(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월27일
(11) 등록번호 10-0978636
(24) 등록일자 2010년08월23일

(51) Int. Cl.
H01B 1/08 (2006.01) *H01B 1/16* (2006.01)
C03C 8/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0092967
(22) 출원일자 2009년09월30일
심사청구일자 2009년09월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP11135916 A*
KR100800406 B1*
KR1020090063265 A
KR1020070067636 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한발대학교 산학협력단
대전 유성구 덕명동 산16-1
(72) 발명자
이택영
대전광역시 유성구 가정동 KIT 아파트 103동 301호
구본급
대전 유성구 노은동 열매마을11단지아파트 1111-101
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 장기완

(54) 전도성 물질 함유 또는 코팅된 유리 프릿과 그의 제조방법

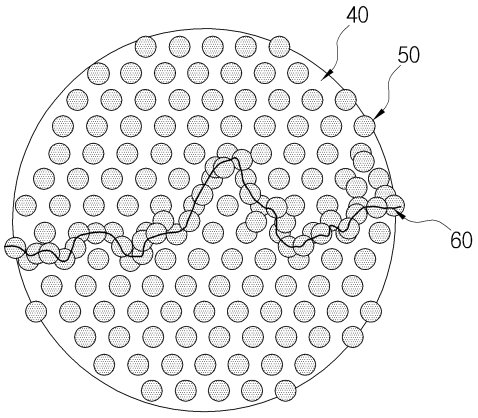
(57) 요 약

본 발명은 배선 페이스트용 전도성 유리 프릿(glass frit)에 있어서,

상기 전도성 유리 프릿은 유리 프릿 모재 및 전도성 입자를 함유하며, 상기 유리 프릿 모재 내부에 함입된 전도성 입자에 의해 유리 프릿 모재 내부를 관통하는 전류 이동 경로가 형성된 것을 특징으로 하는 전도성 유리 프릿에 관한 것이다.

본 발명에 의한 전도성 유리 프릿은 배선용 페이스트에 포함 되었을 때, 페이스트의 비저항을 낮추고, 기판과의 접촉저항을 낮출 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명에 의한 전도성 유리 프릿은 태양전지에 사용되는 반사 방지막의 질화물, 산화물등 무기소재와 반응 시 상기 전도성 입자가 쉽게 확산 또는 침투되어 전기적 접촉저항을 낮추는 효과가 있으며, 태양전지 또는 유리 프릿을 사용하는 전자 부품 등의 제조공정시 열처리온도를 낮추어 효과적인 공정을 수행할 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

이종만

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 904호

금명철

대전광역시 중구 중촌동 하늘아파트 302동 1601호

김득한

대전광역시 중구 문화동 775번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10031777

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 청정제조기반산업원천기술개발사업

연구과제명 Bendable 제어모듈 접합금형 실장기술

기여율

주관기관 삼성테크윈

연구기간 2008년12월01일~2009년09월30일

특허청구의 범위

청구항 1

기판, 반사방지막 및 배선으로 형성되는 태양전지의 제조방법에 있어서,

상기 배선은 유리프릿모재 100중량부에 전도성입자 40~50중량부를 혼합하고 1000~1300℃에서 용융 분산한 유리프릿과 비이클을 포함하는 페이스트를 도포한 후 열처리하여 형성되는 것인 태양전지의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전도성 입자의 평균 입경은 0.01 ~ 5 ㎛인 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 전도성 입자는 은, 알루미늄, 금, 백금, 니켈, 티타늄, 탄탈륨 및 코발트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 금속, 금속산화물 또는 이들의 다성분계 합금인 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

기판, 반사방지막 및 배선으로 형성되는 태양전지의 제조방법에 있어서,

상기 배선은 유리프릿모재 100중량부에 전도성입자 40~50중량부를 코팅한 유리프릿, 비이클을 포함하는 페이스트를 도포한 후 열처리하여 형성되는 것인 태양전지의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 코팅은 전해 도금, 무전해 도금, 진공증착 및 대기압 증착으로부터 선택된 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전도성 물질 함유 또는 코팅된 유리 프릿과 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 유리 프릿은 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al) 등의 도체와 함께 전극용 배선재료로 태양전지, 전자부

