



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년01월17일  
 (11) 등록번호 10-1350706  
 (24) 등록일자 2014년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09D 11/52 (2014.01) H01B 1/14 (2006.01)  
 H01B 1/20 (2006.01) H01L 31/042 (2014.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0123712  
 (22) 출원일자 2011년11월24일  
 심사청구일자 2011년11월24일  
 (65) 공개번호 10-2013-0057790  
 (43) 공개일자 2013년06월03일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090025894 A\*  
 KR1020090032639 A\*  
 KR100825880 B1  
 KR100757519 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 이영국  
 대전광역시 유성구 어은로 57, 110동 206호 (어은동, 한빛아파트)  
 김창균  
 대전광역시 유성구 가정로 43, 109동 1603호 (신성동, 한울아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 7 항

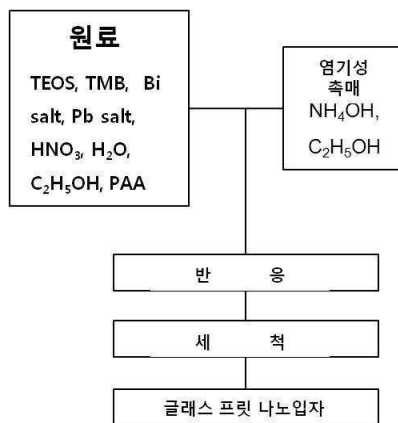
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 **졸-겔 공정을 이용한 나노사이즈 글래스 프리트의 제조 방법 및 이를 포함하는 태양전지 전극 형성 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 나노사이즈 글래스 프리트가 함유된 전도성 잉크 조성물 및 이를 이용한 태양전지 전면 전극에 관한 것으로, 특히 전도성 잉크를 제조하는 단계에 있어서 사용되는 졸-겔 공정에 의한 나노 사이즈의 글래스 프리트(glass frit)의 제조 방법을 포함한다. 글래스 프리트는 실리콘 태양전지 전면전극 재료에 필수 성분이며, 잉크젯 프린팅과 같은 비접촉 인쇄공정에 적용 가능 할 수 있도록 금속 전도성 잉크와 함께 높은 분산성을 가질 수 있다. 본 발명은 낮은 비용으로 태양전지 전극 조성물을 제조하고, 비접촉 인쇄공정을 통해 고효율 실리콘 태양전지 제조에 적용 할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**정택모**

대전광역시 유성구 배울2로 78, 대덕테크노밸리아파트 610동 2101호 (관평동)

**정석중**

대전광역시 유성구 어은로 57 (어은동, 한빛아파트 127-1407)

**안기석**

대전광역시 유성구 배울2로 19 (관평동, 대덕테크노밸리9단지아파트 909동 902호)

**이선숙**

대전광역시 중구 태평로 35 (태평동, 동양아파트 206-2002)

**박보근**

강원도 원주시 남원로527번길 23, 단구아파트 208-101 (명륜동)

**심장보**

서울특별시 관악구 남현1길 9, 아파트 502호 (남현동, 현대 이즈빌)

**강성구**

경남 진주시 가좌동 주공그린아파트 108-1404

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

삭제

**청구항 2**

실리콘 알콕사이드, 보론 알콕사이드, 금속염, 반응 용매 및 PAA(poly acrylic acid) 또는 PVP (polyvinylpyrrolidone)을 포함하는 수용성 고분자의 혼합 용액에 염기성 촉매를 첨가함으로써, 가수분해반응과 축합반응에 의해 수용성 고분자로 코팅된 글래스 프리트 나노 입자를 제조하는 단계; 및

상기 글래스 프리트 나노 입자와 금속 나노 입자 및 극성 용매인 유기 비히클을 혼합하는 단계;

를 포함하는 전도성 잉크 제조 방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 글래스 프리트 나노 입자는 평균 입경이 1 ~ 200 nm인 것을 특징으로 하는 전도성 잉크 제조 방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서,

상기 글래스 프리트 나노 입자는 비스무트 산화물 또는 납 산화물을 포함하는 전도성 잉크 제조 방법.

**청구항 5**

제 2항에 있어서,

상기 금속 나노 입자는 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 또는 이들로부터 선택된 둘 이상의 혼합물 또는 합금화 된 것을 특징으로 하는 전도성 잉크 제조 방법.

