

SiN_x 층이 코팅된 Si Wafer에 바인더 종류에 따른 Ag 페이스트의 인쇄 특성

강재원^{1,2}, 신호순^{1,a}, 여동훈¹, 정대용²

¹ 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

² 인하대학교 신소재공학과

Printing Properties of Ag Paste with the Variation of Binder on the SiN_x Coated Si Wafer

Jea Won Kang^{1,2}, Hyo Soon Shin^{1,a}, Dong Hun Yeo¹, and Dae Yong Jeong²

¹ Advanced Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
 Seoul 153-801, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 4, 2013; Revised November 19, 2013; Accepted December 18, 2013)

Abstract: Ag paste has been used in the front electrode of the Si-solar cell. It is composed by Ag powder, glass frit, binder, solvent and dispersant. The role of the binder and the solvent is to make a flow and a printing property. However, it was not enough to report the printing properties with the variation of binder in the controlled viscosity. In this study, we selected 3 kinds of typical binder which were used as binder for the paste in the industry, such as Ethyl cellulose, Hydroxypropyl cellulose and Acrylic. Ag pastes using these were prepared, controlled viscosity and printed on the SiN_x coated Si wafer. In the 'A paste' used Acrylic binder, printed height was highest and 'H paste' used Hydroxypropyl cellulose binder was lowest. Because 'H paste' was high viscosity due to the molecular weight, the solvent was added in the paste to control the viscosity. Therefore, the content of solid was lower in 'H paste'. The relative pattern width which is related to the spreading of paste was the best in the case of 'H paste' and 'EH paste' at 30°C. It is thought that the optimization of the relative pattern width is possible for a paste by the controlling shear thinning phenomenon. In the case of 'A paste', though printing height was best, the pattern width was dependant on the temperature.

Keywords: Binder, Rheology, Ag paste, Front electrode

1. 서 론

a. Corresponding author: hshin@kicet.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

태양광 에너지는 신재생에너지 중에서도 반영구적이며 이산화탄소 배출이 없다. 이러한 태양광에너지는 신재생에너지 중 가장 각광받고 있는 대체 에너지이다 [1]. 태양전지의 기본 구조는 반사방지막 및 전하 수집을 위한 전, 후면 전극, 에미터인 n형 반도체

와 베이스인 P형 반도체로 구성되어 있다 [2].

태양전지에서 전하 수집을 담당하는 전면전극은 Ag 파우더를 이용한 전면전극이 상용화 되고 있으며 페이스트 형태로 제작 후 스크린 프린팅 공정을 거쳐 형성하게 된다. 전면전극 형성에 사용되는 Ag 페이스트는 Ag 파우더, 글라스 프리트, 용매, 바인더 및 분산제를 혼합하여 이루어진다 [3–5]. 열처리 이후 전면전극의 전도성과 신뢰성에 영향을 미치는 것은 Ag 파우더와 글라스 프리트이지만 태양전지의 제조 공정을 제어하는데 중요한 영향을 미치는 것은 바인더와 용매의 조성에 따른 페이스트의 유변 특성 제어이다. 또한, 인쇄 면적의 증가는 태양광이 태양전지로 들어오는 빛의 양을 감소시키는 역할을 하게 되므로 태양전지의 효율을 떨어트리는 shadowing loss를 나타내게 한다 [6,7].

태양전지의 효율을 높이기 위하여 인쇄 전극의 aspect ratio를 높이는 페이스트의 조성 개발이 시급한 실정이다. 높은 aspect ratio를 가지는 페이스트의 개발에 중요한 요인은 바인더의 종류와 양일 것이다. 단순히 전극의 인쇄 폭만 줄어든다면 전극의 단면적이 줄어들어 직렬저항이 높아지는 현상이 발생되기 때문에 전극의 인쇄 폭과 높이를 적절히 조절해야 한다고 알려져 있다 [8,9]. 그러나 이러한 배경에도 불구하고 지금까지 바인더의 종류에 따른 페이스트의 인쇄 특성의 차이는 구체적으로 보고된 바 없다.

