

전기 수력학 인쇄공정을 이용한 실리콘 태양전지 전극용 Ni 잉크 제조 및 인쇄 공정 연구

이영우, 김지훈^a

공주대학교 신소재공학부

Electrohydrodynamic Continuous Jet Printing of Ni Ink for Crystalline Silicon Solar Cells

Youngwoo Lee and Jihoon Kim^a

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Gongju 331-717, Korea

(Received August 6, 2015; Revised August 10, 2015; Accepted August 12, 2015)

Abstract: Ni ink for electrohydrodynamic (EHD) continuous jet printing has been developed by using Ni nanoparticles mixed with cohesiveness provider. EHD continuous jet printing was used in order to realize 20 μm pattern width. Ink stability was investigated by using Turbi-scan which monitors agglomeration and precipitation of nanoparticles in the ink for three days. The Turbi-scan results showed that the formulated Ni ink had been stable for 3 days without any indication of precipitation across the entire ink. Antireflection coating (ARC) layer in crystalline solar cell wafers was removed by laser ablation technique leading to the formation of 84 grooves where the Ni ink was printed by EHD continuous jet printing. The printability and microstructure of EHD-jet-printed Ni lines were investigated by using optical and electron microscopes. 84 Ni lines with the width less than 20 μm were successfully printed by one-time printing without any misalignment and fill the laser-ablated ARC grooves.

Keywords: Ni ink, Electrohydrodynamic printing, Continuous jet, Crystalline Si solar cells

1. 서론

인쇄전자 기술은 유연전자 태양전지, 디스플레이 소자, 유무기 발광소자, 메모리, 바이오 소자에 이르는 다양한 분야에서 광범위하게 응용 범위가 넓어지고 있다 [1-5]. 이러한 인쇄전자 기술의 광범위한 응용성은 원하는 기능성 소재를 기판상의 원하는 위치에 원하는 양만큼을 토출시켜 소자를 구현할 수 있다는 관점에서

기존의 진공 기반의 소자공정 기술대비 공정 단순화 및 재료 이용률 증대를 통한 공정비용 절감 효과를 극대화시킬 수 있는 장점에서 비롯된다 [6-10].

본 연구에서 적용된 전기 수력학 연속 인쇄법 (electrohydrodynamic continuous jet printing)은 기존의 비접촉식 인쇄공정인 잉크젯 공정과는 달리 사용되는 잉크의 점도 범위가 제한적이지 않고, 잉크가 토출되는 노즐 끝단에 전기장을 인가하여 잉크의 연신을 유도하여 인쇄하는 방법으로 노즐 직경과 무관하게 미세한 액적을 토출시켜 초미세 패턴 형성이 가능한 인쇄 기술이다. 기존의 잉크젯 기술로 구현할 수 있는 선폭이 40 μm 전 후였다면 전기 수력학적 인쇄 공정으로는 20 μm 이하의 선폭을 구현할 수 있다고 보고

a. Corresponding author; jihoon.kim@kongju.ac.kr

되고 있다 [11].

일반적으로 결정질 실리콘 태양전지에서의 전극 형성 공정은 glass frit을 함유하는 Ag paste를 사용하는 스크린 프린팅 공정과 Ni/Cu 층을 형성하는 도금 법으로 크게 나뉜다. 스크린 프린팅 공정의 경우 60 μ m 이하의 미세전극 형성에 기술적 제약이 존재하게 되고 도금법의 경우에는 도금액 처리 등의 환경문제로 인한 공정개선이 요구되고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 비접촉 인쇄공정을 사용한 전극형성 방법이 제안되고 있다. 여기서 Ni 층은 주 배선물질인 Cu의 diffusion barrier의 역할을 하게 되며 반사 방지막 (antireflection coating, ARC) 층이 제거된 Si 표면과 직접 반응하여 nickel silicide를 형성하여 접촉저항을 낮추는 역할 또한 하게 된다.

