

산화물이 코팅된 전도성 금속 분말의 제조 및 태양전지 전면 전극으로의 응용

박진경 · 이영인^{1†}

LG이노텍 부품소재연구소, ¹서울과학기술대학교 신소재공학과

Synthesis of Metal Oxide-Coated Conductive Metal Powders and Their Application to Front Electrodes for Solar Cells

Jin Gyeong Park and Young-In Lee^{1†}

Materials Application Lab., LG Innotek Componet R&D Center, Ansan 426-791, Korea

¹Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 139-743, Korea

(2014년 8월 14일 접수: 2014년 8월 19일 최종수정: 2014년 8월 19일 채택)

Abstract Recently, improvement in the conversion efficiency of silicon-based solar cells has been achieved by decreasing emitter doping concentration, because the lightly doped emitter can effectively prevent the recombination of electrons and holes generated by solar light irradiation. This type of emitter is very thin due to the low doping concentration, thus conductive materials (i.e., silver) used for front electrodes can easily penetrate the emitter during a firing process because of their large diffusivity in silicon. This results in junction leakage currents which might reduce cell efficiencies. In this study, Al₂O₃-coated Ag powders were synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis method and applied to the conductive materials of the front electrode to control the junction leakage current. The Al₂O₃ shell obstructs the Ag diffusion into the emitter during the firing process. The powder is spherical with a core-shell structure and the thickness of the Al₂O₃ shell is tens of nanometers. Solar cells were fabricated using pure Ag powders or the Al₂O₃-coated Ag powder as front electrode materials, and the conversion efficiency and junction leakage current were compared to investigate the role of the Al₂O₃ shell during the firing processes.

Key words solar cells, emitters, front electrodes, core-shell structures, junction leakage current.

1. 서 론

에너지의 사용량 및 중요성은 문명의 발달과 함께 지속적으로 증가하고 있으며, 현재 주된 에너지 원천인 석유, 석탄 등 화석연료는 지역 편중성, 수급 불안정성, 고갈 위험성 등의 문제점을 가지고 있고, 환경오염을 유발하기 때문에 대체 에너지에 대한 필요성이 나날이 증대되고 있다. 다양한 대체 에너지 자원 중 태양에너지는 청정하면서도 지속가능한 에너지원으로써 가장 이상적인 에너지 자원으로 인식되고 있다.¹⁾ 광전 소자(Photovoltaic devices)는 빛 에너지와 전기에너지를 상호 변환

하는 장치를 의미한다. 광전소자는 일반적으로 수전발광(Electric Energy Conversion to Light)과 수광발전(Light Conversion to Electric Energy)의 두 가지 형태로 분류할 수 있다. 다양한 광전소자 중 입사된 태양에너지를 전기에너지로 변환할 수 있는 소자인 태양전지는 현재의 기술로는 유일하게 수광발전이 가능한 소자이며, 결정질 실리콘 태양전지, 박막형 태양전지 및 염료감응형 태양전지 등으로 분류되어 개발 및 상용화가 진행되고 있다.²⁻⁴⁾

현재 변환 효율이 가장 우수한 결정질 실리콘 태양전지가 주로 사용되고 있지만, 일반적으로 태양전지의 변

[†]Corresponding author

E-Mail : youngin@seoultech.ac.kr (Y.-I. Lee, Seoul Nat'l Univ. Sci & Tech)

© 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.