그러므로 본 연구에서는 다양한 바인더 종류와 용매에 따라서 페이스트를 제조하였다. 그리고 이들 페이스트의 용매의 량 변화를 통하여 페이스트의 점도를 제어하여 전극의 인쇄 공정에서 바인더가 인쇄에 미치는 영향을 관찰하였다. 결과적으로 이들 실험적 내용을 바탕으로 바인더가 인쇄 공정에 미치는 영향을 설명하고자 하였다.

2. 실험 방법

인쇄 후 기관에 대한 Ag 페이스트의 접착성과 인쇄 유동성을 부여하는 바인더의 종류는 ethyl cellulose (Acros organics, USA), hydroxypropyl cellulose (Sigma-aldrich Co. Ltd., Korea), acrylic (Han suk Composite Co. Ltd., Korea) 등 3종류의 상용 바인더를 사용하였다. 페이스트 제작 시 사용된 용매는 Diethylene glycol monobutyl ether acetate (98.0% Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)와 α -Terpineol

Table 1. The composition of Ag paste with the variation of binder.

Type	Ag powder	Glass frit	Ethyl cellulose	Hydroxypropyl cellulose	Acrylic	Solvent	Dispersant
E paste	42	25	13	-	-	415	1
H paste	42	25	-	13	-	415	1
EH paste	42	25	65	65	-	415	1
A paste	42	25	-	-	13	415	1

(99.5% Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)를 선택하였고, 분산제는 BYK-111 (BYK-chemie, Germany)을 소량 첨가하였다.

3종류의 바인더를 각각 13 vol%와 Diethylene glycol monobutyl ether acetate 33 vol%, α -Terpineol 8.5 vol%를 칭량 후 100°C 오븐에서 용해하여 각각의 바인더를 포함하는 vehicle을 제조하였다. Ag 원료는 D_{50} 이 각각 2.68 μm 와 0.21 μm 인 파우더를 1:1의 비율로 혼합한 후 Ag 파우더 32 g, 글라스 프리트 2.5 vol%, byk-1111 vol% 및 준비된 각각의 vehicle과 함께 conditioning vacuum mixer (ARV-200, Thinky, Japan)로 5분 간 1차 혼합 후, 3-roll mill를 이용하여 7회 반복으로 2차 혼합하였고 페이스트화가 완료된 상태에서 최종적으로 다시 conditioning vacuum mixer로 약 3분 간 혼합 하였다. 각 페이스트의 바인더 종류 변화에 따른 배치 표는 표 1에 나타내었다. 그리고 각 페이스트는 표에서 제시한 것과 같이 다음부터 각각 E paste, H paste, EH paste 및 A paste로 칭한다. 바인더의 종류별로 만들어진 Ag 페이스트는 바인더 종류와 측정 온도에 따른 페이스트의 점도 변화를 측정하기 위해서 Digital viscometer (RV II+ Pro, Brookfield, USA)를 이용하였다. 또한 페이스트의 인쇄 특성을 평가하기 위하여 80 nm의 SiN_x layer가 코팅된 n형 반도체인 Si wafer에 스크린 프린팅하였다. 전극 형성을 위한 스크린 프린팅에는 스크린 프린터 (Micro-tec, Japan)를 사용하였으며 인쇄 시 스쿼즈 압력은 1.2 bar, 인쇄 속도는 200 mm/s 그리고 snap-off는 80 μm 이다. 인쇄에 사용된 스크린(Sejins-mark, Korea)은 325 mesh에 유제막의 두께는 15 μm 이었다.

