

## Bi 계열 Glass Frit 조성이 계면저항에 미치는 영향

김인애<sup>1,2</sup>, 신호순<sup>1,a</sup>, 여동훈<sup>1</sup>, 정대용<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 기초소재융합본부

<sup>2</sup> 인하대학교 신소재공학과

## The Effects of Composition on the Interface Resistance in Bi-System Glass Frit

In Ae Kim<sup>1,2</sup>, Hyo Soon Shin<sup>1,a</sup>, Dong Hun Yeo<sup>1</sup>, and Dae Yong Jeong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Advanced Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 4, 2013; Revised November 10, 2013; Accepted November 18, 2013)

**Abstract:** The front electrode should be used to make solar cell panel so as to collect electron. The front electrode is used by paste type, printed on the Si-solar cell wafer and sintered at about 800°C. The paste is composed Ag powder and glass frit which make the ohmic contact between Ag electrode and n-type semiconductor layer. From the previous study, the Ag electrodes which used two commercial glass frit of Bi-system were so different on the interface resistance. The main composition of them was Bi-Zn-B-Si-O and few additives added in one of them. In this study, glass frit was made with the ratio of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO on the main composition, and then paste using glass frit was prepared respectively. And, also, the paste using the glass frit added oxide additives were prepared. The change of interface resistance was not large with the ratio of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO. In the case of G6 glass frit, 78 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, the interface resistance was 190 Ω and most low. In the glass frit added oxide, the case of Ca increased over 10 times than it of G6 glass frit on the interface resistance. It was thought that after sintering, Ca added glass frit was not flowed to the interface between Ag electrode and wafer but was in the Ag electrode.

**Keywords:** Si-solar cell, Glass frit, Composition, Interface resistance

### 1. 서론

지구온난화와 화석연료의 무분별한 사용으로 인하

여 환경 문제가 대두되면서 신재생에너지에 대한 연구가 급증하고 있는 추세에 있다. 이 중 태양광을 이용한 Si-solar cell은 오랫동안 연구되었으며 이미 상용화 되어 널리 보급되고 있다. 그러나 최근에도 국가 간의 경쟁이 치열해짐에 따라 원가가 저렴하고 더 높은 태양전지 효율을 얻기 위한 연구는 활발히 진행되고 있다 [1-3].

Si-solar cell은 기본적으로 Si-wafer에 반도체화를 통하여 광흡수층을 형성하고 그 양면에 전극을 형성

a. Corresponding author; [hshin@kicet.re.kr](mailto:hshin@kicet.re.kr)

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

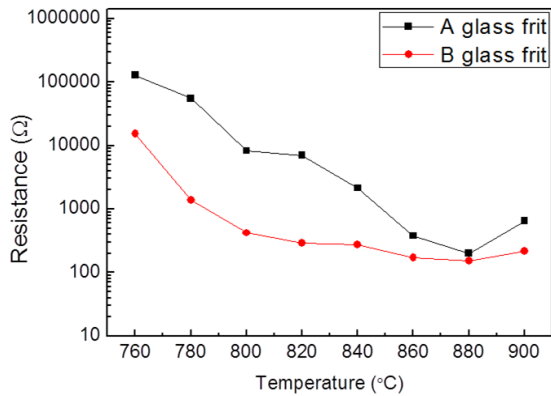


Fig. 1. Interface resistance of the Ag paste contained Bi-system glass frit with the sintering temperature.

하는 형태로 구성되며 전극은 전면전극과 후면전극이 있다. 이들 중 전면전극으로 주요 사용되는 Ag paste는 소성 후 전극에 의한 저항을 최소화하기 위하여 높은 전기전도도를 요구하며 전극의 장기 신뢰성 확보를 위하여 Si-wafer와의 부착력이 충분히 확보되어야 한다. 그리고 광흡수 면적을 최대화하기 위하여 인쇄 공정에서 미세한 인쇄 패턴 형성이 가능해야 하며 상대적으로 높은 인쇄 두께를 요구한다. 이를 만족하기 위하여 Ag paste는 전도성이 우수한 Ag powder와 Si-wafer와의 부착력을 확보하기 위한 glass frit을 원료로 paste화 및 인쇄성 확보를 위하여 solvent와 각종 유기 첨가제의 혼합으로 구성되어 진다 [4-8].