환 효율이 1% 개선되면 약 6%의 생산 단가를 감소시킬 수 있기 때문에, 경제성을 확보하기 위하여 태양전지의 변환 효율을 개선하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.^{1,2)} 결정질 실리콘 태양전지는 기본적으로 에미터(emitter)와 베이스(base), 반사방지막 그리고 전하를 수집하기 위한 전, 후면의 전극으로 구성된다. 이 중 에미터(emitter)는 베이스(base)와 접합하여 전계를 발생시키고, 입사된 광에너지에 의해 발생한 전자가 전면 전극으로 이동할 수 있는 통로 역할을 한다. 특히 에미터의 도핑 농도는 변환 효율에 크게 영향을 미치게 되며, 일반적으로 도핑 농도가 높은 경우에는 전자와 정공의 재결합의 문제로 인해 높은 변환효율을 기대하기가 어렵다. 반면에 낮은 도핑 농도를 갖는 에미터는 두께가 상대적으로 얇아져 면저항이 증가하게 되고, 이를 통해 전자와 정공의 재결합을 억제할 수 있기 때문에 단락 전류밀도(short circuit current density, J_{sc})가 증가하여 변환 효율의 향상을 기대할 수 있다.^{5,6)} 하지만 이러한 에미터의 두께 감소는 은(Ag)을 주성분으로 하는 전면 전극의 소성과정에서 은의 큰 확산계수로 인해 에미터가 손상될 가능성이 높아진다. 즉, 소성과정에서 은이 반사방지막을 지나 에미터의 표면으로 확산하여 에미터와 접합해야 하지만, 에미터가 얇은 경우에는 은이 에미터를 관통할 확률이 높아지게 되고, 누설전류가 발생할 확률이 커진다는 의미이다. 이와 같이 발생하는 누설전류에 의해 태양전지의 곡선인자(Fill Factor, FF)와 개방전압(open circuit voltage, V_{oc})이 낮아지게 되고, 최종적으로 변환효율의 감소를 초래한다.

현재 얇은 두께의 에미터가 전면 전극에 의해 파괴되는 것을 방지하기 위해 전면 전극이 형성되는 부분에만 선택적으로 에미터의 두께를 증가시키거나 보호층을 형성하는 방법을 주로 사용하고 있다.^{7,8)} 하지만 이러한 방법은 추가적인 복잡한 공정이 요구되기 때문에 태양전지의 양산성 및 경제성을 저하시킨다. 본 연구에서는 소성과정에서 은이 과도하게 확산되어 에미터가 파괴되는 것을 억제하기 위해, 은 입자 표면에 산화물 층이 얇게 코팅된 분말을 초음파 분무 열분해법으로 제조하였고, 이를 전면 전극 형성용 은 페이스트(paste)에 적용하였다. 산화물은 분무 열분해법으로 용이하게 제조 가능한 Al_2O_3 를 선택하였으며, 제조된 Al_2O_3 가 코팅된 Ag 분말($Al_2O_3@Ag$)을 이용하여 태양전지의 전면 전극 형성을 위한 페이스트(paste)를 제조하였다. 제조된 입자의 태양전지 전극소재로서의 응용가능성을 확인하기 위해, 스크린 프린팅(screen printing) 공정을 이용하여 전면 전극을 형성하였고, 소성 후에 태양전지의 특성 변화를 체계적으로 관찰하여 은 입자 표면에 코팅된 산화물의 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

초음파 분무 열분해법을 이용하여 Al_2O_3 가 코팅된 Ag 분말을 제조하기 위한 출발 용액은 200 mM의 $AgNO_3$ (Aldrich, 99%)와 10 mM의 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aldrich, 98%)를 초순수(DI water)에 용해하여 제조하였다. 출발용액은 초음파 진동자에 의해서 미세 액적으로 수직형 관상로 내부로 분무되었고, 캐리어 가스로 산소를 2 lpm의 속도로 공급하여, 미세 액적을 상부에 위치한 포집부로 이동시켰다. 미세 액적내의 용매 증발 및 출발 물질의 열분해 그리고 결정화를 위해 관상로의 내부 온도를 800 °C로 제어하였고, 진공 펌프가 연결된 포집부에서 필터를 이용하여 제조된 분말을 포집하였다. 합성된 분말은 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, $CuK\alpha$, D-max/2C, rigaku, Japan)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 합성된 분말 내의 Al의 존재 여부는 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS, X-series II, Thermo, UK)를 이용하여 확인하였으며, 분말의 형상 및 미세구조는 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, JSM-6400, JEOL, JAPAN)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM, JEM-2100, JEOL, JAPAN)을 이용하여 분석하였다.

