



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월28일  
(11) 등록번호 10-1322149  
(24) 등록일자 2013년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. C1.)  
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/0224  
(2006.01)  
H01L 31/18 (2006.01) H01B 1/20 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-7030335  
(22) 출원일자(국제) 2010년05월20일  
심사청구일자 2011년12월19일  
(85) 번역문제출일자 2011년12월19일  
(65) 공개번호 10-2012-0011891  
(43) 공개일자 2012년02월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/035528  
(87) 국제공개번호 WO 2010/135500  
국제공개일자 2010년11월25일  
(30) 우선권주장  
61/179,886 2009년05월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP02058865 A1

US05279682 A

WO2009029738 A1

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 김태근

(54) 발명의 명칭 규소 웨이퍼의 전면 상에 그리드 전극을 형성하는 방법

### (57) 요 약

ARC 층을 갖는 규소 웨이퍼 상에 전면 그리드 전극을 형성하는 방법으로서,

(1) 0.5 내지 8 중량%의 유리 프릿을 포함하는 무기 성분을 포함하고 관통 소성 능력을 갖는 금속 페이스트 A - 금속 페이스트 A는 (i) 평거 라인의 하부 세트를 형성하는 가는 평행 평거 라인 및 (ii) 평거 라인을 직각으로 교차하는 버스바를 포함하는 그리드 패턴으로 ARC 층 상에 인쇄됨 - 를 인쇄하고 건조시키는 단계,

(2) 0 내지 3 중량%의 유리 프릿을 포함하는 무기 성분을 포함하는 금속 페이스트 B를 평거 라인의 하부 세트 위에 인쇄하고 건조시켜, 평거 라인의 하부 세트와 중첩되는 평거 라인의 상부 세트를 형성하는 단계, 및

(3) 이중 인쇄된 규소 웨이퍼를 소성하는 단계를 포함하며,

금속 페이스트 B의 무기 성분은 금속 페이스트 A의 무기 성분보다 더 적은 유리 프릿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제를 함유하는 방법.

(72) 발명자

**라우디시오, 지오반나**

영국 클리프顿 브리스톨 비에스8 1에이티 클리프톤  
리치몬드 힐 6

**린, 챙-난**

중국 타오위안 호싱-포인트 로드 넘버 45

**카오, 시호-밍**

중국 338 타오위안 루주 타운쉽 길린 로드 14에프  
넘버 121

**우, 춘-크웨이**

중국 타우위안 호싱-포인트 로드 넘버 45

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

전면 상에 p형 영역, n형 영역, p-n 접합부 및 ARC 층을 갖는 규소 웨이퍼의 상기 전면 상에 그리드 전극을 형성하는 방법으로서,

(1) 관통 소성 능력(fire-through capability)을 갖는 금속 페이스트 A - 금속 페이스트 A는 (i) 평거 라인의 하부 세트를 형성하는 가는 평행 평거 라인 및 (ii) 평거 라인을 직각으로 교차하는 2개 이상의 평행 버스바를 포함하는 그리드 패턴으로 인쇄됨 - 를 ARC 층 상에 인쇄하고 건조시키는 단계,

(2) 평거 라인의 하부 세트 위에 금속 페이스트 B를 인쇄하고 건조시켜, 평거 라인의 하부 세트와 중첩되는 평거 라인의 상부 세트를 형성하는 단계, 및

(3) 이중 인쇄된 규소 웨이퍼를 소성하는 단계를 포함하며,

금속 페이스트 A는 유기 비히클과, (a1) 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말 및 (a2) 0.5 내지 8 중량%의 유리 프럿을 포함하는 무기 성분을 포함하고,

금속 페이스트 B는 유기 비히클과, (b1) 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (b2) 0 내지 3 중량%의 유리 프럿을 포함하는 무기 성분을 포함하고,

금속 페이스트 B의 무기 성분은 금속 페이스트 A의 무기 성분보다 더 적은 유리 프럿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제를 함유하는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 금속 페이스트 A 중 전기 전도성 금속 분말의 총 함량은 50 내지 92 중량%이고 금속 분말은 은 분말인 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 페이스트 B 중 전기 전도성 금속 분말의 총 함량은 50 내지 92 중량%이고 금속 분말은 은 분말인 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 페이스트 B는 유리 프럿을 함유하지 않는 방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 금속 페이스트 B는 유리 프럿을 함유하지 않는 방법.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 금속 페이스트 B는 기타 무기 첨가제를 함유하지 않는 방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, ARC 층은  $TiO_x$ ,  $SiO_x$ ,  $TiO_x/SiO_x$ ,  $SiN_x$  또는  $Si_3N_4$  ARC 층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 8

제3항에 있어서, ARC 층은  $TiO_x$ ,  $SiO_x$ ,  $TiO_x/SiO_x$ ,  $SiN_x$  또는  $Si_3N_4$  ARC 층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 9

제4항에 있어서, ARC 층은  $TiO_x$ ,  $SiO_x$ ,  $TiO_x/SiO_x$ ,  $SiN_x$  또는  $Si_3N_4$  ARC 층으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (1)과 단계 (2) 사이에 추가 소성 단계 (1a)를 수행하는 방법.