본 연구에서는 결정질 실리콘 태양전지의 ARC 층을 Laser ablation 공정으로 제거시킨 groove 상에 Ni 층을 전기 수력학 인쇄공정을 이용하여 인쇄하는 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 전기 수력학 연속 인쇄용 Ni 잉크 제조

상업용 Ni 입자 (한화케미칼, 20~50 nm) 20 wt% solution을 사용하여 잉크를 제조하였다. 전기 수력학 연속 인쇄공정 시 잉크 액적 내부에 cohesiveness 유지를 통한 잉크 연신을 유도하여 잉크의 연속 토출이 가능하게 잉크를 제조하는 것이 중요한 요소가 된다. 이러한 잉크 내 cohesiveness를 유지하지 못하게 되면 노즐 끝단에서 잉크가 spraying 되어 균일한 연속적인 인쇄 패턴을 형성할 수 없게 된다. 이러한 잉크 내 cohesiveness를 유지시켜 주기 위해 Ni solution에 고분자 첨가물을 포함하게 되는데 본 연구에서는 1.3 M 분자량을 갖는 Polyvinylpyrrolidone (PVP)를 첨가제로 사용하였다. PVP를 Chloroform solvent에 15 wt%로 녹여 cohesiveness provider 용액을 준비한 뒤 Ni solution과 1:3으로 혼합하여 최종 전기 수력학 연속 인쇄용 Ni 잉크를 제조 하였다. 혼합 전 Ni solution을 mechanical homogenizer를 이용하여 1,500 rpm에 30분 처리하였고 이 후 추가적으로 초음파 homogenizer를 30분 동안 적용하여 용액 내 응집 입자들을 분쇄 및 분산시켰다. 이렇게 분산 처리된 Ni solution을 Thinky mixer를 사용하여 cohesiveness

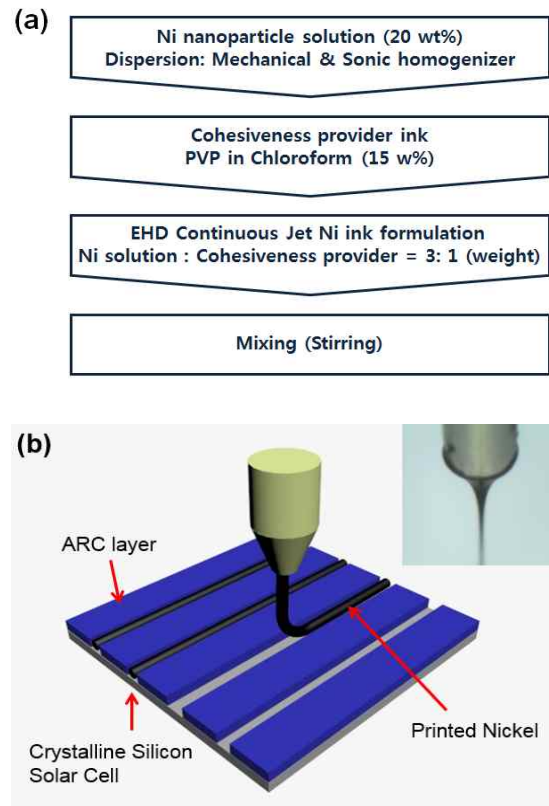


Fig. 1. (a) Flow chart of Ni ink formulation for EHD continuous jet printing and (b) schematic diagram of EHD jet printing process for Ni electrode on crystalline silicon solar cell wafers.

provider와 균일하게 혼합하였다. 그림 1(a)에서 자세한 잉크제조 공정을 도식으로 표시하였다.

2.2 전기 수력학 연속 인쇄 공정

전기 수력학 연속 인쇄공정을 그림 1(b)에 나타내었다. 사용된 인쇄기는 100 μ m 내경을 갖는 stainless steel 노즐을 사용하였다. 노즐과 피인쇄 기판과의 간격은 0.4 ~ 1 mm 사이를 유지하였으며 인쇄 시 1.5 Kvolt 전압을 노즐에 인가하여 인쇄공정을 진행하였다. 제조된 Ni 잉크는 실린지 펌프를 사용하여 0.5 μ l/mim의 속도로 노즐에 공급하였고 인쇄시 스테이지의 이동 속도는 20 cm/sec로 고정하여 인쇄를 진행하였다. 사용된 피인쇄 기판은 ARC 층이 laser ablation 방법에 의해 제거된 84개의 groove line을 갖는 결정질 실리콘 기판을 사용하였다. Laser ablation 시

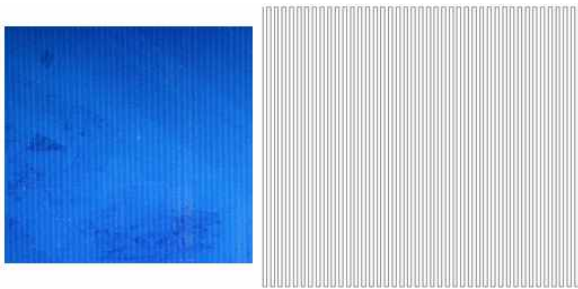


Fig. 2. Laser-ablated ARC groove pattern and its CAD image used to align the Ni line patterns with ARC grooves.