태양전지의 전면전극을 형성하기 위한 페이스트는 α -terpineol(Aldrich, >96%)과 2-(2-Butoxyethoxy)ethyl acetate(Aldrich, >99.2%)가 동일 부피 비로 혼합된 용매에 ethyl cellulose resin(DOW Chemical)을 용해시킨 후, 납 계열의 글라스 프리트(glass frit) 및 초음파 분무 열분해법으로 합성한 $Al_2O_3@Ag$ 분말을 84 wt%의 함량을 갖도록 첨가하여 제조하였다. Al_2O_3 의 코팅 여부와 태양전지의 성능 간의 상관관계를 확인하기 위해, 초음파 분무 열분해법으로 제조된 순수한 Ag 분말을 이용하여 추가적으로 페이스트를 제조하였으며, 약 60 Ω 의 에미터의 표면 저항을 갖는 6인치 단결정 실리콘 태양전지에 상기와 같이 제조된 페이스트와 반자동 정밀 인쇄기(ASYS Solar, X5-ST5)를 이용하여 전면 전극을 형성하였다. 인쇄는 선폭 80 μm 의 패턴을 갖는 스크린 제판을 이용하여 200 mm/s의 인쇄속도로 80 N의 압력 하에서 진행하였다. 전면전극이 인쇄된 태양전지는 300 °C에서 1분 간 건조하고, 벨트 로(belt furnace)의 프로파일을 최고온도는 770 °C 및 700 °C 이상에서 2.5초 동안 소성되도록 설정하여 소결하였다.

상기와 같이 제작된 태양전지의 특성평가는 표준 시험 조건(AM 1.5, 1000 W/m², 25 °C) 하에서 모의 태양광 시험기(solar simulator, WXS-300S-50, WACOM ELECTRIC, Japan)를 이용하여 진행하였다. 또한 태양전지의

전류의 흐름을 측정하고 시각화 하여 전면 전극의 단선이나 접합 누설 전류의 발생을 확인할 수 있는 Core-Scan(Mechatronics, Netherlands) 장비를 이용하여 에미터의 파괴정도를 확인하였다. 전류의 흐름은 금속 탐침을 이용하여 2 mm 간격으로 초당 10 mm의 속도로 전지의 전체 면적을 대상으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

태양전지의 전극은 대부분 스크린 인쇄 공정을 통해 형성되고, 이 공정을 위해서는 분말이 우수한 유동성을 가지고 있어야 하기 때문에, 구형의 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 초음파 분무 열분해 공정은 전구체 용액에 초음파를 인가하여 미세 액적을 형성하고, 이동 가스로 액적이 운반되는 과정에서 열처리를 통해 금속 및 산화물 분말을 제조한다. 이 때, 초음파에 의해 생성된 액적은 표면장력을 최소화하기 위해 구의 형태를 갖는 것이 일반적이고, 열처리를 통해 연속적이며 용이하게 구형의 분말을 제조할 수 있다. Fig. 1은 초음파 분무 열분해법을 이용하여 합성된 $Al_2O_3@Ag$ 분말의 SEM 사진과 입도 분포 분석 결과를 보여준다. 합성된 분말은 우수한 진구도를 갖는 구형으로 확인되었으며, 약 1.5 μm 의 평균 입경을 가지고 있었다. 이와 같은 분말의 형상과 입경은 태양전지 전면전극의 선폭 및 스크린 프린팅을 위한 입자의 유동성을 고려할 때 적절하다고 사료된다.

인쇄 공정을 통해 형성된 태양전지의 전면 전극은 짧은 시간이지만 상당히 높은 온도에서 소결되기 때문에, Ag의 확산에 의한 에미터의 파괴를 억제하기 위해서는 결정화도가 우수한 Ag 분말을 사용하는 것이 상대적으로 유리하다. 초음파 분무 열분해 공정은 합성 과정에서 고온의 열처리를 수반하기 때문에 결정성이 우수한 분말의 제조가 용이하며, 또한 개개의 액적에서 핵생성 및 결정 성장이 분리되어 발생하기 때문에 Fig. 1(A)에

