

# 분쇄 공정의 온도와 분산제 사용이 알루미늄계 금속유리의 결정화에 미치는 영향

김태양 · 임채윤 · 김석준<sup>†</sup>

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

## Effect of Temperature and Surfactant on Crystallization of Al-Based Metallic Glass during Pulverization

Tae Yang Kim, Chae Yoon Im, and Suk Jun Kim<sup>†</sup>

Energy, Materials and Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,  
Cheonan 31253, Republic of Korea

(Received January 25, 2023 : Revised January 26, 2023 : Accepted January 26, 2023)

**Abstract** In this study, crystallization was effectively suppressed in Al-based metallic glasses (Al-MGs) during pulverization by cryo-milling by applying an extremely low processing temperature and using a surfactant. Before Al-MGs can be used as an additive in Ag paste for solar cells, the particle sizes of the Al-MGs must be reduced by milling. However, during the ball milling process crystallization of the Al-MG is a problem. Once the Al-MG is crystallized, they no longer exhibit glass-like behavior, such as thermoplastic deformation, which is critical to decrease the electrical resistance of the Ag electrode. The main reason for crystallization during the ball milling process is the heat generated by collisions between the particles and the balls, or between the particles. Once the heat reaches the crystallization temperature of the Al-MGs, they start crystallization. Another reason for the crystallization is agglomeration of the particles. If the initially fed particles become severely agglomerated, they coalesce instead of being pulverized during the milling. The coalesced particles experience more collisions and finally crystallize. In this study, the heat generated during milling was suppressed by using cryo-milling with liquid-nitrogen, which was regularly fed into the milling jar. Also, the MG powders were dispersed using a surfactant before milling, so that the problem of agglomeration was resolved. Cryo-milling with the surfactant led to D50 = 10  $\mu\text{m}$  after 6 h milling, and we finally achieved a specific contact resistance of 0.22  $\text{m}\Omega\text{cm}^2$  and electrical resistivity of 2.81  $\mu\Omega\text{cm}$  using the milled MG particles.

**Key words** photovoltaic cell, Al-based metallic glass, cryo-milling, pulverization.

### 1. 서 론

현재 화석 연료 자원의 고갈에 대한 대안 모색과 전 세계적으로 탄소 중립을 위한 노력들이 이루어지고 있다.<sup>1)</sup> 화석연료의 고갈을 해결할 수 있는 방안으로는 자연으로부터 에너지를 얻는 것이다. 즉, 태양광, 태양열, 바이오, 풍력 등의 재생에너지를 이용하는 것이다. 수많은 재생에너지 중 태양광 발전은 공해가 없고, 필요한 장소에 필요한

만큼 발전이 가능하며 유지보수가 쉽다는 장점이 있다.<sup>2)</sup> 이 태양광 발전에 사용되는 태양 전지(photovoltaic cell)는 태양빛으로부터 받은 에너지를 광전효과(photoelectric effect)로 전지 내에서 전자와 정공을 생성 및 이동을 하고, 그로 인한 전위차와 전류를 생성하는 방식이다. 이 태양전지의 전기적 물성을 향상시키기 위한 방법 중의 하나가 전기적 저항(series resistance)을 낮추는 것이다. 저항은 크게 선저항과 접촉저항의 합이고 본 연구에서는 접촉저항을

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : skim@koreatech.ac.kr (S. J. Kim, KOREATECH)

© Materials Research Society of Korea, 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.

낮추기 위한 첨가제의 물성 최적화 연구를 진행하였다. 태양전지의 전극은 Ag paste를 스크린 프린팅하고 열처리(firing)하여 제조한다. 기존의 태양전지 용 페이스트는 Ag 분말, 용매, PbO-SiO<sub>2</sub>계 산화물 유리(oxide glass, OG) 혼합물로 이루어진다.<sup>3)</sup> 이 PbO<sub>2</sub>계 OG는 Ag 전극과 Si 태양전지의 접착력을 구현하지만 높은 비저항으로 인해 접촉저항을 낮추게 된다. OG에 의해 높아진 접촉저항은 다행히 스크린 프린팅 셀의 효율에는 큰 영향을 미치지 않지만 고효율의 back contact 셀에는 적합하지 않다. 따라서 현재 상용화된 back contact 셀의 전극은 접촉저항을 최소화하기 위하여 Ag 페이스트를 스크린 프린팅하는 방식 대신 구리 도금 방식으로 제조하고 있다.<sup>4)</sup> 하지만 구리 도금 방식은 높은 공정 비용이 요구되기 때문에 본 연구에서는 고효율의 back contact 셀을 스크린 프린팅 방식으로 제조한 Ag 전극의 접촉저항을 최소화하고자 하였다. 그러기 위해서는 OG를 대체할 수 있는 신개념의 첨가제가 필요하고 그 대체 물질로 metallic glass (MG)의 연구를 진행하였다.<sup>5-7)</sup> 고효율 back contact 셀의 제조에 적용 가능하려면 Ag 전극의 높은 전기전도도와 firing시 가해지는 열에 의해 back contact 셀의 효율 감소를 억제하기 위해서 firing 온도가 610 °C 이하여야 한다.<sup>5)</sup> 본 연구실에서는 Al<sub>85</sub>Y<sub>8</sub>Ni<sub>5</sub>Co<sub>2</sub> (AYNC), Al-계 MG를 사용하여 선행 연구가 진행된 바 있다.<sup>8,9)</sup> 선행 연구 결과 Ag 페이스트에 첨가제로 사용하기 위해서는 AYNC 분말의 크기가 5 µm 이하이어야 한다. Ag 페이스트에 사용되는 Ag 분말의 사이즈가 1~2 µm이기 때문에 MG 분말이 5 µm 보다 클 경우 Ag 분말과 MG 분말의 균일한 혼합이 어렵기 때문이다. 또한 선행 연구에서 상온에서 high energy ball milling로 분쇄한 경우 결정화가 진행됨을 확인할 수 있었다. Atomization으로 제조된 MG 분말의 평균 입도는 약 30 µm이고 5 µm 이하의 분말은 약 3 %이다. 따라서 5 µm 이하의 분말을 확보하기 위한 공정으로 저온분쇄법(cryo-milling)을 평가하였고 그에 따른 분말 사이즈 변화 및 공정에 의한 결정화도를 평가하였고 분쇄된 AYNC를 이용하여 Ag 페이스트를 제조하여 비저항과 접촉저항을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. AYNC MG 제작 및 밀링