**청구항 11**

제3항에 있어서, 단계 (1)과 단계 (2) 사이에 추가 소성 단계 (1a)를 수행하는 방법.

**청구항 12**

제4항에 있어서, 단계 (1)과 단계 (2) 사이에 추가 소성 단계 (1a)를 수행하는 방법.

**청구항 13**

제7항에 있어서, 단계 (1)과 단계 (2) 사이에 추가 소성 단계 (1a)를 수행하는 방법.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (1) 및 단계 (2)에서의 인쇄는 스크린 인쇄인 방법.

**청구항 15**

제3항에 있어서, 단계 (1) 및 단계 (2)에서의 인쇄는 스크린 인쇄인 방법.

**청구항 16**

제4항에 있어서, 단계 (1) 및 단계 (2)에서의 인쇄는 스크린 인쇄인 방법.

**청구항 17**

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 페이스트 B는 또한 단계 (1)에서 인쇄되고 건조된 버스바 위에 그와 중첩되게 인쇄되는 방법.

**청구항 18**

제4항에 있어서, 금속 페이스트 B는 또한 단계 (1)에서 인쇄되고 건조된 버스바 위에 그와 중첩되게 인쇄되는 방법.

**청구항 19**

제7항에 있어서, 금속 페이스트 B는 또한 단계 (1)에서 인쇄되고 건조된 버스바 위에 그와 중첩되게 인쇄되는 방법.

**청구항 20**

제1항 또는 제2항의 방법에 따라 제조되는 전면 그리드 전극.

**청구항 21**

제3항의 방법에 따라 제조되는 전면 그리드 전극.

**청구항 22**

ARC 층이 전면 상에 있는 규소 웨이퍼 및 제20항의 전면 그리드 전극을 포함하는 규소 태양 전지.

**명세서****기술분야**

[0001] 본 발명은 규소 웨이퍼의 전면 상에 그리드 전극을 형성하는 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

