

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 6월 28일 (28.06.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/086971 A2

- (51) 국제특허분류:
H01B 1/00 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/009760
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 19일 (19.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0130580 2010년 12월 20일 (20.12.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **동우 화인켄 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 전라북도 익산시 신흥동 740-30, 570-977 Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이창모 (LEE, Chang Mo)** [KR/KR]; 전북 전주시 완산구 효자동 2가 휴먼시아 아파트 403-101, 560-906 Jeonbuk (KR). **최형섭 (CHOI, Hyung Sub)** [KR/KR]; 대전 대덕구 송촌동 선비마을 2단지 아파트 203-1203, 306-776 Daejeon (KR). **이창준 (LEE, Chang Jun)** [KR/KR]; 전북 익산시 여양동 주공 8차 아파트 806-202, 570-738 Jeonbuk (KR). **홍승권 (HONG, Seung Kwon)** [KR/KR]; 전라북도 익산시 신흥동 802-8, 570-977 Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: **이준호 (LEE, Joon Ho)** 등; 서울 서초구 서초동 1514-1 서송빌딩 3층, 137-871 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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).

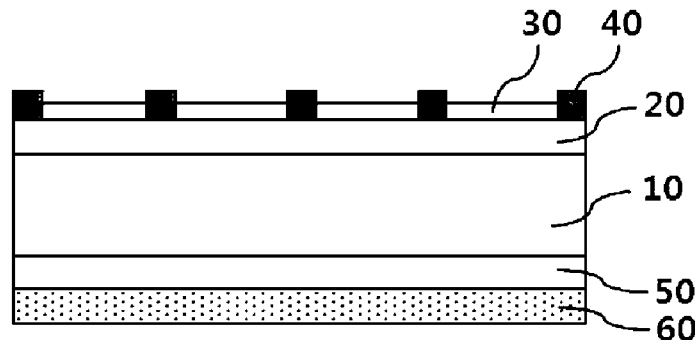
공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: COMPOSITION FOR ALUMINUM PASTE AND SOLAR CELL ELEMENT USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 알루미늄 페이스트 조성물 및 이를 이용한 태양전지 소자

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a composition for an aluminum paste and a solar cell element using same, and more particularly, to a composition for an aluminum paste and a solar cell element using same comprising: aluminum powder; a glass frit containing 40-80 mol% of ZnO and 20-60 mol% of B₂O₃; and an organic vehicle, which are environmentally friendly by not including the ingredient PBO, the use of which is limited due to environmental problems, and which prevent reaction with moisture by not including Bi₂O₃, which has strong heat-etching properties, so as to enhance the durability of the solar cell element.

(57) 요약서: 본 발명은 알루미늄 페이스트 조성물 및 이를 이용한 태양전지 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알루미늄 분말; ZnO 40-80 몰% 및 B₂O₃ 20-60 몰%를 함유하는 유리 프릿; 및 유기 비히클을 포함함으로써, 환경 문제로 인하여 사용에 제약이 있는 PbO 성분을 함유하지 않아 친환경적인 동시에 열에 안정성이 강한 Bi₂O₃ 성분을 함유하지 않아 수분과의 반응을 방지하여 태양전지 소자 자체의 내구성도 증진시킬 수 있는 알루미늄 페이스트 조성물 및 이를 이용한 태양전지 소자에 관한 것이다.