AYNC MG를 제작하는데 진행된 공정은 다음과 같다. 우선 Aluminium, Yttrium, Nickel, Cobalt 펠릿(RnD Korea)을 각각 85:8:5:2의 비율(atomic %)로 weighing하고 아르곤 분위기(Ar, 99.99 %)에서 Arc melting (Y&I Tech) 방법을

이용하여 균일한 조성의 모합금을 제작하였다. AYNC MG 분말은 gas atomization (EML Korea) 으로 분말을 제작하였다. Atomization으로 제작된 AYNC 분말은 분말입도 분석 결과 약 30 µm = D50으로 나타났다. 비정질상을 유지하면서 더 작은 크기의 분말을 얻기 위해 제작된 AYNC 분말은 다음과 같은 조건으로 각각 0 h, 1 h, 2 h, 6 h 동안 밀링을 진행하였다. (1) 상온 attrition ball milling, (2) 액체 질소를 이용한 cryo-milling, (3) 분산제 + 액체 질소를 이용한 cryo-milling의 3가지 조건으로 밀링 조건을 최적화하기 위한 실험을 진행하였다. (3) 조건은 용매에 MG 분말 30 g 당 nonylphenyl ether 계열 분산제 0.1 g을 에탄올 용매에 넣고 30분간 sonication하여 분산시킨 후 디켄트 및 건조 과정 후 저온 분쇄를 진행하였다. Cryo-milling (PL-BM20L, PLTECH)은 상온의 attrition ball milling 장치에 소량의 액체질소를 milling 챔버에 지속적으로 주입하여 milling 동안 챔버를 액체질소 온도로 유지하였다.

### 2.2. AYNC 분쇄 분말 분석

밀링 시간과 밀링 조건에 따른 각 분말의 결정화 여부를 확인하기 위해 XRD (EMPYREAN, Panalytical B.V)와 DSC (Q2000, TA instruments) 분석을 진행하였다. 결정화가 진행되지 않고 비정질상으로 남아있는 것을 확인하기 위해 DSC분석으로 흡열반응 구간이 존재하는지 여부, 그리고 결정화 peak에 해당하는 에너지를 분쇄 전 값과 비교하였다. DSC 분석에서 40 °C/min 승온속도를 사용하였다.

MG 분말의 크기 및 형상을 관찰하기 위해 SEM (Cube-II, EMCRAFTS)을 이용하여 분석을 하였다. MG분말의 Vaporization에 의한 무게 감소를 측정하기 위해 Thermogravimetric Analyzer (TGA, Q50, TA instruments) 진행하였다. PSA 분석을 통해 제작한 분말의 크기와 분포를 분석하였다. TGA 분석에서 40 °C/min 승온속도를 사용하였다.

### 2.3. Ag paste 제작 및 Ag electrode의 전기적 물성 평가

Ag paste를 제작하기에 앞서 다음과 같은 방법으로 organic vehicles (OV)를 제조하였다. 비커에 glycol계열 용매 118 g, ethyl acetate계열 용매 131 g, Ethylcellulose 51 g을 혼합하여 300 K에서 24시간동안 교반하였다.

Ag paste 제작 과정은 다음과 같다. 우선 paste mixer용 홀더에 OV, poly ethylene glycol과 nonylphenyl ether 계열 surfactant를 각각 6.5 : 2 : 1.5 wt% 비율로 혼입한다. 홀더를 paste mixer (PDM-150, Daewhatech)에 넣고 revolution: 750 rpm, rotation: 700 rpm 조건으로 1분간 mixing하였다.

그 후 Ag powder (0.3  $\mu\text{m}$ 와 1  $\mu\text{m}$ , Changsung), MG powder, OV를 각각 44 : 44 : 2 : 10 wt% 비율로 revolution: 750 rpm, rotation: 700 rpm, rotation time: 30 sec 조건으로 mixing하였다. 마지막으로 paste 내 물질들이 균일하게 섞이도록 3 roll mill을 진행하였다. 제조한 Ag paste는 스크린 프린팅 방식으로 transmission line model (TLM) 및 직선 전극을 monocrystalline solar wafer (Dopant: phosphorus) 위에 프린팅하였다. TLM pattern의 전극 길이와 폭은 각각 3 mm와 1 mm이고 9개의 전극 간 간격이 각각 0.1, 0.8, 1.6, 2.5, 3.5, 4.6, 5.8, 7.1, 8.5 mm이다. 전극 간 거리를 다양하게 두 전극을 선택하고 그 두 전극 간 저항을 측정하면 이 값은 2번의 접촉저항과 Si 기판의 저항이 측정된다. 두 전극 간 거리를 변화시키면서 저항을 측정하고 그 측정값을 line fitting하면 y축 절편에 해당하는 값의 1/2 값이 접촉저항이다. 비저항 측정을 하기 위한 선전극의 길이와 폭은 각각 4 cm, 1 mm이다. 프린팅한 전극은 rapid thermal process (RTP, standard RTP system, SNTEK)를 이용하여 523 K에서 2분 건조 후 873 K에서 1분 유지하여 소결을 진행하였다. 소결이 끝난 전극의 전기적 물성을 측정하기 위해 4 point probe (2400 source meter, Keithley)로 접촉저항과 비저항을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. AYNC MG의 밀링 조건 최적화