**청구항 6**

제 2항에 있어서,

상기 수용성 고분자로 코팅된 글래스 프리트 나노 입자 1~10wt%, 금속 나노 입자 10~60wt% 및 유기 비히클 30~80wt%로 혼합되는 전도성 잉크 제조 방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

제 2항에 있어서,

상기 전도성 잉크는 잉크젯 인쇄 또는 EHD(electrohydrodynamic) 젯트 인쇄인 비접촉 인쇄용인 전도성 잉크 제조 방법.

**청구항 10**

제 2항에 있어서,

상기 전도성 잉크는 태양전지 전면전극용인 전도성 잉크 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 졸-겔 공정을 이용한 나노사이즈 글래스 프리트 제조방법 및 이를 이용한 태양전지에 관한 것이다. 본 발명의 나노사이즈 글래스 프리트 분말은 액상법을 이용하여 저비용으로 제조가 가능하며 사이즈 및 조성의 제어가 용이하다. 이러한 방법으로 제조된 나노사이즈 글래스 프리트는 잉크젯 프린팅과 같은 비접촉 인쇄공정에 적용 가능하다.

**배경기술**

[0002] 실버 전극은 평판디스플레이, 태양전지 등의 다양한 분야에 활용된다. 실버 전극은 실버 분말, 글래스 프리트 및 유기 바인더 및 용매로 구성된 페이스트 혹은 잉크로부터 스크린 프린팅 등의 공정에 의해 막이 형성되고, 요구되는 온도 하에서 짧은 시간 동안의 소성 과정을 거쳐 형성된다.

[0003] 대한민국 공개특허 10-2009-0090843(특허문헌 1)에서는 실리콘 태양전지 제조용 납 프리 유리 프리트 분말 및 그 제조방법과 이를 포함하는 금속 페이스트 조성물 및 실리콘 태양전지에 대하여 개시된 바 있다.

[0004] 글래스 프리트는 저온에서 실버 분말의 소결 특성을 증가 시킬 뿐만 아니라 금속과 금속간의 아일랜드(island) 현상을 막고, 결합력을 향상시켜 저항 값을 낮춰 줌으로써 전극 특성을 향상 시킬 뿐만 아니라 실버 전극과 기판 사이의 부착 특성을 개선시켜 안정한 전극막을 형성시키는 역할을 한다.

[0005] 일반적으로 글래스 프리트는 고온에서 용융과 급냉 과정을 거쳐 얻어진 글래스를 여러 단계를 거쳐 분쇄하여 합성하기 때문에 불규칙한 형상을 가지며, 마이크로 크기를 가진다. 고온 에너지를 이용한 밀링 과정을 거쳐 서브마이크론 크기의 글래스 프리트의 제조가 가능 하지만, 밀링 기술의 한계로 인해 수십 나노미터 크기의 글래스 프리트 제조는 어렵다.

[0006] 플라즈마 공정에서는 전통적인 방법으로 합성된 유리 분말들을 활용하여 고온의 플라즈마로 증기화시켜 나노 글래스 프리트를 제조하기 때문에 제조 비용이 많이 들어간다. 또한 플라즈마의 불안정성으로 인해 안정적으로 나노 글래스 프리트의 제조가 어려운 문제점이 있다.

[0007] 최근에는 액적을 이용한 화염분무열분해 공정에 의해 합성된 나노 글래스 프리트의 소결 특성에 대한 연구가 보고되고 있지만 (Kor. J. Met. Mater. Vol. 48 No.6, 570-574 (비특허문헌 1)) 전극 소재로서의 특성에 대한 평가는 이루어지지 않았다. 또한 제조방법에 있어서 에너지비용이 많이 들고, 고가의 장비를 사용하기 때문에 효율성이 떨어지는 문제가 있다.

[0008] 태양전지는 원료 물질에 따라 크게 실리콘 태양전지 (silicon solar cell), 화합물 반도체 태양전지 (compound semiconductor solar cell) 및 적층형 태양전지 (tandem solar cell)로 구분되며, 실리콘 태양전지가 주류를 이루고 있다.

