

솔-젤법에 의해 제조된 실리콘 태양전지 전극형성용 나노 글래스

강성구^{1,2)} · 이창완¹⁾ · 정윤장¹⁾ · 김창균¹⁾ · 김성탁²⁾ · 김동환²⁾ · 이영국^{1)*}

¹⁾박막재료연구센터, 한국화학연구원, 대전시, 305-600

²⁾고려대학교 신소재공학과, 서울시, 136-713

Sol-gel Derived Nano-glass for Silicon Solar Cell Metallization

Seong Gu Kang^{1,2)} · Chang Wan Lee¹⁾ · Yoon Jang Chung¹⁾ · Chang-Gyoun Kim¹⁾ · Seongtak Kim²⁾ · Donghwan Kim²⁾ · Young Kuk Lee^{1)*}

¹⁾Center for Thin Film Materials, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeongro, Daejeon, 305-600, Korea

²⁾Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anamdong, Seongbukgu, Seoul 136-701, Korea

ABSTRACT: We have investigated the seed layer formation of front side contact using the inkjet printing process. Conductive silver ink was printed on textured Si wafers with 80 nm thick SiN_x anti reflection coating (ARC) layers and thickened by light induced plating (LIP). The inkjet printable silver inks were specifically formulated for inkjet printing on these substrates. Also, a novel method to prepare nano-sized glass frits by the sol-gel process with particle sizes around 5 nm is presented. Furthermore, dispersion stability of the formulated ink was measured using a Turbiscan. By implementing these glass frits, it was found that a continuous and uniform seed layer with a line width of 40 μm could be formed by an inkjet printing process. We also investigated the contact resistance between the front contact and emitter using the transfer length model (TLM). On an emitter with the sheet resistance of 60 Ω/sq , a specific contact resistance (ρ_c) below 10 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ could be achieved at a peak firing temperature around 700 °C. In addition, the correlation between the contact resistance and interface microstructures were studied using scanning electron microscopy (SEM). We found that the added glass particles act as a very effective fire through agent, and Ag crystallites are formed along the interface glass layer.

Key words: Silicon solar cells, Metallization, Glass frit, Inkjet printing

Nomenclature

ρ_c : specific contact resistance, $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$

1. 서론

최근 다양한 구조의 고효율 실리콘 태양전지가 지속적으로 연구되고 있다^{1,2)}. 이러한 태양전지의 전면 전극 제조 공정은 비교적 저비용으로 신뢰성 있는 대량 생산이 가능한 스크린 프린팅 공정으로 이루어지고 있다. 하지만 태양전지의 제조 비용을 낮추기 위해 100 μm 미만의 얇은 두께의 실리콘 웨이퍼 사용이 요구되고 있고, 적은 양의 은(Ag)을 사용하기 위한 여러 가지 공정 및 소재 개발이 진행되고 있다³⁻⁵⁾. 특히, 잉크젯 프린팅 기술은 스크린 프린팅을 대체할 수 있는 기술로 알려져 있다. 잉크젯 프린팅 기술은 비접촉 인쇄공정으로서 기판에 물리적 충격을

가하지 않고 얇은 선폭의 전극을 인쇄 할 수 있으며, 은 사용량을 줄일 수 있다⁶⁾.

실리콘 태양전지의 전면전극은 전극재료에 포함되는 금속 입자, 글래스 프릿, 유기바인더, 솔벤트 등에 의해 특성이 좌우된다. 특히 전극 조성물에 포함된 글래스 프릿은 SiN_x 반사방지막을 에칭 하여 에미터와 전극을 형성하는 역할 이외에 전극과의 접착력을 강화 시키는 역할 등 여러 가지 기능을 가지고 있는 필수적인 성분이다. 글래스 프릿은 일반적으로 용융된 유리를 급속냉각 시킨 후 분쇄 과정을 거쳐 제조한다. 잉크젯 프린팅과 같은 공정에 적용하기 위해서는 나노 사이즈의 글래스 프릿이 제조되어야 하고 특정 용매 내에서 안정적으로 분산체를 이루어야 한다. 하지만 이러한 형태의 나노 글래스 프릿의 제조나 특성 평가에 대한 연구는 많이 이루어 지지 않았다^{7,8)}.