품 등의 전극 또는 페이스트 구성성분으로 사용되고 있다. 배선재료의 구성성분은 도전체 입자, 유리 프릿, 유기물로 만들어진 비이클(Vehicle)로 이루어진다. 전도체는 주로 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al) 등의 도체 입자를 사용한다. 은의 경우 우수한 전기전도도, 열적안정성 그리고 금에 비해 저렴한 가격 등의 장점으로 널리 사용되고 있다. 특히 실리콘 태양전지에서는 n형 반도체와 저항성 접촉(Ohmic contact)을 이룰 수 있어서 전면전극으로 널리 사용되고 있다. 금(Au)의 경우에는 저온동시소성세라믹(LTCC)를 포함한 세라믹 기판의 배선 형성재료로 널리 사용되고 있다. 알루미늄(Al)의 경우 저가격의 장점으로 인해 태양전지의 후면전극으로 널리 사용되고 있다. 유리 프릿은 PbO, Bi_2O_3, BaO, B_2O_3, SiO_2 등 산화물계 화합물을 주성분으로 구성되며, 금속 전도체와 기판에 사용되는 실리콘(Si), 세라믹 등과 우수한 접합성을 나타내어 배선재료에서 접합제 역할을 수행하며, 열처리 동안에 금속 전도체를 소결(sintering)하는 역할도 동시에 수행한다. 유기물 바인더로 만들어진 비이클은 배선재료인 페이스트의 유동특성, 점도, 칙소성(가소성) 등을 조절하여 페이스트의 프린트성을 제어한다.

[0003] 태양전지에 사용되는 페이스트와 기판사이의 접촉저항은 유리프릿에 의해서 크게 좌우된다. 태양전지의 구조 개략도는 도1에 나타내었다. 전도성 페이스트를 이용한 배선(10)부분, 입사태양광의 반사를 감소시키기 위한 반사방지막(20), 그리고 태양전지의 기판(30)으로 구성되어 있다. 기판(30)은 p-n 접합으로 이루어진 다이오드이며, 태양광에 의해서 전자와 정공을 형성하는 부분이고, 반사방지막(20)은 입사광에 대한 반사 소실율을 최소화하기 위한 박막이며 주로 실리콘질화물 등이 사용된다. 배선(10)은 페이스트를 도포한 후 열처리하여 형성된다. 페이스트의 구성성분은 도전성 분말, 유리프릿, 유기물 바인더 그리고 비이클로 이루어지며, 열처리시에 분말간의 소결로 전기전도도를 향상시키고, 반사방지막을 투과하여 기판과 접촉하게 된다. 배선의 열처리시 반사방지막을 투과하여 기판과의 접촉은 다양한 연구가 진행되었다. M.M. Hilali et.al.에 의하면 열처리시 유리프릿의 용융과 은(Ag)의 유리프릿내 용해가 접촉저항을 결정하는 중요한 인자임을 실험적으로 증명하였고, C-H Lin et.al.은 유리프릿내에 용융되어있는 은(Ag) 입자를 투과전자현미경으로 촬영하였다. 이를 바탕으로 전도성 페이스트와 실리콘기판의 접촉기구는 유리프릿의 용융과 반사방지막의 절연파괴를 통하여 이루어지며, 전도성 입자는 용융 유리프릿을 따라서 이동하여 기판과 접촉되는 것으로 알려져 있다.

[0004] 이와 같이 기존의 유리프릿은 접촉배선을 형성하는데 매우 중요한 역할을 함에도 불구하고 전기전도도가 매우 낮아서 배선의 전기전도도를 떨어뜨리는 단점을 갖고 있다. 여기에 더해 기판과 접촉시 유리프릿이 용융된 후 전도성 분말을 용해하고 확산을 통하여 반사방지막을 투과하고 기판과 전기적 접촉을 이루므로 접촉 반응기구가 느리고 높은 온도를 요구하는 단점을 갖고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 상기한 바와 같이 종래발명은 배선의 전기전도도를 떨어뜨리는 단점을 갖고 있. 여기에 더해 기판과 접촉 시 유리프릿이 용융된 후 전도성 분말을 용해하고 확산을 통하여 반사방지막을 투과하고 기판과 전기적 접촉을 이루므로 접촉 반응기구가 느리고 높은 온도를 요구하는 단점을 갖고 있다.