[0009] 실리콘 태양전지는 p형과 n형처럼 서로 다른 전도성 타입 (conductive type)을 가지는 반도체로 이루어진 반도체 기판 (semiconductor substrate) 및 반도체 에미터층 (semiconductor emitter layer), 반도체 에미터층 위에 형성되어 있는 도전성 투명 전극층, 도전성 투명 전극층 위에 형성된 전면 전극 (front electrode), 반도체 기판 위에 형성된 후면 전극 (rear electrode)을 구비한다. 따라서 반도체 기판과 반도체 에미터층의 계면에는 p-n 접합이 형성된다.

[0010] 이러한 구조를 갖는 태양전지에 태양광이 입사되면, 광기전력 효과(photovoltaic effect)에 의해 n형 또는 p형의 불순물이 도핑된 실리콘 반도체에서 전자와 정공이 발생한다. 예를 들어, n형 실리콘 반도체로 이루어진 n형 반도체 에미터 층에서는 전자가 다수 캐리어 (carrier)로 발생되고, p형 실리콘 반도체로 이루어진 p형 반도체 기판에서는 정공이 다수 캐리어로 발생한다. 광기전력 효과에 의해 발생된 전자와 정공은 각각 n형 반도체 에미터층과 p형 반도체 기판쪽으로 끌어 당겨져, 전면 전극과 후면 전극으로 이동하여 이들 전극들을 통해 전류가 흐르게 된다.

[0011] 실리콘 태양전지 전면전극은 일반적으로 전면전극 형성용 금속 페이스트와 반사방지막과의 계면 반응을 통해서 형성되며, 이 때 상기 금속 페이스트에 포함된 은이 고온에서 액상이 되었다가 다시 고상으로 재 결정 되면서, 글래스 프리트 분말 (glass frit)을 매개로 하여 반사방지막을 관통하는 펀치 스루 (punch through) 현상을 통해

에미터 층과 접촉하게 된다.

[0012] 글래스 프리트 분말은 반사 방지막과 계면 반응을 일으켜 반사방지막을 에칭 하게 되는데, 이는 산화-환원 반응으로서 일부 원소가 환원되어 부산물로 생성된다. 종래의 글래스 프리트 분말은 일반적으로 입자크기가 수 마이크로미터로 잉크젯 프린팅과 같은 비접촉 인쇄공정에 사용하기 힘든 단점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2009-0090843

**비특허문헌**

[0014] (비특허문헌 0001) Kor. J. Met. Mater. Vol. 48 No.6, 570~574

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0015] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 나노 글래스 프리트의 제조 방법에 있어서, 졸-겔 공정에 의해 나노사이즈의 글래스 프리트를 제조하는 것이다.

[0016] 또한 상기 나노 글래스 프리트를 적절한 용매에 분산하여 최종적으로 금속 나노입자와 글래스 프리트를 주성분으로 하는 전도성 잉크를 제공하고자 한다.

[0017] 또한, 본 발명은 기존의 스크린 프린팅 방법에 사용되는 페이스트 형태의 전극 조성물이 아닌 잉크젯 프린팅과 같은 비접촉 인쇄공정에 적용 가능한 나노 사이즈의 글래스 프리트를 포함하는 전도성 잉크 및 그 제조방법과 이를 포함하는 실리콘 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0018] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 졸-겔 합성법을 이용하여 글래스 프리트 나노 입자를 제조하는 단계; 및 상기 글래스 프리트 나노 입자와 금속 나노 입자 및 유기 비히클을 혼합하는 단계; 를 포함하는 전도성 잉크 제조 방법을 제공한다.

[0019] 본 발명은 상기 제조방법으로부터 제조된 비접촉 인쇄용 전도성 잉크를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 반도체 기판, 상기 기판 상부에 형성되는 반사방지막, 상기 반사방지막상에 상기 전도성 잉크가 인쇄되어 형성되는 제 1 도전층, 및 상기 제 1 도전층의 상부에 전도성 금속으로 형성되는 제 2 도전층을 포함하는 태양전지 전면 전극을 제공한다.

[0021] 그리고 상기 전면전극을 포함하는 태양전지는 본 발명의 범위에 포함된다.

[0022] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0023] 본 발명은 졸-겔 합성법을 이용하여 글래스 프리트 나노 입자를 제조하는 단계; 및 상기 글래스 프리트 나노 입자와 금속 나노 입자 및 유기 비히클을 혼합하는 단계; 를 포함하는 전도성 잉크 제조방법을 제공한다.

