

太阳能电池用银导电浆料有机载体的挥发性和触变性研究

闫方存, 滕 媛, 杨 坚, 康昆勇, 严继康, 易健宏, 甘国友*

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 稀贵及有色金属先进材料教育部重点实验室,
云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明市稀贵及有色金属先进材料重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 具有层次挥发性和良好的触变性的有机载体影响银导电浆料的印刷性和烧结性。实验采用丝网印刷工艺, 在松油醇-丁基卡必醇-乙基纤维素体系中添加松节油、1,4-丁内酯、甘油、邻苯二甲酸二丁酯四种有机物调节有机载体的挥发性, 另外探究在有机载体中添加氢化蓖麻油、聚酰胺蜡对有机载体的触变性的影响。发现, 当松节油=10%、1, 4-丁内酯=15%、松油醇=35%、丁基卡必醇=10%、丙三醇=10%、邻苯二甲酸二丁酯=10%时溶剂具有良好的挥发性, 挥发均匀, 避免了集中挥发造成银膜气孔的产生。另外, 当聚酰胺蜡质量分数为 0.4%时, 触变指数为 1.9, 有机载体具有较好的触变性, 可有效改善银导电浆料的印刷性。

关键词: 材料物理与化学; 银导电浆料; 有机载体; 挥发性; 触变性

中图分类号: TG335.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0108-05

Volatile and Thixotropy Research of the Organic Carrier for Solar Cell Silver Conductive Paste

YAN Fangcun, TENG Yuan, YANG Jian, KANG Kunyong, YAN Jikang, YI Jianhong, GAN Guoyou *

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Ministry of Education, Kunming Key Laboratory of Advanced Materials of Precious-Nonferrous Metals, Kunming 650093, China)

Abstract: organic carrier with a level of volatile and good thixotropy affect the printing resistance and sintering of conductive silver paste, screen printing was adopted, and turpentine, 1,4-butyl ester, glycerin and phthalic acid dibutyl were added into terpeneol-ethyl cellulose-butyl carbitol system to regulate volatile of organic carrier. And the hydrogenated castor oil and polyamide wax were added in the organic carrier to explore the influence on thixotropy of organic carrier. It was found that when the $w(\text{turpentine})=10\%$, $w(1,4\text{-butyrolactone})=15\%$, $w(\text{terpeneol})=35\%$, $w(\text{butyl carbitol})=10\%$, $w(\text{glycerin})=10\%$, $w(\text{phthalic acid dibutyl})=10\%$, the solvent has good volatile. It can avoids the production of pores on silver film caused by concentrated volatile. In addition, when the mass fraction of polyamide wax is 0.4%, the thixotropic index is 1.9, organic carrier has good thixotropy, which can effectively improve the printing quality of silver conductive paste.

Key words: material physics and chemistry; conductive silver paste; organic carrier; volatile; thixotropy

随着化石能源的日趋枯竭, 能源问题已成为影响人类生存和发展的制约因素, 并且化石能源具有

污染问题。太阳能是一种可再生清洁能源。太阳能电池是利用太阳能的重要途径, 而银浆料是制造太

收稿日期: 2015-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(51262017、51362017); 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKI-SPM-201502); 稀贵金属先进材料协同创新中心协同创新基金项目(XG0101)。

