



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0001677
(43) 공개일자 2012년01월04일

(51) Int. Cl.

C09D 11/00 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0063173

(22) 출원일자 2011년06월28일

심사청구일자 2011년06월28일

(30) 우선권주장

1020100062329 2010년06월29일 대한민국(KR)

1020110016196 2011년02월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 종암로 1 (안암동5가, 고려대역)

(72) 발명자

허주열

서울특별시 광진구 아차산로 552, 2동 1304호 (광장동, 극동아파트)

김현강

서울특별시 동대문구 무학로42길 35-1, 203호 (제기동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이지

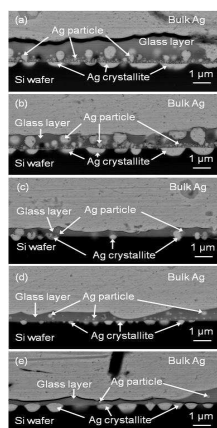
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 질화규소 및 산화규소의 에칭을 위한 액상 첨가제, 이를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 형성용 금속 잉크 및 실리콘 태양전지 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제, 이를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 형성용 금속 잉크 및 실리콘 태양전지 전극의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속의 질산화물 또는 아세트산화물 또는 이들의 수화물을 포함하는 액상 첨가제, 상기 액상 첨가제와 금속이 혼합된 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉식 인쇄용 금속 잉크에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 비접촉식 인쇄가 가능한 규소화합물 에칭용 액상 첨가제가 제공될 수 있다. 이러한 액상 첨가제를 금속 입자가 분산된 용액 또는 금속화합물이 용해되어 있는 용액과 혼합하여 실리콘 태양전지 전극 형성용 금속 잉크를 제조할 수 있다. 상기 금속 잉크를 실리콘 기판에 비접촉 방법으로 인쇄하여 비교적 낮은 온도에서 소성함으로써, 반사방지막 및 페시베이션막에 사용되는 규소화합물 층의 에칭 및 전극의 형성이 한 단계로 이루어지는 효율적인 실리콘 태양전지 전극의 형성방법이 제공될 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

정보록

경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 107동 1306호
(신봉동, 신봉마을엘지자이1차아파트)

조성빈

서울특별시 동대문구 무학로 184, 임마누엘 오피스
텔 101호 (용두동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008NPV08P0900002009

부처명 에너지관리공단

연구관리전문기관 에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지기술개발사업

연구과제명 비접촉식 공정을 이용한 초박형 고효율 실리콘 태양전지 기술개발

기여율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2008.10.01 ~ 2011.07.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0014480

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 고효율 실리콘 태양전지용 전극 페이스트의 무연 glass frit 반응기구 및 개발 연구

기여율 1/2

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는 규소 또는 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제:

- 1) 금속의 질산화물(metal nitrate), 아세트산화물(metal acetate), 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 제 1 성분; 및
- 2) 유기용매.

청구항 2

제1항에 있어서,

제 1 성분의 금속과는 다른 금속의 질산화물(metal nitrate), 아세트산화물(metal acetate), 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 제 2 성분을 더 포함하는 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 규소화합물은 질화규소(SiN_x) 및 산화규소(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제 1 성분은 납(lead)의 질산화물, 아세트산화물 또는 이의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 제 2 성분은 아연의 질산화물, 아세트산화물, 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 제 2 성분은 질산아연 옥수화물인 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 알콜, 폴리하이드릭알콜, 에테르, 글리콜 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 폴리하이드릭알콜은 에틸렌글리콜인 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제.

청구항 9

하기를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크.

- 1) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 액상 첨가제; 및
- 2) 전극 형성용 금속.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 액상 첨가제의 (Pb+Zn)의 질량비와 전극 형성용 금속의 질량비는 5:95 내지 1:99인 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 금속은 은 또는 니켈인 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 금속은 직경이 200 nm 내지 5 nm인 입자 상태인 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크.

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 금속은 금속화합물로서 용매에 용해된 상태인 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 금속화합물은 질산은(silver nitrate) 또는 질산니켈(nickel nitrate)인 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크.

청구항 15

하기의 단계를 포함하는 실리콘 태양전지 전극의 제조방법.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 액상 첨가제를 준비하는 단계;

상기 액상 첨가제와 금속을 혼합하여 금속 잉크를 제조하는 단계;

상기 제조된 금속 잉크를 태양전지의 전면(front side) 또는 후면(back side) 규소화합물 층에 비접촉식으로 인쇄 또는 도포하는 단계; 및

상기 금속 잉크를 700℃ 내지 850℃에서 소성하는 단계.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 인쇄 또는 도포된 금속 잉크를 120℃ 내지 350℃에서 유기용매를 건조시키는 단계를 더 포함하는 실리콘 태양전지 전극 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 규소화합물은 질화규소(SiN_x) 및 산화규소(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 실리콘 태양전지 전극의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 상기 단계를 포함하여 제조된 실리콘 태양전지의 전극에 도금 공정을 통해 벌크 금속의 종횡비(aspect ratio)를 증가시키는 단계를 더 포함하는 실리콘 태양전지 전극의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 도금 공정은 광야기 도금(light-induced plating)인 실리콘 태양전지 전극의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 질화규소 및 산화규소의 에칭을 위한 액상 첨가제, 이를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 형성용 금속 잉크 및 실리콘 태양전지 전극의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속의 질산화물 또는 아세트산화물을 포함하는 액상 첨가제, 상기 액상 첨가제가 혼합된 비접촉 인쇄용 금속 잉크에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 질화규소층 또는 산화규소층의 에칭과 전극의 형성이 한 단계(single step)의 비접촉 인쇄로 수행될 수 있는 실리콘 태양전지 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘 태양전지의 전면과 후면에 전극을 형성하기 위한 방법 중의 하나로는 인쇄법이 있다. 이러한 인쇄법은 접촉식 인쇄법과 비접촉식 인쇄법으로 나누어질 수 있다. 접촉식 인쇄법 중의 한 가지인 스크린 인쇄법은 규소 기판 상부에 금속 페이스트를 사용하여 회로를 인쇄한 후 열처리를 통해 전극을 형성하는 방법이다. 상기 금속 페이스트는 일반적으로 반사방지막(anti-reflection coating, ARC) 또는 패시베이션(passivation)막의 에칭을 위한 유리분말과 n형 또는 p형 규소 기판과의 전극형성을 위한 금속분말을 포함하고 있다.