[0006] 따라서 본 발명은 전도성 입자가 합입된 유리 프릿 또는 전도성 입자가 코팅된 유리 프릿을 이용하여, 태양전지를 포함한 다양한 모듈 또는 시스템에 사용되는 배선을 형성하는데 있어서, 전기전도도를 증가시키고, 기판과 접촉을 용이하게 함으로써 접촉저항을 낮추고, 열처리의 온도를 낮추어 배선의 성능을 향상 시킬수 있는 전도성 유리 프릿을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

[0007] 상기의 종래발명의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은, 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 함입된 전도성 유리 프릿 및 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅된 전도성 유리 프릿을 제공한다. 보다 구체적으로 본 발명을 하기 도면을 참조하여 설명하고자 한다. 하기 도2는 본 발명에 의한 전도성 입자가 함입된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다. 하기 도3은 본 발명에 의한 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다. 하기 도4는 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 합입 됨과 동시에 상기 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다.

[0008] 본 발명은 배선 페이스트용 전도성 유리 프릿(glass frit)에 있어서,

[0009] 상기 전도성 유리 프릿은 유리 프릿 모재 (40)및 전도성 입자(50)를 함유하며, 상기 유리 프릿 모재 내부에 함입된 전도성 입자에 의해 유리 프릿 모재 내부를 관통하는 전류 이동 경로(60)가 형성된 것을 특징으로 하는 전

도성 유리 프릿을 제공한다.

[0010] 그리고 본 발명은 배선 페이스트용 전도성 유리 프릿에 있어서,

[0011] 상기 전도성 유리 프릿은 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅(70)된 것을 특징으로 하는 전도성 유리 프릿을 제공한다. 또한 본 발명은 전도성 입자가 유리 프릿 모재에 함침됨과 동시에 전도성 입자가 유리 프릿 모재에 코팅되어 있는 전도성 유리 프릿을 제공한다.

[0012] 본 발명에 의한 전도성 유리 프릿은 배선용 페이스트에 포함 되었을 때, 페이스트의 비저항을 낮추고, 기판과의 접촉저항을 낮출 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명에 의한 전도성 유리 프릿은 태양전지에 사용되는 반사 방지막의 질화물, 산화물등 무기소재와 반응 시 상기 전도성 입자가 쉽게 확산 또는 침투되어 전기적 접촉저항을 낮추는 효과가 있으며, 태양전지 또는 유리 프릿을 사용하는 전자 부품 등의 제조공정시 열처리온도를 낮추어 효과적인 공정을 수행할 수 있는 장점이 있다.

[0013] 하기 도2는 본 발명에 의한 전도성 입자가 합입된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다. 상기 전도성 입자가 합입된 전도성 유리 프릿은 전도성 입자가 상호 연결되는 퍼콜레이션(percolation)을 통하여 전류 이동 통로(60)가 형성되어 있는 것이 특징이다.

[0014] 본 발명에서 상기 전도성 입자는 유리 프릿 모재 100중량부에 대하여 40 ~ 50중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는데 이는 전류 이동 통로를 형성하기 위한 함량의 범위이며, 상기 범위로 전도성 입자가 포함될 때 전도성 입자가 상호 연결될 수 있고, 전류 이동이 효과적으로 이루어 질 수 있다.