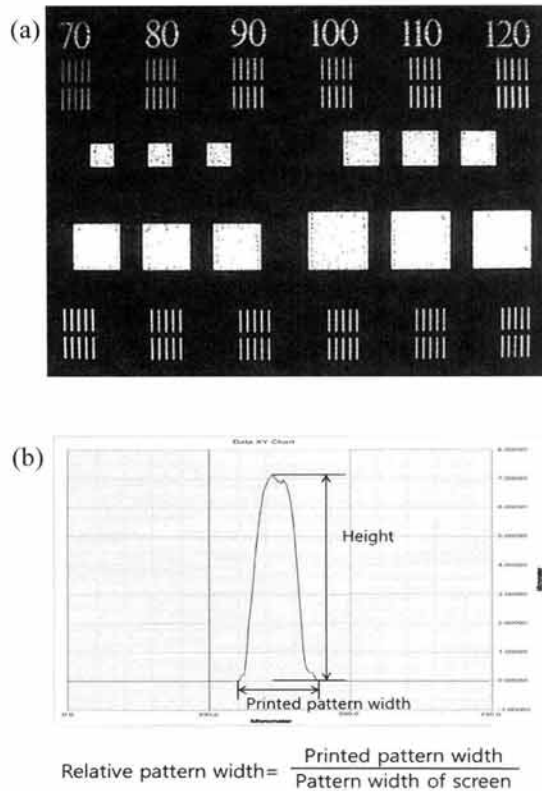


Fig. 1. The image of printed and sintered pattern and the evolution of printing patterns using a roughness scan.

인쇄된 Ag 전극은 충분히 건조 후 높이와 인쇄 폭 측정을 위하여 roughness (Ina-technology Inc., Korea)를 이용하여 전극의 높이와 인쇄 폭을 측정하였으며, 광학현미경 (Camscope, Some-tech vision, Korea)을 이용하여 전극의 인쇄 상태를 관찰하였다. 인쇄한 샘플을 800°C에서 1시간 소결한 샘플의 사진을 그림 1(a)에서 보여준다. 그리고 roughness 측정을 통한 인쇄 폭의 측정 예와 이를 이용한 relative pattern width의 계산 방법을 그림 (b)에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 표 1에서 제시한 배치 표에 따라 제조한 페이스트의 점도를 측정 온도와 측정 speed에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 측정 speed가 높아지면 log-log 그래프에서 점도가 1차 함수에 가깝게 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 일반적인 세

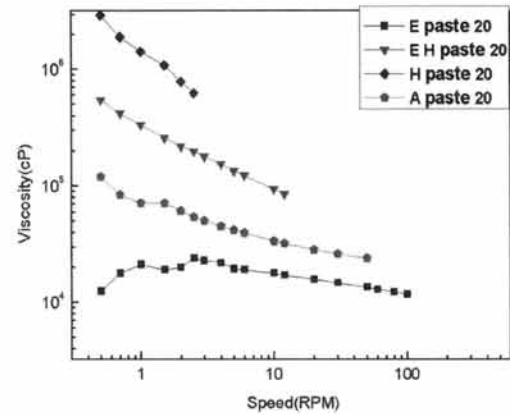


Fig. 2. The viscosity of Ag paste with the variation of binder and measuring temperature.

라믹/고분자 복합 잉크나 페이스트에서 나타나는 shear thinning 거동에 잘 부합하는 것이다 [10]. 바인더 종류에 따른 점도의 경우 H paste, EH paste, A paste 및 E paste 순으로 점도가 높게 나타났다. 이들 페이스트는 같은 부피비로 바인더를 첨가한 것을 감안하면 점도에 영향을 줄 수 있는 인자는 각 바인더의 평균 분자량이 될 수 있다. H paste에 첨가된 Hydroxypropyl cellulose는 평균 분자량 370,000으로 매우 높고, E paste를 구성하는 ethyl cellulose는 평균 분자량 70,000이며 A paste의 Acrylic은 30,000이었다. 즉, H paste의 평균분자량이 매우 크기 때문에 이들이 점도가 가장 높은 것과 두 바인더가 혼합된 EH paste의 점도가 그 다음인 것은 예상되는 내용이지만 평균 분자량의 경향과 달리 가장 낮은 분자량을 가진 acrylic을 사용한 A paste가 E paste 보다 오히려 점도가 높은 것으로 나타났다. 이 결과로부터 점도가 단순히 평균 분자량만으로 정확히 일치하는 결과를 예측하기는 어렵고 바인더와 용매의 상용성이 영향을 줄 수 있는 것으로 생각된다. 전체적으로 각 페이스트에서 측정 온도에 따른 점도의 비교는 당연히 온도가 높은 경우의 점도가 낮은 온도의 값에 비하여 평행하게 낮아지는 양상으로 나타났다.