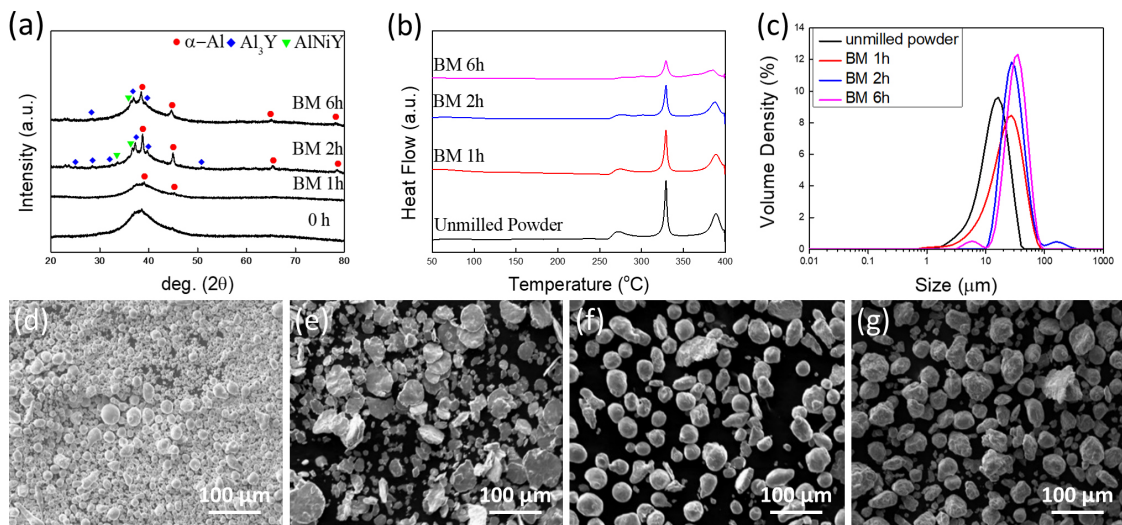
Atomization으로 제조된 AYNC MG 분말은 PSA 분석 결과 D50이 약 30  $\mu\text{m}$  정도였다. 실험에는 전체 분말의 약

60 % 정도인 40  $\mu\text{m}$  이하의 분말을 사용하였다. 본 실험은 40  $\mu\text{m}$  이하 분말이 분쇄 후 D90가 20  $\mu\text{m}$  이하로 되는 것을 목표로 밀링 조건의 최적화를 진행하였다. Atomization으로 확보된 전체 분말 중 40  $\mu\text{m}$  이하의 분말로 분쇄를 하여 D90가 20  $\mu\text{m}$  이하가 되면 전체 분말 기준으로 D50가 20  $\mu\text{m}$ 가 되고 이는 분말 소형화에 충족되는 수치이다. 각 실험은 분쇄 방법마다 0 h, 1 h, 2 h, 6 h로 통일하여 분쇄를 진행하였다.

##### 3.1.1. 상온 attrition ball milling

Fig. 1(a)는 AYNC MG 분말을 상온에서 attrition ball milling한 후 밀링 시간에 따른 XRD pattern 그래프이다. 0 h의 경우 특정 peak가 검출되지 않았는데 이는 최초 atomization으로 제작된 MG 분말은 결정화가 진행되지 않은 비정질상을 유지하고 있음을 알 수 있다. 1 h 밀링 후 Al 단상 peak가 검출되었다. 그리고 2 h와 6 h를 보면  $\text{Al}_3\text{Y}$ 와  $\text{AlNiY}$ 와 같은 Al계 intermetallic compounds의 peak이 검출되었다.

Fig. 1(b)는 밀링 시간에 따른 DSC 분석 결과 그래프이다. Table 1에서 정확한 수치를 확인할 수 있듯이 0 h의 경우 흡열반응 구간이 존재하나 나머지 1 h, 2 h, 6 h에서는 흡열반응 구간이 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 0 h에서는 흡열반응 구간이 존재함으로 인해 분말이 비정질상으로 존재하나, 나머지는 결정화가 진행되었음을 알 수 있다. 결정화가 진행된 것은 흡열반응 구간이 사라진 것으로 확인할 수 있었고, 이는 XRD pattern에서 Al 단상과 Al계 intermetallic compounds의 peak가 검출되어 결정화가 된 것을 재확인할 수 있었다. 흡열 구간은 금속유리 상의 특징



**Fig. 1.** Results of (a) XRD, (b) DSC, and (c) PSA analysis of the AYNC MG powders before and after the ball milling for 1 h, 2 h, and 6 h at room temperature, respectively. SEM images of AYNC MG powders (d) before and after the ball milling for (e) 1 h, (f) 2 h, and (g) 6 h, respectively.