[0003] 규소 기판 상에 인쇄되어 열처리된 상기 금속 페이스트는 반사방지막 또는 패시베이션막을 에칭하고, 규소 기판과 반응하여 규소 기판의 표면에 금속 결정립(crystallite)을 생성한다. 이렇게 생성된 금속 결정립은 p형 또는 n형 규소 기판과 오믹접촉(ohmic contact)을 형성하게 되는데, 이를 통해 실리콘 태양전지의 전극이 형성될 수 있다.

[0004] 하지만 상기 스크린 인쇄법과 같은 접촉식 인쇄법은 인쇄 시 규소 기판에 가해지는 압력 때문에 규소 기판이 파손될 수 있다는 단점이 있다. 이러한 기판의 파손 문제는 실리콘 태양전지가 점차 박형화됨에 따라 더욱 심각해지고 있다.

[0005] 이에 반해, 비접촉식 인쇄법은 인쇄 공정 동안 규소 기판에 압력이 가해지지 않기 때문에 접촉식 인쇄법에서 발생할 수 있는 태양전지의 파손을 방지할 수 있다. 비접촉식 인쇄법으로는 잉크젯(ink jet) 인쇄법, 에어로졸젯(aerosol jet) 인쇄법 등이 있다. 비접촉식 인쇄법은 미세한 노즐(nozzle)을 통해 인쇄 물질을 분사하는 방법이기 때문에 스크린 인쇄법과 달리 점도가 낮은 액상의 금속 잉크(ink)를 사용한다. 금속 잉크는 일반적으로 은(Ag) 잉크가 사용되며 인쇄 시 분사 노즐의 막힘을 방지하기 위해 은 나노입자가 용매에 분산되어 있는 잉크나 은 화합물이 유기용매에 녹아 있는 형태의 MOD(metallo-organic decomposition) 잉크를 사용한다.

[0006] 상기 비접촉 인쇄법은 배선 형성에 필요한 물질을 낭비없이 인쇄할 수 있는 간단한 공정을 제공한다. 이러한 이유로 비접촉 인쇄법은 태양전지 산업분야에서 박형화되는 실리콘 태양전지의 제조 공정 개선 및 수율을 높일 수 있는 기술로 주목받고 있다.

[0007] 하지만 상기 비접촉식 인쇄법에 사용되는 종래의 은 잉크는 부도체인 질화규소(SiN_x 및 $\text{SiN}_x:\text{H}$) 반사방지막과 산

화규소(SiO_2) 페시베이션막을 에칭할 수 없기 때문에, 은 잉크를 인쇄하기 전에 반사방지막 또는 페시베이션막을 에칭할 수 있는 물질을 먼저 인쇄하여 에칭을 거친 다음 전극의 형성을 위한 배선 패턴을 형성하는 방식을 이용하고 있다. 따라서, 종래의 은 잉크를 사용한 비접촉식 인쇄는 부도체막 에칭과 전극형성이라는 두 단계의 공정이 소요되므로, 전체 공정의 효율성 및 비용측면에서 문제점을 안고 있다.

- [0008] 한 번의 비접촉식 인쇄로 질화규소 또는 산화규소를 포함하는 부도체막이 증착된 규소 기판에 전극을 형성하기 위한 방안으로 부도체막을 에칭할 수 있는 유리 나노분말을 은 잉크에 혼합하는 방법이 고려되고 있다. 그러나 유리 나노분말은 제조비용이 높고, 비접촉식 인쇄용 금속 잉크와의 혼합이 어려운 문제점을 안고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 발명자들은 비접촉식 인쇄법을 이용하여 보다 효율적으로 박막 실리콘 태양전지의 전극을 제조하고자 노력한 결과 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0010] 결국 본 발명의 목적은 금속 잉크에 혼합되어 질화규소층 또는 산화규소층의 에칭을 가능하게 하는 액상 첨가제를 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 실리콘 태양전지의 전극 제조를 위한 상기 액상 첨가제가 혼합된 비접촉 인쇄용 금속 잉크를 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 비접촉 인쇄용 금속 잉크를 이용한 실리콘 태양전지의 전극 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 1) 금속의 질산화물(metal nitrate), 아세트산화물(metal acetate), 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 제 1 성분; 및 2) 유기용매를 포함하는 규소 또는 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제가 제공될 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 상기 액상 첨가제는 제 1 성분의 금속과는 다른 금속의 질산화물(metal nitrate), 아세트산화물(metal acetate), 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 제 2 성분을 더 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 규소화합물은 질화규소(SiN_x) 및 산화규소(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 성분은 납(lead)의 질산화물, 아세트산화물, 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 성분은 질산납일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 따르면, 상기 제 2 성분은 아연(Zn)의 질산화물, 아세트산화물, 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 따르면, 상기 제 2 성분은 질산아연 옥수화물일 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 따르면, 상기 유기용매는 알콜, 폴리하이드릭알콜, 에테르, 글리콜 에테르로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 따르면, 상기 유기용매는 폴리하이드릭알콜일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리하이드릭알콜은 에틸렌글리콜일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크가 제공될 수 있다.
- [0024] 1) 상기에 따른 액상 첨가제; 및