본 연구에서는 솔-젤 공정을 이용하여 나노 사이즈의 저온 용융 글래스 프릿 제조를 연구하였다. 또한, 이렇게 합성된 나노 글래스 프릿을 특정 용매에 분산시켜 실리콘 태양전지의 전면 전극으로서의 응용 가능성을 확인하였다.

*Corresponding author: leeyoung@kriict.re.kr

Received November 12, 2014; Revised November 12, 2014;

Accepted November 12, 2014

2. 실험방법

2.1 전면 전극 형성용 전도성 잉크의 제조

잉크젯 프린팅 공정에 적용하기 위한 나노 크기의 글래스 프리트는 솔-젤 법에 의해 제조되었다. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 글래스 프리트를 제조하기 위해 Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tetraethoxysilane (TEOS), Trimethyl borate ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$)가 원료 물질로 사용되었다. 원료 물질은 물과 에탄올 혼합 용매에 capping agent 역할을 하는 Polyacrylic Acid (PAA)와 함께 용해시켰으며 NH_4OH 가 반응 촉매로 이용되었다. 반응 온도는 40°C 로 유지시켰으며 1시간 동안 반응을 진행 하였다. 반응이 종료된 후 나노 글래스 프리트를 제외한 반응 부산물을 제거하기 위한 세정 과정을 3회 진행하였다. Fig. 1에 나노 글래스 프리트의 합성 모식도를 나타내었다.

2.2 전면 전극의 형성

이단계 전극형성 (seed and plate) 공정을 이용하여 전면전극을 형성 하기 위해 나노 크기의 글래스 프리트가 첨가된 실버 전도성 잉크는 $60 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 가지는 태양전지용 실리콘 웨이퍼 위에 잉크젯 프린팅 공정으로 인쇄되었다. Seed 전극 형성을 위해 Fujifilm사의 Dimatix material printer (DMP) 장비가 사용되었으며, $21 \mu\text{m}$ 의 노즐 직경을 가지는 잉크 카트리지를 사용하였다.

2.3 접촉저항 측정

전면 전극과 에미터 사이의 접촉 저항을 평가하기 위해 일반적인 (Phosphorous) 도핑이 되어 있는 $60 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항을 가지는 에미터 위에 잉크젯 프린팅을 이용하여 TLM 패턴을 인쇄하였다. 사용된 기판은 피라미드 텍스처링이 되어 있고 80 nm 두께의 SiN_x 반사 방지막이 코팅 되어 있다. 접촉 저항 측정을 위

한 패턴의 형태는 다른 문헌에 자세히 서술 되어 있다⁹⁾.

후면 전극으로는 Al paste를 이용하여 스크린 프린팅으로 형성 되었다. 이렇게 전극 공정이 끝난 기판은 RTP 장비에서 급속 열처리 공정을 진행하였고, 700°C 에서 900°C 사이에서 peak firing 공정을 진행하였다. 그 후, 두꺼운 전면 전극을 형성하기 위해 은 (Ag) 광유도도금 (light-induced plating, LIP)을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 솔-젤 공정에 의한 나노 글래스 프리트의 제조 및 특성 분석

일반적으로 나노 입자로 구성된 전도성 잉크를 잉크젯 프린팅 공정에 적용하기 위해서는 특정 용매 내에 안정적인 분산체 형태로 만드는 것이 필수적이다. Fig. 2에 솔-젤 법으로 합성된 나노 글래스 프리트의 SEM 사진을 나타내었다. 나노 사이즈의 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 글래스 프리트를 만들기 위해 여러 가지 솔-젤 공정변수들을 변화 시키면서 합성을 진행 하였다. 특히 입자