전면전극 Ag paste의 구성 요소 중 glass frit은 Si-wafer의 표면에 코팅되어 있는 반사 방지막 층(SiN<sub>x</sub>)을 식각하여 wafer의 n층과 전면전극의 Ag가 ohmic contact을 형성하게 함으로써 태양전지의 회로를 형성하고 효율을 증가시키며 부착력을 증대하여 신뢰성을 확보하는 역할을 한다. 과거에는 주로 Pb계열의 glass frit으로 제작되었으나, 환경오염과 인체에 유해하다는 이유로 사용이 제한되고 있으며 현재는 Bi계열의 glass frit을 제작하고 있다 [9-11].

다양한 상용의 glass frit에 대한 선행연구 결과에서 Bi계열로 알려진 두 종류의 glass frit은 Si-wafer와 Ag 전극의 저항 관점에서 매우 큰 차이를 보였다. 열처리 온도에 따른 저항을 비교한 결과는 약 10배의 차이를 나타내고 있음을 그림 1 [12]에서 확인할 수 있다.

이러한 전면 전극 내 포함된 glass frit의 경우 매우 소량이 사용되지만 저항에 지대한 영향을 미침에도 불구하고 소재의 조성적 관점에서 어떤 차이가 저항의 큰 변화를 가져오는지에 대한 구체적인 연구 결과는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구에서는 선행 연구에서 확인된 결과 중 Bi계열 glass frit인 두 종류의 상용 glass의 차이점을 규명하기 위하여 각각의 glass의 성분을 조사하고 그 결과를 바탕으로 glass 조성을 변화하면서 태양전지 전면전극용 Ag paste를 제조하여 이를 SiN<sub>x</sub> 코팅된 반도체 Si-wafer 위에 인쇄하고 열처리 한 후 Bi계열 glass frit의 조성 중 어떤 원소가 저항의 증가에 영향을 주는지 확인하고자 하였다. 이 결과를 바탕으로 Bi계열 전면전극용 paste에 사용될 수 있는 glass frit의 안정적인 조성 영역을 설정하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1에서 제시한 Bi계열 A와 B glass frit의 조성을 분석한 결과를 표 1에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 A와 B glass frit 모두 주조성은 Bi-Zn-B-Si-O계 glass이며 A glass의 경우 Na, Pb, Ca, Al 이온이 소량 첨가된 것으로 분석되었다. 이를 토대로 glass frit의 조성 실험 계획을 표 2와 같이 설계하였다. Class 1에는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 SiO<sub>2</sub>를 고정하고 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO의 비율을 변화하여 G1~6까지의 조성을 가지는 glass를 제조하였다. 그리고 이들의 저항 실험을 통하여 가장 우수한 특성을 나타낸 G6 glass 조성에 A glass에서 포함되어 있던 소량의 첨가제를 중심으로 추가 실험을 진행하기 위하여 Class 2와 같은 조성을 설계하고 glass를 제조하여 저항 특성과 단면의 이미지 및 조성 profile를 분석하였다.

Table 1. Analysis of composition for A and B glass frit.

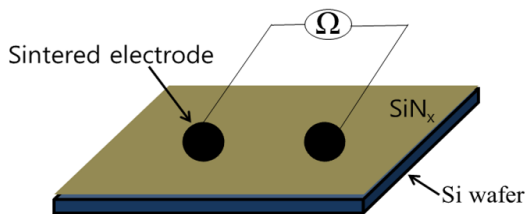
Composition (wt%)	A glass frit		B glass frit	
	wt%	wt%	wt%	wt%
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65.3	55.6	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55.6
ZnO	10.7	30.2	ZnO	30.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.2	10.9	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.9
SiO <sub>2</sub>	3.07	2.87	SiO <sub>2</sub>	2.87
Na <sub>2</sub> O	3.25			
PbO	3.19			
CaO	3.08			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54			

**Table 2.** Melted composition of Bi-system glass frit.

Sample	Composition (wt%)			
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
G1	53	34	11	2
G2	58	29	11	2
G3	63	24	11	2
G4	68	19	11	2
G5	73	14	11	2
G6	78	9	11	2
G7	83	4	11	2

Sample	Composition (wt%)				
	G6	Na <sub>2</sub> O	PbO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G6-Na4	96	4	-	-	-
G6-Pb3	97	-	3	-	-
G6-Ca3	97	-	-	3	-
G6-Al2	98	-	-	-	2

