

# 미세노즐 토출에 적용 가능한 은 전극의 조성에 대한 연구

김도형\*, 신동욱, 류성수, 장효식, 김형준\*\*

## A Study on the Composition of Silver Paste for Micro Nozzle Dispensing Method

Do hyung Kim\*, Dong wook Shin, Sung Soo Ryu, Hyo-sik Chang and Hyeong Jun Kim\*\*

### Abstract

The screen printing has been widely used to form silver electrodes in solar cell device due to their simplicity of process. However, the wavy and irregular surface which is believed to be originated from a screen mask mesh and thixotropic characteristics of paste on screen printing process is well-known to give a negative effect on solar cell efficiency. The dispensing method that the silver paste is extruded through micro nozzle under a moderate pressure and coated on substrate can form the silver electrode without any wavy surface. In this study, we optimize the composition of silver paste and develop paste blending condition based on the thixotropic behavior of paste. The optimized paste shows a large thixotropic loop area which is related to an aspect ratio of electrode line and has the viscosity of 40 Pa·s at 40 s<sup>-1</sup>. The electrode line we finally obtain is 67.2 μm in width and has an aspect ratio of 0.277.

**Key words** Solar cell(태양전지), Grid line(전면 금속전극), Thixotropic(요변성), Metallization(전극 형성)

(접수일 2012. 2. 16, 수정일 2012. 3. 14, 게재확정일 2012. 3. 16)

\* 한양대학교 신소재공학과 (Hanyang university, Department of materials science and engineering)

■ E-mail : Kimdohyung@hanyang.ac.kr ■ Tel : (031)645-1480 ■ Fax : (031)645-1491

\*\* 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터 (Korea institute of ceramic engineering and technology)

■ E-mail : goldbud@kicet.re.kr ■ Tel : (031)645-1446 ■ Fax : (031)645-1491

### Subscrip

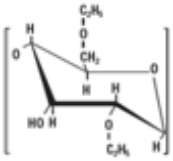
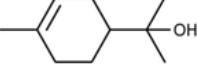
DP : dispensing method  
TPN : α-terpineol  
BCA : butyl carbitol acetate  
EC : ethyl Cellulose

## 1. 서론

결정질 실리콘 태양전지에서 전면전극은 태양전지에서의 효율과 비용을 결정하는데 있어서 영향을 끼치는 요소 중에 하나이다.

전면 전극에서 태양전지의 효율을 감소시키는 요소로는 전극의 형태와 저항성분을 들 수 있다.<sup>(1)</sup> 전면전극의 특성상

Table 1. 은 전극 제조에 사용된 용매와 바인더

	EC (STD20)	TPN	BCA
분자량	10,000~20,000	154.25	204.27
구조			$CH_3(CH_2)_3(OCH_2CH_2)_2O-C(=O)-CH_3$
밀도(g/ml)	1.14	0.93	0.978
끓는점(°C)	-	217	245

150 $\mu$ m이하의 선폭을 보여야 하기 때문에 낮은 저항을 띄기 위해서는 높은 중형비를 보이는 전극이 보다 더 낮은 저항을 나타낸다. 스크린프린트방식은 전면전극 형성은 저비용으로 최대의 효율을 낼 수 있는 방법이다.<sup>(2,3)</sup>

기존의 스크린 프린팅 기법은 단위 공정 장비가 비교적 저가이며, 대면적으로 빠르게 생산이 가능한 장점이 있다.

그러나 마스크에 의한 전극의 요철이 발생하여 저항을 증가시키며,<sup>(4)</sup> 마스크와 스퀴즈가 기판에 직접 접촉하면서 기판을 오염 또는 파괴시키는 문제점이 발생한다. 따라서 접촉식이 아닌 비접촉식 프린팅 기법이 선호되고 있다. 비접촉식 전극형성 방법은 잉크젯과 디스펜서가 있다.

잉크젯 방식은 높은 고형분 함량의 은 전극을 인쇄하기에 제한적이며, 기존의 디스펜서 방식(DP)은 수십 마이크로수준의 미세노즐에서 고점도 페이스트를 인쇄에 어려움이 있다.