[0024] 보다 구체적으로 본 발명은, 실리콘 알콕사이드, 보론 알콕사이드, 납 염, 비스무트 염, 반응 용매 및 분산제의 혼합 용액에 염기성 또는 산성 촉매를 첨가하는 졸-겔 합성법을 이용하여 글래스 프리트 나노 입자를 제조하는 단계; 및 상기 글래스 프리트 나노 입자와 금속 나노 입자 및 유기 비히클을 혼합하는 단계; 를 포함하는 전도성 잉크 제조 방법을 제공한다.

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 전도성 잉크의 제조방법을 나타낸 것이다. 전도성 잉크에 첨가되는 나노 글래스 프리트의 제조방법에 있어서, 출발 원료로 실리콘 알콕사이드, 보론 알콕사이드, 금속 염, 분산제, 반응용매를 이용하고

염기성 촉매를 이용하여 가수분해반응과 축합반응을 유도한다. 반응이 끝난 후 반응 부산물 및 과량의 분산제를 제거 하는 세척 과정을 거친 후, 나노사이즈의 글래스 프리트를 얻을 수 있다. 이러한 방법으로 제조된 글래스 프리트는 추가로 여과과정을 통하여 응집되거나 입경 범위가 벗어나는 입자들을 제거하여 사용할 수 있다. 보다 바람직하게 출발원료는 다양한 유리원료물질 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0027] 나노 글래스 프리트의 제조방법에 있어서, 출발원료는 실리콘 알콕사이드, 보론 알콕사이드, 금속 염, 분산제, 반응용매, 및 염기성 촉매로 구성된다.
- [0028] 다음으로 각각의 구성요소에 대하여 상술한다.
- [0029] 실리콘 알콕사이드는 크게 제한되지 않으나, TEOS(tetraethyl orthosilicate), TMOS(tetramethyl orthosilicate)등을 사용할 수 있으며, 함량은 나노 글래스 프리트 0.05~1 M 이 적당하며, 함량의 조절을 통해 최종 글래스 프리트의 조성을 변화시킬 수 있다.
- [0030] 보론 알콕사이드는 크게 제한되지 않으나 TMB(trimethyl borate) 등을 사용할 수 있으며, 보론의 원료로 Boric acid를 사용할 수도 있다. 함량은 0.05~1 M(몰, mol/L) 이 적당하며, 상기 범위의 함량조절을 통해 최종 글래스 프리트의 조성을 변화 시킬 수 있다. 0.05M 미만이면 생성된 글래스 프리트 나노 입자의 생산효율성이 떨어지며, 0.1M 초과일 경우에는 나노 사이즈의 글래스 프리트 입자를 얻기 어렵다.
- [0031] 금속염은 비스무트 염 또는 납 염 등을 사용할 수 있으며, 금속염의 함량은 0.05~1 M 이 적당하며, 함량의 조절을 통해 최종 글래스 프리트의 조성을 변화 시킬 수 있다. 0.05M 미만이면 생성된 글래스 프리트 나노 입자의 생산성이 생산효율성이 떨어지며, 0.1M 초과일 경우에는 나노 사이즈의 글래스 프리트 입자를 얻기 어렵다.
- [0032] 분산제는 PAA(poly acrylic acid), PVP (polyvinylpyrrolidone) 등의 수용성 고분자를 사용할 수 있으며 그 함량은 0.001~1 M 인 것이 좋으며, 함량의 변화를 통해 최종 글래스 프리트의 형상 및 사이즈가 변화 될 수 있다. 0.001 미만이면 분산특성이 저하되며 1 M 초과이면 분산능의 변화가 거의없다.