앞에서 제시한 그림 2의 점도 결과를 바탕으로 배치 조성에서 용매의 양을 변화함으로써 점도가 비슷한 페이스트를 제조하고자 노력하였다. 그리고 배치 조건의 제어를 통하여 제조된 페이스트의 점도를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 전체적으로 측정 speed에 따른 점도는 비슷한 범위에 중첩되고 있음을 확인할 수 있다. 그런데 이들 중 H paste와 EH paste의 경우 shear thinning

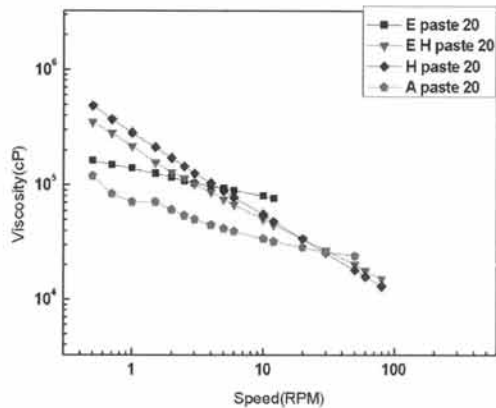


Fig. 3. Viscosity control using the amount of solvent.

factor라고 하는 기울기가 비교적 크게 나타나고, E paste와 A paste가 기울기가 작게 나타났다. 이 기울기는 shear thinning 현상이 얼마나 급격히 일어나는지를 나타내는 척도가 될 수 있으며 그림에서는 바인더로서 Hydroxypropyl cellulose를 포함하는 경우가 더 큰 shear thinning factor를 나타냄을 알 수 있다. 스크린 인쇄 특성은 페이스트의 점도에 큰 영향을 받기 때문에 이들 페이스트의 점도를 동일한 수준으로 조정하면 인쇄 특성을 비교할 필요가 있다. 점도를 조정하는 과정에서 비록 용매의 비율이 다르지만 용매는 인쇄 후 건조 과정에서 휘발하기 때문에 인쇄 공정에서의 인쇄 두께에는 영향을 미치지 않지만 인쇄 폭에는 직접적인 영향이 없을 것으로 판단하였다.

그림 4는 비슷한 점도 대역으로 조정된 페이스트를 이용하여 바인더와 페이스트 온도 변화에 따라 인쇄한 전극의 인쇄 높이를 비교한 그림이다. 80, 100, 120 μm 의 선폭을 가지는 3가지 인쇄 패턴에 대하여 인쇄 높이를 비교한 결과 acrylic 바인더를 이용한 A paste의 경우가 가장 큰 인쇄 높이를 나타내고 E paste의 경우가 두 번째였다. 전체적으로 Hydroxypropyl cellulose를 포함하는 페이스트가 다른 페이스트에 비하여 인쇄 높이가 낮게 나타났다. 이것은 점도를 비슷하게 조정하기 위하여 용매를 첨가함으로써 상대적으로 고형분의 함량이 감소된 것이 원인일 수 있다. 그리고 (a)와 (b) 그림에서 공통적으로 나타나는 현상으로 인쇄 폭이 증가하면 인쇄 두께가 증가하는 측면이 있는데 이것은 인쇄 속도와 스크린이 동일한 상태에서 인쇄 패턴의 폭이 넓어지면 인쇄 공정에서 스크린에 open된 패턴의 간극이 넓어져 shear rate를 감소시키는 효과가