중 하나이다. 금속유리를 가열하여 승온시키면 유리 전이 온도(glass transition temperature,  $T_g$ )를 보이고 그 후에 결정화 온도(crystallization temperature,  $T_x$ )가 나타난다.  $T_g$  부터  $T_x$  온도 구간을 과냉각 액체 구간(supercooled liquid region)이라 하고, 이 구간에서 금속유리는 액체 거동을 보이고 흡열 반응을 보인다.<sup>10)</sup> 또한 결정화 peak에 해당하는 에너지의 경우 milling 시간이 증가할수록 감소하는 것을 Table 1에서 볼 수 있다. AI계 비정질을 DSC로 분석하면 3개의 peak이 나타난다. 첫 번째, 두 번째, 세 번째 peak은 각각 fcc Al의 결정화, grain 성장, 그리고 intermetallics 형성에 해당한다.<sup>11)</sup> 분쇄 후 세 peak에 해당하는 에너지의 감소 정도는 결정화가 진행되는 정도에 비례한다. 따라서 상온 milling의 경우 결정화가 상당히 진행된 것을 보여준다.

**Table 1.** The heat energy for crystallization of the MG powders during annealing was measured in DSC before and after the ball milling for 1 h, 2 h, and 6 h.

	0 h	BM 1 h	BM 2 h	BM 6 h
1st peak	18.46 J/g	12.97 J/g	11.04 J/g	5.26 J/g
2nd peak	42.06 J/g	35.20 J/g	25.65 J/g	15.95 J/g
3rd peak	28.99 J/g	21.51 J/g	23.45 J/g	18.19 J/g

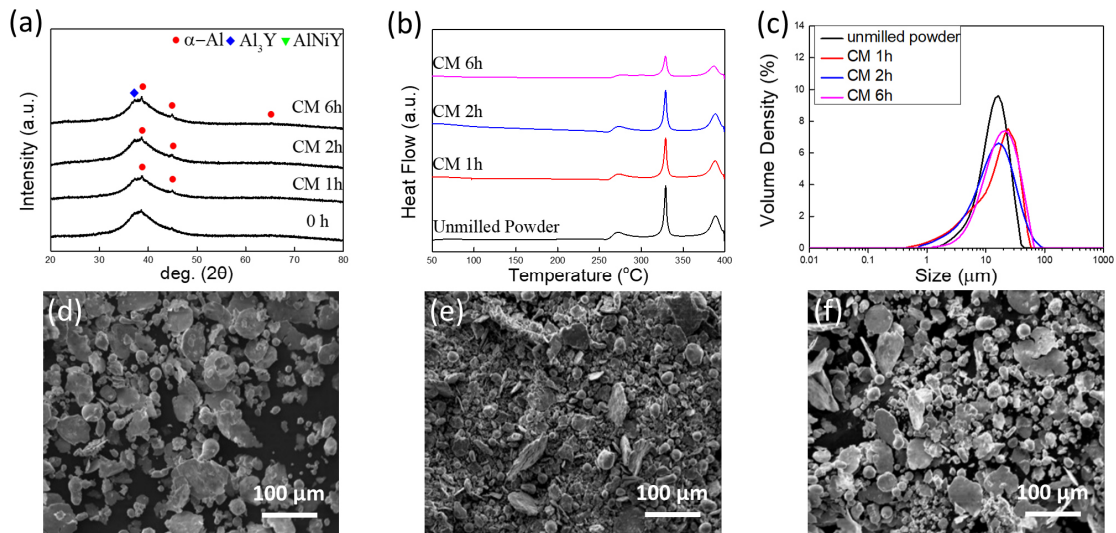
**Table 2.** Average particle size before and after the ball milling for 1 h, 2 h, and 6 h at room temperature measured in PSA.

	0 h	1 h	2 h	6 h
D10	6.36 $\mu\text{m}$	8.81 $\mu\text{m}$	18.7 $\mu\text{m}$	20.0 $\mu\text{m}$
D50	15.0 $\mu\text{m}$	24.4 $\mu\text{m}$	31.2 $\mu\text{m}$	35.0 $\mu\text{m}$
D90	27.3 $\mu\text{m}$	48.2 $\mu\text{m}$	56.5 $\mu\text{m}$	57.3 $\mu\text{m}$

Fig. 1(c)는 밀링 시간에 따른 PSA 결과 그래프이며 그에 대한 수치는 Table 2이다. 밀링을 진행하지 않은 최초의 분말의  $D50 = 15.0 \mu\text{m}$ ,  $D90 = 27.3 \mu\text{m}$ 이다. 하지만 밀링 시간이 1 h, 2 h, 6 h로 증가함에 따라  $D50$ 은 각각 24.4, 31.2, 35.0  $\mu\text{m}$ , 그리고  $D90$ 은 48.2, 56.5, 57.3  $\mu\text{m}$ 으로 분말의 크기가 증가하였다. 상온 ball milling을 6 h 진행하였을 때 0 h 보다 분말의 크기가 약 2배 증가하였다. Fig. 1(d-g)는 상온 ball milling에 따른 SEM 사진이다. Fig. 1(e-g) 사진들을 보면 밀링을 진행하지 않았을 때보다 분말이 서로 뭉쳐져 입자의 크기가 큰 것을 볼 수 있다. 이는 밀링 시간이 증가함에 따라, 밀링 챔버 내의 분말들이 서로 충돌하며 발생하는 열에너지에 의한 비정질 분말의 결정화와 뭉침 현상이 동시에 발생하여 분말의 크기가 증가한 것으로 보인다.<sup>8)</sup> 상온 ball milling에서는 밀링 시간이 증가함에 따라 분말의 뭉침 현상으로 분말 크기도 증가하였고, 비정질 분말이 결정화도 진행되어 연구 목표에는 적합하지 않은 실험 조건으로 판단하였다.