**Fig. 2.** Model of the sample to measure interface resistance between Ag electrode and Si-wafer.

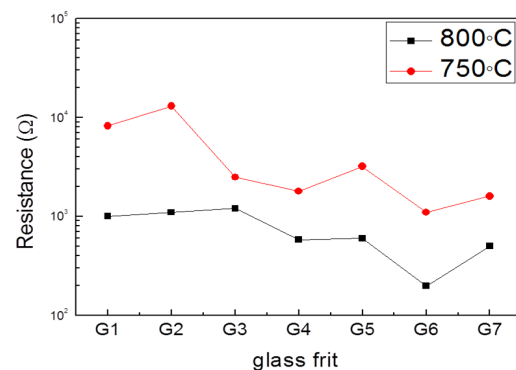
Glass frit 제조를 위한 glass의 원료는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, PbO, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)를 사용하였으며 표 2의 조성표에 따라 칭량하여 900°C의 용융로에서 2시간 용융하였다. 결정성이 없는 glass를 얻기 위하여 900°C 용융 glass를 냉각 roller를 이용하여 급냉하고, Φ10 Zirconia ball을 사용하여 2시간 동안 건식 milling하였다. 이렇게 얻어진 glass frit은 #63 sieve로 걸러낸 후 24시간 습식milling 과정을 통하여 비정질의 glass frit을 얻었다. 제조된 glass frit을 이용하여 solvent인 α-Terpineol (99.5%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)와 Diethylene glycol monobutyl ether acetate (98.0%, Junsei chemical Co. Ltd., Japan)를 20 vol%, 분산제 BYK-111 (BYK-chemie, Germany) 2 vol% 및 바인더 Ethyl cellulose (Acros Organics, USA) 24 vol%를 칭량하여 100°C oven에서 용해하고, Ag powder 30 g에 각각의 glass frit을 Ag powder 대비 7.5 vol% 첨가하여

conditioning vacuum mixer (ARV-200, THINKY, Japan)를 이용하여 1차 혼합하고 3-roll mill을 이용하여 paste 혼합을 진행하여 최종 Ag paste를 제조하였다.

제작한 Ag paste를 그림 2와 같이 80 nm의 SiN<sub>x</sub>층이 코팅된 Si-wafer에 스크린 프린팅하여 750~800°C로 열처리하였다. 열처리 후 전면전극과 Si-wafer와의 계면저항 측정을 위해 Digital multimeter (Asahi, Japan)를 이용하고, 단면의 성분 분포는 EDS (energy dispersive spectroscopy, EDAX Inc., Corp., KOREA) line 스캔을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 표 2의 class 1에서 제시한 바와 같이 주 조성인 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO의 조성비를 변경하여 제조한 glass frit을 G1~G7로 명명하고 이들 glass frit을 Ag powder 대비 7.5 vol%로 동일하게 첨가하여 제조한 paste를 이용하여 전극을 인쇄한 시편의 계면저항을 측정하여 그 그래프이다. 750°C 소결의 경우 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 계면저항의 값이 낮아지는 경향을 확인할 수 있었고 800°C 소결의 경우 명확한 경향을 보이지 않고 계면저항이 비슷하지만 두 소결온도 모두 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 78 wt% 첨가된 G6 glass frit 첨가 paste를 이용한 샘플의 계면저항이 100 Ω대로 상대적으로 가장 낮아 태양전지 전면전극용 glass frit으로 적합한 수준이었다.

**Fig. 3.** Interface resistance of the Ag paste contained Bi-system glass frit with the ratio of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO.

그러나 그림 1의 결과에서 확인한 것과 같이 저항의 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO 조성비의 변화에 따라서는 저항의 큰 차이를 나타내지 않고 있음을 확인할 수 있다.

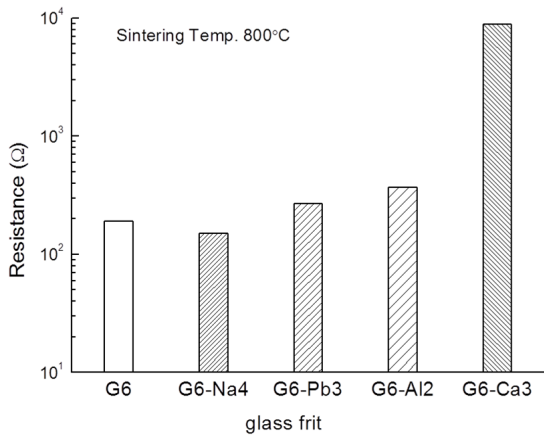


Fig. 4. Interface resistance of the Ag paste contained Bi-system glass frit with the addition of metal oxides.