WO 2012/086971 A2

명세서

발명의 명칭: 알루미늄 페이스트 조성물 및 이를 이용한 태양전지 소자

기술분야

- [1] 본 발명은 PbO 및 Bi_2O_3 성분을 함유하지 않아 친환경적이며 내구성도 증진시킬 수 있는 알루미늄 페이스트 조성물 및 이를 이용한 태양전지 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 들어 급속하게 보급되고 있는 태양전지는 차세대 에너지원으로서 클린 에너지인 태양 에너지를 직접 전기로 변환하는 전자 소자이다.
- [3] 태양전지 소자는, 도 1에 나타낸 바와 같이, 실리콘 웨이퍼 기판(10)의 수광면측에 N+층(20), 반사방지막(30)과 전면전극(40)이 형성되어 있고, 기판(10)의 반대면측에 P+층(50)과 후면전극(60)이 형성된 구조를 갖는다. 이러한 구조의 태양전지 소자에 태양광을 비추면 내부에서 전자(-)와 정공(+)이 발생하고, 발생한 전자(-)는 N+층(20)으로 정공(+)은 P+층(50)으로 각각 이동하게 된다. 이 현상에 의해 P+층(50)과 N+층(20) 사이에 전위차가 발생하며, 이때 부하를 연결하면 전류가 발생하게 되는 원리로 태양 에너지가 전기 에너지로 변환된다.
- [4] 이 중 후면전극(60)은 알루미늄 페이스트 조성물을 스크린 인쇄 등에 의해 도포하고 건조한 후 소성함으로써 형성되는데, 소성 시 알루미늄이 실리콘 웨이퍼 기판(10)의 내부로 확산됨으로써 후면전극(60)과 기판(10) 사이에 Al-Si 합금층이 형성됨과 동시에 알루미늄 원자의 확산에 의한 P+층(50)이 형성된다. 이러한 P+층(50)은 전자의 재결합을 방지하고 생성 캐리어의 수집 효율을 향상시키는 후면전계(back surface field, BSF)의 작용을 할 뿐만 아니라 태양광의 장파장광을 반사하는 반사판의 역할도 한다.
- [5] 이러한 후면전극(60)을 형성하기 위한 알루미늄 페이스트 조성물은 알루미늄 분말, 유리 프릿 및 유기 비히클(vehicle)을 포함하여 구성된다. 이 중 유리 프릿은 실리콘 웨이퍼 기판(10)과의 결합을 더욱 강화시키기 위한 성분으로서 통상 주성분으로 PbO - B_2O_3 - SiO_2 계, PbO - B_2O_3 - Al_2O_3 계, PbO - B_2O_3 - ZnO 계 산화물을 포함하는 것이 주로 사용되었다.
- [6] 최근에는 환경 문제로 인해 PbO 성분을 함유하지 않으면서도 상기 PbO 계 산화물과 유사한 특성을 갖는 Bi_2O_3 계 산화물, 예컨대 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 계, Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 계 산화물을 포함하는 것이 제안되었다. 한국등록특허 제0890866호에는 SiO_2 0.5-35중량%, Al_2O_3 0-5중량%, B_2O_3 1-15중량%, ZnO 0-15중량% 및 Bi_2O_3 55-90중량%를 포함하는 유리 프릿이 개시되어 있다. 그러나, Bi_2O_3 성분이 함유된 유리 프릿은 알루미늄층의 알루미늄 분말 표면의 산화막을 열에칭시켜