- [0025] 2) 전극 형성용 금속.
- [0026] 일 실시예에 따르면, 상기 액상 첨가제의 (Pb+Zn)의 질량비와 전극 형성용 금속의 질량비는 5:95 내지 1:99일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 은 또는 니켈일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 직경이 200 nm 내지 5 nm일 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 금속화합물로서 용매에 용해된 상태일 수 있다.
- [0030] 일 실시예에 따르면, 상기 금속화합물은 질산은(silver nitrate) 또는 질산니켈(nickel nitrate)일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 하기의 단계를 포함하는 실리콘 태양전지 전극의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0032] 상기에 따른 액상 첨가제를 준비하는 단계; 상기 액상 첨가제와 금속을 혼합하여 금속 잉크를 제조하는 단계; 상기 제조된 금속 잉크를 태양전지의 전면(front side) 또는 후면(back side) 규소화합물 층에 비접촉식으로 인쇄 또는 도포하는 단계; 및 상기 금속 잉크를 700℃ 내지 850℃에서 소성하는 단계.
- [0033] 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에는 인쇄 또는 도포된 금속 잉크의 유기용매를 120℃ 내지 350℃에서 건조시키는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 따르면, 상기 규소화합물은 질화규소(SiN_x) 및 산화규소(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 따르면, 상기 제조된 실리콘 태양전지의 전극에 도금 공정을 통해 벌크 은의 종횡비(aspect ratio)를 증가시키는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0036] 일 실시예에 따르면, 상기 도금 공정은 광야기 도금(light-induced plating)일 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따르면 800℃이하의 온도에서 소성 공정을 통해 질화규소 또는 산화규소 에칭이 가능한 액상 첨가제가 제공될 수 있다. 이러한 액상 첨가제와 금속 잉크를 혼합함으로써 실리콘 태양전지 전극 형성을 위한 비접촉 인쇄용 금속잉크를 제조할 수 있으며, 이를 질화규소층 혹은 산화규소층을 포함하는 실리콘 기판에 비접촉 방법으로 인쇄하여 소성함으로써 규소 기판 표면에 존재하는 질화규소층 또는 산화규소층의 에칭(fire-through)을 통해 규소 기판에 전극을 형성하는 실리콘 태양전지 전극의 형성방법이 제공될 수 있다. 본 발명에 따르면, 스크린 인쇄법을 포함하는 접촉식 인쇄법의 적용이 곤란한 두께 130 nm 이하의 박형 실리콘 태양전지를 제조함에 있어서, 한 번의 비접촉식 인쇄공정과 소성 공정을 통해 태양전지 표면의 질화규소층 또는 산화규소층에 대한 에칭과 전극의 형성을 동시에 수행할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면 전극의 제조공정이 단순해지는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 질화규소(SiN_x :H)가 80 nm 두께로 코팅된 (100) 규소 기판에 (a) 은 나노입자 잉크와 (b) 본 발명에 따른 액상 첨가제를 각각 잉크젯 인쇄한 후 건조와 소성 공정을 거친 시편의 횡단면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 상기 (100) 규소 기판은 통상적으로 당업계에서 폭넓게 사용되는 단결정 규소기판 일종을 지칭하는 것이다.
- 도 2는 알루미늄(Al_2O_3) 기판과 질화규소(SiN_x :H)가 80 nm 두께로 코팅된 (100) 규소 기판 각각에 본 발명에 따른 액상 첨가제를 잉크젯 인쇄하고 건조와 소성 공정을 거친 시편의 표면에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴을 비교한 것이다.
- 도 3은 질화규소(SiN_x :H)가 80 nm 두께로 코팅된 (100) 규소 기판에 본 발명의 액상 첨가제가 다양한 비율로 혼합된 은 나노입자 잉크를 잉크젯 인쇄하고 건조와 소성 공정을 거친 시편의 횡단면에 대한 SEM 사진을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0040] 본 발명의 일 측면에 따르면, 1) 금속의 질산화물(metal nitrate), 아세트산화물(metal acetate), 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 제 1 성분; 및 2) 유기용매를 포함하는 규소 또는 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제가 제공될 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 성분의 금속과는 다른 금속의 질산화물(metal nitrate), 아세트산화물(metal acetate), 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 제 2 성분이 더 포함될 수 있다.
- [0042] 하기 표 1에는 본 발명에 따른 규소 또는 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제에 대한 조성비가 나타나 있다.
- [0043] 일 실시예에 따르면, 상기 규소화합물은 질화규소(SiN_x) 및 산화규소(SiO_2)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 상기 액상 첨가제는 비접촉식 인쇄법에 따라 태양전지의 질화규소(SiN_x 및 $\text{SiN}_x\text{:H}$) 반사방지막과 산화규소(SiO_2) 페시베이션막을 에칭할 수 있다.
- [0044] 도 1을 참조하면, 질화규소층에 대한 본 발명에 따른 액상 첨가제의 에칭 효과를 확인할 수 있다.
- [0045] 도 1의 (a)는 질화규소층이 코팅된 규소 기판 상에 시판 중인 은 나노입자 잉크(DGP-45HTG, ANP Co.)를 인쇄한 경우이고, (b)는 본 발명에 따른 액상 첨가제(실시예 2)를 인쇄한 경우의 규소 기판의 단면 SEM 사진이다.
- [0046] 상기 도 1(a) 및 (b)는 동일한 건조조건 및 소성 공정 조건을 거친 후 관찰되었다.
- [0047] 도 1(a)의 상용 은 잉크의 소성 공정 결과를 참조하면, 규소 기판에 코팅된 질화규소층이 평활한 모습을 그대로 유지하고 있어, 에칭(fire-through)이 일어나지 않았음을 알 수 있다.
- [0048] 반면, 도 1(b)는 소성 전 평활(flat)했던 규소 기판의 표면이 굴곡진(corrupted) 표면 형태로 변화되었음을 알 수 있다. 이는 상기 액상 첨가제가 소성 공정을 통해 질화규소층을 에칭(fire-through)하였음을 나타내는 결과이다.
- [0049] 또한, 도 1(b)의 규소 기판 위에 존재하는 잔여 산화물(residual oxide)에 대한 EDS(energy dispersive X-ray spectrometry) 분석 결과에서는 상당한 양의 규소가 검출되었다. 즉, 본 발명에 따른 상기 액상 첨가제에는 규소가 전혀 첨가되지 않았음에도 불구하고, 액상 첨가제를 규소 기판 상에 도포하고 소성한 후에는 상당한 양의 규소가 검출된 것이다. 이는 상기 액상 첨가제가 규소 기판 상의 질화규소 또는 실리콘 기판의 규소 성분과 화학적으로 반응하였음을 뒷받침하고 있다.
- [0050] 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 상기 잔여 산화물 내에서는 순수한 납 입자 및 아연 농축 산화물(Zn-rich oxide)의 존재도 확인되었다.
- [0051] 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 성분은 납(lead)의 질산화물, 아세트산화물, 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 성분은 질산납일 수 있다.
- [0053] 하기 표 1을 참조하면, 제 1 성분이 첨가되지 않은 경우에는 규소화합물의 에칭이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 액상 첨가제는 제 1 성분을 필수성분으로 포함한다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 상기 제 2 성분은 아연의 질산화물, 아세트산화물, 또는 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0055] 일 실시예에 따르면, 상기 제 2 성분은 질산아연 옥수화물일 수 있다.
- [0056] 상기 아연 화합물은 액상 첨가제의 필수 성분은 아니다.
- [0057] 본 발명에 따른 액상 첨가제는 질화규소층 또는 산화규소층에 인쇄 또는 도포되는 경우, 소성 공정 중 유리상(glass phase)을 형성할 수 있다.
- [0058] 그러나, 납 화합물과 함께 아연 화합물을 첨가하는 것이 소성 공정 중 용융상태의 유리상 형성을 촉진하여 실리

콘 태양전지의 전극 형성에 유리한 것으로 나타났다.

