

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 1일 (01.11.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/148021 A1

- (51) 국제특허분류: **H01B 1/22** (2006.01) **H01B 1/06** (2006.01)
H01B 1/16 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/003190
 - (22) 국제출원일: 2011년 4월 29일 (29.04.2011)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **(주) 창성 (CHANG SUNG CORPORATION)** [KR/KR]; 충청북도 청원군 내수읍 풍정리 8-8, 363-933 Chungcheongbuk-do (KR).
 - (72) 발명자; 겸
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **박성용 (PARK, Seong Yong)** [KR/KR]; 인천 연수구 송도동 3-38 금호어울림 아파트 106 동 301 호, 406-840 Incheon (KR). **정인범 (JEONG, In-Bum)** [KR/KR]; 경기도 부천시 원미구 중동 중흥마을 두산아파트 602-1401, 420-024 Gyeonggi-do (KR). **양승진 (YANG, Seung Jin)** [KR/KR]; 인천 부평구 갈산동 대동 2 차 아파트 201-605, 403-080 Incheon (KR). **이정웅 (LEE, Jung Woong)** [KR/KR]; 경기도 안양시 동안구 비산 2 동 한화꿈에그린아파트 109-1701, 431-748 Gyeonggi-do (KR). **박기범 (PARK, Ki Bum)** [KR/KR]; 인천 계양구 계산동 18-4 팬더아파트 4-312, 407-050 Incheon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 **코리아나 (KOREANA PATENT FIRM)**; 서울 강남구 역삼동 824-19 동경빌딩 11 층, 135-080 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

WO 2012/148021 A1

(54) Title: ALUMINUM PASTE COMPOSITION FOR ACHIEVING LOW BOWING AND HIGH PERFORMANCE FOR A SILICON SOLAR BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 실리콘 태양전지의 저 휨 고특성 구현용 알루미늄 페이스트 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to an aluminum paste composition for forming a back surface magnetic field on the back surface of a silicon solar battery, in which a high-efficiency characteristic is achieved by ameliorating the phenomenon of the bowing of a solar battery cell, which occurs when glass compositions and ceramic additives are added to aluminum powder. The aluminum paste composition of the present invention consists of 60 to 90 wt % of aluminum powder, 1 to 10 wt % of a binder resin, 0.1 to 10 wt % of a lead-free glass additive, and 0.1 to 10 wt % of a ceramic additive, wherein the composition comprises 60 to 90 wt % of conductive materials provided in one or more different sizes. According to the present invention, the bowing characteristic of the solar battery cell can be ameliorated, thereby preventing a decrease in yield caused by damage to the solar battery cell during the production and handling of the solar battery. Further, the internal stress of the solar battery cell can be reduced due to the amelioration of the bowing, thereby improving the efficiency of the solar battery.