- [0033] 반응용매로는 출발 원료의 용해를 위해 수용성 유기용매와 물을 혼합하여 사용해야 하며, 그 혼합비는 크게 제한되지는 않지만 출발 원료들의 용해도를 고려하면 물 : 유기용매 = 2 : 8 (부피비) 인 것이 좋다.
- [0034] 또한 염기성 촉매로는 NH<sub>4</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH를 혼합하여 사용할 수 있으며 NH<sub>4</sub>OH함량은 5~30 M 인 것이 좋다. 또한 HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HOAc등이 사용 될 수 있으며 촉매의 종류, 농도에 따라 최종 합성된 글래스 프리트 나노 입자의 형상 및 사이즈가 달라 질 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 비접촉 인쇄공정용 전도성 잉크는 상기 제조방법으로 제조된 글래스 프리트 나노 입자 1~10wt%, 금속 나노 입자 10~60wt% 및 유기 비히클 30~80wt% 을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 전도성 잉크 조성물은 비접촉 인쇄공정용으로 잉크젯 프린팅 또는 에어로졸젯 프린팅에 적용이 가능하다.
- [0036] 다음으로 전도성 잉크 조성물의 각 구성에 대하여 상술한다.
- [0037] 본 발명에 따른 글래스 프리트 나노 입자는 300nm 이하인 것이 바람직하며, 1~200nm 인 것이 보다 바람직하다. 1nm 미만인 경우 취급이 용이하지 않으며 200nm 를 초과하면 분산안정성이 낮아 잉크의 보관성이 저하될 수 있거나 프린팅 공정에서 노즐이 막히는 문제를 야기할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 글래스 프리트 나노 입자는 납 산화물 또는 비스무트 산화물을 포함한다. 예를 들어, SiO<sub>2</sub>-PbO계, SiO<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 또는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 분말 등이 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.
- [0039] 또한 본 발명에 따른 글래스 프리트 나노 입자는 상기와 같은 주성분 및 부성분 외에 기타 성분으로서의 산화물이 더 포함될 수 있다. 이때, 글래스 프리트 나노 입자의 함량에 따라 글래스 프리트 나노 입자의 용점이 변할 수 있으며, 태양전지 기관의 반사방지막과의 반응성, 전극의 접촉저항이 달라질 수 있기 때문에 이러한 함량 조절은 중요하다.
- [0040] 본 발명에서 글래스 프리트 나노 입자는 전도성 잉크 조성물 전체의 0.5~10 wt%, 보다 바람직하게는 1~10 wt% 인 것이 적합하다. 상기 함량이 0.5 wt% 미만이면 전면전극을 형성하기 위한 글래스 프리트과 반사방지막 간의 계면 반응이 충분히 일어나지 않을 수 있으며, 10 wt% 초과이면 금속 전극과 n-emitter 사이에 두꺼운 유리층이 형성되어 전극의 컨택 저항이 커질 수 있다.
- [0041] 금속 나노 입자는 은(Ag), 구리(Cu), 금(Au), 백금(Pt), 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 또는 이들로부터 선택된 둘 이