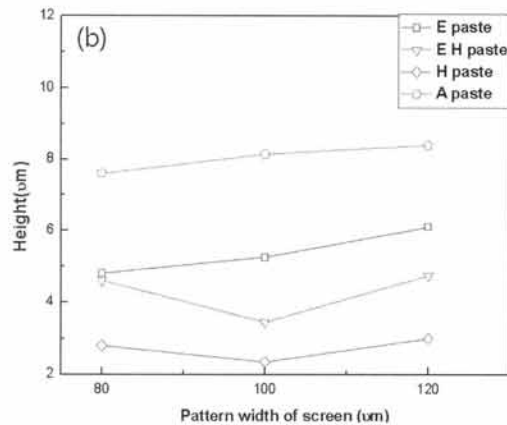
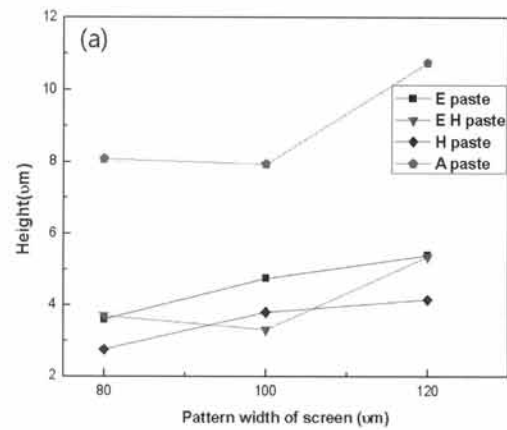


Fig. 4. The height of printed patterns with the variation of binder and the temperature of paste: (a) 20°C and (b) 30°C.

나타날 수 있고 이것은 곧 점도의 상대적인 증가로 이어질 것이다. 그러므로 패턴의 폭이 넓은 경우가 인쇄 두께가 조금씩 증가하는 경향을 보여준다. 특히, 바인더 종류에 따라서는 H paste의 경우 shear thinning factor가 가장 큰 페이스트 이므로 인쇄 순간에 shear rate가 증가하면 점도의 저하가 크게 나타날 것으로 보인다. 이 결과가 패턴의 인쇄 두께에도 일부 반영될 수 있다. 인쇄 페이스트의 온도에 따른 인쇄 높이의 변화는 H paste의 경우만 온도가 증가하면 높이가 감소하는 경향을 나타내었고 다른 3종의 페이스트는 온도 변화에 따른 인쇄 두께의 변화는 명확히 나타나지 않았다.

그림 5는 인쇄 공정에서 바인더 종류와 패턴의 선폭에 따른 relative pattern width를 페이스트 온도에 따라 (a)와 (b)로 나타낸 것이다.

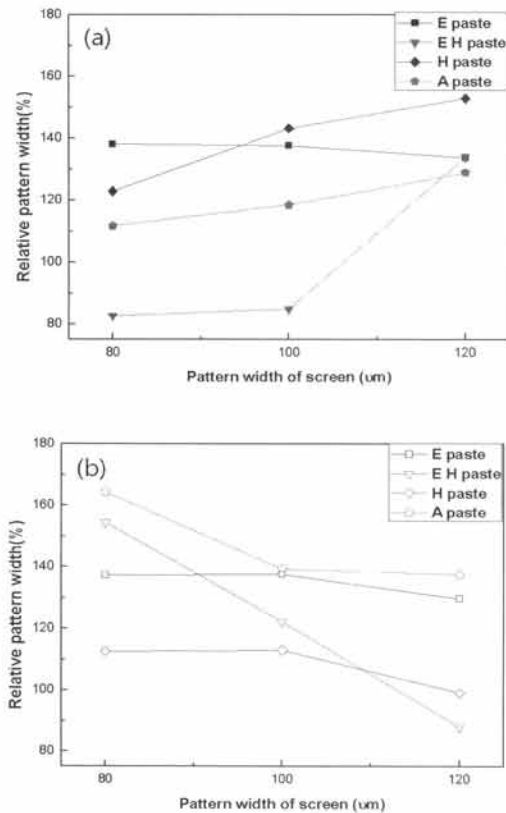


Fig. 5. The relative pattern width of printed patterns with the variation of binder and the temperature of paste: (a)20°C and (b)30°C.