(57) 요약서: 본 발명은 실리콘 태양전지 후면에 후면전계를 형성하기 위한 알루미늄 페이스트 조성물에 있어서, 알루미늄 분말에 글라스 조성물 및 세라믹첨가제 첨가시 태양전지 셀(cell)의 휨(bowing) 현상을 개선하여 고효율 특성을 얻는데 있다. 본 발명에 의한 알루미늄 페이스트 조성물은 알루미늄 분말 60~90 중량%, 바인더 수지 1~10 중량%, 무연 글라스 첨가제 0.1~10 중량% 및 세라믹 첨가제 0.1~10 중량%의 조성으로 이루어지며, 1 종 혹은 서로 다른 2 종 이상의 크기를 가지는 도전성 물질을 60 내지 90 중량% 포함한다. 본 발명에 의하면, 태양전지 셀의 휨(bowing) 특성을 개선할 수 있어 태양전지 생산 취급시 태양전지 셀(cell) 파손으로 인한 수율 감소를 줄일 수 있으며, 또한 휨(bowing)개선에 의한 태양전지 셀의 내부 응력을 줄여 궁극적으로 태양전지 효율의 향상을 이룰 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 실리콘 태양전지의 저 휨 고특성 구현용 알루미늄 페이스트 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 실리콘 태양전지 후면에 후면전계를 형성하기 위한 알루미늄 페이스트 조성물에 있어서 무연계 글라스 조성물과 산화물 첨가제가 포함된 저 휨 고특성 구현용 페이스트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 실리콘 태양전지(Solar cell)는 태양에너지를 전기에너지로 변환시켜주는 반도체 소자로서 P형의 반도체와 N형의 반도체의 접합형태를 가지며 그 기본구조는 pn 접합(junction)을 이루는 다이오드와 같이 동일하다. 반사손실을 줄이기 위하여 실리콘(Si) 웨이퍼 표면에 SiN_x 를 PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)법으로 증착하여 반사방지막(ARC)층을 형성한다. 웨이퍼 전면(front) 부분은 은 페이스트(paste)를 그리드 패턴으로 스크린 인쇄하고 웨이퍼 후면(rear) 부분은 알루미늄(Al) 페이스트로 인쇄하며 태양전지 모듈로 개개의 셀을 연결할 수 있도록 은 또는 은-알루미늄으로 인쇄, 소성하여 리본(ribbon)재로 연결되도록 하여 모듈을 제작한다.
- [3]
- [4] 알루미늄 페이스트가 적용되는 후면 부분의 경우, 알루미늄 후면전계가 형성된다. 알루미늄 금속은 원소주기율표 상에서 3족 원소로 실리콘에 유입되면 p형 불순물로 작용한다.
- [5]
- [6] 태양전지 웨이퍼 후면 전극 부근의 첨가물 농도가 높은 영역에 기인하는 내부 전기장(internal field)이 형성되기 때문에 후면 가까이에서 생성된 전자가 후면 알루미늄 전극으로 재결합되어 소멸되는 것을 방지하는 역할을 하게 된다. 고온의 벨트형 열처리를 실시하게 되면, 알루미늄 금속과 실리콘이 접촉을 하고 알루미늄이 침투한 깊이만큼 p^{++} 영역이 형성되며 이로 인해 내부에 형성된 전위차로 장벽이 생기며, p형쪽에 생성된 광전자는 알루미늄쪽으로 이동하는 재결합 손실을 방지하고 개방전압(Voc), FF를 개선시키는 역할을 하게 된다.
- [7]
- [8] 전지 제조 공정시 약 50%가 웨이퍼 비용으로 현재 180~200 마이크론 두께에서 150 마이크론 수준으로 감소하는 방향으로 개발이 진행되고 있다. 얇은 웨이퍼 적용시 알루미늄과 실리콘 사이의 열팽창계수(CTE)의 차이로 인하여 휨(bowing)이 증가하게 되어 웨이퍼 두께 감소에 맞게 알루미늄 페이스트의 조성물에도 개선이 필요하다.
- [9] 즉, 알루미늄 후면전계를 형성하는 알루미늄 페이스트에서 저 휨(bowing) 특성

및 전기적 성능을 개선할 필요가 있다. 일반적으로 전지 효율을 0.1% 개선할 경우, 100 메가와트 생산량 기준 연간 15 억원의 원가절감 효과가 있는 것으로 업계에서 보고되고 있다.

- [7] 태양전지 전극용 페이스트 조성물에서 PbO계 글라스를 많이 사용되었는데 환경적인 측면을 고려하여 최근에는 무연(Pb free) 및 무카드뮴(Cd free) 페이스트로 대체되고 있다. PbO 적용으로 인한 많은 장점을 대체할 만한 재료로 Bi₂O₃계 글라스가 있다. 실리콘 기판과의 상호 반응으로 접촉저항 개선 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창안된 것으로서, 그 목적으로 하는 바는 태양전지 생산 취급시 발생하는 휨(bowing) 현상에 의한 셀(cell) 파괴로 인한 제조 불량률 최소화 할 수 있도록 하며, 이에 의해 제조된 태양전지 셀의 전기적 성능을 개선하는데 있다.
- [9] 즉, 본 발명은 저 휨(bowing), 고특성 태양전지 제조를 위한 후면전극의 대체재료를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [10] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 페이스트 혼합물로서 a. 알루미늄 함량이 혼합물의 약 60~80 중량%, b. 무연 글라스 첨가물이 0.1~2 중량%, c 산화물 첨가제 0.1~2 중량%, d 및 나머지를 수지와 용제로 구성된 유기 비히클을 포함하는 혼합물로부터 이루어진 태양전지 후면 전극용 알루미늄 페이스트 조성물을 제공한다.
- [11] 또한, 본 발명은 b.의 글라스 성분이 전체 글라스 조성물의 중량을 기준으로 Bi₂O₃ 50~70 중량%, B₂O₃ 10~20 중량%, ZnO 5~20 중량%, Al₂O₃ 1~15 중량%, Na₂CO₃ 1~5 중량% 를 포함하는 태양전지 후면 전극용 알루미늄 페이스트 조성물을 제공한다.
- [12] 또한, 본 발명은 산화물 첨가제가 Al, Si, Zn, Zr, Mg 및 Ti으로부터 선택된 금속 또는 이들 금속의 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지 후면 전극용 알루미늄 페이스트 조성물을 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은 산화물 첨가제가 Al₂O₃, SiO₂, ZnO, ZrO₂, MgO 및 TiO₂ 중 적어도 1개를 포함하고 그 함량이 0.1~2 중량%를 포함하는 태양전지 후면 전극용 알루미늄 페이스트 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [14] 본 발명은 태양전지 셀에서 알루미늄(232×10⁻⁷/°C) 전극과 실리콘(26×10⁻⁷/°C) 웨이퍼 간의 큰 열팽창계수(CTE) 차이로 인하여 소결 후 휨 현상을 해결하기 위하여 알루미늄 전극의 소결 열팽창계수를 조절하도록 글라스 조성물 첨가 및 세라믹 첨가물을 추가 첨가하여 저 휨 특성을 구현함과 동시에 고 특성의 광변환