- [0059] 표 1을 참조하면, Pb와 Zn의 비율은 100:0 내지 10:90일 수 있다. 보다 바람직하게는 Pb와 Zn의 비율은 91:9 내지 54:46일 수 있다.
- [0060] 도 2에는 알루미늄(Al_2O_3) 기판과 질화규소($SiN_x:H$)가 80 nm 두께로 코팅된 규소 기판 각각에 상기 실시예 2의 액상 첨가제를 잉크젯 인쇄하고 상기의 건조와 소성 공정을 거친 시편의 표면에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴을 비교한 결과가 나타나 있다.
- [0061] 도 2를 참조하면, 상기 액상 첨가제가 알루미늄 기판 상에서 소성된 경우, 잔여물은 산화납(PbO , JCPDS 05-0570) 및 산화아연(ZnO , JCPDS 36-1451)로 이루어져 있으며, 이는 최초 액상 첨가제에 첨가된 질산화물로부터 기인한 것임을 알 수 있다. 이 경우에는 유리상(glass phase)은 형성되지 않았다.
- [0062] 그러나, 상기 액상 첨가제를 질화규소가 코팅된 규소 기판 상에서 소성시킨 경우, 그 잔여물은 유리상(glass phase) 및 결정상(crystalline phases)의 혼합물인 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 도 1(b)에도 나타나 있다.
- [0063] 상기 결정상의 피크는 $PbZnSiO_4$ (JCPDS 20-0607) 및 Pb (JCPDS 04-0686)를 나타내며, 이는 도 1(b)의 결과와도 일치한다. 따라서, 소성 공정 중 상기 액상 첨가제의 질산화물이 산화물로 열분해 된 후, 질화규소 및 규소 기판과 반응하여 용융상태의 유리상(molten glass phase)을 형성하는 것을 알 수 있다. 상기 유리상 내에 존재하는 납 입자는 소성 공정 중 생성된 산화납과 질화규소층 또는 규소 기판 사이의 산화환원 반응(redox reaction)을 통해 생성되었을 가능성이 크다.
- [0064] 일 실시예에 따르면, 상기 유기용매는 알콜, 폴리하이드릭알콜, 에테르, 글리콜 에테르로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0065] 일 실시예에 따르면, 상기 유기용매는 폴리하이드릭알콜일 수 있다.
- [0066] 폴리하이드릭알콜은 분자 내에 알콜성 하이드록시기($-OH$)를 2개 이상 갖는 알콜이다. 하이드록시기의 수에 따라 2가알콜(글리콜 $HOCH_2CH_2OH$), 3가알콜(글리세롤 $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$) 등으로 분류된다. 1가의 알콜과 마찬가지로 물과 잘 섞이는 성질을 나타내며, 에스테르에테르 등을 만드는 점도 1가 알콜과 유사하고, 용제로 많이 사용된다.
- [0067] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리하이드릭알콜은 에틸렌글리콜(ethylene glycol)일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 1) 상기 액상 첨가제; 및 2) 전극 형성용 금속을 포함하는 실리콘 태양전지 전극 제조를 위한 비접촉 인쇄용 금속 잉크가 제공될 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 액상 첨가제를 금속 잉크와 혼합하여 실리콘 기판 상에 인쇄한 다음, 소성 공정을 거쳐 전극형성 여부를 조사하였으며, 그 결과를 하기 표 2, 3, 5 및 6에 나타내었다.
- [0070] 상기 전극형성은 질화규소 또는 산화규소의 막이 에칭된 다음, 은 나노입자가 에미터 층에 결정립을 형성함으로써 규소 기판 상의 벌크 은과 에미터 층이 전기적으로 연결된 상태를 의미한다. 따라서, 전극형성을 위해서는 인쇄되는 물질에 포함된 금속 성분이 결정립을 형성하여 전기적 연결, 특히 옴릭 접촉(ohmic contact)을 형성하는 것이 매우 중요하다.
- [0071] 일반적으로 스크린 인쇄법을 이용한 실리콘 태양전지의 전극 제조에서는 은 페이스트에 포함되어 있는 유리분말(glass frit)이 소성 공정 중 질화규소층을 에칭하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.
- [0072] 스크린 인쇄법에 의한 실리콘 태양전지의 전극 형성 기구(mechanism)에 근거하면, 상기 유리분말은 소성 공정 중에 용융되어 은 이온(Ag^+)이 규소 기판 표면으로 확산하는 매질로 작용하기 때문에 은 결정립의 생성에 필수적인 것으로 알려져 있다.
- [0073] 도 3의 결과는 본 발명에 따른 비접촉식 인쇄용 은 잉크에 혼합된 액상 첨가제가 소성 공정 중에 기존의 은 페이스트에 포함된 유리분말과 유사한 역할을 수행하고 있음을 나타내고 있다.