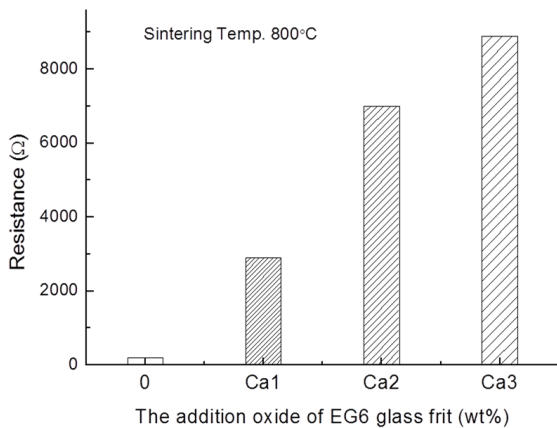


Fig. 5. Interface resistance of the Ag paste contained Bi-system glass frit with the addition of CaO.

그림 4는 표 1에서 제시한 주조성 이외에 산화물을 추가하여 표 2의 class 2 조성에 따라 제조한 glass frit을 이용하여 Ag paste를 제조하고 이를 이용하여 계면저항을 평가한 결과를 나타내었다. 수치상으로 G6 glass frit보다 G6에 Na를 추가로 첨가한 glass frit을 이용하여 제조한 paste가 계면저항이 더 낮게 측정되었으며, Ca를 첨가한 glass frit을 이용한 paste의 경우 계면저항 값이 8,900 Ω으로 매우 높게 나타났다. 이것은 Ag paste를 구성하고 있는 성분 중 glass frit 조성에 소량 첨가된 Ca성분이 SiN<sub>x</sub>층의 식각에 영향을 주어 전면전극과 Si-wafer의 계면저항을 크게 높인다고 추정할 수 있다.

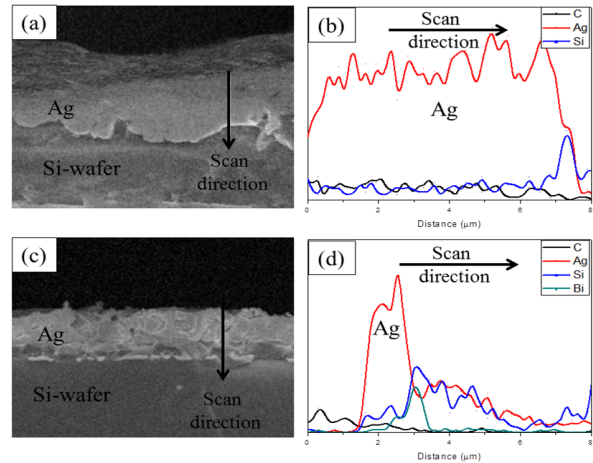


Fig. 6. SEM image of interface between Ag paste and Si-wafer and line scanning of the composition; (a) and (b) sintered electrode contained G6 glass frit, (c) and (d) sintered electrode contained G6-Ca3 wt% glass frit.

Glass frit 조성 중 Ca의 추가 첨가에 따른 계면저항의 급격한 증가가 Ca첨가량의 과다에 따른 현상일 수 있으므로 Ca첨가량을 조절하여 Ag paste를 제조하여 계면저항을 비교한 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Ca가 1 wt% 첨가된 경우에서 Ca가 첨가되지 않은 G6과 대비하여 약 10배 이상의 계면저항 증가를 나타내고 있으며 Ca 첨가량이 증가할수록 계면저항도 증가한다. 이 결과로부터 Ca는 양에 관계없이 Ag 전면전극 paste의 계면저항을 급격하게 증가하게 하는 특징이 있는 것이 확인되었다. 계면저항은 glass frit이 SiN<sub>x</sub>층을 식각하는 것과 관련이 있으므로 glass frit 중 Ca첨가가 반사 방지막의 식각에 장애 요소로 작용한다는 것을 확인시켜 주는 결과이다.