효율을 갖도록 이루어진 페이스트 조성물을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [15] 일반적으로 페이스트는 최종적으로 도막을 형성하여 전기적 특성을 부여하고 최종 도막의 기계적 특성에 영향을 주는 기능상 (functional phase) 과 이 도막과 적용 기재와의 부착력을 부여하는 바인더 (binder), 그리고 페이스트의 작업성을 부여하는 비히클(vehicle)로 크게 구분될 수 있다. 소성형 페이스트에는 무기 바인더가 사용된다. 페이스트에 사용되는 원료는 도전성을 부여하는 금속 분말, 작업성과 도막 물성을 부여하는 비히클, 그리고 원하는 특성으로의 개선을 위해 사용되는 첨가제로 크게 나누어지며, 비히클은 다시 고분자 수지와 유기 용제로 분류될 수 있다. 본 발명 페이스트는 알루미늄, 글라스 조성물, 산화물 첨가제 및 유기 비히클을 포함한다. 각 성분을 하기에서 상세히 설명한다.
- [16]
- [17] A. 전도성 알루미늄 분말.
- [18] 도전성 물질의 입형은 구형, 무정형, 또는 판상형이거나 이들의 혼합형도 무관하지만, 바람직하게는 구형 입자를 크기 별로 2~3종류 혼합해서 사용하는 것이 조성의 균일성 확보에 더욱 바람직하다. 도전성 물질인 알루미늄 분말의 혼합비율은 레이저입도분석기 기준으로 하여 D_{50} 1~3 마이크로이 10~20 중량% 정도이며, D_{50} 5~9 마이크로이 50~60 중량% 정도가 바람직하다. D_{50} 5~9 마이크로이 80 중량% 이상일 경우 태양전지 소성 후 기관 휨(Bowing) 현상이 커지는 경향을 보인다.
- [19]
- [20] B. 페이스트 글라스 조성물.
- [21] 본 발명의 페이스트는 글라스 성분의 양 0.1~10 중량%, 바람직하게는 0.1~2 중량%를 포함한다. 각 글라스 성분은 Bi_2O_3 , ZnO , B_2O_3 , Al_2O_3 및 Na_2CO_3 를 포함하는 Bi_2O_3 - ZnO - B_2O_3 계 산화물 프리트를 포함한다. 글라스 조성물은 일반적으로 약 0.5~10 마이크로를 사용하나 1~3 마이크로입자의 입자 크기가 적절하다.
- [22] 태양전지 전극용 글라스 조성물은, V_2O_5 - B_2O_3 계, P_2O_5 계, B_2O_3 - ZnO - BaO 계 그리고 Bi_2O_3 계 글라스 조성이 사용될 수 있다. 상기 글라스 조성계를 이용하여 제조된 글라스 분말의 전극특성은, P_2O_5 계의 경우 높은 흡습성 때문에 글라스 분말 제조 시 원료 혼합 및 용융에 문제가 있고, 보관 시에 수분 흡습에 의해 변질을 일으켜 초기 분말 특성을 유지할 수 없는 단점이 있으며, 낮은 비중으로 인하여 전극 형성 시 전극 도막밀도가 낮아 전극의 전도 특성이 나빠지는 경향을 보인다. 또한 B_2O_3 - ZnO - BaO 계 역시 비중이 낮고, 저온 유리전이온도(T_g)를 갖는 글라스분말 제조시 비정질 상태의 조성을 갖기 어려워 태양전지 전극용 글라스 분말로는 부적합하였다. 이러한 이유로 본 발명에 따른 글라스 분말 조성은 흡습성이 적고, 비중이 높으며, 저온 유리전이온도 제조가 가능한 Bi_2O_3 계가 태양전지 전극용 글라스 분말로써 가장 바람직하다. Bi_2O_3 계 글라스 분말의 T_g