[0015] 본 발명에서 상기 전도성 입자의 평균 입경은 0.01 ~ 5㎛인 것을 특징으로 하며, 상기 범위의 전도성 입자가 함침되어 있을 때 페이스트의 비저항을 낮추고 기판과의 접촉저항을 낮추는 데 효과적이다. 그리고 본 발명에서 상기 전도성 입자는 은, 알루미늄, 금, 백금, 니켈, 티타늄, 탄탈륨 및 코발트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 금속, 금속산화물 또는 이들의 다성분계 합금인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에서 하기 도2에 의한 상기 전도성 유리 프릿은 유리 프릿 모재 및 전도성 입자를 혼합하여 1000 ~ 1300℃에서 소성시킨 뒤 밀링하여 제조될 수 있으며, 유리 프릿 모재 및 전도성 입자를 혼합하여 소성한 후 밀링하여 제조할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 유리 프릿 모재는 일반적인 유리 프릿, 산화물, 산화물염류,황화물, 셀레늄화물, 할로젠화물을 사용할 수 있으며, 보다 바람직한 예시로는 SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, $K_2O(K_2CO_3)$ 및 Bi_2O_3을 포함하는 것이 좋다. 상기 전도성 입자가 함입된 전도성 유리 프릿은 유리 프릿 모재 및 전도성 입자를 함께 상기 온도범위에서 용융과 냉각 시킨 후 밀링을 통한 분쇄를 하여 제조할 수 있다.

[0017] 본 발명은 하기 도3과 같이 배선 페이스트용 전도성 유리 프릿에 있어서,

[0018] 상기 전도성 유리 프릿은 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅된 것을 특징으로 하는 전도성 유리 프릿을 제공한다. 이때 상기 전도성 입자는 유리 프릿 모재 100중량부에 대하여 40 ~ 50중량부를 포함하며, 은, 알루미늄, 금, 백금, 니켈, 티타늄, 탄탈륨 및 코발트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 금속, 금속산화물 또는 이들의 다성분계 합금인 것을 특징으로 한다. 하기 도 3에 의한 전도성 유리프릿은 전도성 입자를 코팅(70)한 후 밀링하여 제조할 수 있으며, 밀링하는 방법은 크게 제한받지 않으나 지르코니아볼을 사용하여 스테레오 밀에서 밀링 할 수 있다.

[0019] 상기 코팅은 전해 도금, 무전해 도금, 증공증착 및 대기압 증착으로부터 선택된 방법으로 수행할 수 있다. 하기 도3에 의한 전도성 유리 프릿은 전도성 입자가 코팅된 코팅층(70)에 의해 둘러 싸인 형태로 상기 코팅층(70)을 통하여 전류가 흐를 수 있다.

[0020] 하기 도4는 상기 기재된 전도성 입자가 유리 프릿 모재에 함침되어 있음과 동시에 전도성 입자가 유리 프릿 모재에 코팅된 형상을 나타낸 그림이다. 하기 도 2내지 4에 의한 전도성 유리 프릿은 기판과의 접촉 시 전도성 물질을 공급하는 소스로 작용하여 접합 저항을 낮출 수 있는 효과가 있다. 본 발명에서 사용되는 유리 프릿의 조성을 크게 제한 받지 않으나 SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, $K_2O(K_2CO_3)$, Bi_2O_3를 포함하는 것이 좋다.

효 과

[0021] 본 발명에 의한 전도성 유리 프릿은 배선용 페이스트에 포함 되었을 때, 페이스트의 비저항을 낮추고, 기판과의 접촉저항을 낮출 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명에 의한 전도성 유리 프릿은 태양전지에 사용되는 반사 방지막의 질화물, 산화물등 무기소재와 반응 시 상기 전도성 입자가 쉽게 확산 또는 침투되어 전기적 접촉저항을

낮추는 효과가 있으며, 태양전지 또는 유리 프릿을 사용하는 전자 부품 등의 제조공정시 열처리온도를 낮추어 효과적인 공정을 수행할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0022] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0023] [실시예1]

[0024] **은을 함입시킨 전도성 유리 프릿 제조**

[0025] 유리 프릿 모재로 SiO_2 10g, Al_2O_3 5g B_2O_3 30g, $K_2O(K_2CO_3)$20g, Bi_2O_3 35g과 Ag 42.81g을 혼합한 후 수직로에 투입하고 1203℃에서 32.8 분 동안 용융시켰다. 용융 시킨후 냉각시키면서 스테레오 밀에 지르코니아 볼 203g을 넣고 703rpm에서 32분 회전시키며 밀링을 수행하여 전도성 유리 프릿을 제조하였다.

[0026] 상기 제조된 전도성 유리 프릿의 주사 전자 현미경 사진을 측정하여 하기 도 5에 나타내었다.