Ca가 태양전지 전면전극과 Si-wafer의 계면에서 어떠한 역할을 하는지 관찰하기 위해 800°C에서 소결한 시편의 파단면에 대한 이미지와 EDS 성분분석을 진행한 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림의 (a)와 (b)는 G6 glass frit를, (c)와 (d)는 Ca 3 wt%를 첨가한 glass frit을 첨가하여 제조한 Ag paste를 이용한 시편이다. 그림(a)에서 Ag 전극은 비교적 소결이 잘 이루어져 있고 (b)의 경우 전면전극의 표면에서 Si-wafer 방향으로 line scan하였을 때, Ag의 분포량이 일정하고 접촉면 부분에서 Si이 다량 검출되었다. Si는 wafer에서 전극 쪽으로 확산된 것으로 볼 수 있다.

그러나 그림 (c)에서는 전극의 소결이 충분히 진행되지 않은 형상을 보여주고 있고, (d)의 EDS 분석결과는 표면에서 Si-wafer 방향으로 line scan하였을 때, Ag의 검출량이 급격히 감소하며 Bi와 Si이 대량 검출됨을 확인하였다. Bi의 검출은 glass의 주조성이므로 glass frit이 덩어리 형태로 존재함을 의미한다. 이는 같은 양의 glass frit을 Ag paste에 첨가하였지만 Ca의 영향으로 인하여 glass frit이 wafer 쪽으로 이동하지 않고, Ag 전극 내에 잔류하며 SiN<sub>x</sub>층을 식각하지 못하고 결과적으로 ohmic contact을 이루지 못하게 하는 것이다. 그 결과 Ca가 추가 첨가되어 계면저항이 급격히 상승한 것이라 판단된다.

#### 4. 결론

태양전지 전면전극의 구성요소 중 Bi계 glass frit의 조성 중에서 계면저항의 증가에 크게 영향을 주는 성분에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Bi계 glass frit의 주조성 중 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO의 비율을 변화하면서 glass frit을 제조하고 이를 이용하여 paste를 제조하여 계면저항을 평가한 결과, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 78 wt%인 G6의 glass frit을 사용한 paste의 계면저항이 190 Ω으로 가장 낮게 나타났으며, 주조성의 비율 변화가 계면저항에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 나타났다.

Ca를 소량 첨가한 조성의 glass frit을 사용한 경우 paste의 계면저항이 10배 이상 크게 증가하였다.

이것은 Ca 첨가 glass frit의 경우 소결 과정에서 glass가 Ag 전극과 wafer 사이의 계면에서 SiN<sub>x</sub> 반사 방지막을 식각하지 못하고 Ag 전극 내부에 존재하기 때문으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청 산연기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] P. K. Chang, P. T. Hsieh, C. H. Lu, C. H. Yeh, and M. P. Houng, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2659 (2011).
- [2] J. H. Heo and S. H. Won, *Thin Solid Films*, **546**, 353 (2013).
- [3] B. Parida, S. Iniyar, and R. Goic, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1625 (2011).
- [4] J. H. Kim, H. Y. Koo, Y. N. Ko, and Y. C. Kang, *J. Alloys Compd.*, **497**, 259 (2010).
- [5] M. Eberstein, H. Falk-windisch, M. Peschel, J. Schilm, T. Seuthe, M. Wenzel, C. Kretzschmar, and U. Partsch, *Energy Procedia*, **27**, 522 (2012).
- [6] Q. Che, H. Yang, L. Lu, and Y. Wang, *J. Alloys Compd.*, **549**, 221 (2013).
- [7] Y. Zhang, Y. Yang, J. Zheng, W. Hua, and G. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 319 (2009).
- [8] J. T. Tsai and S. T. Lin, *J. Alloys Compd.*, **548**, 105 (2013).
- [9] Q. Che, H. Yang, L. Lu, and Y. Wang, *Applied Energy*, **112**, 657 (2013).
- [10] C. S. Lee, K. W. Chung, and S. C. Choi, *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, **6**, 55 (1999).
- [11] C. S. Lee, J. R. Yoo, K. W. Jung, S. C. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**, 628 (2001).
- [12] I. A. Kim, S. H. Shin, D. H. Yeo, and D. Y. Jeong, *Asian J. Chem.*, (submitted).