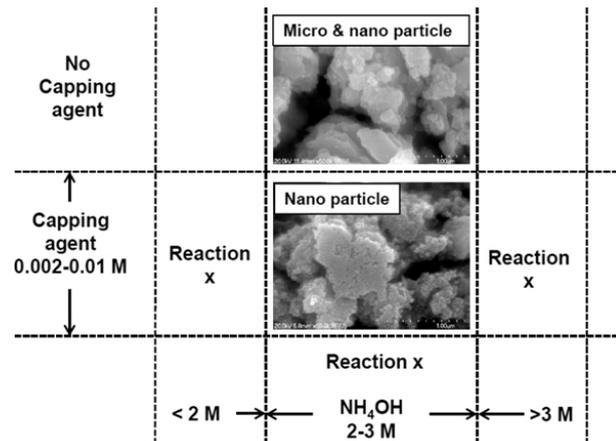


Fig. 2. 합성 조건에 따른 나노 글래스 프리트의 형태

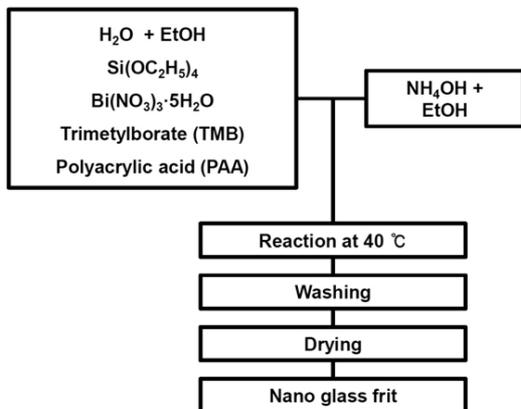


Fig. 1. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 계 나노 글래스 프리트의 제조를 위한 공정의 모식도

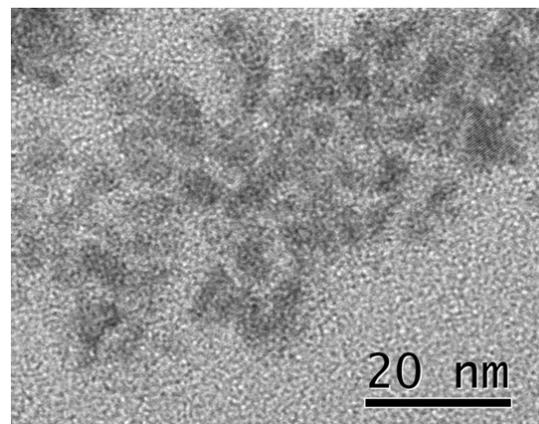


Fig. 3. 나노 글래스 프리트의 TEM 이미지

사이즈에 크게 영향을 미치는 *capping agent*의 농도와 반응 촉매의 농도를 변화 시키면서 합성을 진행 하였고 촉매로 사용된 NH_4OH 의 농도는 2~3 M, 입자를 안정화 시키기 위해 사용된 Polyacrylic acid (PAA)의 농도는 0.002-0.01 M을 사용 하였을 때 응집 없이 분산된 나노 크기의 글래스 프리팅이 합성됨을 알 수 있었다.

Fig. 3에 솔-젤 공정에 의해 합성된 나노 사이즈 글래스 프리팅의 TEM 사진을 나타내었다. 합성된 나노 글래스 프리팅은(PAA)로 안정화 되어 5 nm의 사이즈로 응집 없이 분포 되어 있음을 볼 수 있다. 합성된 나노 글래스 프리팅은 EG (Ethylene glycol) 용매 내에 분산 되었으며, 상용 은(Ag)잉크와 함께 적절한 비율로 혼합하여 잉크젯 프린팅 공정을 진행하였다.