[0027] 상기 제조된 전도성 유리 프릿의 X-ray 분석결과 분석한 결과를 하기 도6에 나타내었다.

[0028] 상기 제조된 전도성 유리 프릿의 투과 전자 현미경 사진을 측정하여 하기 도 7에 나타내었다.

[0029] 상기 도6에서 spectruml로 표시된 부분의 에너지 분산 X-선 분광 결과를 하기 도8에 나타내었다. 상기 도5를 통하여 전도성 유리 프릿 내부에 결정질 은 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있으며, 도7을 통해 은 입자가 전도성 유리 프릿에 분산된 것을 알 수 있고, 도6과 도8을 통해 분산된 입자가 결정질의 은 입자 임을 알 수 있다. 도8에서 다른 물질이 검출된 것은 전자빔의 상호작용 부피에 의해서 미세 나노입자 주변에 있는 유리 프릿의 성분이 함께 검출되기 때문이다.

[0030] **은을 코팅시킨 전도성 유리 프릿 제조**

[0031] 진공증착을 이용하여 SiO_2 10g, Al_2O_3 5g B_2O_3 30g, $K_2O(K_2CO_3)$20g, Bi_2O_3 35g를 포함한 유리 프릿 모재에 전도성 은42.81g을 코팅시켰다. 상기 진공증착은 일반적으로 코팅시 사용하는 진공증착법을 사용하였으므로 자세한 기재는 생략하도록 한다. 상기 코팅의 두께는 20㎛가 되도록 하였다. 상기 제조된 전도성 유리 프릿의 주사전자 현미경으로 관찰하여 하기 도9에 나타내었다. 그리고 상기 제조된 전도성 유리 프릿의 X-ray 분석결과를 하기 도10에 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도1은 태양전지의 구조 개략도이다.

[0033] 도2는 본 발명에 의한 전도성 입자가 함입된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다.

[0034] 도3은 본 발명에 의한 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다.

[0035] 도4는 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 함입됨과 동시에 상기 유리 프릿 모재에 전도성 입자가 코팅된 전도성 유리 프릿을 나타낸 것이다.

[0036] 도5는 실시예1의 전도성 유리 프릿의 주사 전자 현미경 사진을 측정하여 하기 에 나타낸 것이다.

[0037] 도6은 실시예1의 전도성 유리 프릿의 X-ray 분석결과 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0038] 도7은 실시예1의 전도성 유리 프릿의 투과 전자 현미경 사진을 측정하여 나타낸 것이다.

[0039] 도8은 도 6에서 spectruml로 표시된 부분의 에너지 분산 X-선 분광 결과를 나타낸 것이다.

[0040] 도9는 실시예2의 주사전자 현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다.

[0041] 도10은 실시예2의 X-ray 분석결과를 나타낸 것이다.

[0042] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0043] 10:페이스트로 제작된 배선 20:반사방지막