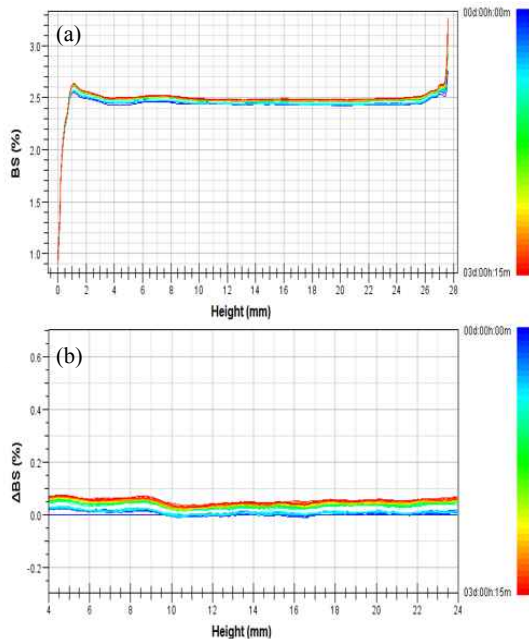


Fig. 3. Turbi-scan data for Ni ink for EHD continuous jet printing, monitoring the precipitation of nanoparticle in the ink.

사용되었던 CAD 패턴을 인쇄에 적용하여 연속적으로 84개의 groove line 경로를 노즐이 이동하며 Ni 잉크를 한 번에 인쇄하는 방식을 적용하였다.

그림 2에서 사용된 결정질 실리콘 기판 및 84개 groove 패턴 CAD image를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기 수력학 연속 인쇄용 Ni 잉크 안정성 평가

제조된 전기 수력학 연속 인쇄용 Ni 잉크의 점도 측정을 위해 Brookfield 사의 DV-III Ultra 모델에 64번 spindle을 사용하여 rpm을 변화시켜 점도를 측정하였다. 측정 결과 torque 값 90% 근처에서 1,500~1,900 cPs 사이의 점도 값을 보였다. 또한, 제조된 Ni 잉크의 분산 안정성을 평가하기 위하여 Turbi scan 분산 분석 장치를 사용하여 3일간 잉크 내 입자 유동을 laser backscattering (BS) 변화로 관찰하였다. Turbi scan의 경우 잉크 내 입자 응집현상에 따라 입자의 사이즈가 점차 커지게 되고 이로 인해 backscattering 되는 빛의 양의 변화를 측정하여 잉크 내 분산 안정성을 평가하였다. 기본 입자 사이즈가 600 nm 이하의 경우 잉크 내 입자들의 응집에 의해 입자 사이즈가 커지게 되면 빛의 Rayleigh diffusion에 의해 BS 값이 증가하게 되고 600 nm 이상의 입자 크기에서는 입자 응집에 의해 빛의 Mie diffusion이 주로 나타나게 되고 이에 의해 BS값이 오히려 감소하는 결과를 나타내게 된다.

그림 3에서 나타낸 바와 같이 제조된 전기 수력학 연속 인쇄용 Ni 잉크의 경우 50 nm 이하의 Ni 입자를 사용하여 잉크를 제조하였고 3일간의 Turbi scan 관찰에서 시료 전 범위에 걸쳐 입자들의 응집 및 농도 편차의 균일성이 확보됨을 확인하였고, 시료 하부에 침전 현상이 관찰되지 않았다. 이러한 고찰을 바탕으로 제조된 전기 수력학 연속 인쇄용 Ni 잉크가 매우 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 결정질 Si 태양전지 전극용 Ni 층 인쇄

다양한 laser ablation groove 폭에 대응하여 Ni 층을 형성시키기 위해 인쇄되는 Ni 배선의 최소 선폭을 20 μm 이하로 유지하는 것을 목표로 하였다. 일반적으로 전기 수력학 연속 인쇄공정에서는 인쇄 속도를 변화시켜 기판 상에 단위 면적당 토출되는 잉크의 양을 변화시킴으로써 선폭을 조절할 수 있다. 본 연구에서는 인쇄 속도를 20 cm/sec를 유지하여 Ni 잉크를 인쇄한 결과 20 μm 이하의 선폭을 유지하는 것을 확인하였다.