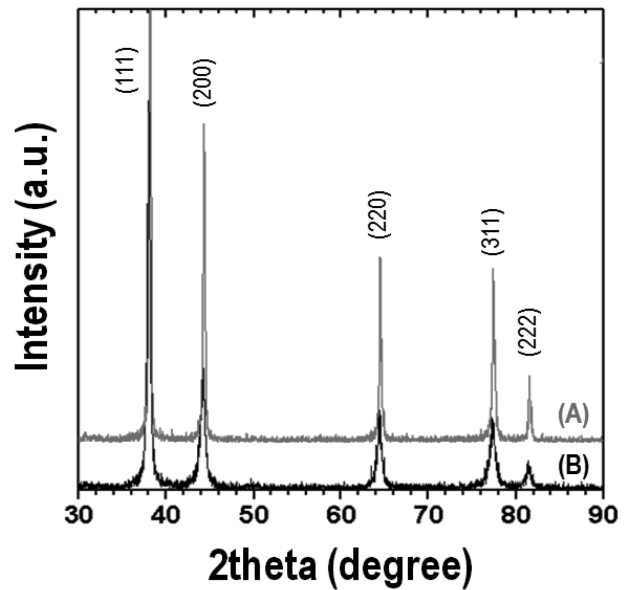


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (A) the powders synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis method and (B) commercial Ag powders.

서 보여주듯이 응집이 효과적으로 억제된다. Fig. 2(A)는 초음파 분무 열분해법으로 제조된 $Al_2O_3@Ag$ 분말의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 관찰된 회절 패턴은 cubic 구조의 Ag의 회절패턴(JCDPS #: 65-2871)으로 확인되었고, Al_2O_3 및 기타 반응상은 관찰되지 않았다. 합성된 분말의 결정성 및 Al의 도핑 여부는 상용 Ag 분말(Aldrich, 입자크기 5~8 μm , 99.9%)의 X-선 회절 패턴과 비교하여 확인하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이, 상용 Ag 분말에 비해 우수한 결정화도를 갖는 것을 확인할 수 있으며, 각각의 회절 패턴의 위치가 동일하였기 때문에 첨가된 Al은 Ag 분말에 도핑되지 않은 것으로 판단된다. X-선 회절 분석을 통해 Al_2O_3 가 관찰되지 않은 것은 매우 낮은 농도의 Al의 전구체가 사용되었고, 따라서 X-선 회절분석으로는 관찰이 어려운 극미량의

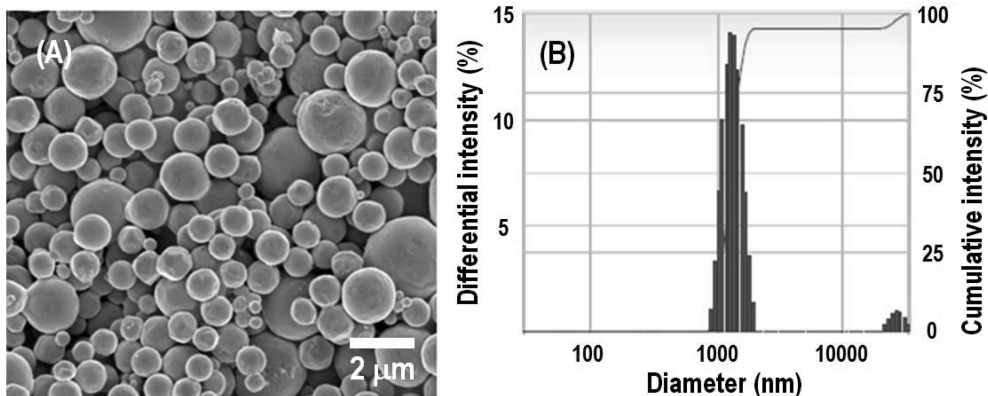


Fig. 1. (A) SEM images and (B) size distribution graph of the powders synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis method. using.