- [0002] p형 베이스를 갖는 종래의 태양 전지 구조물은 전형적으로 전지의 전면 또는 조사면(illuminated side) 상에 있는 음극과 후면 상에 있는 양극을 갖는다. 반도체 몸체의 p-n 접합부로 떨어지는 적합한 파장의 방사선이 그 몸체에서 정공-전자 쌍을 생성하기 위한 외부 에너지원으로서 작용한다는 것은 잘 알려져 있다. p-n 접합부에 존재하는 전위차로 인해, 정공 및 전자가 접합부를 가로질러 반대 방향으로 이동함으로써, 외부 회로에 전력을 전달할 수 있는 전류의 흐름을 야기한다. 대부분의 태양 전지는 금속화되어 있는, 즉 전기 전도성인 금속 접점을 구비하고 있는 규소 웨이퍼 형태로 되어 있다.
- [0003] 현재 사용되는 대부분의 전력 발생 태양 전지는 규소 태양 전지이다. 구체적으로는, 전극은 스크린 인쇄와 같은 방법을 사용하여 금속 페이스트로 제조된다.
- [0004] 전형적으로, 규소 태양 전지의 제조는 인(P) 등의 열화산에 의해 역방향 전도성 유형의 n형 확산층이 그 위에 형성된 규소 웨이퍼 형태의 p형 규소 기재에서 출발한다. 옥시염화인( $POCl_3$ )이 기체 인 확산 공급원으로서 일반적으로 사용되며, 다른 액체 공급원은 인산 등이다. 임의의 특정 변형 없는 경우, 확산층이 규소 기재의 표면 전체에 걸쳐 형성된다. p형 도편트의 농도가 n형 도편트의 농도와 같아지는 곳에서 p-n 접합부가 형성되며; 조사면 가까이에 p-n 접합부를 갖는 종래의 전지는 접합부 깊이가 0.05 내지 0.5  $\mu m$ 이다.
- [0005] 이 확산층의 형성 후에, 플루오르화 수소산과 같은 산에 의한 에칭에 의해 나머지 표면들로부터 과도한 표면 유리가 제거된다.
- [0006] 다음으로, n형 확산층 상에, 예를 들어, 플라즈마 CVD (화학 증착)와 같은 공정에 의해 0.05 내지 0.1  $\mu m$ 의 두께로  $TiO_x$ ,  $SiO_x$ ,  $TiO_x/SiO_x$ , 또는, 특히,  $SiN_x$  또는  $Si_3N_4$ 의 ARC (antireflective coating) 층 (반사방지 코팅 층)이 형성된다.
- [0007] p형 베이스를 갖는 종래의 태양 전지 구조물은 전형적으로 전지의 전면 상에 있는 음극 그리드 전극과 후면 상에 있는 양극 전극을 갖는다. 전형적으로, 그리드 전극은 전지의 전면 상의 ARC 층 상에 전면 은 페이스트(전면 전극 형성 은 페이스트)를 스크린 인쇄하고 건조시킴으로써 적용된다. 전형적으로, 전면 그리드 전극은 (i) 가는 평행 평거 라인(컬렉터(collector) 라인) 및 (ii) 평거 라인을 직각으로 교차하는 2개의 버스바(busbar)를 포함하는 소위 H 패턴으로 스크린 인쇄된다. 추가적으로, 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트 및 알루미늄 페이스트가 기재의 후면 상에 스크린 인쇄 (또는 어떤 다른 적용 방법으로 인쇄)되고 연이어 건조된다. 통상, 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트는 상호 접속 스트링 (사전 납땜된 구리 리본)을 납땜하도록 준비된 2개의 평행 버스바로서 또는 직사각형체 (탭)로서 먼저 규소 웨이퍼의 후면 상에 스크린 인쇄된다. 이어서, 알루미늄 페이스트가 후면 은 또는 은/알루미늄 위에 약간 중첩된 상태로 노출 영역(bare area)에 인쇄된다. 어떤 경우들에, 알루미늄 페이스트가 인쇄된 후에, 은 또는 은/알루미늄 페이스트가 인쇄된다. 이어서, 통상적으로 웨이퍼가 700 내지 900°C 범위의 퍼크 온도에 도달한 상태에서 벨트 노(belt furnace)에서 1 내지 5분의 기간 동안 소성이 수행된다. 전면 그리드 전극 및 후면 전극은 순차적으로 소성되거나 동시 소성(cofiring)될 수 있다.
- [0008] 알루미늄 페이스트는 일반적으로 규소 웨이퍼의 후면 상에 스크린 인쇄되고 건조된다. 웨이퍼는 알루미늄의 용접보다 높은 온도에서 소성되어 알루미늄-규소 용융물(melt)을 형성하고, 연이어 냉각 단계 동안 알루미늄으로 도핑된 에피택셜 성장된 규소층이 형성된다. 이러한 층은 일반적으로 후면 전계(back surface field, BSF) 층이라 불린다. 알루미늄 페이스트는 소성에 의해 건조 상태로부터 알루미늄 후면 전극으로 변환된다. 후면 은 또는 은/알루미늄 페이스트가 동시에 소성되어, 은 또는 은/알루미늄 후면 전극이 된다. 소성 동안, 후면 알루미늄과 후면 은 또는 은/알루미늄 사이의 경계는 합금 상태를 나타내고, 마찬가지로 전기적으로 접속된다. 알루미늄 전극은 후면 전극의 대부분의 영역을 차지하는데, 이는 p+ 층의 형성에 대한 필요성에 일부 기인한다. 은 또는 은/알루미늄 후면 전극은 사전 납땜된 구리 리본 등에 의해 태양 전지들을 상호 접속시키기 위한 전극으로서 (흔히 2 내지 6  $\mu m$  폭의 버스바로서) 후면의 일부에 걸쳐 형성된다. 추가적으로, 전면 그리드 전극으로서 인쇄된 전면 은 페이스트는 소성 동안 소결되어 ARC 층을 통해 침투하며, 그럼으로써 n형 층과 전기적으로 접촉할 수 있다. 이러한 유형의 공정은 일반적으로 "관통 소성"(firing through)이라고 불린다.
- [0009] 전면 그리드 전극의 평거 라인이 이중 인쇄되는 경우와, 제1 인쇄를 위해 사용되는 금속 페이스트와 제2 인쇄를 위해 사용되는 금속 페이스트가 유리 프릿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제의 함량에 있어서 상이한 경우, 규소 태양 전지의 전기 효율을 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 동일한 금속 페이스트를 단순히 2회 인쇄하는 것과 비교하여 인쇄된 층들 사이의 접착성이 또한 개선된다.
- [0010] 본 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에서, "유리 프릿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제의 함량"이라

는 용어가 사용된다. 이것은 금속을 제외한 금속 페이스트의 무기 구성성분들을 의미한다.