### 3.1.2. 액체 질소를 이용한 cryo-milling

상온 밀링에서 충돌 시 발생하는 열에너지로 인한 분말의 크기 증가를 방지하기 위해 cryo-milling을 진행하였다. Fig. 2(a)는 cryo-milling 시간별 XRD pattern이다. 상온 attrition ball milling XRD pattern과 비교하였을 때 결정화 정도가 크게 감소하였다. 하지만 밀링을 진행함에 따라 결정화 진행을 완벽하게 차단하지 못함을 확인할 수 있다. 1 h 와 2 h에서는 Al 단상의 결정만 생성되었지만, 6 h에서는  $\text{Al}_3\text{Y}$ 까지 생성되었다. 상온 milling과 비교하였을 때 결정



**Fig. 2.** Results of (a) XRD, (b) DSC, and (c) PSA analysis of the AYNC MG powders before and after the cryo-milling for 1 h, 2 h, and 6 h at room temperature, respectively. SEM images of AYNC MG powders after the cryo-milling for (d) 1 h, (e) 2 h, and (f) 6 h, respectively.

상의 종류와 XRD의 peak intensity가 상대적으로 낮은 값을 보이기에 cryo-milling 분말 내에 Al 단상과 Al계 intermetallic compounds의 초기 형성 단계이며, 이는 결정상과 비정질상의 혼합 상태인 것으로 볼 수 있다. Fig. 2(b)와 Table 3은 cryo-milling 진행 시간에 따른 DSC 결과 그래프와 흡열반응 peak의 존재여부와 결정화 peak의 수치이다. 그래프에서 보듯이 6 h 밀링 후에서도 흡열반응 구간이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 결정화 peak의 intensity는 상온 milling 대비 높음을 Table 3에서 알 수 있다. 이는 결정화가 상온 밀링 대비 덜 진행되었음을 보여주기 때문에 XRD pattern에서 볼 수 있듯이 결정상과 비정질상이 공존한다는 것을 한번 더 확인할 수 있다. Fig. 2(c)는 cryo-

**Table 3.** The heat energy for crystallization of the MG powders during annealing was measured in DSC before and after the ball milling for 1 h, 2 h, and 6 h.

	0 h	CM_s 1 h	CM_s 2 h	CM_s 6 h
1st peak	18.46 J/g	11.92 J/g	13.39 J/g	9.09 J/g
2nd peak	42.06 J/g	34.64 J/g	34.31 J/g	20.43 J/g
3rd peak	28.99 J/g	32.83 J/g	20.39 J/g	19.21 J/g

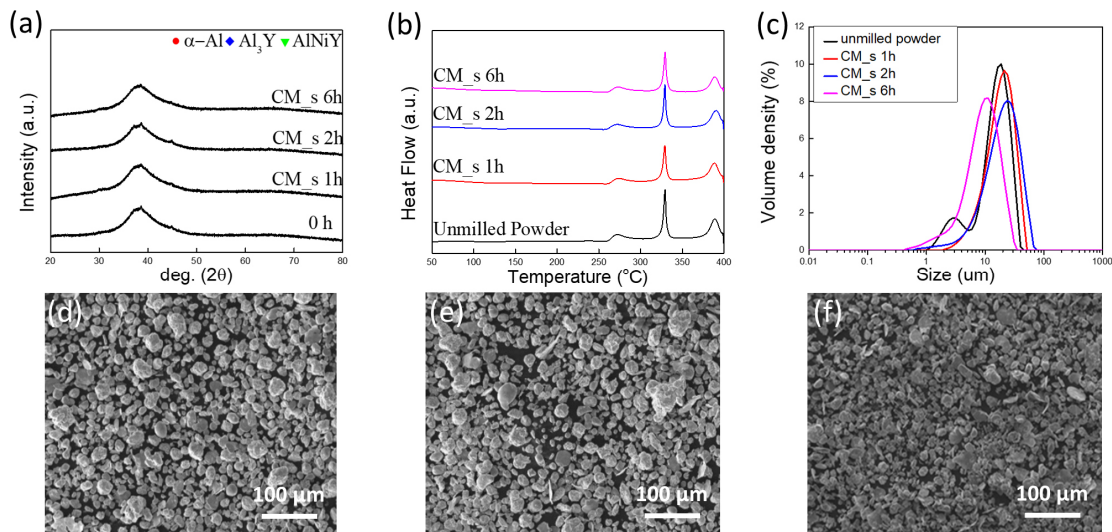
**Table 4.** Average particle size before and after the cryo-milling for 1 h, 2 h, and 6 h at room temperature measured in PSA.

	0 h	1 h	2 h	6 h
D10	6.36 $\mu\text{m}$	3.78 $\mu\text{m}$	4.29 $\mu\text{m}$	7.26 $\mu\text{m}$
D50	15.0 $\mu\text{m}$	18.1 $\mu\text{m}$	15.0 $\mu\text{m}$	19.3 $\mu\text{m}$
D90	27.3 $\mu\text{m}$	38.0 $\mu\text{m}$	36.8 $\mu\text{m}$	22.2 $\mu\text{m}$