그림 4에서 laser ablation groove를 따라 인쇄된 Ni 배선의 광학사진과 Ni 배선의 선폭이 20 μm 이하임을 나타내었다.

그림 5에서는 laser ablation groove 폭이 80 μm, 60 μm, 40 μm, 20 μm인 결정질 실리콘 솔라셀 웨이퍼 상에 전기 수력학 연속 인쇄공정을 이용하여 Ni 층을 인쇄한 사진을 나타내고 있다.

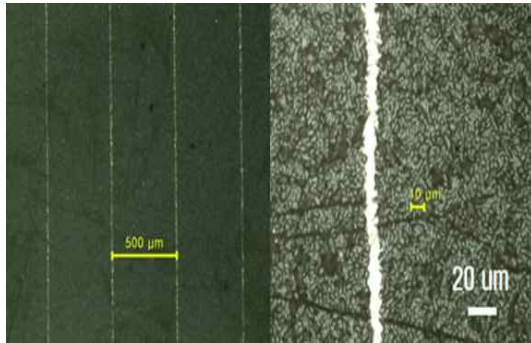


Fig. 4. EHD-jet-printed Ni lines along with the groove pattern on the wafer. The left image confirms the printed Ni line has the width of less than 20 μm .

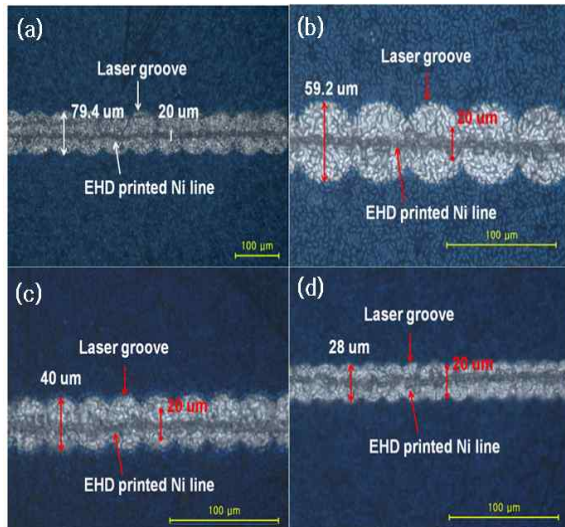


Fig. 5. EHD-jet-printed Ni line within the grooves with various width ranging from 20 μm to 80 μm . Ni line were successfully printed within these grooves.

인쇄 alignment는 기판에 형성된 실제 groove line과 CAD 디자인 인쇄 패턴과의 angle 변위를 측정하고 이를 인쇄 스테이지 이동 경로에 적용하여 인쇄 패턴과 실제 groove line이 일치하도록 하여 인쇄를 진행하였다. 특히 노즐상의 잉크 토출의 안정성을 확보하기 위하여 실제 인쇄 패턴 하부에 dummy line들을 형성하여 인쇄 패턴의 안정성을 확보하였다. 전기 수력학 연속 인쇄 공정으로 인쇄된 Ni 배선의 microstructure를 확인하기 위하여 SEM 분석을 하였다.

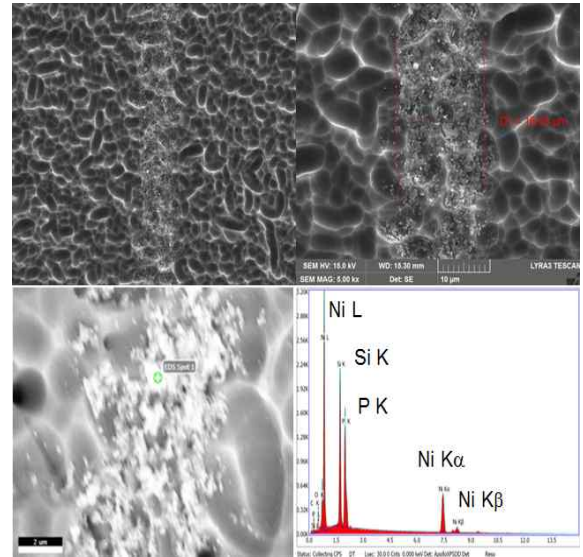


Fig. 6. SEM image of EHD-jet-printed Ni line within the groove on the wafer with EDS result.