## 발명의 내용

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 전면 상에 p형 영역, n형 영역, p-n 접합부 및 ARC 층을 갖는 규소 웨이퍼의 상기 전면 상에 그리드 전극을 형성하는 방법으로서:
- [0012] (1) 관통 소성 능력(fire-through capability)을 갖는 금속 페이스트 A를 ARC 층 상에 인쇄하고 건조시키는 단계 - 금속 페이스트 A는 (i) 평거 라인의 하부 세트를 형성하는 가는 평행 평거 라인 및 (ii) 평거 라인을 직각으로 교차하는 2개 이상의 평행 버스바를 포함하는 그리드 패턴으로 인쇄됨 - ,
- [0013] (2) 평거 라인의 하부 세트 위에 금속 페이스트 B를 인쇄하고 건조시켜, 평거 라인의 하부 세트와 중첩되는 평거 라인의 상부 세트를 형성하는 단계, 및
- [0014] (3) 이중 인쇄된 규소 웨이퍼를 소성하는 단계를 포함하며,
- [0015] 금속 페이스트 A는 유기 비히클파, (a1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (a2) 0.5 내지 8 중량% (wt.-%), 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 유리 프럿을 포함하는 무기 성분을 포함하고,
- [0016] 금속 페이스트 B는 유기 비히클파, (b1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (b2) 0 내지 3 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 유리 프럿을 포함하는 무기 성분을 포함하고,
- [0017] 금속 페이스트 B의 무기 성분은 금속 페이스트 A의 무기 성분보다 더 적은 유리 프럿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제를 함유하는 방법에 관한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 상세한 설명 및 특허청구범위에서, "관통 소성 능력"이라는 용어가 사용된다. 관통 소성 능력을 갖는 금속 페이스트는 ARC 층을 관통 소성하여 규소 기재의 표면과 전기 접촉을 생성하는 것이다. 상대적으로, 관통 소성 능력이 불량하거나 또는 심지어 없는 금속 페이스트는 소성 시 규소 기재와 단지 불량한 전기 접촉을 생성하거나 심지어 전기 접촉을 생성하지 않는다.
- [0019] 본 발명의 방법의 단계 (1)에서, 관통 소성 능력을 갖는 금속 페이스트 A가 규소 웨이퍼의 전면 상의 ARC 층 상에 인쇄된다. 규소 웨이퍼는 규소 태양 전지의 제조에 통상적으로 사용되는 종래의 단결정 또는 다결정 규소 웨이퍼이며, 이는 p형 영역, n형 영역 및 p-n 접합부를 갖는다. 규소 웨이퍼는 그의 전면 상에, 예를 들어,  $TiO_x$ ,  $SiO_x$ ,  $TiO_x/SiO_x$ , 또는, 특히  $SiN_x$  또는  $Si_3N_4$ 의 ARC 층을 갖는다. 그러한 규소 웨이퍼는 당업자에게 잘 알려져 있으며; 간략함을 이유로 "배경 기술" 부분을 참고한다. 규소 웨이퍼에는 "배경 기술" 부분에 전술된 바와 같이 종래의 후면 금속 배선(metallization), 즉 후면 알루미늄 페이스트 및 후면 은 또는 후면 은/알루미늄 페이스트가 이미 제공되어 있을 수 있다. 후면 금속 페이스트의 적용은 전면 그리드 전극이 완성되기 전이나 후에 수행될 수 있다. 후면 페이스트는 개별적으로 소성되거나 동시 소성되거나 또는 심지어는 단계 (1) 및 단계 (2)에서 ARC 층 상에 인쇄된 전면 금속 페이스트와 동시 소성될 수 있다.
- [0020] 금속 페이스트 A
- [0021] 금속 페이스트 A는 관통 소성 능력을 갖는 후막 전도성 조성물이다. 금속 페이스트 A는 유기 비히클파, (a1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (a2) 0.5 내지 8 중량%, 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 유리 프럿을 포함하는 무기 성분을 포함한다.
- [0022] 금속 페이스트 A는 유기 비히클을 포함한다. 아주 다양한 불활성 접성 물질이 유기 비히클로서 사용될 수 있다. 유기 비히클은 미립자 성분(전기 전도성 금속 분말, 유리 프럿)이 적절한 정도의 안정성을 갖고서 분산 가능한 것일 수 있다. 유기 비히클의 특성, 특히 유동학적 특성을 불용성 고형물의 안정한 분산성, 인쇄, 특히 스크린 인쇄를 위해 적절한 점도 및 요변성(thixotropy), 규소 웨이퍼 및 페이스트 고형물의 전면 상의 ARC 층의 적절한 습윤성(wettability), 우수한 건조 속도, 및 우수한 소성 특성을 비롯한 우수한 적용 특성을 금속 페이스트에 제공하도록 하는 것일 수 있다. 금속 페이스트 A에 사용되는 유기 비히클은 비수성(nonaqueous) 불활

성 액체일 수 있다. 유기 비히클은 유기 용매 또는 유기 용매 혼합물일 수 있으며; 일 실시 형태에서, 유기 비히클은 유기 용매(들) 중 유기 중합체(들)의 용액일 수 있다. 중점제, 안정화제 및/또는 기타 통상의 첨가제를 포함하거나 포함하지 않을 수 있는 임의의 다양한 유기 비히클의 사용이 행해질 수 있다. 일 실시 형태에서, 유기 비히클의 성분으로서 사용되는 중합체는 에틸 셀룰로오스일 수 있다. 단독으로 또는 결합하여 사용될 수 있는 중합체의 다른 일례들은 에틸하이드록시에틸 셀룰로오스, 나무 로진, 폐놀 수지 및 저급 알코올의 폴리(메트)아크릴레이트를 포함한다. 적합한 유기 용매의 일례는 알파- 또는 베타-터핀을 또는 그와 다른 용매들(등유, 다이부틸프탈레이트, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 다이에틸렌 글리콜 부틸 에테르 아세테이트, 헥실렌 글리콜 및 끓는점이 높은 알코올 등)의 혼합물과 같은 터핀 및 에스테르 알코올을 포함한다. 추가적으로, 금속 페이스트 A의 인쇄 적용 후 신속한 경화를 촉진시키기 위한 휘발성 유기 용매가 유기 비히클 내에 포함될 수 있다. 원하는 점도 및 휘발성 요건을 달성하기 위해 이들 및 기타 용매의 다양한 조합들이 조제될 수 있다.