수분과 반응성을 증가시키며, 이로 인해 태양전지 소자 자체의 내구성이 저하되는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 PbO 및 Bi₂O₃ 성분을 함유하지 않아 친환경적인 동시에 열에칭에 의한 수분과의 반응도 방지할 수 있는 알루미늄 페이스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 알루미늄 페이스트 조성물로부터 형성된 전극을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [9] 또한, 본 발명은 상기 전극이 구비된 태양전지 소자를 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [10] 1. 알루미늄 분말; ZnO 40-80몰% 및 B₂O₃ 20-60몰%를 함유하는 유리 프릿; 및 유기 비히클을 포함하는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [11] 2. 위 1에 있어서, 유리 프릿은 SiO₂, P₂O₅, 알칼리금속 산화물 및 알칼리토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 함유하는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [12] 3. 위 2에 있어서, 유리 프릿 조성물 총 100몰%에 대하여 SiO₂는 2-15몰%, P₂O₅는 2-15몰%, 알칼리금속 산화물은 2-10몰%, 알칼리토금속 산화물은 2-10몰%로 함유되는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [13] 4. 위 3에 있어서, 유리 프릿은 ZnO 40-60몰%, B₂O₃ 20-60몰%, SiO₂ 또는 P₂O₅는 2-15몰%, 알칼리금속 산화물 2-10몰% 및 알칼리토금속 산화물 2-10몰%를 함유하는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [14] 5. 위 2에 있어서, 알칼리금속 산화물은 K₂O, Na₂O 및 Li₂O로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 알칼리토금속 산화물은 MgO, CaO, SrO 및 BaO로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [15] 6. 위 1에 있어서, 유리 프릿은 연화점이 300-600°C인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [16] 7. 위 1에 있어서, 알루미늄 분말 65-75중량%; 유리 프릿 0.01-10중량%; 및 유기 비히클 20-34.9중량%를 포함하는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [17] 8. 위 1에 있어서, 알루미늄 분말은 평균 입자 크기가 4-6 μ m인 분말 60-95중량%와 평균 입자 크기가 2-4 μ m인 분말 5-40중량%가 혼합된 것인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [18] 9. 위 1에 있어서, 유기 비히클은 고분자 수지 1-25중량%와 유기 용매 75-99중량%가 혼합된 것인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [19] 10. 위 1 내지 9 중 어느 한 항에 따른 알루미늄 페이스트 조성물로 형성된 전극.
- [20] 11. 위 10의 전극이 구비된 태양전지 소자.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 알루미늄 페이스트 조성물은 환경 문제로 인하여 사용에 제약이 있는 PbO 성분을 함유하지 않아 친환경적이며, 동시에 열에칭성이 강한 Bi₂O₃ 성분도 함유하지 않아 수분과의 반응을 방지할 수 있다. 이를 통하여, 태양전지 소자 자체의 내구성을 증진시킬 수 있다.
- [22] 또한, 본 발명의 알루미늄 페이스트 조성물은 상대적으로 높은 열팽창계수를 가짐에도 실리콘 웨이퍼 기판의 휨 현상을 억제할 수 있으며, 태양전지 소자의 최대출력전류(Isc)를 높이고 효율도 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 태양전지 소자의 단면도를 모식적으로 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 본 발명은 PbO 및 Bi₂O₃ 성분을 함유하지 않는 알루미늄 페이스트 조성물 및 이를 이용한 태양전지 소자에 관한 것이다.
- [25]
- [26] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [27] 본 발명의 알루미늄 페이스트 조성물은 알루미늄 분말; 유리 프리트; 및 유리 비히클을 포함하되, 특히 유리 프리트로 PbO 성분과 Bi₂O₃ 성분을 동시에 함유하지 않는 ZnO-B₂O₃계 산화물을 사용하는데 특징이 있다.
- [28] 보다 상세하게, 유리 프리트는 ZnO 40-80몰% 및 B₂O₃ 20-60몰%를 함유하는데 특징이 있다.
- [29] 알루미늄 분말은 후면전극을 형성하기 위한 페이스트 조성물의 주성분인 전도성 금속으로서, 평균 입자 크기가 상이한 2종의 혼합 분말을 사용하는 것이 바람직하다.
- [30] 후면전극을 형성하기 위한 실리콘 웨이퍼 기판은 태양광의 수광 면적을 증가시키기 위해 양 표면을 텍스처링하여 표면에 미세 피라미드가 형성된 구조를 갖는다. 통상 형성된 미세 피라미드의 높이는 2-15 μ m이고 폭은 2-20 μ m가 되며, 불규칙한 미로 형태를 나타낸다. 이러한 표면 구조를 갖는 실리콘 웨이퍼 기판 상에 알루미늄 페이스트 조성물을 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄 또는 오프셋 인쇄 등의 방법으로 인쇄하고 건조한 후 소성하는 공정을 거쳐 후면전극을 형성하게 된다. 이때, 알루미늄 분말의 입자 크기가 너무 큰 경우 알루미늄 페이스트 조성물과 실리콘 웨이퍼 기판의 접촉이 잘 이루어지지 않으며 인쇄 및 건조 후에 이들 사이에 공극이 형성되게 된다. 이러한 공극은 소성 공정을 진행하는 동안 알루미늄 페이스트층을 통과하여 표면으로 분출되는데, 이로 인해 알루미늄 범프(bump)와 기포가 발생한다. 따라서, 평균 입자 크기가 상이한 2종의 알루미늄 분말을 혼합 사용함으로써 공극의 크기를 최소화하는 것이 바람직하다.
- [31] 알루미늄 분말은 평균 입자 크기가 4-6 μ m인 분말 60-95중량%와 평균 입자