따라서 본 연구에서는 실리콘 태양전지의 전극에 사용되는 높은 고형분 함량과 점도를 보이는 은 전극을 기존의 스크린프린트 방식이 아닌 비접촉식 DP로 전극을 인쇄하였다. 기존의 스크린프린트에 적용되는 은 전극은 DP에 적용할 경우 막힘으로 인해 사용이 불가능하다. 때문에 DP에 적용 가능하도록 페이스트의 고형분 함량과, 비히클의 조성변화, 첨가제를 넣어 점도를 측정하고 인쇄하였다. 토출이 가능한 페이스트의 특성과 인쇄된 전극의 단면을 관찰하여 선폭과 중형비를 확인하였다. 50 $\mu$ m의 미세노즐에서 토출 가능하도록 페이스트를 최적화하는 방향으로 실험을 진행하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 은 전극을 제조하기 위해 3 $\mu$ m의 구형 Ag분

Table 2. 은 전극의 조성

Sample	Solid loading	Vehicle			BYK410
		TPN	BCA	EC	
K-S-1	83	13.5	0	1.5	0
K-S-2	83	9	4.5	1.5	0
K-S-3	83	4.5	9	1.5	0
K-S-4	83	0	13.5	1.5	0
K-S-5	83	3.9	7.8	1.3	2
K-S-6	83	0	11.7	1.3	2
K-S-7	85	3.3	6.6	1.1	2

말(AKI Co., Korea)을 사용하였고, 인쇄 적정한 점도를 맞추기 위하여 비히클로 TPN(Kanto Chemical, Japan)과 BCA(Daejung, Korea)를 사용하였다.

건조 후 Ag입자간 결합력을 위해 EC(Ethocel, standard 20, Dow chemical, USA)을 혼합하였다(표 1)<sup>(5)</sup>. 소결조제 및 웨이퍼와 전극의 부착력을 위해 비스무스계 유리 프리트(AKI-RoHS500(AKI Co., Korea)을, Ag분말의 분산성을 높이기 위해 Sarcosine(Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다.

요변성 첨가제인 BYK410(BYK-chemie Co., Germany)와 고형분 함량을 조절하여 사용하여 페이스트를 제조하였다. 미세 노즐에서 토출가능하고, 높은 중형비를 가지는 페이스트를 제조하기 위하여 다음 표 2와 같은 조성으로 실험을 진행하였다.

페이스트는 용매에 유기바인더를 교반기를 이용하여 비히클을 제조하였으며, 분말과 비히클을 3roll milling을 이용하여 페이스트의 분산성을 향상시켰다. 제조한 페이스트의 점도는 Brookfield HBDV-II +Pro 점도계를 사용하여 23°C에서 spindle S14를 이용하여 측정하였다. 페이스트 1~4번은 비히클의 조합비를 변수로 하여 제조하였다. 이는 점도에 따

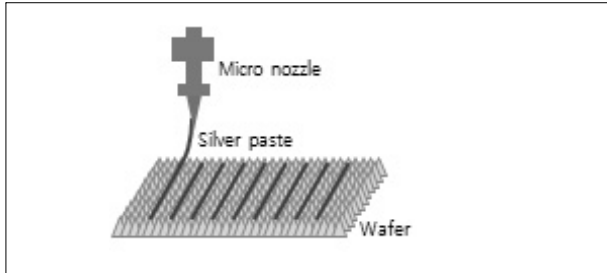


Fig. 1 Dispensing method 모식도

라 미세노즐에서의 토출을 확인하기 위함으로 점도조절을 위해 BCA를 사용하였다.

내경이 50 $\mu$ m인 미세노즐에서 토출이 가능한 페이스트를 선택하여 요변성을 증가시켜 전극인쇄 후 높은 중형비를 유지할 수 있도록 요변성 첨가제인 BYK410을 첨가하였으며, 고형분 함량을 증가시켜 보았다. 토출이 가능한 페이스트를 Rheometer(AR2000, TA Instrument)를 이용하여 23 $^{\circ}$ C에서 요변성을 측정하였다. 제조된 페이스트로 전면 전극을 인쇄하기 위하여 내경 50 $\mu$ m의 세라믹 노즐(Musashi Co., Japan)을 이용하였다. 인쇄조건은 속도 50mm/s, 압력 0.5MPa, 웨이퍼와 노즐의 간격을 10mm로 하였다.<sup>(6)</sup>

다음 그림 1에 DP의 모식도를 나타내었다.