- [0023] 금속 페이스트 A 내의 유기 비히클 대 무기 성분 (무기 구성성분; 전기 전도성 금속 분말 + 유리 프릿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제)의 비는 금속 페이스트 A의 인쇄 방법 및 사용되는 유기 비히클의 종류에 좌우되며, 이 비는 변할 수 있다. 보통, 금속 페이스트 A는 58 내지 95 중량%의 무기 구성성분 및 5 내지 42 중량%의 유기 비히클을 함유할 것이다.
- [0024] 금속 페이스트 A의 무기 성분은 (a1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (a2) 0.5 내지 8 중량%, 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 유리 프릿을 포함한다. 무기 성분은 기타 무기 첨가제, 예를 들어, 고형 산화물 또는 금속 페이스트 A의 소성 중에 고형 산화물을 형성할 수 있는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 금속 페이스트 A의 무기 성분은 (a1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (a2) 0.5 내지 8 중량%, 바람직하게는 1 내지 3 중량%의 유리 프릿으로 이루어진다.
- [0025] 금속 페이스트 A는 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말을 포함한다. 은 분말이 바람직하다. 금속 또는 은 분말은 코팅되지 않거나 계면활성제로 적어도 부분적으로 코팅될 수 있다. 계면활성제는 스테아르산, 팔미트산, 라우르산, 올레산, 카프르산, 미리스트산 및 리놀산과 이들의 염, 예를 들어 암모늄, 나트륨 또는 칼륨 염으로부터 선택될 수 있지만 이로 한정되지 않는다.
- [0026] 전기 전도성 금속 분말 또는 특히 은 분말의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 금속 페이스트 A 내의 전기 전도성 금속 분말 또는 특히 은 분말의 총 함량은, 예를 들어, 50 내지 92 중량%이거나 또는 일 실시 형태에서는 65 내지 84 중량%이다.
- [0027] 상세한 설명 및 특허청구범위에서, "평균 입자 크기"라는 용어가 사용된다. 이는 레이저 산란에 의해 측정된 평균 입자 직경(d50)을 의미한다. 평균 입자 크기와 관련하여 본 발명의 상세한 설명 및 특허청구범위에서 행해진 모든 언급은 금속 페이스트 A 및 금속 페이스트 B에 존재하는 관련 물질들의 평균 입자 크기에 관한 것이다.
- [0028] 일반적으로, 금속 페이스트 A는 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말만을 오직 포함한다. 그러나, 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 전기 전도성 금속의 작은 비율을 하나 이상의 다른 미립자 금속으로 대체하는 것이 가능하다. 그러한 다른 미립자 금속(들)의 비율은, 예를 들어, 금속 페이스트 A 내에 함유된 미립자 금속 전체를 기준으로 0 내지 10 중량%이다.
- [0029] 이미 언급된 바와 같이, 금속 페이스트 A는 무기 결합제로서 유리 프릿을 포함한다. 유리 프릿의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 0.5 내지 4  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0030] 유리 프릿의 제조 방법은 공지되어 있으며, 예를 들어, 성분들의 산화물 형태로 되어 있는 유리의 성분들을 함께 용융시키고 이러한 용융된 조성물을 물에 부어 프릿을 형성하는 것으로 이루어진다. 본 기술 분야에 공지된 바와 같이, 용융물이 완전히 액체로 되어 균질하게 되도록 가열이 피크 온도까지 수행될 수 있다.
- [0031] 프릿의 입자 크기를 감소시키고 실질적으로 균일한 크기의 프릿을 얻기 위해, 유리가 볼밀(ball mill)에서 물 또는 낮은 점도, 낮은 끓는점의 불활성 유기 액체로 밀링될 수 있다. 이어서, 유리가 미세 가루(fine)를 분리시키기 위해 물 또는 상기 유기 액체에서 침전될 수 있고, 미세 가루를 포함하는 상청액 액체가 제거될 수 있다. 다른 분류 방법들도 역시 사용될 수 있다.
- [0032] 금속 페이스트 A는 점성 조성물이며, 이는 전기 전도성 금속 분말(들) 및 유리 프릿을 유기 비히클과 기계적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 종래의 롤 밀링과 동등한 분산 기술인, 파워 믹싱(power

mixing)이라는 제조 방법이 사용될 수 있으며, 롤 밀링 또는 기타 혼합 기술이 또한 사용될 수 있다.