- [0074] 도 3은 상기 표 2의 실시예 16 내지 20과 같이 제조된 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 나노입자 잉크를 각각 질화규소($\text{SiN}_x\text{:H}$)가 80 nm 두께로 코팅된 n-형 단결정 규소 기판에 인쇄하여 건조 공정을 거친 후, 상기 표 6의 실시예 56과 같은 조건으로 소성 공정을 거친 시편의 단면 SEM 사진이다.
- [0075] 도 3을 참조하면, 전극 형성용 은 나노입자 잉크에 함유된 $\text{Ag}:(\text{Pb} + \text{Zn})$ 의 질량비가 95:5로부터 99:1로 변화하는 것에 관계없이 소성 공정을 통해 질화규소층이 에칭(fire-through)되고 은 결정립(Ag crystallite)이 규소 기판 표면에 생성된 것을 알 수 있다. 이때, $\text{Ag}:(\text{Pb} + \text{Zn})$ 의 질량비는 각각 (a)95:5, (b)96:4, (c)97:3, (d)98:2 및 (e)99:1이다.
- [0076] 또한, 도 3에서 은 결정립이 생성된 규소 기판과 소결된 벌크 은(bulk Ag) 사이에는 은 입자가 분산되어 있는 유리상 층(glass layer)이 존재하는 것을 알 수 있다.
- [0077] EDS 분석 결과, 상기의 유리상 층은 납, 규소 및 아연의 산화물로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 상기 유리상을 포함하는 단면 미세조직(cross-sectional microstructure)은 은 페이스트를 스크린 프린팅하여 제조된 실리콘 태양전지 전극의 단면 미세조직과 매우 유사한 형태를 나타내고 있다.
- [0078] 일 실시예에 따르면, 상기 액상 첨가제의 (Pb+Zn)와 전극 형성용 금속의 질량비는 5:95 내지 1:99일 수 있다.
- [0079] 도 3을 참조하면, 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 잉크에 포함되는 액상 첨가제의 양이 감소함에 따라 상기 유리상 층의 두께가 감소하는 것을 알 수 있다. 낮은 접촉저항을 갖는 양질의 오믹 전극(또는 오믹 접촉, ohmic contact)을 형성하기 위해서는 규소 기판과 벌크 은 사이에 존재하는 유리상 층의 두께가 얇을수록 바람직하다. 본 발명의 실시예에 따르면 액상 첨가제는 은 잉크 내에 함유된 은(Ag) 입자의 질량 대비 (Pb + Zn)의 질량이 99:1이 되는 정도의 소량 첨가만으로도 소성 공정을 통해 질화규소층을 에칭하고 규소 기판에 은 결정립(Ag crystallite)을 형성할 수 있음을 확인하였다.
- [0080] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 은 또는 니켈일 수 있다.
- [0081] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 직경이 200 nm 내지 5 nm일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 한 가지 목적은 인쇄가 가능한 금속 잉크를 제공하는 것이며, 특히 비접촉식 잉크젯 인쇄가 가능한 것이 바람직하다. 금속 잉크에 포함되는 금속 입자의 직경이 200 nm 보다 큰 경우에는 미세한 배선 패턴의 형성이 어렵고, 노즐이 막힐 수 있으며, 금속 입자의 분산이 나빠져 잉크의 품질이 열화되는 단점이 있다. 금속 입자의 직경이 5 nm보다 작은 경우에는 금속 잉크의 흐름성이 낮아져 역시 노즐이 막히거나, 금속 입자의 표면 특성이 변화하여 잉크의 품질이 열화되는 단점이 있어 바람직하지 않다.
- [0083]
- [0084] 일 실시예에 따르면, 상기 금속은 금속화합물로서 용매에 용해된 상태일 수 있다.
- [0085] 일 실시예에 따르면, 상기 금속화합물은 질산은(silver nitrate) 또는 질산니켈(nickel nitrate)일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 금속화합물은 상기 유기용매에 잘 용해되는 것이 유리하다. 본 발명은 비접촉식 인쇄가 가능한 액상 첨가제를 제공하기 때문이다. 질산니켈 역시 상기 유기용매에 잘 용해되며, 태양전지의 전극 형성에 사용될 수 있다. 질산니켈은 보통 수화물로 존재하기 때문에 이것의 수화물까지 포함하는 것이 바람직하다.
- [0087] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기에 따른 액상 첨가제를 준비하는 단계; 상기 액상 첨가제와 금속을 혼합하여 금속 잉크를 제조하는 단계; 상기 제조된 금속 잉크를 태양전지의 전면(front side) 또는 후면(back side) 규소화합물 층에 비접촉식으로 인쇄 또는 도포하는 단계; 및 상기 금속 잉크를 700℃ 내지 850℃, 보다 바람직하게는 700℃ 내지 835℃에서 소성하는 단계를 포함하는 실리콘 태양전지 전극의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0088] 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에는 인쇄 또는 도포된 금속 잉크를 120℃ 내지 350℃에서 유기용매를 건조시키는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0089] 본 발명에 따른 액상 첨가제에 용해되어 있는 질산납, 아세트산납 및 질산아연옥수화물의 열분해 온도(thermal decomposition temperature)는 각각 455℃, 180℃ 및 145℃로 알려져 있다. 표 6에 나타나 있는 바와 같이, 700℃ 내지 800℃에서 소성 공정을 거칠 경우, 소성 과정 중에 질산납은 PbO , NO_x 및 O_2 로 열분해될 것으로 예상

된다. 연이어 상기 열분해된 PbO가 질화규소 및 규소와 반응하여 용융상태의 PbO-SiO₂ 유리상을 형성할 개연성이 높다. 이러한 사실은 도 1(b) 및 도 3의 단면 SEM 사진으로부터 확인할 수 있다.

[0090] 산화납-산화규소 2원계 산화물의 공정온도(eutectic temperature)는 약 700℃이며, 은-규소 2원계 합금의 공정온도는 835℃이다. 본 발명에 따른 상기 액상 첨가제를 이용하면 은-규소의 공정온도보다 낮은 700℃와 800℃사이의 온도에서 질화규소층이 에칭되고, 규소 기판과 벌크 은 사이에 옴믹 전극이 형성되는 것을 알 수 있다.

[0091] 따라서, 본 발명의 액상 첨가제를 이용하면 접촉식 인쇄법의 적용이 어려운 박형 실리콘 태양전지의 전극을 한 단계(single step)의 비접촉식 인쇄와 소성 공정을 통해 제조할 수 있다.

[0092] 일 실시예에 따르면, 상기 규소화합물은 질화규소(SiN_x) 및 산화규소(SiO₂)로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0093] 일 실시예에 따르면, 상기 제조된 실리콘 태양전지의 전극에 도금 공정을 통해 벌크 은의 종횡비(aspect ratio)를 증가시키는 단계가 더 포함될 수 있다.

[0094] 일 실시예에 따르면, 상기 도금 공정은 광야기 도금(light-induced plating)일 수 있다.