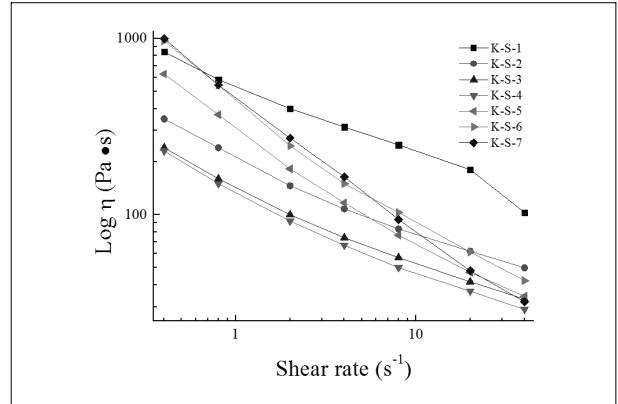


Fig. 2 제조한 페이스트의 점도

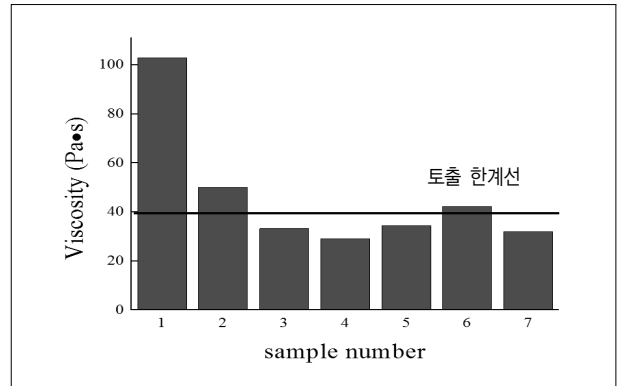


Fig. 3 제조한 페이스트의 전단 속도40에서의 점도

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 내경이 50 $\mu$ m인 미세노즐에서 토출 가능한 페이스트를 제조한 뒤, DP를 이용하여 전극을 인쇄한 뒤 중형비의 변화를 확인하였다. 다음 그림 2는 제조한 페이스트의 전단 속도에 따른 점도측정 결과를 나타내었다.

TPN의 함량이 많을수록 페이스트의 점도가 높아졌으며, 전단 속도가 증가할수록 점도가 감소하는 전단 유동화 거동 특성이 우수하였다. 이는 TPN이 Non-Newtonian viscosity을 보이는 용매로써 프린트 후 퍼짐 현상을 줄여 중형비를 증가시킬 수 있다.<sup>(7)</sup> 하지만 TPN만 사용한 페이스트의 경우 점도가 매우 높아 50 $\mu$ m의 미세노즐에서 토출이 되지 않아 이 실험에서는 점도를 조절하는 BCA를 혼합하였다.

BCA의 비율이 증가할수록 점도는 낮아지며, 전단 유동화 거동이 감소하였다. 용매의 혼합비를 TPN:BCA=3:6과 0:9로 제조한 K-S-3, K-S-4번 페이스트는 미세노즐에서 토출

이 가능 하였다. 토출 가능한 페이스트에 요변성 첨가제인 BYK410을 2wt.%를 첨가한 것이 K-S-5, K-S-6 페이스트이다.

BYK410이 점도 및 요변성 증진효과를 보여주며, 특히 Butyl acetate계의 용매에 점도 및 요변성의 특성이 크게 증가한 것으로 보인다. BCA만을 이용해 제작한 K-S-6에서 더 높은 점도 증진 효과를 볼 수 있었으며, 높아진 점도로 인하여, 미세노즐에서 토출이 되지 않았다. K-S-5 페이스트에 고형분 함량을 토출이 가능한 범위에서 증가시켜 보았다.

다음 그림 3은 전단 속도 40에서의 각 페이스트의 점도를 나타내었다.

제조한 페이스트들은 노즐에 가해지는 압력에 의해 노즐의 토출부에서 점도는 낮아지게 되고 흐름성이 증가하여 미세노즐을 통해 토출이 가능 할 것이다. 제조한 페이스트 중 50 $\mu$ m의 노즐을 통과한 것은 K-S-3, 4, 5, 7번이다. K-S-6번의 경우 50 $\mu$ m 노즐을 통과하기는 초기점도 및 해당압력에서의