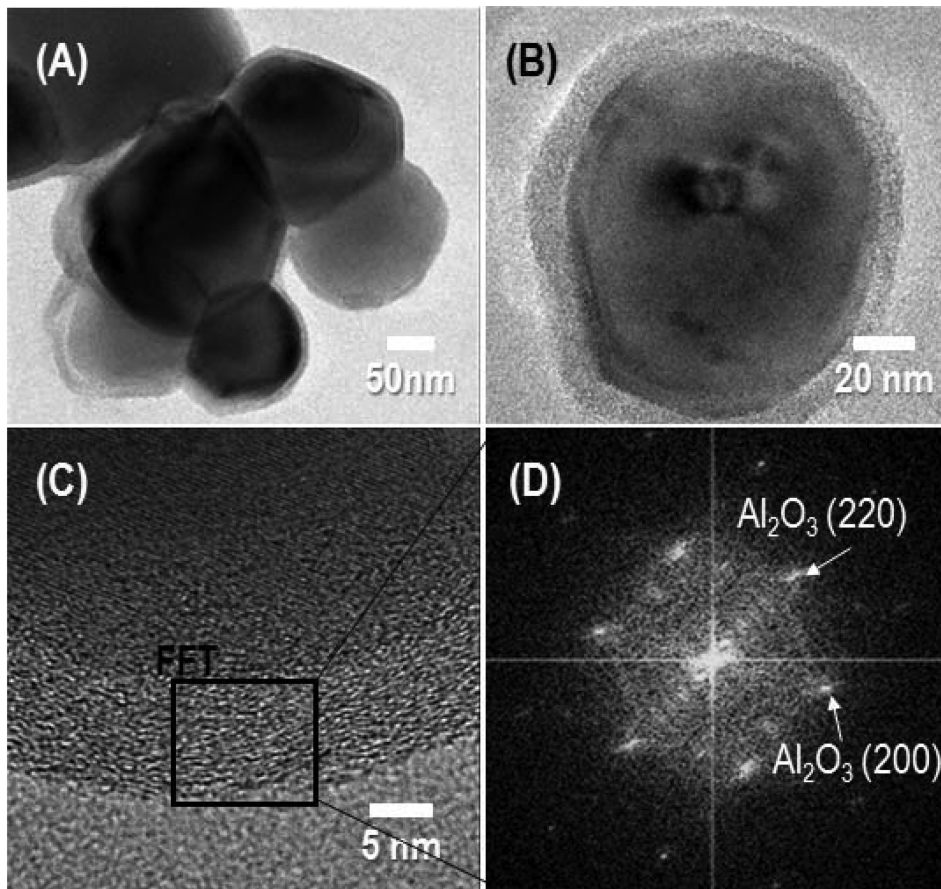


Fig. 3. (A,B) TEM images, (C) HR-TEM and (D) FFT patterns transformed from (C) of the $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ powders synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis method.

Table 1. The electrical properties and cell efficiencies of Si-based solar cells with front electrodes formed using Ag or $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ powders.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	I_{sc} [A]	V_{oc} [W]	FF	E_{ff} [%]	R_{sh} [Ω]	R_s [Ω]
No addition	8.545	0.624	0.764	17.04	30.68	0.0073
10 mM	8.648	0.626	0.769	17.43	39.21	0.0081

Al_2O_3 가 형성되었기 때문이라고 사료된다. 합성된 분말 내의 Al의 존재 여부는 ICP-MS를 이용해 확인하였다. 분석을 통해 98.72 wt%의 Ag 성분과 함께 1.25 wt%의 Al 및 미량의 기타 불순물이 확인되었다. 이와 같은 결과는 초기 전구체 용액의 조성과 매우 유사한 수준으로서, 첨가된 Al 전구체가 초음파 분무 열분해법을 통해 Al_2O_3 으로 형태로 분말 내에 존재한다고 판단할 수 있다.

Fig. 3은 합성된 분말의 미세구조를 보여주는 TEM 사진이다. 분말의 크기가 TEM 분석을 하기에는 매우 조대하므로, 합성된 입자 중 매우 미세한 입자를 선택하여 TEM 분석을 진행하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 제조된 입자는 균일한 껍질 두께를 갖는 코어-셸(core-shell) 구조로 확인되었다. 이러한 구조가 형성된 이유는 Al이 Ag에 비해 산화가 용이하게 발생되기 때문이다. 초음파에 의해 생성된 액적 내부에는 Ag와 Al의 전구체가 포