Fig. 4는 상용 은(Ag) 나노 잉크와 나노 글래스 프리팅을 혼합한 전도성 잉크의 분산안정성 측정결과이다. Turbiscan 측정은 특정 잉크에 조사되어 산란된 빛의 투과 및 반사를 측정하여 잉크 내에 입자의 분포를 정량화 할 수 있는 측정 방법이다. 잉크의 분산안정성은 10일 동안 측정 되었으며, 12 시간에 한번씩 스캔 하여 그래프로 나타내었다. 그래프의 x-축은 샘플병에 담긴 잉크의 높이를 나타내며, 2개의 y-축은 각각 잉크에 조사된 빛이 반사 또는 투과된 정도를 나타낸다. Fig. 4(a)는 합성된 나노 글래스 프리팅을 첨가하지 않은 순수한 은 전도성 잉크의 분산성을 나타낸 그래프이다. 빨간색 화살표로 나타낸 부분이 잉크의 상단

부로서, 잉크가 침전됨에 따라 그래프가 점점 아래쪽으로 이동 하게 된다. Fig. 4(b)는 합성된 나노 글래스 프리팅은 은 입자의 함량에 대해 7 wt.% 첨가하여 측정한 그래프이다. 글래스 프리팅이 첨가 되더라도 분산성이 크게 감소하지 않는 것을 알 수가 있다. 따라서 솔-젤 법으로 합성한 나노 글래스 프리팅은 잉크젯 프린팅 공정에 적용할 가능성을 알 수 있다.

3.2 잉크젯 프린팅 공정에 의한 전면 전극 형성 및 접촉 저항 특성 평가

3.1에서 서술한 바와 같이 제조된 실리콘 태양전지의 전면 전극 형성용 잉크는 잉크젯 프린팅 공정에 의해 인쇄 되었다. Fig. 5(a)는 텍스처링 후 SiN_x 반사 방지막이 코팅 된 실리콘 태양전지용 기판 위에 잉크젯 프린팅으로 인쇄한 seed 전극의 형상을 나타내었다. 40 μm 의 선폭을 가지는 전극이 끊어짐 없이 균일하게 인쇄됨을 알 수 있었고, 이렇게 인쇄된 seed 전극은 RTP 공정을 진행하여 fire-through 공정에 의해 에미터와 전기적인 접촉을 이룰 수 있는 고온 열처리 공정을 진행 하였다. Fig. 5(b)는 인쇄된 seed layer의 peak firing 공정 후, 광유도 도금 공정을 거친 전면 전극의 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 승온 과정에서 용융된 글래스 층이 전면 은(Ag) 전극과 기판 사이에 형성되고, 글래스 내부에 용융되었다가 재결정화 된 은(Ag) 결정들이 분포함을 알 수 있다. 이러한 결정들은 태양전지 내부에서 발생할

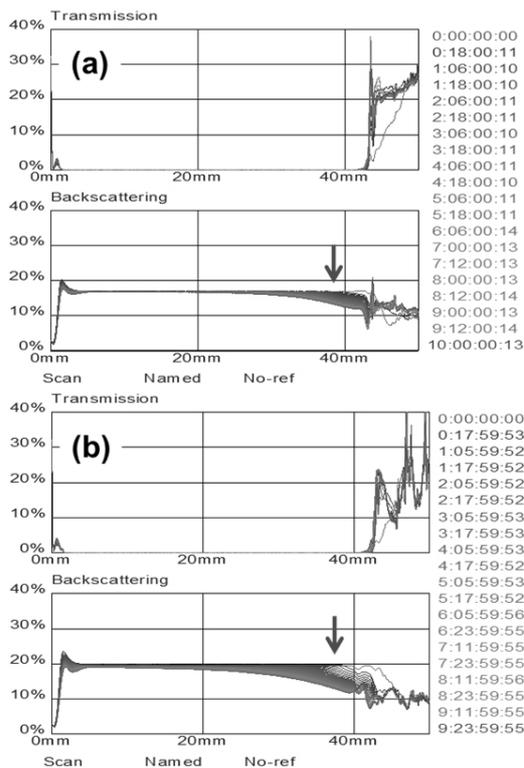


Fig. 4. 나노 글래스 프리팅이 첨가된 전면 전극 형성용 전도성 잉크의 Turbiscan 스펙트럼. (a) 상용 은 전도성 잉크, (b) 나노 글래스 프리팅이 첨가된 은 전도성 잉크