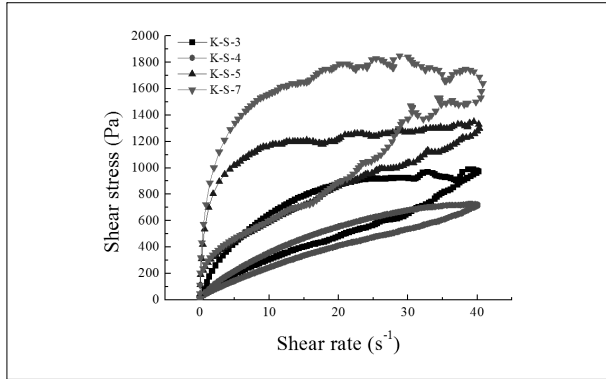


Fig. 4 50 $\mu$ m 노즐에서 토출 가능한 페이스트의 요변성

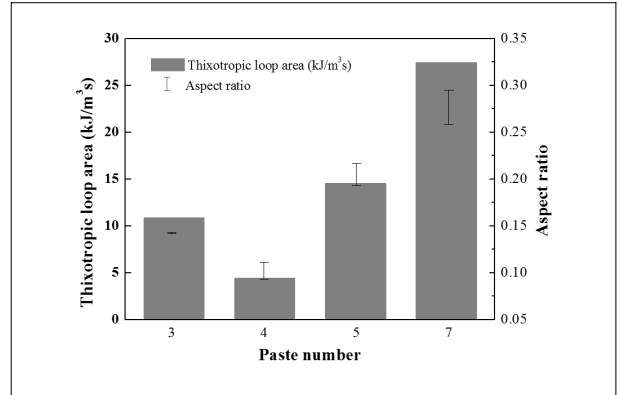


Fig. 6 토출 가능한 페이스트의 종횡비 및 요변성 곡선의 면적

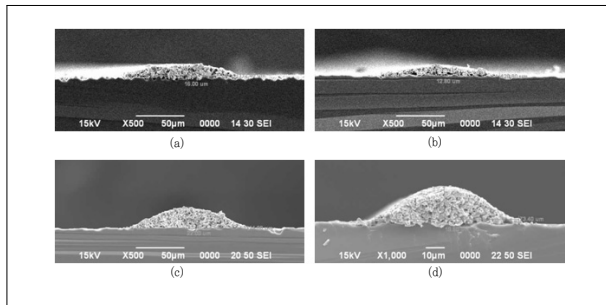


Fig. 5 DP로 형성한 전극의 단면 이미지  
페이스트 No. (a):3, (b):4, (c):5, (d):7

점도하락폭이 낮았던 것으로 생각된다.<sup>(8)</sup>

토출된 페이스트의 공통점은 전단 속도 40에서 점도가 40Pa·s이하 인 것을 확인 할 수 있다. 요변성을 가지는 페이스트는 전단 속도가 증가함에 따라 구조가 약해져 흐름성을 보이게 된다. 따라서 높은 전단 속도에서 낮은 점도를 보이는 페이스트가 미세노즐에서 토출이 유리하다는 것을 알 수 있다. 하지만 낮은 점도와 요변성을 보이는 페이스트의 경우 미세노즐에서 토출은 가능하겠지만 전극의 낮은 종횡비를 보일 것이다. 다음 그림 4는 미세노즐에서 토출 가능한 페이스트 K-S-3, 4, 5, 7의 요변성을 분석한 결과이다.

곡선은 일정한 변형률로 전단 속도가 증가함에 따라 전단 응력 값이 변하는 정도를 보여주는 상승곡선과 전단 속도가 감소함에 따라 전단 응력 값이 변하는 정도를 보여주는 하강 곡선으로 나타날 수 있으며, 상승곡선과 하강곡선이 이루는 면적 즉, 요변성 곡선의 면적이 작을수록 유동에 의해 에너지 손실이 생겨 흐름성이 크다는 것을 고찰할 수 있다<sup>(9,10)</sup>

그림 5는 각 페이스트를 50 $\mu$ m노즐로 전극을 형성한 후 단면 이미지이다.

다음 그림 6은 요변성 곡선의 면적과 전극의 종횡비를 나타낸 결과이다.

요변성 곡선의 면적이 증가할수록 전극의 종횡비가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 조성 측면에서 보면 TPN으로 페이스트를 제조하였을 때 흐름성이 낮아졌으며, BYK410을 넣었을 때와 고형분 함량을 증가시켰을 때 흐름성이 크게 낮아지는 것을 확인 할 수 있었다.

Micro노즐을 이용한 DP방식으로 인쇄된 전극은 낮은 선풍으로 앞서 보고된 바와 같이 수광 면적을 늘리고, 전극 요철의 감소로 인한 국부적 저항 증가 현상을 억제할 수 있다. 또한 전극 단면의 종횡비가 증가하면 저항을 낮출 수 있기 때문에 보다 낮은 저항으로 인한 높은 효율을 기대할 수 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 DP에 적용 가능한 은 전극을 제조하기 위해 용매의 비율과 첨가제, 그리고 고형분 함량을 변화시켜 페이스트의 특성변화를 확인하였으며 50 $\mu$ m의 미세노즐을 이용하여 전극을 형성해 보았다.