[0095] 상기 도금 공정을 통해 증가되는 종횡비(aspect ratio)는 10배 내지 40배일 수 있다. 즉, 금속 잉크를 비접촉식 인쇄하고 건조 공정과 소성 공정을 거치면 1 m 내지 2 m의 두께를 갖는 벌크 은이 형성되고, 도금법을 통해 상기 벌크 은의 두께를 40 m까지 증가시킬 수 있다.

[0096] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0097] 실시예

[0098] 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제의 제조

[0099] 하기의 표 1과 같이 제 1성분 및 제 2성분 분말을 다양한 비율로 상온의 유기용매에 용해(solution)함으로써 규소화합물의 에칭을 위한 액상 첨가제를 제조하였다.

[0100] 유기용매로서 에틸렌글리콜을 사용한 경우에는 제 1성분인 질산납(Pb(NO₃)₂) 또는 아세트산납(Pb(C₂H₃O₂)₄)과 제 2성분인 질산아연옥수화물(Zn(NO₃)₂·6H₂O)이 상온에서 용이하게 용해되었다. 유기용매로서 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(TGME)을 사용한 경우에는 제 1성분인 질산납(Pb(NO₃)₂)과 제 2성분인 질산아연옥수화물(Zn(NO₃)₂·6H₂O)이 상온에서 용이하게 용해되었다. 표 1의 실시예에서 나타난 바와 같이 액상 첨가제를 제조함에 있어서 2 ml의 유기용매에 용해한 제 1성분인 납 화합물과 제 2성분인 아연 화합물의 비율은 이들 화합물 각각에 포함되어 있는 납(Pb)과 아연(Zn)의 질량비가 100:0으로부터 0:100으로 변화되도록 조절하였다. 이를 각 성분의 함량으로 나타내면 하기 표 1과 같다.

표 1

[0101]

실시예	Pb:Zn (질량비)	제1성분 (g)		제2성분 (g)		유기용매(ml)		규소화합물 에칭여부
1	100:0	질산납	0.15	질산아연 옥수화물	0	에틸렌 글리콜	2	○
2	91:9		0.14		0.04			○
3	73:27		0.11		0.11			○
4	54:46		0.07		0.19			○
5	33:67		0.04		0.27			○
6	11:89		0.02		0.34			○
7	0:100		0		0.38			×
8	91:9	아세트산납	0.19	질산아연 옥수화물	0.04	에틸렌 글리콜	2	○

9	100:0	질산납	0.15	질산아연 육수화물	0	트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에 테르 (TGME)	2	○
10	91:9		0.14		0.038			○
11	73:27		0.11		0.11			○
12	54:46		0.07		0.19			○
13	33:67		0.05		0.27			○
14	11:89		0.02		0.34			○
15	0:100		0		0.38			×

[0102] 상기 표 1의 실시예와 같이 제조된 다양한 액상 첨가제 각각을 질화규소 ($\text{SiN}_x\text{:H}$) 또는 산화규소(SiO_2)가 80 nm 내외의 두께로 코팅된 단결정 규소 기판 상에 잉크젯 인쇄법으로 인쇄한 후, 150℃의 대기 분위기 오븐에서 5분 간 건조하고 RTA(rapid thermal annealing) 로(furnace)를 이용하여 피크 온도 800℃에서 1분간 소성 열처리 공정을 거친 후 로냉(furnace cooling) 하였다. 로냉된 시편은 단면 연마 후 SEM 관찰을 통해 규소화합물층의 에칭 여부를 조사하여 나타내었다.

[0103] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 납 화합물이 함유되지 않은 액상 첨가제의 경우, 규소 기판에 코팅되어 있는 질화규소층과 산화규소층에 대한 에칭이 일어나지 않았다. 따라서, 상기와 같이 800℃ 혹은 그 이하의 소성 온도에서 규소화합물층을 에칭하기 위해서는 액상 첨가제가 납 화합물을 함유하는 것이 필수적이라 할 수 있다.

[0104] 아연 화합물은 액상 첨가제의 필수 성분이라고는 할 수는 없으나, Pb와 Zn의 질량비가 91:9 내지 54:46이 되도록 납 화합물과 함께 아연 화합물을 첨가하는 것이 소성 공정 중 용융상태의 유리상 형성을 촉진하여 실리콘 태양전지의 전극 형성에 유리한 것으로 판명되었다.

[0105] 실리콘 태양전지 전극 형성을 위한 비접촉 인쇄용 은 잉크의 제조

[0106] 상기 표 1의 실시예 1 내지 15에 따라 제조된 액상 첨가제 각각을 상용으로 시판 중인 은 나노입자 잉크(DGP-45HTG, ANP CO.)와 상온에서 혼합하여 하기의 표 2 및 3과 같이 실리콘 태양전지의 전극 형성을 위한 비접촉 인쇄용 은 나노입자 잉크를 제조하였다. 상기의 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 나노입자 잉크 제조에 사용된 상용 은 나노입자 잉크는 평균직경 40 nm의 은 나노입자가 TGME 용매에 분산된 것으로, 잉크에 포함된 은 함량은 32.21 wt.%이었다.

[0107] 상기 표 1의 실시예 2에 따른 액상 첨가제를 (Pb + Zn) 대비 은(Ag) 나노입자의 질량비가 5:95 내지 1:99가 되도록 다양한 비율로 상온의 상용 은 나노입자 잉크에 혼합하였다.

[0108] 이후, 상기와 같이 소성 공정을 거친 다음, 전극형성 여부를 조사하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예	Ag:(Pb+Zn) (질량비)	은 나노입자 잉크(ml)	액상 첨가제(ml)		전극형성 여부
16	99:1	0.5	실시예 2	0.05	○
17	98:2	0.5	실시예 2	0.10	○
18	97:3	0.5	실시예 2	0.15	○
19	96:4	0.5	실시예 2	0.20	○
20	95:5	0.5	실시예 2	0.25	○

[0110] 소성 공정 중 Ag:(Pb + Zn) 질량비가 95:5 내지 96:4로 유지되도록 상기 표 1의 실시예 1과 실시예 3 내지 15에 나타난 액상 첨가제 각각을 상온에서 상용 은 나노입자 잉크에 혼합하였다. 이후, 상기와 같이 소성 공정을 거친 다음, 전극형성 여부를 조사하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