온도는 상기 글라스 조성물의 적절한 혼합비율에 따라 350-500°C 의 분포로 다양하게 제조할 수 있으며 그 함량은 50~70 중량%가 적당하겠다. B_2O_3 는 그 양이 지나치게 많으면 글라스의 연화점이 높아지게 되고, 양이 적을시 용융 중 글라스의 실투가 발생할 수 있으므로 10~20 중량%인 것이 바람직하고, ZnO 는 글라스 수식제로 작용하며 내실투성 및 내화학성을 향상시키기 위해 사용되며, 20 중량% 이상일 경우에는 결정화가 일어난다. Al_2O_3 는 글라스의 네트워크 형성제 (network former) 로 15 중량% 이하가 적당하며 그 이상일 경우 높은 연화점으로 인해 부착력이 저하된다. Na_2CO_3 는 5 중량%이상 첨가시 글라스의 내수성 및 내산성을 약화시켜 5 중량% 이하인 것이 바람직하겠다. Bi_2O_3 는 Pb계를 대체 할 수 있는 안정적인 산화물으로써 원료 첨가시 글라스의 연화점을 낮추고, 열팽창 계수를 증가시킨다.

[23] C. 산화물 첨가제.

[24] 본 발명의 산화물 첨가제는 (a) Al, Si, Zn, Zr, Mg 및 Ti으로부터 선택된 금속산화물, (b) Al, Si, Zn, Zr, Mg 및 Ti으로부터 선택된 금속 (c) 대기중 소성시 (b)의 금속산화물을 생성할 수 있는 임의의 화합물 및 (d) 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[25] 부가적인 금속/금속산화물 첨가제의 평균입자 크기는 20 마이크론 이하, 및 바람직하게는 10 마이크론 이하인 것이 바람직하다. 전체 조성물 중의 금속/금속산화물 첨가제의 0.1~2 중량%가 바람직하다.

[26] D. 수지.

[27] 응용 분야에 따라 원하는 특성을 발휘하도록 주의 깊게 선정되어야 한다.

태양전지용 페이스트와 같이 소성형 페이스트에서는 최종 소성 시에 고분자 수지가 연소하게 되므로 주로 인쇄성과 분산성, 도막 건조성 등이 양호한 수지를 선택하게 되며, 일반적으로 셀룰로오스(Cellulose) 계열이 사용된다, 에틸셀룰로오스(Ethyl Cellulose) 니트로 셀룰로오스(Nitro Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxy Propyl Cellulose), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(Ethyl Hydroxyethyl Cellulose), 히드록시에틸히드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxyethylhydroxypropyl Cellulose) 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(Cellulose Acetate Butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(Cellulose Acetate Propionate), 폴리비닐알콜(Poly Vinyl Alcohol) 폴리비닐부티랄(Poly Vinyl Butiral), 폴리에스터(Polyester) 아크릴(Acryl) 계 및 페놀(Phenol) 계 물질부터 선택된 1종 혹은 서로 다른 2종 이상으로 구성된 수지 0.5 ~ 10 중량%이 바람직하다. 전체 함량의 0.5 중량% 미만일 경우, 접착력 및 인쇄성이 좋지 않은 문제점이 있으며 10 중량%를 초과하여 사용하는 경우에는 미량 잔탄(Ash) 존재로 소결치밀성이 감소하는 문제점이 나타난다.

[28] E. 용제.

[29] 태양전지 전극 페이스트용 용제로는 150°C 이상의 끓는점을 갖는 것 중에서 하나 혹은 그 이상의 것을 선택하여 사용할 수 있다. 페이스트에 사용되는 유기

용제는 여러 가지 까다로운 요구 물성이 있으므로 각 비히클 계에 맞는 것을 선택하여 사용하여야 한다. 기본적으로는 사용하고자 하는 수지에 대한 용해력이 좋아야 하며, 특히 스크린 인쇄를 하는 경우 스퀴즈와 스크린 mesh와의 마찰에 의한 발열로 인해 용매의 휘발이 있을 수 있는데 이 경우 점도의 상승으로 인하여 작업성이 불량해지는 경우가 있으므로, 기본적으로 용매의 휘발이 낮은 고비점의 용매가 많이 사용된다.