상의 혼합물 또는 합금화 된 것을 특징으로 한다.

- [0042] 또한, 본 발명에 따른 금속 나노 입자는 10 내지 60wt% 의 함량을 갖는 것을 특징으로 한다. 금속 나노 입자의 함량이 10wt% 미만이면 전도성 패턴을 구현시 충분한 전도도를 나타낼 수 없고, 60 wt% 초과이면 노즐의 막힘 현상이 일어날 수 있어 미세한 패턴을 형성하기 어렵다.
- [0043] 유기 비히클은 물(water), 에탄올(ethanol), 메탄올(methanol), 이소프로필 알코올(isopropanol), 에틸 락테이트(ethyl lactate), 에틸렌 글리콜(ethylene glycol), 디에틸렌 글리콜(diethylene glycol), 트리에틸렌 글리콜(triethylene glycol), 프로필렌 글리콜(propylene glycol), 디프로필렌 글리콜(dipropylene glycol), 헥실렌 글리콜(hexylene glycol) 및 글리세린 (glycerine)으로 이루어진 군으로부터 선택 되어진 극성 용매 또는 하나 이상을 혼합하여 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0044] 또한 본 발명에 따른 유기 비히클의 함량은 잉크젯 인쇄의 용의성 및 잉크 내 고형분을 고려하였을 때, 전도성 잉크 조성물 전체의 30~80 wt% 인 것이 좋다
- [0045] 상기 전도성 잉크는 실리콘 태양전지의 전면전극 형성용으로 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 전도성 잉크는 나노 크기의 글래스 프릿 입자가 잉크 내에 균일하게 분포되어 반사방지막 층과 균일하게 반응을 유도할 수 있어 웨이퍼 표면에서 재결정화되는 은의 분포 면적을 넓게 함으로써 전면전극의 성능이 향상되며, 전면전극의 성능 저하 없이 전면 전극의 면적을 줄일 수 있는 이점이 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 태양전지 전면 전극은 상기 전도성 잉크 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 상기 태양전지 전면 전극은 실리콘 반도체 기판, 상기 기판 상부에 형성되는 에미터층, 상기 에미터층에 형성되는 반사방지막, 상기 반사방지막에 상기 전도성 잉크를 패턴화하여 형성되는 제 1 도전층, 및 상기 제 1 도전층의 상부 전면에 전도성 금속으로 형성되는 제 2 도전층을 포함한다. 도 2 에 본 발명에 따른 태양전지의 전면 전극의 부분 단면도를 나타내었다.
- [0048] 이때, 상기 제 1 도전층의 패턴화 및 제 2 도전층의 형성은 직접 인쇄법으로 형성되며, 전도성 잉크 조성물을 잉크젯 인쇄법 또는 EHD(electrohydrodynamic) 젯트 인쇄법에서 선택되는 비접촉 직접 인쇄 공정을 통하여 패턴화하는 것을 특징으로 한다. 이때, 상기 제 2 도전층은 제 1 도전층이 형성된 부분에 도금법으로 형성하여 전면 전극을 형성하게 된다.
- [0049] 제 2 도전층을 형성하기 위해 사용되는 전도성 금속 물질로서, 전도성 금속 물질은 니켈 (Ni), 구리(Cu), 은 (Ag), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 아연(Zn), 인듐(In), 티타늄(Ti), 금(Au) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다. 본 실시예 에서, 제 2 도전층(205)은 전기 도금법을 통해 형성되지만, 이와는 달리, 무전해 도금법과 같은 다른 도금법을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0050] 특히, 본 발명에서는 비접촉식 직접 인쇄 공정을 통하여 제 1 도전층을 형성하기 때문에 제 1 도전층 및 제 2 도전층의 폭을 현저히 줄일 수 있어 전면 전극이 태양전지의 전면을 가림으로 인하여 나타날 수 있는 광학적 손실을 줄일 수 있다. 또한 도금법 등을 통해 형성되는 제 2 도전층은 글래스 프릿이 포함되지 않는 순수한 금속으로 이루어져 있으므로 더 높은 전기 전도도를 달성할 수 있으며 그 결과 태양전지 직렬저항 손실을 줄일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0051] 이상에서 설명한 바와 같이, 용액법에 의한 나노 글래스 프릿은 제조는 저비용으로 높은 양산성을 달성 할 수 있으며, 태양전지 전극에 적합한 사이즈, 조성의 제어가 용이하다.
- [0052] 또한 글래스 프릿을 포함하는 전도성 잉크 조성물을 기판에 가해지는 물리적 충격없이 인쇄하는 비접촉 인쇄공정이므로, 별도의 마스크 패터닝 공정 없이 빛의 수광 면적을 극대화 할 수 있는 얇고 높은 전도도를 갖는 전극 형성 방법을 제공한다. 이는 저비용, 고효율 태양전지 제조 방법으로, 공정의 단순화 및 생산성 향상을 기대할 수 있으며, 미세 선폭을 구현할 수 있는 잉크젯 인쇄 및 에어로졸젯 등의 비접촉 인쇄 공정을 통해 전극을 인쇄하고, 추가적인 금속층을 도금 및 열처리를 통하여 태양전지 전극의 특성 및 태양전지 셀의 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 마지막으로 발명에 따른 전도성 잉크 조성물은 전도성 잉크 내의 함유된 글래스 프릿 나노 입자가 높은 분산 안정성을 갖고 있기 때문에 비접촉 인쇄 공정에 적용함에 있어서 물성 안정성을 가진다.



**도면의 간단한 설명**

[0054] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 나노 글래스 프리트의 제조 방법이다.

도 2는 본 발명에 따른 태양전지의 부분 단면도 이다.

\* 도 2의 주요 부분에 대한 부호의 설명

201 : 반도체 기관

202 : 에미터 층

203 : SiNx 반사방지막

204 : 제 1 도전층

205 : 제 2 도전층

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 나노 글래스 프리트의 투과전자 현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 형성된 전면전극이 반사방지막(203)을 에칭 하고 에미터층(202)과 접촉되어 있는 그림을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전도성 잉크 조성물을 잉크젯 프린팅 방법으로 제 1 도전층을 형성하고(a), 도금 공정을 통해 두꺼운 제 2 도전층을 형성(b) 한 그림을 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0055] [제조예]

[0056] 졸-겔 공정에 의해 제조된 글래스 프리트 나노 입자를 실버 전도성 잉크와 혼합 한 후 실리콘 태양전지의 전면 전극 형성 공정에 적용하였다.