크기가 2-4 μm 인 분말 5-40중량%가 혼합된 것이 바람직하다. 평균 입자 크기가 4-6 μm 인 분말은 소성 후 실리콘 웨이퍼 기판의 수축을 억제하여 고밀도 저수축 전극의 형성을 가능하게 하며, 평균 입자 크기가 2-4 μm 인 분말은 알루미늄 분말 간의 결합제 역할을 하며 기판의 텍스처링된 표면에 페이스트가 깊숙하고 고르게 침투하게 한다. 이와 같이 혼합된 경우에는 기판과 페이스트 간의 공극률이 감소되며 후면전계(BSF)가 균일하게 형성되고 후면전극의 저항도 낮아지며 기판의 휨도 억제된다. 따라서, 태양전지 소자의 최대출력전류(I_{sc})를 높이고 효율도 증가시킬 수 있으며, 소성 공정 후 후면전극에서 발생하는 황변 현상도 방지할 수 있다.

- [32] 알루미늄 분말은 알루미늄 페이스트 조성물 총 함량 100중량%에 대하여 65-75중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 함량이 65중량% 미만인 경우 소성 후 인쇄된 알루미늄 후면전극의 두께가 얇아져 후면전계(BSF)가 충분히 형성되지 않고 효율이 저하될 수 있으며, 75중량% 초과인 경우 인쇄 두께가 너무 두꺼워져 실리콘 웨이퍼 기판의 휨을 초래할 수 있다.
- [33] 본 발명에서는 유리 프리트로서 특히 PbO 성분과 Bi_2O_3 성분을 동시에 함유하지 않는 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 계 산화물을 사용하는데 특징이 있다.
- [34] 통상 PbO 성분을 함유하는 유리 프리트는 용점 제어가 용이하고 열팽창계수가 낮은 장점이 있으나 환경 문제로 인해 사용이 제한되고 있으며, Bi_2O_3 성분을 함유하는 유리 프리트는 상기 PbO 계 유리 프리트와 유사한 특성을 갖는 반면 알루미늄 산화막을 열에칭하는 반응성이 너무 커서 알루미늄 전극의 내수성을 저하시키고 결과적으로 태양전지 소자의 내구성을 떨어뜨리는 단점이 있다.
- [35] 이러한 점을 고려하여, 본 발명에서는 ZnO 40-80몰% 및 B_2O_3 20-60몰%를 함유하는 유리 프리트를 사용하는데 특징이 있다.
- [36] 보다 바람직하게, 유리 프리트는 SiO_2 ; P_2O_5 ; K_2O , Na_2O , Li_2O 등의 알칼리금속 산화물; 또는 MgO , CaO , SrO , BaO 등의 알칼리토금속 산화물을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 더 함유하는 것이 좋다. 이때, 유리 프리트 총 100몰%에 대하여 SiO_2 는 2-15몰%, P_2O_5 는 2-15몰%, 알칼리금속 산화물은 2-10몰%, 알칼리토금속 산화물은 2-10몰%로 함유될 수 있다.
- [37] 더 바람직하게, 유리 프리트는 ZnO 40-60몰%, B_2O_3 20-45몰%, SiO_2 또는 P_2O_5 2-15몰%, 알칼리금속 산화물 2-10몰% 및 알칼리토금속 산화물 2-10몰%를 함유하는 것이 좋다.
- [38] 가장 바람직하게, 유리 프리트는 ZnO 40-60몰%, B_2O_3 20-45몰%, SiO_2 2-15몰%, 알칼리금속 산화물 2-10몰% 및 알칼리토금속 산화물 2-10몰%를 함유하는 것이 좋다.
- [39] 유리 프리트는 연화점이 300-600°C인 것이 바람직하다. 연화점이 600°C 초과인 경우 유리 프리트가 용융되어 알루미늄 페이스트층과 실리콘 웨이퍼 기판 사이에서 밀착성을 부여해야 하는데 소성 공정에서 유리 프리트가 충분히 용융되지 않아 밀착성을 저하시킬 수 있다.