- [30] 그러나 지나치게 건조가 느린 경우 도막의 특성을 저해할 수 있으므로, 휘발성과 비점 등을 면밀히 고려하여 선택하여야 한다. 또 작업자들의 안전과 환경을 고려하여 무독성, 무취 용제를 선택하는 것이 바람직하다. 일반적으로 많이 사용되는 유기 용제로서는 방향족 탄화수소류, 에테르류, 케톤류, 락톤류, 에테르 알콜류, 에스테르류 및 디에스테르류가 사용될 수 있다. 용매는 단독적으로 사용하거나, 2종 이상을 병용하여 사용하여도 상관없다.

[31] 글라스 조성물 제조에 대한 설명

- [32] Bi_2O_3 계 글라스 분말을 기본조성으로 한 글라스 조성물을 백금도가니에 넣고, 1200-1500°C 에서 한 시간 용융 시킨 후 급랭하여 글라스시편을 제조 한다. 상기 제조된 글라스 시편을 디스크 밀 장비를 이용하여 700 rpm 이상에서 건식 분쇄하여 최종 평균입경 200 마이크로 크기를 갖는 글라스 분말을 제조한 다음 직경 2 밀리미터 지르코니아볼 600 그램, 순수 200 그램과 글라스 분말 100 그램을 혼합한 뒤 모노 밀 장비로 300 rpm에서 30분간 습식 분쇄하여 글라스분말 슬러리를 만들고, 100 에서 12시간 건조하여 10 마이크로 이하 크기의 글라스분말을 제조한다.

- [33] 상기 제조된 10 마이크로 이하 크기의 글라스분말을 다시 직경 0.5 밀리미터 지르코니아볼 600 그램, 순수 160 그램과 혼합하여 모노 밀 (Mono Mill) 장비로 300rpm에서 30분간 습식 분쇄하고, 200 이하에서 12시간 건조하여 최종 평균입자크기 1~2마이크론 범위의 글라스 분말을 제조하였다.

- [34] 상기와 같은 방법으로 제조한 글라스 분말의 조성, 유리전이온도(Tg) 및 연화점을 표 1에 도시하였다.

- [35] 표 1

[Table 1]

		실시예 I	실시예 II	실시예 III	비교예 I	비교예 II
글라스 조성	Bi ₂ O ₃	60.5	54	52	47	72
	ZnO	17	18.5	19	21	6
	B ₂ O ₃	12	15	15	13	9
	Al ₂ O ₃	6	9	11	16	2
	Na ₂ CO ₃	4.5	3.5	3	3	11
	Sum	100	100	100	100	100
글라스 물성	Tg (°C)	350	402	438	457	340
	Ts (°C)	411	458	481	493	395
	D50(μ m)	1.86	1.99	1.54	1.42	1.45
	CTE(10 ⁻⁷ /°C)	135	115	109	107	139

[36] 페이스트 제조에 대한 설명

[37] 본 발명에 따른 전도성 페이스트 조성물의 제조 과정은 먼저, 유기 바인더, 용매를 함께 혼합기에 넣어 교반을 통해 잘 용해시켜 비이클을 제조한다. 이어서, 도전성 금속 분말, 글라스 조성물, 세라믹 첨가제 및 비이클을 교반기 (Planetary mixer)에 투입시켜 혼합, 교반한다.

[38] 혼합된 페이스트는 3-롤 밀을 이용하여 기계적으로 혼합 분산한다. 이어서 입경이 큰 입자 및 먼지등과 같은 불순물을 필터링을 통해서 제거하고, 페이스트 내의 기포를 제거하기 위해 탈포장치로 탈포 함으로써 태양전지용 알루미늄 페이스트 조성물을 제조할 수 있다.

[39]

[40] 태양전지 셀 제작에 대한 설명

[41] 243 제곱센티미터의 면적을 갖는, 180 마이크로 두께의 반사방지막이 도포된 실리콘 웨이퍼 상에 프린트했다.

[42] 후면 알루미늄 페이스트는 선경이 36 마이크로, 유제막은 5 마이크로이며 200 메쉬 스테인리스 스크린을 사용하였다, 인쇄속도는 초당 200~250 밀리미터로 조절하여 도포량이 1.6±0.05 그램으로 인쇄량을 조절하였다.