함되어 있고, 열처리 과정에서 액적 내의 용매와 염(salt) 등이 분해되고 Ag와 Al은 결정화가 진행된다. 이 때, Al은 고온의 산소분위기 하에서 Al_2O_3 를 형성하는 것이 안정한 상태이므로, 결정화 과정에서 Al 이온들이 분말 표면으로 이동하여 캐리어 가스인 산소와의 반응을 통해 Al_2O_3 로 산화되고, 그 결과로 TEM 사진에서와 같은 코어-셸 구조가 형성된다. Fig. 3(D)는 고배율 TEM 사진(Fig. 3(C))의 특정 영역에 대한 고속푸리에변환(fast Fourier transform(FFT)) 패턴을 보여주며, 이를 통해 입자의 껍질이 Al_2O_3 로 형성되어있는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 제조된 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말을 이용하여 태양전지의 전면 전극을 형성하고, 태양전지의 효율에 미치는 영향을 순수 Ag 분말을 사용하였을 때와 비교하여 고찰하였다. Table 1은 초음파 분무 열분해 공정 시, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 의 첨가 유무에 따른 태양전지의 특성을 보여준다. Al_2O_3

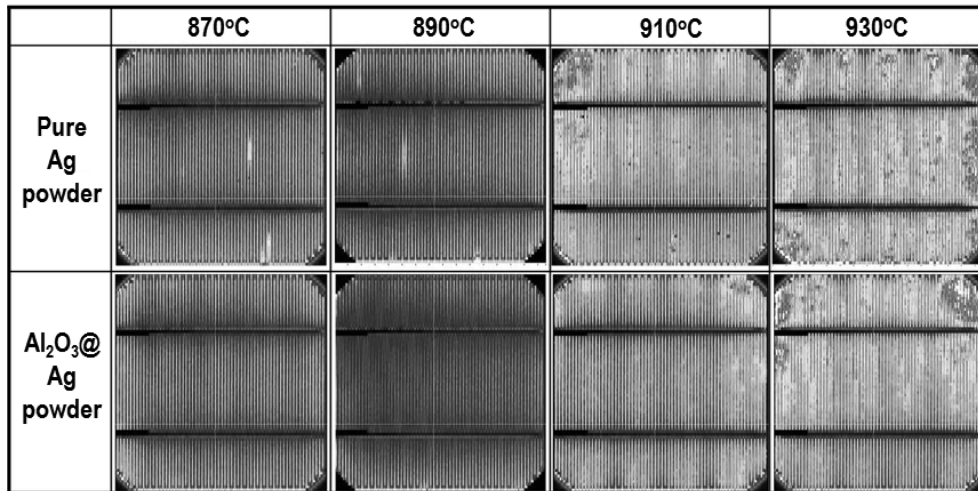


Fig. 4. The CoreScan images of Si-based solar cells with front electrodes formed using Ag or $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ powders as a function of firing temperatures.

@Ag 분말을 적용하여 제작된 태양전지는 순수한 Ag 분말을 이용하여 경우보다 병렬저항(shunt resistance, R_{sh})이 개선되는 것을 확인할 수 있다. 태양전지의 병렬저항은 누설전류가 증가하게 되면 감소되는 특성으로서, 일반적으로 전지의 PN 접합에 문제가 있는 경우와 전지 내부에 결함이 존재하는 경우에 누설전류가 증가하게 된다. Table 1에서의 병렬저항의 차이는 순수한 Ag 분말을 사용한 경우에는 Ag가 과도하게 확산되어 에미터를 관통하고, 이를 통해 PN 접합 특성이 저하되고 누설전류가 증가하여 병렬저항이 감소되지만, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말의 경우에는 Al_2O_3 가 Ag의 확산을 효과적으로 제어하여 Ag에 의한 에미터의 파괴를 막고, 누설전류의 발생을 억제하는 것으로 해석할 수 있다. 반면에, 절연체인 Al_2O_3 의 도입은 전극의 선저항 및 에미터와의 접촉 저항을 증가시켜, 전지 내에서의 전류의 원활한 흐름을 나타내는 인자인 직렬저항(series resistance, R_s)이 증가된 것을 알 수 있다. 하지만, 직렬 저항의 증가는 병렬 저항의 개선 정도에 비해 매우 미비한 수준이었다. 이는 소결과 정에서 $\text{Al}_2\text{O}_3(8.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 와 $\text{Ag}(19.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$ 의 열팽창 계수 차이에 의해, 수십 nm의 얇은 두께를 갖는 표면의 Al_2O_3 가 내부 Ag의 팽창으로 파괴되고 인접한 Ag와 서로 만나 소결이 이루어지기 때문에 직렬 저항의 증가가 크지 않은 것으로 사료된다. Al_2O_3 의 도입을 통해 에미터의 파괴를 억제함으로써, 단락전류(short circuit current, I_{sc}), 개방전압(open circuit voltage, V_{oc}) 및 곡선인자(fill factor, FF)를 전체적으로 개선하였고, 전지의 효율은 17.04%에서 17.43%로 향상된 것을 확인할 수 있다.