- [40] 유리 프릿은 알루미늄 페이스트 조성물 총 함량 100중량%에 대하여 0.01-10중량%로 포함되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05-7중량%, 가장 바람직하게는 0.1-5중량%인 것이 좋다. 함량이 0.01중량% 미만인 경우 소성 후 알루미늄 후면전극과 실리콘 웨이퍼 기재의 밀착력이 떨어질 수 있으며, 10중량% 초과인 경우 저항이 높아져 태양전지 소자의 효율이 저하될 수 있다.
- [41] 이와 같은 성분이 함유된 유리 프릿은 PbO 성분을 함유하지 않아 친환경적인 동시에 Bi_2O_3 성분을 함유하지 않아 열에칭에 의한 내수성의 저하도 방지할 수 있다. 반면, 통상 PbO 성분과 Bi_2O_3 성분을 함유하지 않는 유리 프릿의 경우 융점이 높아 망목수식체가 상당량 사용되며, 이로 인해 열팽창계수가 상대적으로 높아져 태양전지 소자 제조 시 실리콘 웨이퍼 기판의 휨 현상을 야기할 수 있었다. 그러나, 본 발명에서와 같이 구성된 유리 프릿은 각 성분이 최적의 몰비로 함유됨으로써 열팽창계수가 상대적으로 높을 경우에도 휨 현상이 작아 무시할 정도가 되도록 할 수 있다.
- [42] 유기 비히클은 알루미늄 페이스트 조성물에 인쇄에 적합한 점조도 및 유연학적 특성을 부여하기 위한 성분으로서, 유기 용매에 고분자 수지와 필요에 따라 각종 첨가제를 용해시킨 용액일 수 있다.
- [43] 유기 비히클은 유기 용매 75-99중량%와 고분자 수지 1-25중량%가 혼합된 것일 수 있으며, 여기에 첨가제 1-10중량%가 더 혼합된 것일 수도 있다.
- [44] 유기 용매로는 공지된 것을 사용할 수 있으며, 인쇄 공정 중 페이스트 조성물의 건조를 방지하고 유동성을 조절할 수 있도록 끓는점이 150-300°C인 용매를 사용할 수 있다. 구체적으로, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 트리프로필렌글리콜n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜n-부틸에테르, 프로필렌글리콜페닐에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디에틸렌글리콜n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜헥실에테르, 에틸렌글리콜헥실에테르, 트리에틸렌글리콜메틸에테르, 트리에틸렌글리콜에틸에테르, 트리에틸렌글리콜n-부틸에테르, 에틸렌글리콜페닐에테르, 에틸렌글리콜, 테르피네올, 부틸카비톨, 부틸카비톨아세테이트, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올모노이소부티레이트(texanol) 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [45] 유기 용매는 유기 비히클 총 함량 100중량%에 대하여 75-99중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 이 함량 범위에서는 페이스트 조성물에 최적의 유동성을 부여할 수 있다.
- [46] 고분자 수지로는 공지된 것을 사용할 수 있으며, 에컨대 에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 페놀, 아크릴, 로진, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐부티랄, 우레아, 자일렌, 알키드, 불포화 폴리에스테르, 폴리이미드, 푸란, 우레탄, 이소시아네이트, 시아네이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌,

아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(ABS), 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리비닐아세테이트, 폴리아세탈, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리에테르술폰, 폴리아릴레이트, 폴리에테르에테르케톤, 실리콘 등의 수지를 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [47] 고분자 수지는 유기 비히클 총 함량 100중량%에 대하여 1-25중량%, 바람직하게 5-25중량%로 포함되는 것이 좋다. 함량이 1중량% 미만인 경우 페이스트 조성물의 인쇄성과 분산 안정성이 저하될 수 있고, 25중량% 초과인 경우 페이스트 조성물이 인쇄되지 않을 수 있다.
- [48] 유기 비히클은 상기 성분들과 함께 첨가제로 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [49] 분산제로는 공지된 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예컨대 알킬기의 탄소수가 6-30인 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 알킬기의 탄소수가 6-30인 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르, 알킬기의 탄소수가 6-30인 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 알킬에테르 등의 에테르계; 글리세린에스테르 부가형 폴리옥시에틸렌에테르, 소르비탄에스테르 부가형 폴리옥시에틸렌에테르, 소르비톨에스테르 부가형 폴리옥시에틸렌에테르 등의 에스테르에테르계; 폴리에틸렌글리콜지방산에스테르, 글리세린에스테르, 소르비탄에스테르, 프로필렌글리콜에스테르, 슈가에스테르, 알킬폴리글루코시드 등의 에스테르계; 지방산알카놀아미드, 폴리옥시에틸렌지방산아미드, 알킬기의 탄소수가 6-30인 폴리옥시에틸렌알킬아민, 아민옥사이드 등의 질소함유계; 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산-말레인산 공중합체, 폴리12-히드록시스테아린산 등의 고분자계 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 시판되고 있는 제품으로서 하이퍼머(hypermer) KD(Uniqema), AKM 0531(일본유지㈜), KP(신에쓰 가가꾸 고교㈜), 폴리플로우(POLYFLOW)(교에이샤 가가꾸㈜), 에프톱(EFTOP)(토켄 프로덕츠사), 아사히가드(Asahi guard)(아사히 글라스㈜), 서플론(Surflon)(아사히 글라스㈜), 솔스퍼스(SOLSPERSE)(제네까㈜), EFKA(EFKA 케미칼스사), PB 821(아지노모토㈜), BYK-184, BYK-185, BYK-2160, Anti-Terra U(BYK사 제조) 등을 사용할 수도 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [50] 분산제는 유기 비히클 총 함량 100중량%에 대하여 1-10중량%, 바람직하게 1-5중량%로 포함되는 것이 좋다.
- [51] 유기 비히클은 분산제 이외에도 요변성제, 습윤제, 산화방지제, 부식억제제, 소포제, 증점제, 분산제, 점착부여제, 커플링제, 대전방지제, 중합금지제, 침강방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [52] 유기 비히클은 알루미늄 페이스트 조성물 총 함량 100중량%에 대하여 20-34.9중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 함량이 20중량% 미만인 경우