第一作者: 闫方存, 男, 硕士, 研究方向: 太阳能电池正面银导电浆料性能研究。E-mail: yanfangcun@126.com

*通讯作者: 甘国友, 男, 博士, 研究方向: 特种粉体材料制备与性能研究。E-mail: ganguoyou@kmust.edu.cn

阳能电池的关键原材料，银导电浆料的品质对太阳能电池的电性能起着决定性作用，制备出优质的银导电浆料是制造高效低成本太阳能电池的关键。太阳能电池正面银浆由银粉、有机载体、玻璃熔体和粘结剂组成^[1-2]。有机载体作为导电浆料制备的重要组成部分，主要起到改善银导电浆料的印刷性能，通过调节有机载体的组成和含量可以调节银导电浆料的粘度，已适用于浆料的丝网印刷，另外具有良好触变性的有机载体能够使浆料印刷时在高剪切力作用下具有较高的流动性，印刷完成后又能够保持栅线的形状，有助于高宽比栅线的印刷。有机载体由溶剂、增稠剂、触变剂、表面活性剂以及流延控制剂等组成^[3]，有时还需要加入一些添加剂^[4]，如触变剂、流平剂等改善有机载体触变性、流平性^[5]等，有机载体的性能直接影响银导电浆料的印刷。甘卫平等^[6]研究发现在有机载体中添加有机酸能改善银浆料的电性能。有机载体应具有以下几种性能：有机载体的挥发性对电子浆料的银膜致密性、电导率等有重要的影响^[5, 7]，有机载体具有层次性的挥发能，以避免集中在某一温度范围挥发造成孔隙裂纹，挥发特性对膜层质量影响大，挥发快，易造成堵网，挥发大量集中，已形成表面空洞和微裂纹，挥发太慢，印刷后不易烘干；粘度要适中，保证浆料具有合适的流动性以利于丝网印刷^[8]，粘度过低易出现流淌现象，粘度过大易出现断点、断线现象；具有良好的触变性，静置状态下的有机载体具备较高的粘度，印刷时，在高剪切力条件下，粘度可迅速降低，触变性高的有机载体能印刷高宽比大的细栅^[8]线。目前，我国的有机载体制备方式以及配方较为杂糅并且不存在某个较为优质的有机载体制备方式，因而国内银浆制备水平以及太阳能电池的革新发展进入“瓶颈阶段”。因此，研发优质性和经济性兼备的有机载体具有重要意义。

论文讨论了不同溶剂配比有机载体挥发特性及探究了浆料的触变性，优化获得了具有层次性挥发和良好的触变性的有机载体，该有机载体能有效改善导电浆料的印刷性。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂：松节油(AR)、1,4-丁内酯(AR)、松油醇(CP)、丁基卡必醇(CP)、丙三醇(AR)、邻苯二甲酸二丁酯(AR)、乙基纤维素(沪试)、司班 85(AR)、氢

化蓖麻油、聚酰胺蜡(AR)。

仪器：电子分析天平、恒温水浴锅、强力电动搅拌器、马弗炉、NDJ-1 旋转粘度计、日本岛津 DTG-60AH 综合热(DTG)分析仪。

1.2 有机载体的制备

本实验根据制定的研究体系有机溶剂的基本组成，制备挥发梯度适宜的有机载体，具有良好的流动性、防沉性、触变性和塑性，粘度适合丝网印刷。溶剂采用松节油、1,4-丁内酯、松油醇、丁基卡必醇、甘油、邻苯二甲酸二丁酯组成，乙基纤维素作为增稠剂，分别实验不同混合比例的溶剂，确定挥发性较佳的溶剂组成。实验触变剂选用氢化蓖麻油、聚酰胺蜡、氧化聚乙烯蜡。有机载体的制备工艺为：按比例配制好溶剂与增稠剂放入烧杯中混合，有机载体载体用强力搅拌器在 90℃ 水浴下恒速搅拌直至增稠剂完全溶解(无颗粒状)，然后按照比例加入触变剂，并继续均匀搅拌便可得有机载体。

1.3 性能测试与表征

利用综合热(DTG)分析仪分析有机溶剂的挥发区间及挥发曲线，制备层次挥发性的有机载体；利用 NDJ-1 旋转粘度计测定不同质量分数的触变剂对粘度的影响，旋转粘度计可以提出不同的转速，从而可以提供不同的剪切力，测量不同转速下有机载体的粘度值，计算不同含量触变剂的触变指数，根据触变指数比较有机载体的触变性，制备高触变指数有机载体。