[43] 전면 은 페이스트는 핑거 라인 선폭이 100 마이크로, 그리드 라인 선폭이 2 밀리미터의 스크린을 사용하였다. 은 페이스트는 헤라우스 사로부터 입수가 가능한 전면 콘택 페이스트 SOL-9235H를 프린트했다. 분당 4미터의 벨트 속도를 갖는 4구역 적외선(IR) 벨트로써 사용하여 실제 웨이퍼 최대 온도를 750°C 이상 온도에서 3초 유지가 되는 조건으로 동시 소성했다.

[44]

[45] 시험 절차-제조 글라스 특성 평가

[46] 제조된 글라스 조성물의 유리전이온도(Tg), 연화온도(Ts)는 시차 주사 열량분석(DSC : STA449C, Netzsch, Germany)를 사용하여 승온속도 10°C/min으로

측정하였다. 열팽창계수(CTE)는 딜라토미터(Dilatometer : DIL402 , Netzsch, Germany)를 사용하여 승온속도 10°C/min으로 측정하였으며 열팽창계수는 40 ~ 300°C 의 범위에서 기울기로부터 측정하였다.

[47] 평균입경은 입도분석기(Particle size analyzer : S3000, Microtrac, US)를 이용하여 측정하였다.

[48]

[49] 시험절차- 휨

[50] 소성후 태양전지 셀을 평탄면에 레이저 변위계로 이동하면서 측정해 가면서 평탄면 대비 최대 변위값과 최소변위값(웨이퍼 두께)의 차를 각 시료의 휨 량을 나타내었다. 측정 방법은 한국공개특허 10-2010-0088131 개시된 휨량 측정법과 동일하다.

[51] 식(1) 휨(mm) = 최대 변위값(X2) - 최소변위값(X1)

[52]

[53] 시험절차- 효율

[54] 상기한 방법에 따라 제조한 태양전지 셀을 솔라시뮬레이터 시스템(Solar simulator system, Oriel Instrument Co., model 94063A)으로 AM 1.5 태양 조건하에서 측정하였다. 표 2,3,4에서 FF는 I-V 곡선으로부터 얻어지는 충전 인자이며, Eff는 광변환 효율을 나타낸다. 또한 Voc는 개방전압, Isc는 단락전류, Jsc는 전류 밀도, Pmax는 최대 출력, Rsh는 병렬저항, 및 Rs는 직렬저항을 나타낸다.

[55] 표 2

[Table 2]

	글라스 첨가량 (wt%)	휨(mm)	FF(%)	Eff(%)
실시예 I	0.1	1.3	58.0	11.6
	1	2.0	60.9	11.8
	2	2.6	63.7	12.5
	4	4.8	파손	파손
실시예 II	0.1	1.1	65.9	13.7
	1	1.6	67.7	13.9
	2	2.1	56.2	11.2
	4	3.9	41.6	5.5
실시예 III	0.1	1.2	61.9	12.1
	1	1.8	68.3	14.1
	2	2.4	59.4	12.2
	4	4.2	46.7	7.0
비교예 I (글라스 無)	0	1.0	40.2	5.3
비교예 II	0.1	1.3	54.7	10.8
	1	1.9	63.5	12.4
	2	2.6	60.2	11.6
	4	4.7	파손	파손
비교예 III	0.1	1.2	45.8	8.98
	1	1.6	50.9	10.1
	2	2.2	55.9	11.2
	4	4.1	39.4	5.2

[56] 표 2에 기재된 실시예 I, II, III 및 비교예 I, II, III의 중량%는 전체 페이스트 조성물에 대한 중량%로 나타낸 것이다.

[57] 표 2에서 글라스 조성물 함량을 0.1, 1, 2, 및 4 중량%로 하여 테스트한 결과, 실시예 II를 1중량% 첨가하였을 때 비교예 II에 비해 2.0% 높은 효율 특성을 나타내었으며, 실시예 I, II, III 중 휨특성 및 효율 특성이 가장 양호한 것으로 확인되었다. 또한 첨가된 글라스 함량이 증가할수록 휨 특성이 커지는 것을 확인하였으며 실시예 I과 비교예 II를 4 중량% 첨가할 경우, 휨이 커서 효율 측정시 셀(Cell)의 파손이 발생하여 광변환 효율 측정을 진행할 수 없었다.