실시예	Ag:(Pb+Zn) (질량비)	은 나노입자 잉크(ml)	액상 첨가제(ml)		전극형성 여부
21	95:5	0.5	실시예 1	0.25	○

22	96:4	0.5	실시예 3	0.25	○
23	96:4	0.5	실시예 4	0.25	○
24	96:4	0.5	실시예 5	0.25	○
25	96:4	0.5	실시예 6	0.25	○
26	96:4	0.5	실시예 7	0.25	×
27	95:5	0.5	실시예 8	0.25	○
28	95:5	0.5	실시예 9	0.25	○
29	95:5	0.5	실시예 10	0.25	○
30	95:5	0.5	실시예 11	0.25	○
31	96:4	0.5	실시예 12	0.25	○
32	96:4	0.5	실시예 13	0.25	○
33	96:4	0.5	실시예 14	0.25	○
34	96:4	0.5	실시예 15	0.25	×

[0112] 상기 표 2와 3에 나타난 바와 같이, 실시예 26 및 실시예 34를 제외한 나머지 경우에는 전극이 형성된 것을 확인할 수 있다. 상기 실시예 26 및 34는 질산납이 없는 액상 첨가제를 이용한 경우이다.

[0113] 본 발명에 따른 액상 첨가제를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 나노입자 잉크는 상온에서 보관하는 동안 어떠한 성분 분리나 침전 현상이 없이 우수한 안정성을 나타내었다.

[0114] 또한, 상용의 은 나노입자 잉크 대신 은 화합물 잉크에 액상 첨가제를 혼합한 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 화합물 잉크(silver compound ink)를 제조하였다.

[0115] 은 화합물 잉크는 은-유기화합물 또는 은-무기화합물로 이루어진 은의 화합물을 유기용매에 녹인 것으로, 액상을 나타낸다. 은 화합물 잉크 중, 은-유기화합물이 유기용매에 녹여진 액상형태의 은 잉크는 일반적으로 은 MOD 잉크라 한다.

[0116] 은 화합물 잉크에 사용되는 은(Ag)의 화합물의 예로는 silver hexafluoroacetylacetonate 1,5-cyclooctadiene ($C_{13}H_{12}AgF_6O_2$), 네오데칸산(neodecanoic acid)은 ($C_{10}H_{19}AgO_2$), 질산은 ($AgNO_3$) 및 염화은 ($AgCl$) 등이 있다.

[0117] 상기 은 화합물 잉크는 액상으로 존재하기 때문에 잉크젯 인쇄법과 같은 비접촉식 인쇄법으로 인쇄가 가능하며 건조 및 소정 공정 중에 은 화합물이 열분해되어 은만 남게 되고 소결이 진행되어 전극(또는 배선)이 형성될 수 있다.

[0118] 실리콘 태양전지에 적용한 결과, 상기 은 화합물 잉크의 경우 역시 본 발명의 액상 첨가제를 혼합한 경우에만 표면의 질화규소층 또는 산화규소층의 에칭(fire-through)을 통한 전극 형성이 가능한 것으로 나타났다.

[0119] 먼저, 하기 표 4와 같이 질산은($AgNO_3$) 분말을 상온의 에틸렌글리콜 용매에 녹여 은 화합물 잉크를 제조하였다. 이렇게 제조된 은 화합물 잉크에 상기 표 1의 실시예 1 내지 15에 나타난 액상 첨가제 각각을 상온에서 혼합하여 하기 표 5와 같이 다양한 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 화합물 잉크를 제조하였다.

[0120] 제조된 은 화합물 잉크를 상기 실시예와 동일한 방법으로 질화규소가 코팅된 단결정 규소 기판에 인쇄하고 소성하여 전극형성 여부를 확인하여 표 5에 나타내었다.

표 4

[0121]

실시예	은화합물(g)		유기용매(ml)	
35	$AgNO_3$	0.39	에틸렌글리콜	1

표 5

[0122]

실시예	Ag:(Pb+Zn) (질량비)	은 MOD 잉크(ml)		액상 첨가제(ml)		전극형성 여부
36	95:5	실시예 35	1	실시예 1	0.25	○
37	95:5	실시예 35	1	실시예 3	0.25	○

38	96:4	실시예 35	1	실시예 4	0.25	○
39	96:4	실시예 35	1	실시예 5	0.25	○
40	96:4	실시예 35	1	실시예 6	0.25	○
41	96:4	실시예 35	1	실시예 7	0.25	×
42	95:5	실시예 35	1	실시예 8	0.25	○
43	95:5	실시예 35	1	실시예 9	0.25	○
44	95:5	실시예 35	1	실시예 10	0.25	○
45	95:5	실시예 35	1	실시예 11	0.25	○
46	96:4	실시예 35	1	실시예 12	0.25	○
47	96:4	실시예 35	1	실시예 13	0.25	○
48	96:4	실시예 35	1	실시예 14	0.25	○
49	96:4	실시예 35	1	실시예 15	0.25	×

[0123] 상기 표 5에 나타난 바와 같이, 실시예 41 및 실시예 49를 제외한 나머지 경우에는 전극이 형성된 것을 확인할 수 있다. 상기 실시예 41 및 49는 질산납이 없는 액상 첨가제를 이용한 경우이다.

[0124] 다양한 소성 조건에서의 실리콘 태양전지 전극의 제조

[0125] 상기 표 2, 3 및 5의 실시예에 따라 제조된 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 나노입자 및 은 화합물 잉크 각각을 80 nm 두께의 질화규소($\text{SiN}_x\text{:H}$)막이 코팅된 n-형 단결정 규소 기판에 잉크젯 인쇄법으로 인쇄하였다. 상기 잉크젯 인쇄에 사용된 인쇄기는 실험실에서 자체 제작된 electro-hydrodynamic 방식의 인쇄기였으며, 형성된 배선의 폭은 1 mm였다.