알루미늄 페이스트 조성물의 점도가 너무 높아져 유동성이 저하되고 인쇄성을 떨어뜨릴 수 있으며, 34.9중량% 초과인 경우 알루미늄 분말의 함유량이 상대적으로 적어져 충분한 페이스트층의 두께를 확보하기 어렵다.

- [53] 상기한 바와 같은 성분을 포함하는 알루미늄 페이스트 조성물은 환경 문제로 인하여 사용에 제약이 있는 PbO 성분을 함유하지 않아 친환경적일뿐만 아니라 열에칭성이 강한 Bi₂O₃ 성분도 함유하지 않아 내수성의 저하도 방지할 수 있다.
- [54] 본 발명은 상기 알루미늄 페이스트 조성물로부터 형성된 전극을 제공한다.
- [55] 전극은 알루미늄 페이스트 조성물을 기재, 예컨대 Ag 전면전극이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판 상에 인쇄하고 건조 및 소성하는 공정을 통하여 형성된다. 인쇄방법은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄 등을 이용할 수 있다. 건조는 60-300°C에서 수초-수분 동안 수행되며, 소성은 600-950°C에서 수초 동안 수행될 수 있다.
- [56] 이와 같이 형성된 전극은 태양전지 소자의 후면전극으로 적용되어, 태양전지 소자의 내구성을 향상시키고 태양전지 소자의 최대출력전류(Isc)를 높이고 효율을 증가시킬 수 있다.
- [57] 본 발명은 상기 알루미늄 페이스트 조성물로부터 형성된 전극이 구비된 태양전지 소자를 제공한다.
- [58] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[59]

[60] 실시예

[61] 제조예 1-9. 유리 프릿I-IX의 제조

[62] 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 성분 및 함량으로 유리 프릿을 제조하였다.

[63] 표 1

[Table 1]

구분	종류	성분 (몰%)									T _g (°C)	CTE (10 ⁻⁷ /°C)
		ZnO	Bi ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	PbO	P ₂ O ₅	SiO ₂	R ₂ O	BO		
제조예 1	I	48	-	-	33	-	7	-	6	6	480	74
제조예 2	II	44.1	-	-	39	-	-	4.6	6.9	5.4	483	66
제조예 3	III	60	-	-	40	-	-	-	-	-	498	72
제조예 4	IV	50	-	-	41	-	-	9	-	-	512	64
제조예 5	V	-	15	15	24	-	-	46	-	-	520	68
제조예 6	VI	9	17	9	39	-	-	26	-	-	505	70
제조예 7	VII	53	30	-	4	13	-	-	-	-	454	84
제조예 8	VIII	30	-	-	62	-	-	2.1	3.1	2.8	532	62
제조예 9	IX	81	-	-	11	-	-	2.1	3.1	2.8	425	98
R ₂ O: 알칼리금속 산화물 (K ₂ O, Na ₂ O, Li ₂ O) BO: 알칼리토금속 산화물 (SrO, BaO, CaO) T _g : 연화점 CTE: 열팽창계수												