[0044] 30:기판

[0045] 40:유리 프릿 모재

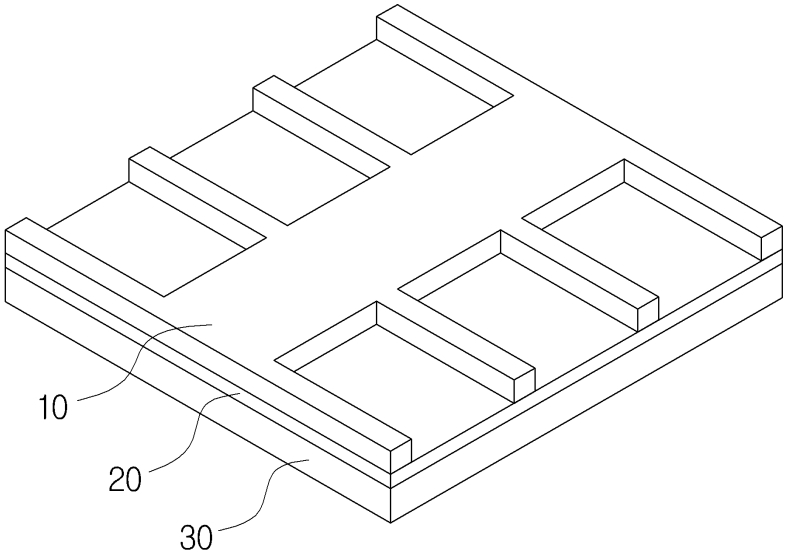
[0046] 50:전도성 입자

[0047] 60:전류 이동 경로

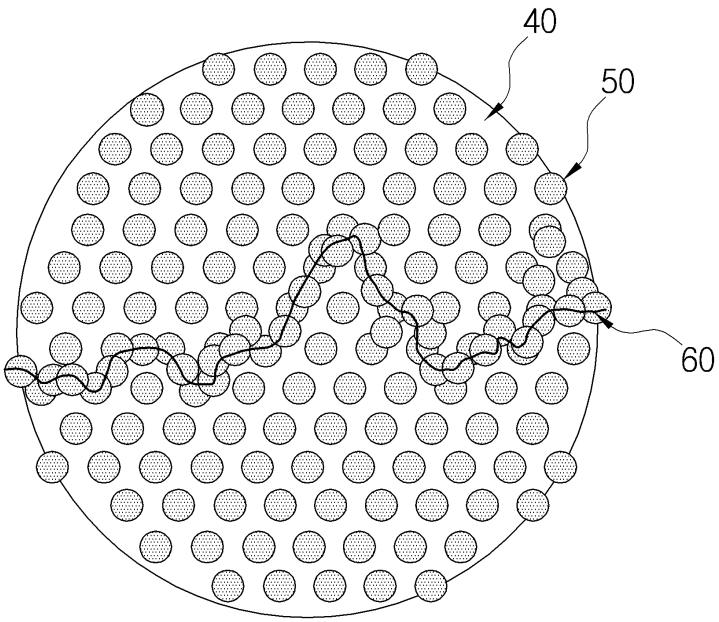
[0048] 70:전도성 입자 코팅층

도면

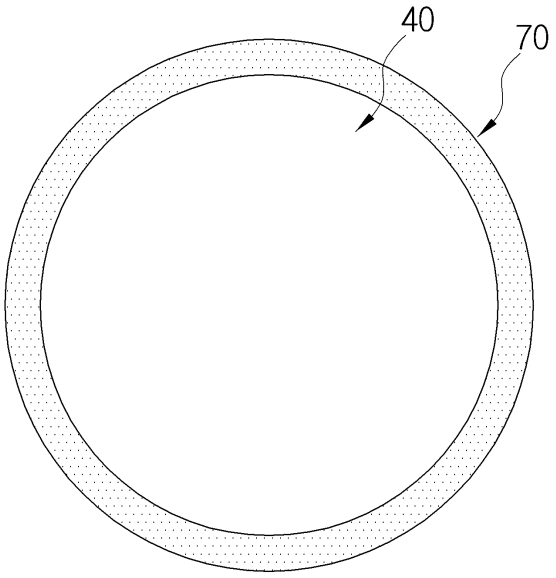