milling 시간에 따른 PSA 결과 그래프이다. Fig. 2(c)에 대한 수치는 Table 4에서 확인할 수 있다. Cryo-milling을 진행하였을 때 1 h에서는 D50 = 18.1  $\mu\text{m}$ , D90 = 38.0  $\mu\text{m}$ 이고, 2 h에서는 D50 = 15.0  $\mu\text{m}$ , D90 = 36.8  $\mu\text{m}$ 이었다. 1 h와 2 h를 진행하였을 때 밀링을 진행하기 전보다 입자의 크기가 더 증가하였는데 이는 초기 milling 단계에서 발생하던 분말의 뭉침 현상을 해결하지 못한 것으로 보인다. 6 h를 진행하였을 때 D50 = 19.3  $\mu\text{m}$ , D90 = 22.2  $\mu\text{m}$ 로 밀링을 진행하기 전보다 분말 크기가 다소 감소하거나 비슷하였다 (Table 4). Fig. 2(d-f)는 cryo-milling 진행 후 SEM 사진이다. Fig. 2(d)와 Fig. 2(e)는 밀링을 진행한 후에도 분말 크기가 커졌고 분말의 뭉침으로 인해 크기가 크고 작은 분말들이 혼재되어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 2(f)는 6 h동안 밀링을 진행한 후 사진인데 크기가 큰 분말의 비중이 다소 감소하였지만 여전히 남아있으며 분말의 뭉침 현상도 존재하여 크고 작은 분말들이 골고루 분포하는 것으로 보인다. Cryo-milling을 6 h동안 진행하였을 때 상온 milling에 비해 결정화 정도와 분말 크기 모두 크게 감소하였기에 cryo-milling이 실험의 목표에 효과적인 방법임을 알 수 있다.

### 3.1.3. 액체 질소 + 분산제를 이용한 cryo-milling

Cryo-milling으로 결정화 진행 정도가 많이 감소하였지만 결정화를 완전히 방지하진 못하였다. 그 이유는 밀링 전 이미 뭉쳐있는 분말이 존재하고 이들이 밀링 과정의 충돌에너지로 인하여 더 큰 분말로 뭉치고 이 과정에서 결정화가 쉽게 일어나기 때문으로 분석하였다. 따라서 밀링 전에 분산제를 이용하여 뭉친 분말을 제거하고자 하였다.



**Fig. 3.** Results of (a) XRD, (b) DSC, and (c) PSA analysis of the AYNC MG powders before and after the cryo-milling for 1 h, 2 h, and 6 h at room temperature, respectively. SEM images of AYNC MG powders after the cryo-milling for (d) 1 h, (e) 2 h, and (f) 6 h, respectively. The MG powdered were dispersed using a surfactant before the milling.

Fig. 3(a), XRD pattern을 보면 6 h 밀링을 진행하였음에도 특정 상의 peak가 보이지 않은 것을 보면 결정화가 진행되지 않고 비정질상으로 남아있는 것을 알 수 있다. DSC [Fig. 3(b)] 분석 결과 6 h 밀링 후에도 흡열반응 구간이 존재한 것으로 보아 유리 상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. Table 5를 통해 알 수 있듯 나머지 1 h와 2 h 밀링 후에도 0 h와 비교해서 결정화 peak intensity가 유사하게 존재하며 비정질상으로 존재한다는 것을 알 수 있다. Fig. 4는 분산제 + cryo-milling의 각 시간에 따른 TGA 그래프이다. Fig. 4를 통해 제작된 분말 중 6 h milling 후에도 vaporization에 의한 무게 감소 현상을 확인할 수 있었다. 금속유리가 열 시 무게 감소 현상은 금속유리의 고유의 특성인 녹는 점 아래에서 보이는 과냉각 액체구간에서 액체거동이다.<sup>9)</sup> 따라서 TGA에서 가열 시 무게 감소는 금속유리 상으로 존재하고 있음을 확인시켜준다. Fig. 3(c)는 분산제 + cryo-milling 사용했을 때의 PSA 결과 그래프이고 Table 6은 그에 대한 수치이다. 1 h와 2 h 밀링을 진행했을 때 각각 D50은 19.9, 21.6  $\mu\text{m}$ , D90은 35.8, 43.7  $\mu\text{m}$ 으로 상온 milling 대

비 크기가 감소하였고 분산제 없이 cryo-milling을 진행한 분말과 근사한 값의 사이즈를 보였다. 반면 6 h 밀링을 진행하였을 때 D50 = 10  $\mu\text{m}$ , D90 = 20.3  $\mu\text{m}$ 으로 밀링을 진행하기 전보다 분말 크기가 더 감소하였고 분산제 없이 cryo-milling 한 분말보다도 크기가 감소했음을 알 수 있다. Fig. 3(d)와 Fig. 3(e)에서도 볼 수 있듯이 1 h와 2 h의 조건에서는 아직 크기가 큰 분말들이 많이 존재하는 것을 볼 수 있지만 6 h의 조건[Fig. 3(f)]에서는 분말의 크기가 전체적으로 감소하였고 뭉침 현상도 보이지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 분산제를 사용함으로써 2시간 이상의 밀링 과정에서 챔버 내에서 발생하는 분말의 뭉침 현상을 최소화할 수 있던 것으로 보인다. 위 실험에서 액체 질소를 이용한 저온 분위기의 cryo-milling과 분말의 응집 현상을 최소화할 수 있는 분산제를 같이 사용함으로써 AYNC MG의 결정화 방지와 분말 크기 감소, 2가지 목표를 모두 달성할 수 있었다.