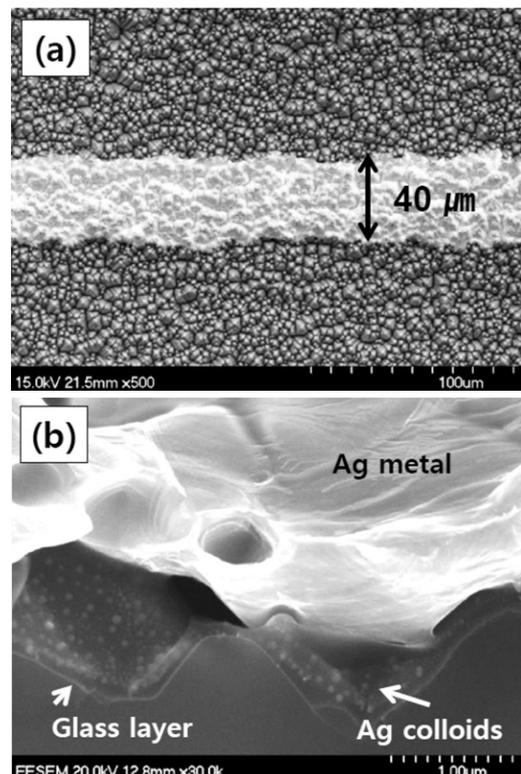


Fig. 5. 잉크젯 프린팅 공정에 의해 형성된 seed 전극의 SEM 이미지(a), 와 peak firing 후 전극 계면의 SEM 이미지(b)

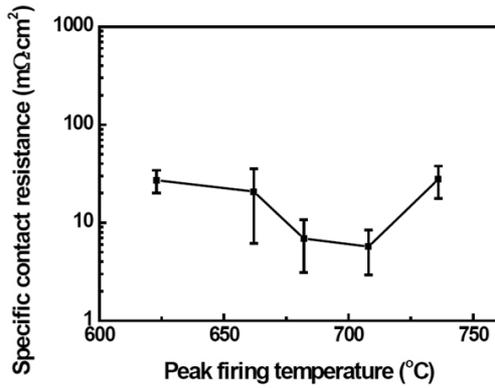


Fig. 6. Peak firing 온도에 따른 전면 전극의 접촉저항

리어의 주요한 이동 경로로 알려져 있다.

이단계 전극 형성 공정(Seed and Plate) 으로 형성된 전면전극의 접촉저항(specific contact resistance, ρ_c) 특성을 평가하기 위해 TLM 측정을 수행하였다.

Fig. 6에 온도에 따른 전면 전극의 접촉 저항 측정 결과를 나타내었다. 700 °C 부근의 온도에서 $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 미만의 낮은 접촉 저항이 측정 되었다. 700 °C 미만의 온도에서는 수십 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 높은 접촉저항 값을 보이고, 700 °C 보다 높은 열처리 온도에서는 다시 접촉저항 값이 높아졌다. 이러한 경향은 700°C 미만의 온도에서는 절연층인 SiN_x 반사방지막을 에칭 하는 fire-through 공정이 충분히 일어나지 못하기 때문에 상대적으로 높은 접촉저항 값이 나오고, 700 °C보다 높은 온도에서는 전극과 에미터 사이의 글래스 층이 과도하게 두꺼워 저서 터널링에 의한 전류 흐름을 방해하는 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 차세대 고효율 실리콘 태양전지 제조 공정에 필요한 전극형성 기술에 대해 연구하였다. 본 연구에서 제안한 전면전극 형성용 잉크 제조방법은 고효율 실리콘 태양전지 제조에 필요한 필수적인 요소 기술로서 차세대 실리콘 태양전지 제조를 위한 기초자료로 활용될 것으로 기대된다. 또한 양질의 전면 전극 형성을 위해서는 사용 되는 전극 소재의 개발과 함께, 그 전극 소재에 맞는 적절한 열처리 온도와 열처리 프로파일을 함께 연구하는 것 또한 중요하다.