도면1



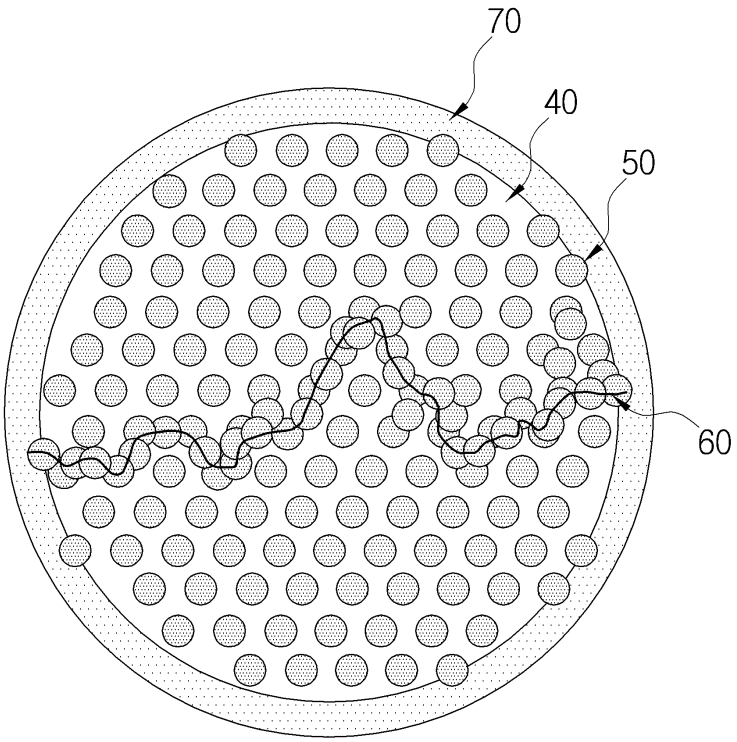
도면2



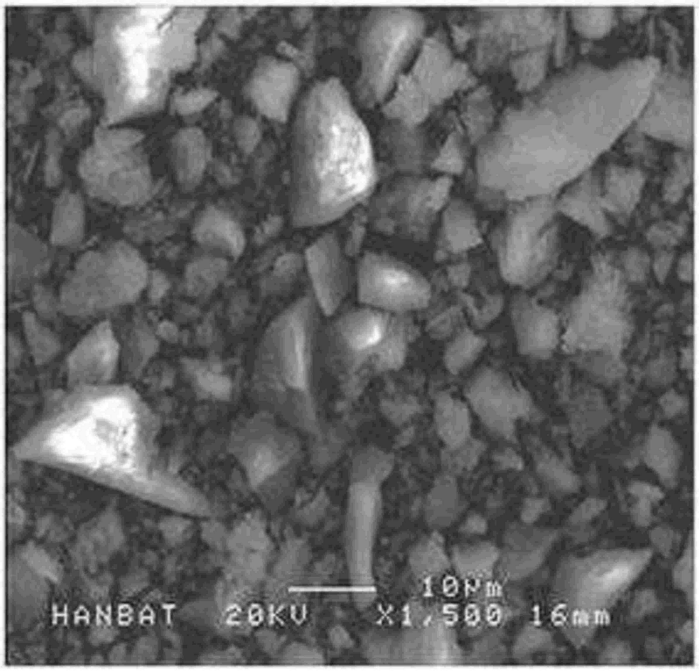
도면3



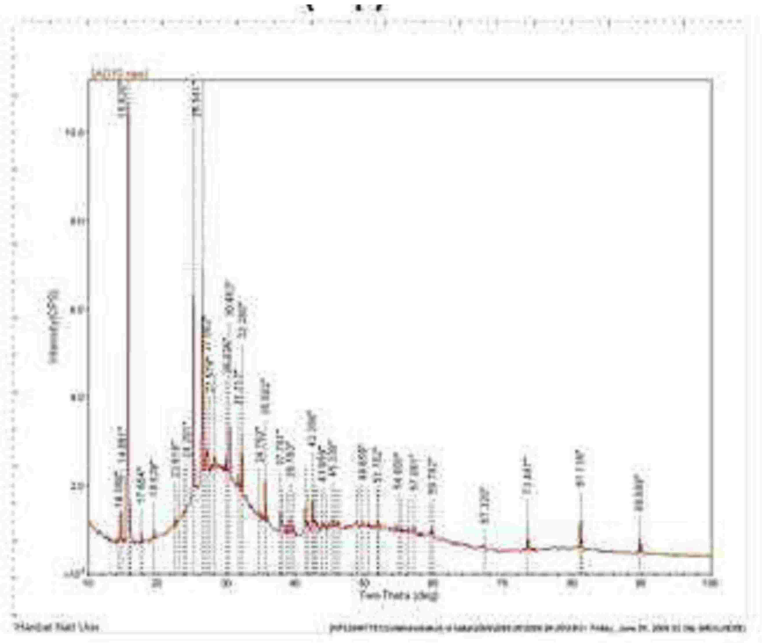
도면4



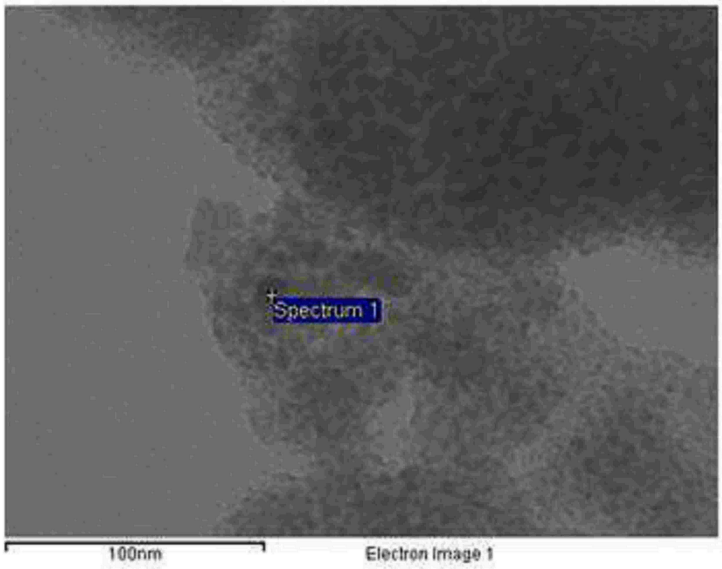
도면5



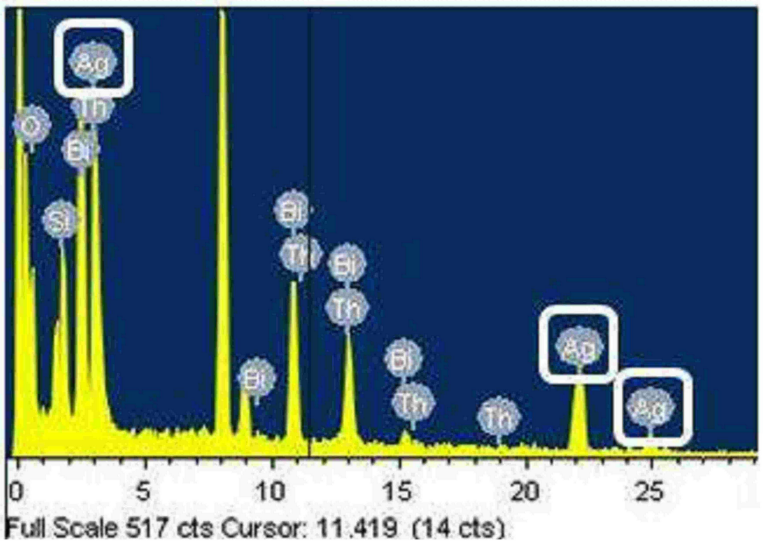