### 3.2. Al-Mg를 첨가한 Ag electrode의 전기적 물성 평가 결과

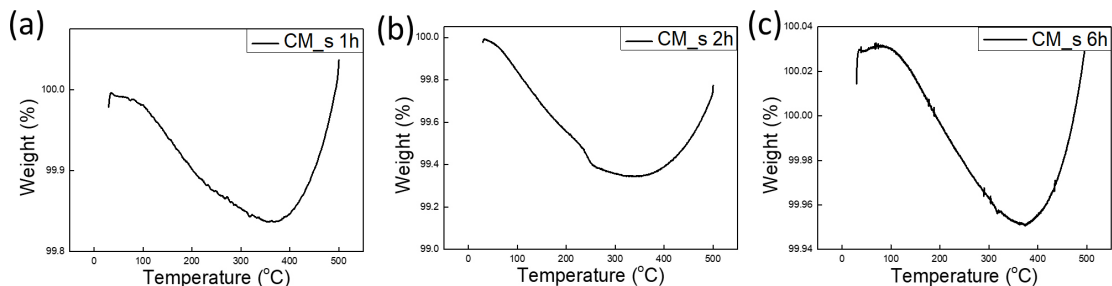
위 결과를 바탕으로 분산제를 사용할 때 분말의 뭉침 현상을 방지할 수 있고, cryo-milling을 6 h 동안 진행하였을 때 분말의 결정화 방지 및 분말 크기 감소를 유지할 수 있는 최적의 조건임을 확인하였다. 6 h 밀링 후 제조한 분말로 사용하여 Al-MG가 첨가된 Ag paste를 제작하였다. 이 Ag paste를 스크린 프린팅 방식으로 TLM 및 직선 전극 제작한 뒤 4 point probe로 저항을 측정하였다. Table 7은 각 측정된 접촉저항과 비저항 수치이고 평균값은 각각 접촉저항은  $0.220 \pm 0.072 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ , 비저항은  $2.81 \pm 0.29 \mu\Omega\text{cm}$ 이다. 이는 sieving을 통해 5  $\mu\text{m}$  걸리진 5  $\mu\text{m}$  이하의 AYNC를 사용하여 제조된 Ag 전극과 유사한 성능을 보였다.<sup>12)</sup> 따라서 본 연구의 결과는 평균 입도가 30  $\mu\text{m}$ 인 atomization으로 제조된 AYNC분말을 유리구조를 유지하면서 D50가 20  $\mu\text{m}$ 인 분말로 분쇄를 가능하게 함으로써 고효율 태양 전지의 전극에 사용될 수 있음을 확인하였다.

**Table 5.** The heat energy for crystallization of the MG powders during annealing was measured in DSC before and after the ball milling for 1 h, 2 h, and 6 h. The MG powders were dispersed using a surfactant before the cryo-milling.

	0 h	CM 1 h	CM 2 h	CM 6 h
1st peak	18.46 J/g	12.68 J/g	14.02 J/g	13.55 J/g
2nd peak	42.06 J/g	34.07 J/g	36.25 J/g	36.11 J/g
3rd peak	28.99 J/g	27.81 J/g	25.60 J/g	23.22 J/g

**Table 6.** Average particle size before and after the cryo-milling for 1 h, 2 h, and 6 h at room temperature measured in PSA. The MG powders were dispersed using a surfactant before the cryo-milling.

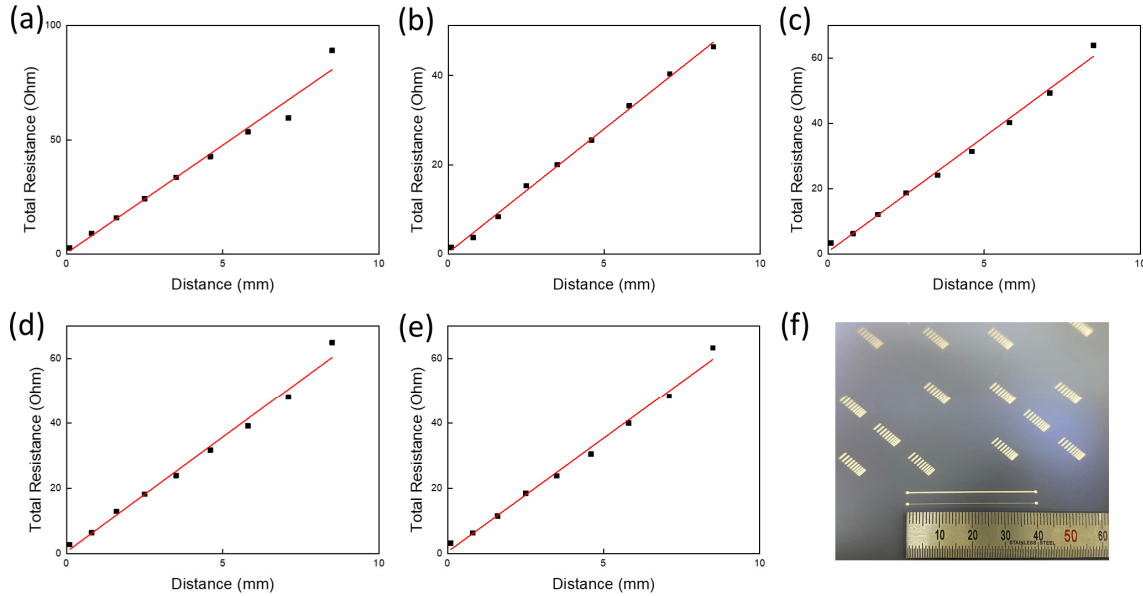
	0 h	CM_s 1 h	CM_s 2 h	CM_s 6 h
D10	3.84 $\mu\text{m}$	8.53 $\mu\text{m}$	7.76 $\mu\text{m}$	3.54 $\mu\text{m}$
D50	16.5 $\mu\text{m}$	19.9 $\mu\text{m}$	21.6 $\mu\text{m}$	10.0 $\mu\text{m}$
D90	29.1 $\mu\text{m}$	35.8 $\mu\text{m}$	43.7 $\mu\text{m}$	20.3 $\mu\text{m}$



**Fig. 4.** The weight loss of the dispersed MG powders was measured in TGA after the cryo-milling for (a) 1 h, (b) 2 h, and (c) 6 h.