4. 결론

우리는 비접촉 인쇄공정을 이용하여 실리콘 태양전지의 전면 전극에 이용될 수 있는 전도성 잉크에 대해 연구하였다. 특히, 솔-젤법에 의해 제조된 나노 글래스 프린트는 은(Ag) 전도성 잉크와 함께 높은 분산 안정성을 보였으며 노즐의 막힘 없이 잉크젯 프린팅이 가능하였다. 솔-젤법에 의해 제조된 Bi_2O_3 계 글래스 프린트는 효과적인 fire-through 공정을 가능하게 하였으며, 전극 계면의 SEM 관찰을 통해 전류 흐름의 주요한 경로가 되는 다량

의 나노 사이즈의 Ag 입자가 얇은 글래스 층 내부에 형성됨을 확인하였다. 이러한 계면 구조로 만들어진 전면 전극은 700 °C 부근의 소성 온도에서 $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 미만의 우수한 접촉저항 특성을 보였다.

References

1. Jianhua Zhao, Aihua Wang, Martin A. Green, "24.5% Efficiency Silicon PERT Cells on MCZ Substrates and 24.7% Efficiency PERL Cells on FZ Substrates", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 7, 471-474, 1999.
2. Taejun Kim, Jong-Keun Lim, Hae-Na-Ra Shin, Dohyeon Kyeong, Jinyoun Cho, Moonseok Kim, Jieun Lee, Hun Park, Kyumin Lee, Won-jae Lee, Eun-Chel Cho, "21%-efficient PERL solar cells with plated front contacts on industrial 156 mm p-type crystalline silicon wafers" *Energy Procedia*, 55, 431-436, 2014.
3. Alison Lennon, Yu Tao, Stuart Wenham, "Evolution of metal plating for silicon solar cell metallization", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 21, 1454-1468, 2013.
4. M. Pospischila, K. Zengerle, J. Specht, G. Birkle, P. Koltay, R. Zengerle, A. Henning, M. Neidert, C. Mohr, F. Clement, D. Biro, *Investigation of Thick-Film-Paste Rheology for Dispensing Applications*, *Energy Procedia*, 8, 449-454, 2011.
5. M. Horteis, S. W. Glunz, "Fine Line Printed Silicon Solar Cells Exceeding 20 % Efficiency", *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 16, 555-560, 2008.
6. Y.T. Gizachew, L. Escoubas, J.J. Simon, M. Pasquinelli, J. Loiret, P.Y. Leguen, J.C. Jimeno, J. Martin, A. Apraiz, J.P. Aguerre, "Towards ink-jet printed fine line front side metallization of crystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, S70-S82, 2011.
7. Hye Young Koo, Jang Heui Yi, Jung Hyun Kim, You Na Ko, Dae Soo Jung, Yun Chan Kang, "Effect of preparation conditions on the properties of silver-glass composite powders prepared by spray pyrolysis", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118, 25-29, 2010.
8. Daehwan Jang, Dongjo Kim, Byoungyoon Lee, Sungsoo Kim, Minsoo Kang, Dongki Min, Jooho Moon, "Nanosized Glass Frit as an Adhesion Promoter for Ink-Jet Printed Conductive Patterns on Glass Substrates Annealed at High Temperatures", *Adv. Funct. Mater*, 18, 2862-2868, 2008.
9. Sung-Bin Cho, Kyoung-Kook Hong, Bo-Mook Chung, Joo-Youl Huh, "Influence of firing ambience on fire-through silver contact metallization for crystalline silicon solar cells" *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 34th IEEE: 000766-000769, 2009.
10. A. Richter, M. Horteis, J. Benick, M. Hermle, S. W. Glunz, "Seed layer printed contact formation for highly doped boron emitters of N-type silicon solar cells with front side junction", *Proceeding of the 2nd workshop on metallization* :26-31, 2010.