도면6



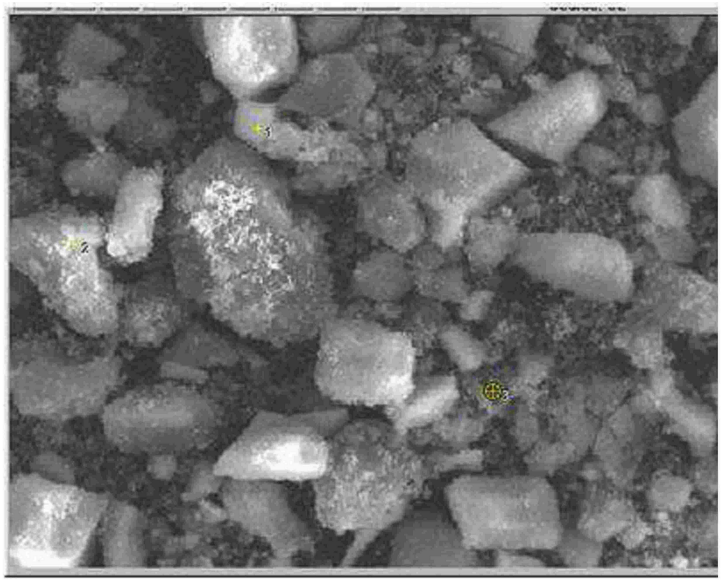
도면7


Spectrum 1
100nm
Electron Image 1

도면8


Ag
O
Th
Bi
Si
Bi
Th
Bi
Th
Bi
Bi
Th
Th
Ag
Ag
0
5
10
15
20
25
Full Scale 517 cts Cursor: 11.419 (14 cts)

도면9



도면10