[58]

[59] 이후 표 3의 알루미늄 페이스트에 대한 산화물 첨가제 혼합에 대한 효과를 살펴볼 때 글라스 II를 1 중량%로 고정, 첨가하여 테스트를 진행하였다. 산화물은 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , MgO 및 TiO_2 을 각각 2 중량%로 첨가하여 특성을 살펴보았다.

[60] 표 3

[Table 3]

첨가물	산화물 첨가량(wt%)	실시예 II 첨가량(wt%)	힘(mm)	FF(%)	광변환 효율(%)
비교예 (산화물 無)	0	1	1.6	67.7	13.9
Al ₂ O ₃	2	1	0.6	68.9	14.3
SiO ₂	2	1	1.2	64.4	12.7
ZnO	2	1	1.4	55.7	11.2
ZrO ₂	2	1	1.3	51.2	7.8
MgO	2	1	0.8	70.7	14.7
TiO ₂	2	1	1.3	57.3	10.1

[61] 표 3에 기재된 산화물 첨가제 및 실시예 II 중량%는 전체 페이스트 조성물에 대한 중량%로 나타낸 것이다.

[62] 상기 표 3에 기재된 바와 같이, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, ZrO₂, MgO 및 TiO₂ 첨가시 미첨가 조성에 비해 힘 개선 효과가 크게 나타났다. 효율의 경우 Al₂O₃ 및 MgO 첨가가 효율면에서 가장 양호하였다.

[63] 표 4

[Table 4]

	실시예 II (wt%)	산화물 첨가량 (wt%)	힘(mm)	FF(%)	광변환 효율(%)
비교예 (산화물 無)	1	0	1.6	67.7	13.9
Al ₂ O ₃	1	0.1	1.0	75.3	15.6
	1	1	0.8	75.8	16.2
	1	2	0.6	68.9	14.3
	1	4	0.2	48.5	9.2
	1	8	0.1	28.7	4.2
MgO	1	0.1	1.3	74.6	15.4
	1	1	1.0	75.5	16.0
	1	2	0.8	70.7	14.7
	1	4	0.5	57.3	9.9
	1	8	0.3	36.2	5.8

[64] 표 4에 기재된 Al₂O₃ 및 MgO 중량%는 전체 페이스트 조성물에 대한 중량%로 나타낸 것이다.

[65] 실시예 II의 첨가량을 1중량%로 고정하고 Al₂O₃와 MgO의 첨가량 0.1~8

중량%로 조절한 결과, Al_2O_3 1중량% 첨가시 휨 특성이 0.8 밀리미터 및 16.2%의 광변환 효율이 측정되었으며, MgO 1중량% 첨가시 휨 특성이 1.0밀리미터 및 16.0%의 광변환 효율을 측정되어 무연계 글라스 첨가물에 Al_2O_3 와 MgO 의 산화물 첨가제를 첨가하여 휨 특성 개선 및 광변환 효율을 증가를 확인할 수 있었다.

[66]

산업상 이용가능성

[67] 본 발명은 태양전지 생산 취급시 발생하는 휨(bowing) 현상에 의한 셀(cell) 파괴로 인한 제조 불량을 최소화 할 수 있도록 하며, 이에 의해 제조된 태양전지 셀의 전기적 성능을 개선할 수 있다.

[68] 또한, 본 발명은 저 휨(bowing), 고품성 태양전지 제조를 위한 후면전극의 대체재료를 제공할 수 있다.

[69]