**Table 7.** The contact resistance measured from the Fig. 5 and electrical resistivity of the Ag electrode fabricated by the Ag paste with the pulverized MG powders by the cryo-milling with a surfactant.

Surfactant + Cryo-milling 6 h	1	2	3	4	5	Average
Contact resistance ( $m\Omega cm^2$ )	0.113	0.198	0.214	0.281	0.292	$0.220 \pm 0.072$
Electrical resistivity ( $\mu\Omega cm$ )	3.21	2.51	2.58	2.74	2.95	$2.81 \pm 0.29$



**Fig. 5.** Resistance measured five times (a-e) from the TLM pattern of Ag electrode fabricated by the Ag paste with the pulverized MG powders by the cryo-milling with a surfactant to calculate the contact resistance of the Ag electrode. Digital images of (f) TLM pattern and line electrode to measure electrical resistivity of the Ag electrode on Si wafer (15.5 cm × 15.5 cm).

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고효율 태양전지용 Ag paste의 첨가제로 사용할 AYNC MG를 위한 최적의 밀링 조건을 찾는 연구를 진행하였다. 최적의 밀링 조건은 분산제를 첨가한 분말을 6 h 동안 cryo-milling을 진행한 것이다. 분산제가 밀링 과정에서 ball과 충돌과정에서 발생하는 초기 분말의 응집 현상을 최소화하는 역할을 하였다. XRD pattern과 DSC 분석 결과에서도 확인할 수 있듯이 6 h 이상 밀링을 진행하였을 때 결정화로 진행되지 않고 비정질상으로 남아있는 것을 확인할 수 있다. D50 = 10  $\mu m$  정도의 미세 분말을 얻는 동시에 결정화가 진행되지 않는 밀링 조건을 최적화할 수 있었다. 이 조건을 기반으로 Al-MG를 첨가한 Ag 페이스트를 제조하였고, TLM 및 직선 전극을 프린팅 후 4 point probe로 저항을 측정하였다. 접촉저항은  $0.220 \pm 0.072 m\Omega cm^2$ , 비저항은  $2.81 \pm 0.29 \mu\Omega cm$ 으로 기존에 범용적으로 사용되던 OG에 비해 전기적 물성이 개선된 것을 확인할 수 있다.

#### Acknowledgement

Author S.J.K. received funding from the “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-004), National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (MSIT) (No. 2021R1F1A1047375), and the Education and Research Promotion Program of KOREATECH in 2020 and 2021. XRD, PSA, and SEM analyses were performed at the Cooperative Equipment Center at KOREATECH.

#### References

1. J. G. Jang, B. M. Park, S. Lim and H. J. Chang, Korean J. Mater. Res., **24**, 434 (2014).
2. Y. S. Kim, J. R. Lim, W. G. Shin, S. W. Ko, Y. C. Ju, H. M. Hwang, H. S. Chang and G. H. Kang, Korean J. Mater. Res., **29**, 720 (2019).

3. J. K. Lee, S. H. Park and G. S. Yang, Korean J. Mater. Res., **18**, 283 (2008).
4. E. Van Kerschaver and G. Beaucarne, Prog. Photovoltaics, **14**, 107 (2006).
5. S. J. Kim, S. Y. Kim, J. M. Park, J. N. Heo, J. H. Lee, S. M. Lee, D. H. Kim, W. T. Kim, K. R. Lim, D. Kim, S. C. Park, H. K. Kim, M. C. Song, J. Park, S. S. Jee and E. S. Lee, Appl. Phys. Lett., **101**, 064106 (2012).
6. S. S. Jee, S. Y. Kim, S. J. Kim, J. M. Park, K. H. Lee, J. H. Lee, K. H. Park, J. N. Heo, S. M. Lee, I. T. Han, K. R. Lim, W. T. Kim, D. H. Kim and E. S. Lee, Appl. Phys. Lett., **101**, 084104 (2012).
7. S. Jun Kim, S. Yun Kim, J. Man Park, K. Hwan Park, J. Ho Lee, S. Mock Lee, I. Taek Han, D. Hyang Kim, K. Ram Lim, W. Tae Kim, J. Cheol Park, S. Soo Jee and E. S. Lee, Appl. Phys. Lett., **103**, 063903 (2013).
8. S. Y. Kim, S. J. Kim, S. S. Jee, J. M. Park, K. H. Park, S. C. Park, E. A. Cho, J. H. Lee, I. Y. Song, S. M. Lee, I. T. Han, K. R. Lim, W. T. Kim, J. C. Park, J. Eckert, D. H. Kim and E. S. Lee, Sci. Rep., **3**, 1 (2013).
9. B. U. Min, J. H. Lee, H. J. Park, G. T. Jeon, J. I. Jeong, S. H. Lee and S. J. Kim, Sci. Rep., **10**, 1 (2020).
10. C. A. Angell and D. L. Smith, J. Phys. Chem., **86**, 3845 (1982).
11. H. W. Yang, W. P. Tong, X. Zhao, L. Zuo and J. Q. Wang, J. Alloys Compd., **473**, 347 (2009).
12. J. M. Park, K. H. Park, E. S. Park, S. M. Hong, S. Y. Kim, S. S. Jee, E. S. Lee, S. J. Kim, K. B. Kim, D. H. Kim and J. Eckert, Metall. Mater. Trans. A, **46**, 2443 (2015).

### <저자소개>

#### 김태양

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 학생

#### 임채운

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 학생

#### 김석준

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 교수