그림에서 relative pattern width는 인쇄된 패턴의 선폭을 roughness로 측정하고 이를 인쇄 스크린의 선폭에 대하여 백분율로 나타낸 것이다. 즉, 인쇄 공정에서 패턴의 변짐 현상을 평가하기 위한 지표로서 이 값이 100%일 때 변짐 현상 없이 정확한 인쇄가 된 것이라 판단하였다. 인쇄 폭의 경우 페이스트의 온도에 따라 다른 경향을 나타내었는데 그림 (a)의 20°C의 경우 A paste와 EH paste가 100%에 가까운 값을 나타내었고 30°C 조건인 그림 (b)에서는 EH paste와 H paste가 100%에 접근하는 값을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 상대적으로 높은 인쇄 높이를 나타낸 A paste의 경우 relative pattern width 또한 크게 나타나 페이스트의 온도에 따른 안정성이 매우 떨어지는 것을 알 수 있었다. 인쇄 중의 페이스트 온도가 30°C인 경우 패턴 폭이 증가함에 따라 퍼짐 현상이 감소하는 경향을 나타내었는데 이것은 그림 4

에서 설명한 바와 같이 패턴의 폭이 증가함에 따라 shear rate가 감소하고 이것은 점도의 증가로 이어지는 shear thinning 현상에 의한 것으로 판단된다.

4. 결론

Si 태양전지 전면전극에 사용되는 Ag 페이스트에서 점도를 비슷한 수준으로 제어한 후 전극의 구성요소인 바인더 종류의 변화와 인쇄 페이스트의 온도 변화에 따른 인쇄 특성에 대한 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. Acrylic을 첨가한 A paste가 다른 페이스트에 비해 큰 인쇄 높이를 나타내었고, H paste가 가장 낮았다. 이것은 Hydroxypropyl cellulose 바인더의 평균 분자량이 커서 점도의 제어를 위하여 용매를 첨가함에 따라 고형분의 함량이 감소한 것이 원인으로 판단된다. 인쇄 공정에서 변짐 현상을 나타내는 relative pattern width는 30°C 페이스트 온도 조건에서 H paste와 EH paste가 우수하였고, shear thinning 현상의 제어를 통한 패턴 폭에 대한 최적화가 가능할 것으로 생각된다. 하지만 Acrylic 바인더를 사용한 A paste는 인쇄 높이는 우수하지만 온도의 안정성이 부족한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 산연기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] B. Parida, S. Iniyar, and R. Goic, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 15, 1625 (2011).
- [2] A. Assi and M. Al-Amim, *Procedia Engineering*, 50, 246 (2012).
- [3] J. T. Tsai and S. T. Lin, *J. Alloys Compd.*, 548, 105 (2013).
- [4] S. Kontermann, M. Hortes, M. Kasemann, A. Grohe, R. Preu, E. Pink, and T. Trupke, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 1630 (2009).
- [5] D. Erath, A. Filipovic', M. Retzlaff, A. K. Goetz, F. Clement, D. Biro, and R. Preu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 57 (2010).

- [6] N. Roussel, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1797 (2006).
- [7] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, and S. R. Wenham, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **65**, 9 (2001).
- [8] J. E. Martin, D. Adolf, and J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2620 (1988).
- [9] J. C. Lin and C. Y. Wang, *Mat. Chem. Phys.*, **45**, 136 (1996).
- [10] L. Zhong, M. Oostrom, M. J. Truex, V. R. Vermeul, and J. E. Szecsody, *J. Hazard. Mater.*, **244**, 160 (2013).