서는 16.2%로 다소 낮게 측정되었다.

Bi계 페이스트에서 낮은 효율을 보이는 원인은 직렬 저항이 높고, 병렬 저항이 낮은 것이 가장 큰 원인으로 파악되었다. 비록 Pb계와 비교했을 때 낮은 효율을 얻었으나 비납계 은 페이스트도 스크린 프린팅 기법으로 제작되는 태양전지의 생산에 적용 가능성이 충분히 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 지역혁신센터사업(RIC)의 지원으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

[1] S. S. Kim, D. G. Lim, D. Y. kim, J. M. Kim, C. Y. Won, and J. Yi, *J. KIEEME,* **10**, 1034 (1997).
[2] H. Y. Kwon, J. D. Lee, M. J. Kim, and S. H. Lee, *J. KIEEME,* **23**, 571 (2010).
[3] R. W. Vest, *Ceram. Bull.*, **65**, 631(1986).
[4] Y. Li and C. P. Wong, *Mater. Sci. Eng.,* **51**, 1 (2006).
[5] Y. Zhang, Y. Yang, J. Zheng, W. Hua, and G. Chen, *Mater. Chem. Phys.,* **114**, 319 (2009).
[6] S. B. Rane, T. Seth, G. J. Phatak, D. P. Amalnerkar, and B. K. Das, *Mater. Lett.*, **57**, 3096 (2000).
[7] P. F. Becher and W. L. Newell, *J. Mater. Sci.,* **12**, 90 (1977).
[8] S. A. Ketkar, G. G. Umarji, G. J. Phatak, T. Seth, U. P. Mulik, and D. P. Amalnerkar, *Mater. Sci. Eng.*, **132**, 197 (2006).
[9] Y. Yang, S. Seyedmohammadi, U. Kumar, D. Gnizak, E. Graddy, and A. Shaikh, *Energy Procedia*, **8**, 607 (2011).
[10] S. H. Park, D. S. Seo, and J. K. Lee, *Colloid Surf.,* **313**, 197 (2008).
[11] L. Shiyong, W. Ning, X. Wencai, and L. Yong, *Mater. Chem. Phys.,* **111**, 20 (2008).
[12] S. J. Jeon, S. M. Koo, and S. A. Hwang, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **93**, 1103 (2009).
[13] S. R. Wenham, M. A. Green, M. E. Watt, and R. Corkish, *Applied Photovoltaics*, 2nd ed. (Centre for Photovoltaic Engineering, University of NSW, Sydney, 2009) p. 49.