[64] 실시예 1

[65] 평균 입자 크기가 4-6 μ m인 알루미늄 분말과 평균 입자 크기가 2-4 μ m인 알루미늄 분말이 90:10의 중량비로 혼합된 혼합 분말 74중량%, 제조예 1의 유리 프릿I 0.5중량%, 트리프로필렌글리콜메틸에테르에 에틸셀룰로오스 수지가 용해된 유기 비히클 25.5중량%를 첨가한 후 자전 및 공전을 동시에 수행하는 믹서를 이용하여 1,000rpm으로 3분 동안 교반하여 알루미늄 페이스트 조성물을 제조하였다.

[66]

[67] 실시예 2

[68] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 2의 유리 프릿II를 사용하였다.

[69]

[70] 실시예 3

[71] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 3의 유리 프릿III을 사용하였다.

[72]

[73] 실시예 4

[74] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 4의 유리 프릿VI를 사용하였다.

[75]

[76] 비교예 1

[77] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 5의 유리 프릿V를 사용하였다.

[78]

[79] 비교예 2

[80] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 6의 유리 프릿VI을 사용하였다.

[81]

[82] **비교예 3**

[83] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 7의 유리 프리트VII을 사용하였다.

[84]

[85] **비교예 4**

[86] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 8의 유리 프리트VIII을 사용하였다.

[87]

[88] **비교예 5**

[89] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 9의 유리 프리트IX를 사용하였다.

[90]

[91] **시험예**

[92] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 알루미늄 페이스트 조성물의 물성을 하기 방법으로 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[93] - 크기가 156mm×156mm이고 두께가 200 μ m이며 텍스처링 공정에 의해 높이가 약 4-6 μ m인 피라미드 구조가 형성된 단결정 실리콘 웨이퍼 기판의 후면에 제조된 알루미늄 페이스트 조성물을 250메쉬(mesh)의 스크린 인쇄판을 이용하여 도포하였다. 이때, 도포량은 건조 전 1.4 $\pm$ 0.1g이 되도록 하였다. 도포된 페이스트를 200°C에서 건조시킨 후 온도가 720-900°C인 적외선 연속 소성로에서 약 10초 동안 소성하였다. 소성 공정은 실리콘 웨이퍼 기판을 약 600°C의 번-아웃(burn-out) 구간과 800-950°C의 소성(firing) 구간을 포함하는 벨트 로(belt furnace) 내로 통과시키면서 전후면 동시 소성으로 수행하여, 페이스트 내 유기물을 태워 없앤 후 알루미늄을 용융시켜 전극이 형성되도록 하여 태양전지 소자를 제조하였다.

[94] **(1) 내수성**

[95] 제조된 태양전지 소자를 80°C의 증류수가 채워진 항온조에 넣고 10분 동안 방치하였다. 항온조 내에서 형성된 알루미늄 전극과 수분의 반응에 의한 수소 기체(기포)의 발생 여부를 육안으로 관찰한 후 하기 기준에 의거하여 평가하였다.

[96] <평가기준>

[97] ○: 기포 발생 없음(양호).

[98] x: 기포 발생 있음(불량).

[99] **(2) 휨(mm)**

[100] 제조된 태양전지 소자를 평평한 바닥에 놓고 네 모서리가 바닥과 일치되도록 한 후 중앙부의 들뜸 정도를 측정하였다.

[101] **(3) 효율(%)**

[102] 제조된 태양전지 소자의 효율을 평가장치(SCM-1000, FitTech)를 이용하여 평가하였다.