[0033] 금속 페이스트 A는 그대로 사용될 수 있거나, 또는 예를 들어, 추가의 유기 용매(들)의 첨가에 의해 회석될 수 있으며; 따라서, 금속 페이스트 A의 다른 모든 성분들의 중량 백분율이 감소될 수 있다.

[0034] 본 발명의 방법의 단계 (1)에서는 금속 페이스트 A가 (i) 평거 라인의 하부 세트를 형성하는 가는 평행 평거 라인 및 (ii) 평거 라인을 직각으로 교차하는 2개 이상의 평행 버스바를 포함하는 그리드 패턴으로 인쇄, 특히 스크린 인쇄된다. 일 실시 형태에서, 그리드 패턴은 2개의 평행 버스바를 갖는 H 패턴이다. 평행 평거 라인은 서로 간의 거리가, 예를 들어, 2 내지 5  $\mu\text{m}$ 이고, 전조 총 두께가, 예를 들어, 3 내지 30  $\mu\text{m}$ 이고 폭이, 예를 들어, 25 내지 150  $\mu\text{m}$ 이다. 버스바는 전조 총 두께가, 예를 들어, 10 내지 50  $\mu\text{m}$ 이고 폭이, 예를 들어, 1 내지 3  $\mu\text{m}$ 이다.

[0035] 인쇄된 금속 페이스트 A는, 예를 들어, 1 내지 100분의 기간 동안 건조되며, 이때 규소 웨이퍼는 100 내지 300 °C 범위의 퍼크 온도에 도달한다. 예를 들어, 벨트, 회전식 또는 고정식 건조기, 특히 IR(적외선) 벨트 건조기를 사용하여 건조가 수행될 수 있다.

[0036] 본 발명의 방법의 단계 (2)에서는 금속 페이스트 B가 평거 라인의 하부 세트 위에 인쇄, 특히 스크린 인쇄되어, 평거 라인의 하부 세트와 중첩되는 평거 라인의 상부 세트를 형성한다.

#### 금속 페이스트 B

[0038] 금속 페이스트 B는 관통 소성 능력을 가질 수 있거나 갖지 않을 수 있거나 단지 불량한 관통 소성 능력을 가질 수 있는 후막 전도성 조성물이다. 보통 금속 페이스트 B는 관통 소성 능력을 갖지 않는다. 금속 페이스트 B는 유기 비히클과, (b1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (b2) 0 내지 3 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 유리 프릿을 포함하는 무기 성분을 포함한다.

[0039] 금속 페이스트 B의 무기 성분은 금속 페이스트 A의 무기 성분보다 더 적은 유리 프릿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제를 함유하는 것이 필수적이다. 일 실시 형태에서, 금속 페이스트 B의 무기 성분은 금속 페이스트 A의 무기 성분보다 더 적은 유리 프릿을 함유한다. 가장 바람직한 실시 형태에서, 금속 페이스트 B는 유리 프릿을 함유하지 않으며 기타 무기 첨가제를 또한 함유하지 않는 것이 더욱 더 바람직하다.

[0040] 금속 페이스트 B는 유기 비히클을 포함한다. 유기 비히클에 대해서는, 금속 페이스트 A의 유기 비히클과 관련하여 상기에 이미 언급된 바와 동일한 것이 적용된다.

[0041] 금속 페이스트 B는 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말을 포함한다. 은 분말이 바람직하다. 금속 또는 은 분말은 코팅되지 않거나 계면활성제로 적어도 부분적으로 코팅될 수 있다. 계면활성제는 스테아르산, 팔미트산, 라우르산, 올레산, 카프르산, 미리스트산 및 리놀산과 이들의 염, 예를 들어 암모늄, 나트륨 또는 칼륨 염으로부터 선택될 수 있지만 이로 한정되지 않는다.

[0042] 전기 전도성 금속 분말 또는 특히 은 분말의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 0.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 범위이다. 금속 페이스트 B 내의 전기 전도성 금속 분말 또는 특히 은 분말의 총 함량은, 예를 들어, 50 내지 92 중량%이거나 또는 일 실시 형태에서는 65 내지 84 중량%이다.

[0043] 일반적으로, 금속 페이스트 B는 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말만을 오직 포함한다. 그러나, 은, 구리 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 전기 전도성 금속의 작은 비율을 하나 이상의 다른 미립자 금속으로 대체하는 것이 가능하다. 그러한 다른 미립자 금속(들)의 비율은, 예를 들어, 금속 페이스트 B 내에 함유된 미립자 금속 전체를 기준으로 0 내지 10 중량%이다.