그림 6에서 관찰할 수 있듯이 결정질 실리콘 태양전지 기판의 표면 조도가 매우 거칠어 인쇄된 Ni line의 균일한 형상을 관찰할 수는 없었으나 groove 내부에 Ni 나노 입자들이 실리콘 기판의 dimple 속에 쌓여 있는 형태로 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 EDS 분석을 통해 인쇄된 배선의 물질이 Ni임을 확인하였다. 이러한 방식으로 제작된 Ni 층은 향후 열처리 공정을 통해 Ni silicide 층을 형성하는데 사용되게 되고 향후 주 전극 물질인 Cu 인쇄 시 접촉저항을 낮추어 주는 역할을 하는데 응용되게 된다.

본 연구에서는 Ni silicide 및 Cu 층 형성 전 단계에서 ARC가 제거된 groove 상에 Ni 층을 도포시키는 인쇄공정에 대한 연구를 수행한 내용이며 향후 추가 연구를 통해 인쇄기반 결정질 실리콘 태양전지 전극형성 전 공정에 대한 연구를 진행할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 Ni 나노입자 solution을 이용하여 전기 수력학 연속 인쇄 공정에 적합한 잉크 formulation을 개발하였다. 또한 20 μm 이하의 Ni 선폭을 구현하기 위해 전기 수력학 연속인쇄 공정을 적용하였다. Turbi scan을 이용하여 제조된 Ni 잉크

안정성을 3일간 평가한 결과 잉크 내 Ni 입자의 침전 등이 없는 전기 수력학 연속인쇄 공정을 구현하는데 적합한 잉크임을 확인할 수 있었다. 이렇게 제조된 Ni 잉크를 전기 수력학 연속인쇄 공정을 적용하여 ARC 층이 laser ablation 방법으로 제거된 84개의 groove 내에 Ni 배선을 성공적으로 인쇄하였다. 이러한 Ni 인쇄 배선의 형상을 광학 및 전자 현미경을 사용하여 관찰하고 향후 솔라셀 특성평가에 적용될 수 있는 수준의 Ni층이 형성되었음을 확인하였다.

본 연구를 통해 Ni 배선 인쇄를 위한 최적의 잉크조건과 인쇄공정 조건을 확보하였으며 향후 다양한 물질을 다양한 형태로 미세 패터닝 하는 분야에 본 기술이 폭넓게 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 공주대학교 신입교수 정착 연구비 지원으로 수행한 연구 결과물입니다.

REFERENCES

- [1] A. Jaworek, *J. Mater. Sci.*, **42**, 266 (2007).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0842-9>]
- [2] P. R. Chiarot, P. Sullivan, and R. B. Mrad, *J. Microelectromech. Syst.*, **20**, 1241 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JMEMS.2011.2168810>]
- [3] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, *Adv. Mater.*, **22**, 673 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200901141>]
- [4] H. M. Haverinen, R. A. Myllyla, and G. E. Jabbour, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 073108 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3085771>]
- [5] H. M. Haverinen, R. A. Myllyla, and G. E. Jabbour, *J. Disp. Technol.*, **6**, 87 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JDT.2009.2039019>]
- [6] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo, *Science*, **290**, 2123 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.290.5499.2123>]
- [7] R. A. Stree, W. S. Wong, S. E. Ready, M. L. Chabinye, A. C. Arias, S. Limb, A. Salleo, and R. Lujan, *Mater. Today*, **9**, 32 (2006). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71445-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71445-6)]
- [8] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, and T. Shimoda, *Adv. Mater.*, **13**, 1601 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200111\)13:21<1601::AID-ADMA1601>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200111)13:21<1601::AID-ADMA1601>3.0.CO;2-X)]
- [9] J. Bharathan and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2660 (1998). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.121090>]
- [10] T. R. Hebner, C. C. Marcy, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. Sturm, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 519 (1998).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.120807>]
- [11] Y. Jang, J. Kim, and D. Byun, *J. Phys. D*, **46**, 155103 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/46/15/155103>]