[103] 표 2

[Table 2]

구분	내수성	휼 (mm)	효율(%)
실시예 1	○	1.5 ± 0.3	17.7 ± 0.2
실시예 2	○	1.2 ± 0.1	17.7 ± 0.3
실시예 3	○	1.7 ± 0.4	17.6 ± 0.4
실시예 4	○	1.6 ± 0.3	17.5 ± 0.4
비교예 1	×	1.7 ± 0.4	17.6 ± 0.4
비교예 2	×	1.4 ± 0.3	17.4 ± 0.2
비교예 3	×	1.7 ± 0.5	17.5 ± 0.3
비교예 4	○	2.3 ± 0.4	17.2 ± 0.3
비교예 5	○	2.1 ± 0.4	17.1 ± 0.2

[104] 위 표 2와 같이, 본 발명에 따라 PbO 및 Bi₂O₃를 함유하지 않고 ZnO와 B₂O₃를 주성분으로 함유하는 유리 프린트를 포함하는 실시예 1 내지 4의 알루미늄 페이스트 조성물을 이용한 태양전지 소자는 친환경적인 동시에 수분과의 반응이 방지되어 내수성이 우수하여 태양전지 소자의 내구성을 향상시킬 수 있고 상대적으로 열팽창계수가 높음에도 휼을 억제할 수 있으며 효율도 높은 것을 확인할 수 있었다. 특히, ZnO와 B₂O₃와 함께 SiO₂, 알칼리금속 산화물 및 알칼리토금속 산화물을 최적의 함량으로 함유하는 알루미늄 페이스트 조성물을 이용하는 경우 휼 발생량을 최소화하면서도 내수성의 확보에 가장 효과적이었다.

[105] 반면, Bi₂O₃를 함유하는 유리 프린트를 포함하는 비교예 1 내지 3의 알루미늄 페이스트 조성물을 이용한 태양전지 소자는 내수성이 좋지 못하여 수분과의 반응에 의해 내구성이 저하될 수 있으며, 특히 PbO 성분을 함유한 비교예 3은 환경 친화적이지도 못하다. 또한, Bi₂O₃를 함유하지 않더라도 ZnO를 각각 미량과 과량으로 함유하는 비교예 4 및 5는 내수성은 개선할 수 있었으나 웨이퍼 기관의 휼이 커져 불량률이 발생하고 효율도 저하되었다.

[106] [부호의 설명]

[107] 10: 실리콘 웨이퍼 기관 20: N+층

[108] 30: 반사방지막 40: 전면전극

[109] 50: P+층 60: 후면전극

청구범위

- [청구항 1] 알루미늄 분말;
ZnO 40-80몰% 및 B₂O₃ 20-60몰%를 함유하는 유리 프릿; 및
유기 비히클을 포함하는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 유리 프릿은 SiO₂, P₂O₅, 알칼리금속 산화물 및
알칼리토금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을
더 함유하는 알루미늄 페이스트 조성물.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 유리 프릿 조성물 총 100몰%에 대하여 SiO₂는
2-15몰%, P₂O₅는 2-15몰%, 알칼리금속 산화물은 2-10몰%,
알칼리토금속 산화물은 2-10몰%로 함유되는 알루미늄 페이스트
조성물.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 유리 프릿은 ZnO 40-60몰%, B₂O₃ 20-60몰%,
SiO₂ 또는 P₂O₅는 2-15몰%, 알칼리금속 산화물 2-10몰% 및
알칼리토금속 산화물 2-10몰%를 함유하는 알루미늄 페이스트
조성물.
- [청구항 5] 청구항 2에 있어서, 알칼리금속 산화물은 K₂O, Na₂O 및 Li₂O로
이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이고, 알칼리토금속
산화물은 MgO, CaO, SrO 및 BaO로 이루어진 군으로부터 선택된
1종 이상인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 유리 프릿은 연화점이 300-600°C인 알루미늄
페이스트 조성물.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 알루미늄 분말 65-75중량%; 유리 프릿
0.01-10중량%; 및 유기 비히클 20-34.9중량%를 포함하는 알루미늄
페이스트 조성물.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 알루미늄 분말은 평균 입자 크기가 4-6 μ m인
분말 60-95중량%와 평균 입자 크기가 2-4 μ m인 분말 5-40중량%가
혼합된 것인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 유기 비히클은 고분자 수지 1-25중량%와 유기
용매 75-99중량%가 혼합된 것인 알루미늄 페이스트 조성물.
- [청구항 10] 청구항 1 내지 9 중 어느 한 항에 따른 알루미늄 페이스트 조성물로
형성된 전극.
- [청구항 11] 청구항 10의 전극이 구비된 태양전지 소자.

[Fig. 1]