제조한 페이스트의 TPN비율이 증가할수록 점도가 높아졌으며, 높은 전단 유동화 거동을 보였다. 전단 유동화 거동이 큰 페이스트의 경우 요변성 곡선의 면적이 증가하게 되고, 종횡비가 증가하게 된다. 하지만 TPN의 비율이 높은 페이스트의 경우 전단 유동화 거동이 큰 특성을 보이지만 미세노즐에서 토출이 불가능하였다. 미세노즐에서 토출이 가능 하려면 전단 속도40에서 40Pa·s이하의 점도를 보여야 토출 가능하

다는 것을 확인할 수 있었다.

토출이 가능한 TPN과 BCA의 비율을 3:9로 제조한 페이스트에 요변성 첨가제인 BYK410의 첨가와 고형분 함량을 증가시켰을 때 요변성과 초기 점도가 크게 증가하였지만, 전단 속도40에서의 점도는 큰 변화를 보이지는 않았으며, 미세노즐로 페이스트를 토출하여 선폭 73.4 $\mu$ m에 중횡비0.27의 전극을 형성할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 2011년 지식경제부 산학연공동연구기반구축사업의 결과입니다.

## References

- [1] Lee, J. S., Kim, K. H., 2007, "Solar cell engineering", Green.
- [2] M. M. Hilali, A. Rohatgi, 2004, "A Review and understanding of screen-printed contact and selective-emitter formation", NRE/CP-520-36747.
- [3] D. Zhang, J. Moyer, W. Zhang, 2009, "Front contact pastes with increased aspect ratio to achieve higher efficiency on screen printed solar cells", Photovoltaic specialists Conf., Issue 7-12, pp. 1321-1324.
- [4] G. P. Willeke, 2002, "Thin crystalline silicon solar cells", Solar energy materials & Solar cell, Vol. 72, pp. 191-200.
- [5] Lee, D. I., Lee, S. M., Lee, E. S., Choi, J. Y., Bae, J. Y., 2007, "Effect of TRITONTM X-based dispersants bearing a carboxylic terminal group on rheological properties of BAM/Ethyl cellulose/Terpineol paste", Journal of applied polymer science, Vol. 105, Issue 4, pp. 2012-2019.
- [6] Kim, D. H., Ryu, S. S., Shin, D. W., Shin, J. H., Jeong, J. J., Kim, H. J., Chang, H. S., 2012, "The fabrication of front electrodes of Si solar cell by dispensing printing", journal of Materials science and engineering B, Vol. 177, Issue 2, pp. 217-222.
- [7] Lin, H. W., Chang, C. P., Hwu, W. H., Ger, M. D., 2008, "The rheological behaviors of screen-printing paste", Journal of materials processing technology, Vol. 197, Issue 1-3, pp. 284-291.
- [8] T.C. Papanasstasiou, G.C. Georgiou, A.N. Alexandrou, 2000, "Fiber spinning in viscous Fluid Flow", CRC Press LLC.
- [9] A. Tarrega, L. Duran, E. Costell, 2004, "Flow behaviour of semi-solid dairy dessert Effect of temperature", International dairy journal, Vol. 14, Issue 4, pp. 345-353.
- [10] Howard A. Barnes, 1997, "Thixotropy-a review", Journal of non-newtonian fluid mechanics, Vol. 70, Issues 1-2, pp. 1-33.

### 김도형



2009년 대전대학교 신소재공학과 공학사  
2009년 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터 연구원

현재 한양대학교 신소재공학과 위촉연구원  
(E-mail : kimdohyung@hanyang.ac.kr)

### 신동욱



1987년 서울대학교 무기재료공학과 공학사  
1989년 서울대학교 무기재료공학과 공학석사  
1995년 랜셀러폴리테크닉대학교 신소재공학과 공학박사

현재 한양대학교 신소재공학과 교수  
(E-mail : dwshin@hanyang.ac.kr)

### 류성수



1995년 한양대학교 재료공학과 공학사  
1997년 한양대학교 재료공학과 공학석사  
2002년 한양대학교 재료공학과 공학박사

현재 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터 선임연구원  
(E-mail : ssryu@kicet.re.kr)

### 장호식



2000년 광주과학기술원 공학석사  
2004년 광주과학기술원 공학박사

현재 충남대학교 녹색에너지기술전문대학원 전임교수  
(E-mail : hschang@cnu.ac.kr)

### 김형준



1989년 한양대학교 무기재료공학과 공학사  
1991년 한양대학교 무기재료공학과 공학석사  
2000년 한양대학교 무기재료공학과 공학박사

현재 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터 책임연구원  
(E-mail : goldbud@kicet.re.kr)