[0126] 배선이 인쇄된 시편은 150℃의 대기 분위기 오븐(VO-10X, JEIO Tech)에서 5분간 건조 공정을 거친 후, RTA 로 (Korea Vacuum Tech LTD.)에서 30℃/초의 속도로 승온하여 650℃ 내지 800℃의 피크 온도에서 1초 내지 60초간 유지한 후 상온으로 로냉하는 소성(firing) 공정을 실시하였다. 상기 소성 공정의 조건은 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

실시예	피크 온도(℃)	피크온도 유지시간(초)	소성 분위기	전극형성 여부
50	650	1	공기(air)	×
51	700	1	공기(air)	○
52	750	1	공기(air)	○
53	800	1	공기(air)	○
54	800	10	공기(air)	○
55	800	30	공기(air)	○
56	800	60	공기(air)	○

[0128] 상기 소성 공정을 거친 시편은 단면 관찰을 위해 에폭시 수지로 마운팅(mounting)하여 경면 연마(mirror polishing)하였으며, 반응이 일어난 부분은 SEM을 사용하여 후방산란전자 이미지(back-scattered electron image, BEI) 모드에서 미세조직을 관찰하고 에너지분산 X-선 분광법(energy dispersive X-ray spectrometry, EDS)을 이용하여 성분 분석을 실시하였다.

[0129] 도 3은 상기 표 2의 실시예 16 내지 20과 같이 제조된 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 나노입자 잉크를 각각 질화규소($\text{SiN}_x\text{:H}$)가 80 nm 두께로 코팅된 n-형 단결정 규소 기판에 인쇄하여 건조 공정을 거친 후, 상기 표 6의 실시예 56과 같은 조건으로 소성 공정을 거친 시편의 단면 SEM 사진이다.

[0130] 도 3을 참조하면, 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 나노입자 잉크에 함유된 Ag:(Pb + Zn)의 질량비가 95:5로부터 99:1로 변화하는 것에 관계없이 소성 공정을 통해 질화규소층이 에칭(fire-through)되고 은 결정립(Ag crystallite)이 규소 기판 표면에 생성된 것을 알 수 있다.

[0131] 도 3에서 Ag:(Pb + Zn)의 질량비는 각각 (a)95:5, (b)96:4, (c)97:3, (d)98:2 및 (e)99:1이다.

[0132] 또한, 도 3에서 은 결정립이 생성된 규소 기판과 소결된 벌크 은(bulk Ag) 사이에는 은 입자가 분산되어 있는

유리상 층(glass layer)이 존재하는 것을 알 수 있다.

[0133] EDS 분석 결과, 상기의 유리상 층은 납, 규소 및 아연의 산화물로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 상기의 단면 미세조직(cross-sectional microstructure)은 은 페이스트를 스크린 프린팅하여 제조된 실리콘 태양전지 전극의 단면 미세조직과 유사하다.

[0134] 상기 표 3과 표 5에 기재되어 있는 실시예 26, 실시예 34, 실시예 41, 실시예 49를 제외한 실시예에 따라 제조된 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 잉크를 질화규소가 코팅된 규소 기판에 인쇄 후 건조 공정을 거친 다음, 표 6에 기재된 바와 같이 피크온도가 700℃ 또는 그 이상의 온도인 실시예 51 내지 56과 같은 다양한 소성 공정 조건에서 소성 공정을 실시한 경우에도, 도 3과 같이 유사한 미세조직을 나타냄을 확인하였다.

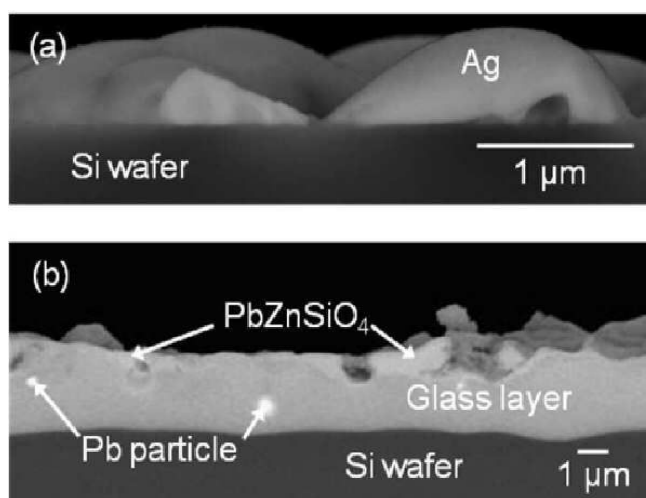
[0135] 상기의 실시예를 통해 본 발명에 따른 액상 첨가제 및 이를 포함하는 실리콘 태양전지 전극 형성용 은 잉크를 사용할 경우, 소성 공정 동안 용융 유리상이 잘 형성되는 것을 알 수 있다.

[0136] 결론적으로, 본 발명에 따르면 상기와 같이 질화규소 및 산화규소를 예칭할 수 있는 비접촉식 인쇄가 가능한 액상 첨가제가 제공될 수 있다. 이러한 액상 첨가제는 소성과정에서 유리상을 형성함으로써 금속 입자의 결정립 형성에 필요한 매질로서 작용할 수 있으며, 금속 결정립의 소결 이후에는 규소 기판과 벌크 금속간의 점착성을 증가시킴으로써 물리적 지지체로 작용할 수 있다. 본 발명에 따른 액상 첨가제를 이용하면 벌크 금속 및 에미터 규소 사이의 얇은 유리상 층 내에 미세하게 분포된 금속 결정립이 형성되도록 할 수 있다. 본 발명에 따른 상기 액상 첨가제를 이용하면 금속-규소 2원계 합금의 공정온도(eutectic temperature)보다 낮은 온도에서 규소화합물의 예칭과 금속 결정립의 형성이 한 단계로 이루어질 수 있는 실리콘 태양전지 전극의 형성방법이 제공될 수 있다.

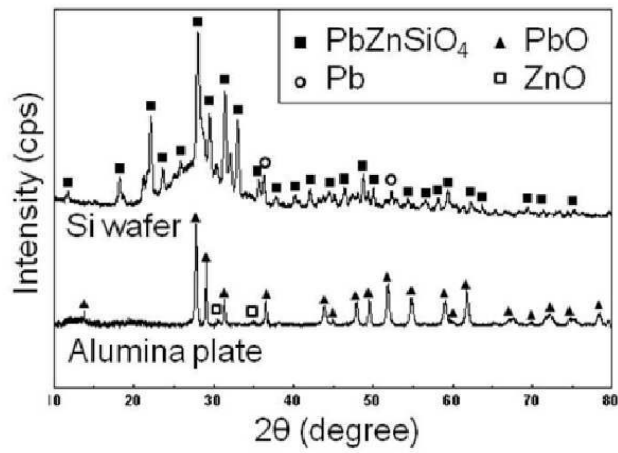
[0137] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