[0057] 졸-겔 공정에 의한 글래스 프리트 나노 입자의 제조 방법은 다음과 같다.

[0058] 증류수, 유기용매, 질산을 2:8:1의 부피 비율로 혼합한 반응 용매에 글래스 원료로 사용되는 TEOS 0.1 M, 비스무트 염 0.1 M, TMB 0.1M 및 PAA 0.004M 가 용해 될 때까지 교반시켜 투명한 반응 용액 110 ml을 제조하였다. 출발 원료의 량을 크게 변화 시키면 상기 반응 용매의 비율도 달라질 수 있다.

[0059] 제조된 용액에 에탄올에 10M 농도로 희석시킨 NH4OH용액을 60 ml를 첨가하여 흰색의 글래스 프리트 나노 입자를 합성하였다.

[0060] 합성된 글래스 프리트 나노 입자는 세척, 건조 과정을 거쳐 PAA가 코팅된 최종 글래스 프리트 나노 입자를 제조하였다.

[0061] 상기 글래스 프리트 나노 입자를 전도성 잉크의 금속 나노 입자에 해당하는 은(Ag) 입자 중량에 대해 5 wt%를 에틸렌 글리콜 용매에 균일하게 분산시켰다.

[0062] 상기 글래스 프리트 나노 입자가 분산되어 있는 용액을 물에 분산되어있는 40-50nm 입경을 갖는 은 입자 30wt%를 포함하는 전도성 잉크의 20 %(v/v) 비율로 혼합하여 본 발명에 따른 전도성 잉크를 제조하였다

[0063] [실시예]

[0064] 상기 본 발명에 따른 전도성 잉크 조성물을 전술한 제 1 도전층에 적용하였다.

[0065] 태양전지 전면 전극의 제 1 도전층 형성에 적용한 주사전자현미경 관찰 결과를 나타낸 것이다. 잉크젯 인쇄에 의해 두께 500 nm의 제 1 도전층을 형성하고, 컨택 형성을 위한 열처리 과정(800℃, peak firing)을 거친 후, 웨이퍼 표면에 남아있는 제 1 도전층을 선택적인 화학적 에칭을 통해 실버와 글래스를 제거한 후 표면을 관찰하였다.

[0066] <졸-겔 합성된 글래스 프리트 사이즈 평가>

[0067] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라 졸-겔 공정에 의해 제조된 나노사이즈의 글래스 프리트의 투과전자현미경 사진을 나타내는 이미지이다. 약 5nm 의 입자 사이즈를 가지는 글래스 입자들이 분산되어 있음을 알 수 있었다.



[0068] <소결조직평가>

[0069] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 전도성 잉크 조성물을 실리콘 태양전지 전면 전극의 제 1 도전층 형성에 적용한 주사전자현미경 관찰 결과이며 전술한 방법에 의해 첨가된 나노사이즈 글래스 프리트와 SiNx반사방지막 (203) 과의 산화 환원 반응이 효과적으로 일어남을 확인하였다. SiNx반사방지막 (203)이 남아 있는 부분과 에칭이 되고 노출된 에미터층 (202)영역을 나타내었다.