Al_2O_3 가 전지의 효율에 미치는 영향을 추가적으로 확인하기 위해 소성온도를 제어하여 전지의 특성 변화를

고찰하였다. 일반적으로 소성온도를 증가시키면 Ag의 용해 및 확산이 가속되기 때문에 에미터가 쉽게 파괴되는 현상이 나타난다. Fig. 4는 전면 전극의 소성 온도에 따라 순수한 Ag 분말 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말을 적용한 태양전지의 CoreScan 사진이다. CoreScan 분석에서 단선이나 누설 전류가 발생하면 붉은색 계열로 표시되며, 그 반대의 경우에는 푸른색 계열로 시각화되어 Ag에 의한 에미터의 파괴를 간접적으로 확인할 수가 있다. 그림에서 알 수 있듯이, 높은 소성온도에서 누설전류가 증가하는 것을 명확하게 관찰할 수 있으며, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말을 적용한 경우가 순수한 Ag 분말을 사용한 경우보다 동일한 소성온도에서 누설전류의 발생이 감소된 것을 확인할 수 있다. 따라서 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말에서 Al_2O_3 가 낮은 도핑 농도의 에미터로 제작된 태양전지의 특성에 미치는 긍정적인 영향을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

낮은 도핑 농도의 에미터 층을 갖는 태양전지는 전면 전극의 소성과정에서 발생하는 Ag의 과도한 확산에 의한 에미터의 파괴 문제를 해결해야 한다. 본 연구에서는 초음파 분무 열분해 공정을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말을 제조하고, 태양전지의 전면 전극 소재로 응용함으로써 에미터의 파괴를 최소화하였다. 제조된 분말은 약 1.6 μm 의 평균 입경과 수십nm의 Al_2O_3 층을 갖는 진구도가 우수한 구형이었으며, 높은 결정성을 가지고 있었다. $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{Ag}$ 분말을 이용하여 제작된 태양전지는 순수한 Ag 분말을 적용한 경우와 비교하여, 직렬저항이 미세하게 증가하였으나, 병렬저항이 확연히 개선되어 우수한 변환 효율을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 소성 과정에서

Ag의 확산을 Al_2O_3 가 효과적으로 제한하면서도 열팽창 계수 차이에 의해 Ag 분말 간의 소결이 원활하게 이루어졌기 때문이다. 비록 절연체인 Al_2O_3 에 의해 직렬 저항은 미세하게 증가하였으나, 향후 전기전도성이 우수한 산화물을 이용한다면 더욱 개선된 특성을 발현할 수 있다고 사료된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

References

1. N. S. Lewis, *Science*, **315**, 798 (2007).
2. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **20**, 12 (2012).
3. P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**, 894 (2011).
4. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi and Michael Grätzel, *Nat. Mater.*, **2**, 402 (2003).
5. M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**, 183 (2009).
6. S. J. Eisele, T. C. Röder, J. R. Köhler and J. H. Werner, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 133501 (2009).
7. A. Cuevas and D. A. Russell, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **8**, 603 (2000).
8. J. Benick, B. Hoex, M. Sanden, W. Kessels, O. Schultzl and S. W. Glunzl, *Appl Phys. Lett.*, **92**, 253504 (2008).