[0044] 이미 언급된 바와 같이, 금속 페이스트 B는 유리 프릿(무기 결합제로서)을 포함할 수 있다. 상기에 이미 언급된 바와 같이, 금속 페이스트 B는 유리 프릿을 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다. 유리 프릿의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 0.5 내지 4  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.

[0045] 유리 프릿의 제조 방법과 관련하여, 금속 페이스트 A의 유리 프릿의 제조 방법과 관련하여 상기에 이미 언급된 바와 동일한 것이 적용된다.

[0046] 금속 페이스트 B 내의 유기 비히클 대 무기 성분 (무기 구성성분; 전기 전도성 금속 분말 + 선택적으로 존재하는 유리 프릿 + 선택적으로 존재하는 기타 무기 첨가제)의 비는 금속 페이스트 B의 인쇄 방법 및 사용되는 유기 비히클의 종류에 좌우되며, 이 비는 변할 수 있다. 보통, 금속 페이스트 B는 53 내지 95 중량%의 무기 구성성분 및 5 내지 47 중량%의 유기 비히클을 함유할 것이다.

- [0047] 금속 페이스트 B의 무기 성분은 (b1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (b2) 0 내지 3 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 유리 프릿을 포함한다. 무기 성분은 기타 무기 첨가제, 예를 들어, 고형 산화물 또는 금속 페이스트 B의 소성 중에 고형 산화물을 형성할 수 있는 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 금속 페이스트 B의 무기 성분은 (b1) 은, 구리, 및 니켈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 전기 전도성 금속 분말, 및 (b2) 0 내지 3 중량%, 바람직하게는 0 내지 2 중량%의 유리 프릿으로 이루어진다.
- [0048] 금속 페이스트 B는 점성 조성물이며, 이는 전기 전도성 금속 분말(들) 및 선택적으로 존재하는 유리 프릿을 유기 비히클과 기계적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다. 일 실시 형태에서, 종래의 룰 밀링과 동등한 분산 기술인, 파워 믹싱(power mixing)이라는 제조 방법이 사용될 수 있으며, 룰 밀링 또는 기타 혼합 기술이 또한 사용될 수 있다.
- [0049] 금속 페이스트 B는 그대로 사용될 수 있거나, 또는 예를 들어, 추가의 유기 용매(들)의 첨가에 의해 회석될 수 있으며; 따라서, 금속 페이스트 B의 다른 모든 성분들의 중량 백분율이 감소될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 방법의 단계 (2)에서는 금속 페이스트 B가 평거 라인의 하부 세트 위에 인쇄, 특히 스크린 인쇄되어, 평거 라인의 하부 세트와 중첩되는 평거 라인의 상부 세트를 형성한다. 그렇게 형성된 평거 라인의 상부 세트의 평행 평거 라인은 건조 층 두께가, 예를 들어, 3 내지 30  $\mu\text{m}$ 이고 폭이, 예를 들어, 50 내지 150  $\mu\text{m}$ 이다. 평거 라인의 총 건조 층 두께 (하부 평거 라인 건조 층 두께 + 상부 평거 라인 건조 층 두께)는, 예를 들어, 10 내지 50  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0051] 일 실시 형태에서, 금속 페이스트 B는 평거 라인의 하부 세트 위에 인쇄될 뿐만 아니라 단계 (1)에서 인쇄되고 건조된 버스바 위에 그와 중첩되게 인쇄된다. 다시 말해, 본 실시 형태에서, 전체 그리드는, 단계 (1)에서 금속 페이스트 A로부터 인쇄된 그리드와 중첩하도록 금속 페이스트 B로부터 인쇄된다.
- [0052] 인쇄된 금속 페이스트 B는 예를 들어, 1 내지 100분의 기간 동안 건조되며, 이때 규소 웨이퍼는 100 내지 300°C 범위의 피크 온도에 도달한다. 건조는 예를 들어 벨트, 회전 또는 고정 건조기, 특히 IR 벨트 건조기를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0053] 소성 단계
- [0054] 단계 (1) 및 단계 (2)에 이어지는 소성 단계 (3)은 동시 소성 단계이다. 그러나, 바람직하지는 않지만, 단계 (1)과 단계 (2) 사이에 추가 소성 단계 (1a)를 수행하는 것이 또한 가능하다.
- [0055] 단계 (3)의 소성은, 예를 들어 1 내지 5분의 기간 동안 수행될 수 있으며, 이때 규소 웨이퍼는 700 내지 900°C 범위의 피크 온도에 도달하게 된다. 예를 들어, 소성은 단일 또는 다중-구역 벨트 소성로, 특히 다중-구역 IR 벨트 소성로를 사용하여 수행될 수 있다. 소성은 불활성 기체 분위기에서 또는 산소의 존재 하에서, 예를 들어 공기의 존재 하에서 일어날 수 있다. 소성 동안, 건조 시 증발되지 않은 비휘발성 유기 재료 및 유기 부분을 포함하는 유기 물질이 제거, 즉 연소 및/또는 탄화될 수 있고, 특히 연소될 수 있으며, 유리 프릿은 전기 전도성 금속 분말과 함께 소결된다. 금속 페이스트 A는 ARC 층을 에칭하고 관통 소성하여 규소 기재와의 전기 접촉을 생성한다.
- [0056] 실시예
- [0057] (1) 태양 전지의 제조
- [0058] 태양 전지를 다음과 같이 형성하였다:
- [0059] (i) 30  $\mu\text{m}$  두께의 완전 평면(full plane) 알루미늄 전극 (이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. I. Du Pont de Nemours and Company)로부터 구매가능한 AI 조성물인 PV381로 스크린 인쇄됨)을 갖는 Si 기재 (면적 243  $\text{cm}^2$ , p형 (봉소) 벌크 규소의 200  $\mu\text{m}$  두께의 다결정 규소 웨이퍼로, n형 확산된  $\text{POCl}_3$  이미터(emitter), 산으로 텍스처링된 표면, CVD에 의해 적용된 웨이퍼의 이미터 상의  $\text{SiN}_x$  ARC 층을 가짐)의 전면 상에, 전면 은 페이스트 (이. 아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니로부터 구매가능한 PV159, 금속을 제외한 무기 함량: 7 중량%, 유리 프릿 함량: 2 중량%)를, 서로 간의 거리가 2.25  $\text{mm}$ 인 95  $\mu\text{m}$  폭의 평행 평거 라인 및 평거라인을 직각으로 교차하는 2개의 2  $\text{mm}$  폭 및 15  $\mu\text{m}$  두께의 평행 버스바로서 스크린 인쇄하고 건조시켰다. 이어서, 은 페이스트 B를 서로 간의 거리가 2.25  $\text{mm}$ 인 95  $\mu\text{m}$  폭의 평행 평거 라인으로서, 평거 라인의 하부 세트와 중첩되도록 스크린 인쇄하였다. 모든 금속 페이스트는 동시 소성 전에 건조시켰다. 소성 후 평거의 총 두께는 34  $\mu\text{m}$ 였다.