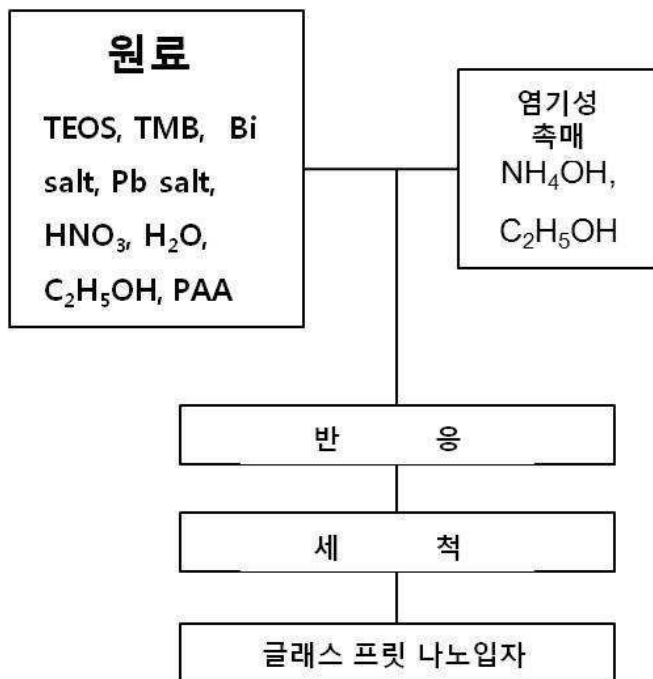
[0070] <도금에 의한 제 2 도전층 형성평가>

[0071] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 제 1 도전층에 광유도 도금(Light-induced plating)을 이용하여 두꺼운 제 2 도전층을 형성한 도면이다. 도금 공정을 통해 두꺼운 은 도전층이 형성되는 것은 첨가된 나노 글래스 프리트가 충분한 계면 반응을 통해 에미터층 (202)과 제 1 도전층 (204) 간의 충분한 전기적 접촉이 형성 되었음을 의미한다.

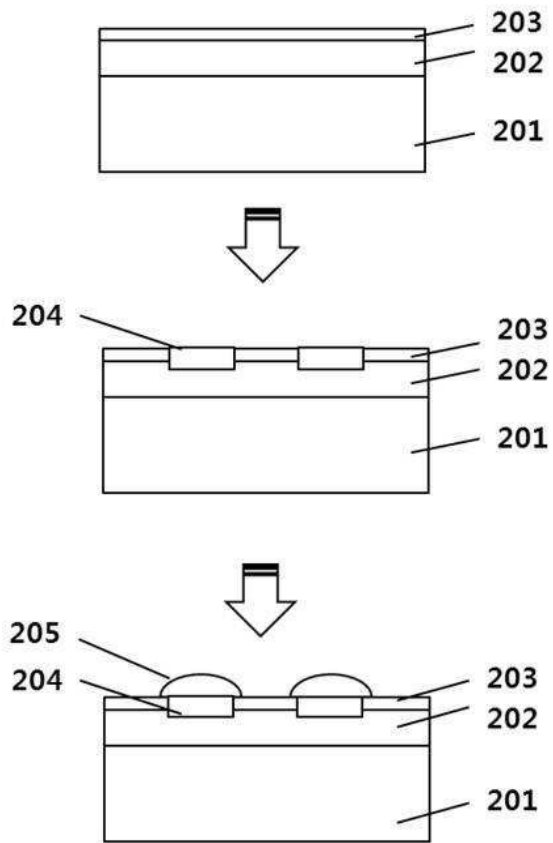
[0072] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속한다.

**도면**

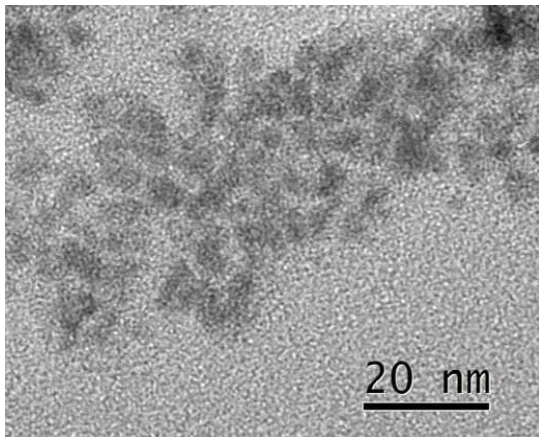
**도면1**



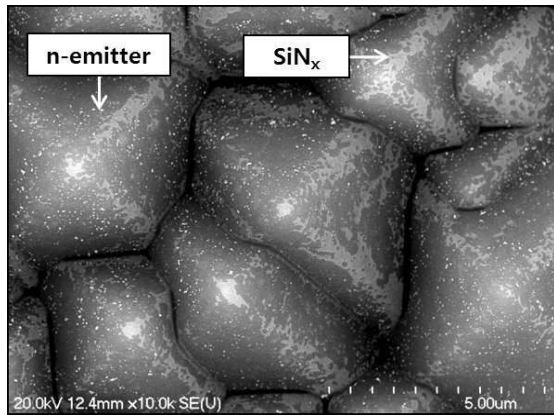
도면2



도면3



도면4



도면5