청구범위

- [청구항 1] 페이스트 혼합물로서
 a. 알루미늄 함량이 혼합물의 약 60~80 중량%
 b 무연 글라스 첨가물이 0.1~2 중량%
 c 산화물 첨가제 0.1~2 중량%
 d 및 나머지를 수지와 용제로 구성된 유기 비히클
 을 포함하는 혼합물로부터 이루어진 태양전지 후면 전극용
 알루미늄 페이스트 조성물
- [청구항 2] 제 1항에 있어서 (b)의 글라스 성분이 전체 글라스 조성물의
 중량을 기준으로
 Bi_2O_3 50~70 중량%
 B_2O_3 10~20 중량%
 ZnO 5~20 중량%
 Al_2O_3 1~15 중량%
 Na_2CO_3 1~5 중량%
 를 포함하는 조성물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 산화물 첨가제는 Al, Si, Zn, Zr, Mg 및
 Ti으로부터 선택된 금속 또는 이들 금속의 산화물을 포함하는
 것을 특징으로 하는 태양전지 후면 전극용 알루미늄 페이스트
 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 산화물 첨가제는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 ,
 MgO 및 TiO_2 중 적어도 1개를 포함하고 그 함량이 0.1~2 중량%를
 포함하는 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/003190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/22(2006.01)i, H01B 1/16(2006.01)i, H01B 1/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 1/22; H01L 31/0224; H01B 1/08; H01B 1/02; H01L 31/042; H01L 31/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: solar cell, rear surface electrode, aluminum, Pb-free glass, oxide additive, organic vehicle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0801168 B1 (TAIYO INK MFG. CO.,(KOREA)LTD.) 05 February 2008 See abstract, paragraphs [0016, 0030-0031, 0049].	1-4
A	KR 10-2011-0022373 A (LG ELECTRONICS INC.) 07 March 2011 See abstract, paragraph [0024], and claim 21.	1-4
A	US 2001-0029977 A1 (OYA, HIROHISA) 18 October 2001 See abstract, paragraphs [0004, 0020].	1-4
A	US 2009-0126797 A1 (KONNO, TAKUYA) 21 May 2009 See abstract and claims 9-21.	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

30 JANUARY 2012 (30.01.2012)

Date of mailing of the international search report

06 FEBRUARY 2012 (06.02.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/003190

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0801168 B1	05.02.2008	NONE	
KR 10-2011-0022373 A	07.03.2011	EP 2290705 A2 US 2011-0048531 A1	02.03.2011 03.03.2011
US 2001-0029977 A1	18.10.2001	EP 1119007 A2 EP 1119007 A3 JP 2001-202822 A	25.07.2001 25.09.2002 27.07.2001
US 2009-0126797 A1	21.05.2009	AT 507568 T CN 101802933 A DE 602008006569 D1 EP 2188816 A1 EP 2188816 B1 ES 2362059 T3 JP 2011-501444 A KR 10-2010-0070372 A TW 200937451 A US 2010-0210066 A1 US 7485245 B1 US 7736545 B2 US 8075807 B2 WO 2009-052461 A1	15.05.2011 11.08.2010 09.06.2011 26.05.2010 27.04.2011 27.06.2011 06.01.2011 25.06.2010 01.09.2009 19.08.2010 03.02.2009 15.06.2010 13.12.2011 23.04.2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01B 1/22(2006.01)i, H01B 1/16(2006.01)i, H01B 1/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01B 1/22; H01L 31/0224; H01B 1/08; H01B 1/02; H01L 31/042; H01L 31/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 태양전지, 후면 전극, 알루미늄, 무연 글라스, 산화물 첨가제, 유기 비히클,

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0801168 B1 (한국다이오잉크 주식회사) 2008.02.05 요약, 단락 [0016, 0030-0031, 0049] 참조	1-4
A	KR 10-2011-0022373 A (엘지전자 주식회사) 2011.03.07 요약, 단락 [0024], 및 청구항 21 참조.	1-4
A	US 2001-0029977 A1 (OYA, HIROHISA) 2001.10.18 요약, 단락 [0004, 0020] 참조.	1-4
A	US 2009-0126797 A1 (KONNO, TAKUYA) 2009.05.21 요약 및 청구항 9-21 참조.	1-4

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2012년 01월 30일 (30.01.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 02월 06일 (06.02.2012)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 황윤구 전화번호 82-42-481-5715
--	-----------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0801168 B1	2008.02.05	없음	
KR 10-2011-0022373 A	2011.03.07	EP 2290705 A2 US 2011-0048531 A1	2011.03.02 2011.03.03
US 2001-0029977 A1	2001.10.18	EP 1119007 A2 EP 1119007 A3 JP 2001-202822 A	2001.07.25 2002.09.25 2001.07.27
US 2009-0126797 A1	2009.05.21	AT 507568 T CN 101802933 A DE 602008006569 D1 EP 2188816 A1 EP 2188816 B1 ES 2362059 T3 JP 2011-501444 A KR 10-2010-0070372 A TW 200937451 A US 2010-0210066 A1 US 7485245 B1 US 7736545 B2 US 8075807 B2 WO 2009-052461 A1	2011.05.15 2010.08.11 2011.06.09 2010.05.26 2011.04.27 2011.06.27 2011.01.06 2010.06.25 2009.09.01 2010.08.19 2009.02.03 2010.06.15 2011.12.13 2009.04.23