[0060] 은 페이스트 B는 85 중량%의 은 분말 (평균 입자 크기 2  $\mu\text{m}$ ) 및 15 중량%의 유기 비히클 (유기 중합체성 수지 및 유기 용매) + 유리 프릿 (평균 입자 크기 0.8  $\mu\text{m}$ )을 포함하였다. 은 페이스트 B의 유리 프릿 함량은 0.5 중량%였다. 표 1은 사용한 유리 프릿 유형의 조성 데이터를 제공한다.

[0061] (ii) 이어서, 인쇄된 웨이퍼를 구역 온도가 구역 1에서 500°C, 구역 2에서 525°C, 구역 3에서 550°C, 구역 4에서 600°C, 구역 5에서 925°C 및 마지막 구역에서 900°C로 설정된 데스파치 소성로(Despatch furnace) 내에서 3000  $\text{mm}/\text{min}$ 의 벨트 속도로 소성하였다. 소성 후에, 금속화된 웨이퍼는 기능적인 광기전력 소자(photovoltaic device)가 된다.

[0062] 전기 성능의 측정을 실시하였다. 또한, 레이다운(laydown)을 측정하였다.

[0063] (2) 테스트 절차

[0064] 효율

[0065] 광변환 효율을 측정할 목적으로, 전술한 방법에 따라 형성한 태양 전지를 시판용 I-V 테스터 (에이치.에이.엘.엠 엘렉트로닉 게엠베하(h.a.l.m. elektronik GmbH)에 의해 공급됨) 내에 넣었다. I-V 테스터에 있는 램프가 기지의 세기(대략 1000  $\text{W}/\text{m}^2$ )의 태양광을 시뮬레이팅하였고 전지의 이미터를 조명하였다. 소성된 전지 상에 인쇄된 금속 배선들이 이어서 4개의 전기 탐침과 접촉되었다. I-V 응답 곡선을 계산하기 위해, 태양 전지에 의해 발생된 광전류 (Voc, 개방 회로 전압; Isc, 단락 회로 전류)를 일정 범위의 저항에 걸쳐 측정하였다.

[0066] 표 2는 실시예 1 (본 발명에 따름) 및 비교예 2에 대한 개요를 제공한다.

[0067] [표 1]

유리 유형		유리 조성 (중량%):						
		$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	PBO	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{PbF}_2$
페이스트 A 중의 유리	22	0.4	7.5	46.8	6.8	5.8	10.7	
페이스트 B 중의 유리	28	4.7	8.1	55.9		3.3		

[0068]

[0069] [표 2]

실시 예	제1 중	제2 중	총 레이다운 (mg)	Voc (mV)	Isc (A)	효율 (%)	FF (%)	그리드 저항 ( $\text{m}\Omega$ )
1	PV159	B	344	606.7	8.12	15.66	77.4	15.4
2	PV159	PV159	438	612.7	8.15	15.13	73.8	21.9

[0070]