2 结果与讨论

2.1 有机载体的纯溶剂及混合溶剂挥发测定

表 1 混合有机溶剂成分及配比 /%

Tab.1 Composition and proportion of mixed organic solvent

编号	松节油	1,4-丁内酯	松油醇	丁基卡必醇	丙三醇	邻苯二甲酸二丁酯
1#	10	15	20	15	20	20
2#	0	0	50	25	0	25
3#	5	15	30	15	15	20
4#	5	10	40	10	20	15
5#	5	10	25	10	30	20
6#	5	10	25	10	30	20
7#	10	10	40	10	15	15
8#	10	15	35	10	10	20
9#	10	10	45	15	10	10

实验首先测定 6 种纯溶剂的挥发曲线, 确定不同溶剂挥发速度最快的温度区间, 然后测量混合溶剂的挥发曲线, 按配比称量各溶剂组分加入烧杯中, 并利用磁力搅拌器搅拌均匀, 综合热分析仪测量溶剂挥发曲线。表 1 为不同实验的配比成分表。

松节油、1, 4-丁内酯、松油醇、丁基卡必醇、丙三醇(甘油)、邻苯二甲酸二丁酯六种纯溶剂的挥发特性如图 1 所示。

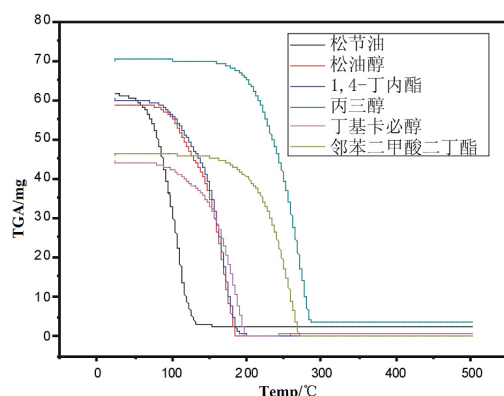


图 1 纯溶剂的挥发曲线

Fig.1 Pure solvent volatilization curve

从图 1 可知, 6 种纯溶剂的集中挥发温度由低到高为: 松节油, 松油醇, 1, 4-丁内酯, 丁基卡必醇, 邻苯二甲酸二丁酯, 丙三醇(甘油), 并且实验测定结果符合沸点高的难挥发, 沸点低的易于挥发的亨利定律。

溶剂的挥发特性决定了有机载体的挥发特性而有机载体的挥发特性直接决定了膜层的质量^[5,9], 溶剂挥发太快印刷时浆料粘度增大容易堵塞丝网, 溶剂挥发太集中烘干烧结后容易在膜层表面形成孔洞和微裂纹等缺陷; 溶剂挥发太慢丝网印刷后不易烘干导致烧结后有缺陷。同时载体的挥发特性也是影响浆料稳定性和存放时间的重要因素。

若采用单一溶剂, 其在电子浆料干燥过程中挥发特性不能调节。为了使电子浆料在低温下不易挥发, 而在干燥温度下能均匀挥发, 因此, 本实验选用六种有机溶剂根据其自身挥发特性按照一定比例混合, 此有助于烧结过程中溶剂分层挥发, 避免溶剂在同一温度阶段内挥发引起的银厚膜内部的气泡等缺陷。本实验采用表 1 配制混合溶剂的挥发特性体系, 其混合溶剂挥发特性如图 2 和图 3 所示。

从图 2 可看出, 混合溶剂 1#、2#、3#中, 由于甘油及邻苯二甲酸二丁酯占比过大, 1#溶剂在 280~

300℃时挥发剧烈并集中; 2#未添加甘油, 松油醇的占比较大, 表现出前期挥发较少, 在 140~170℃集中挥发, 后期挥发不明显; 3#由于甘油占比比较大 (15%), 在 260~300℃时挥发剧烈。4#、5#混合溶剂相较前 3 组前期挥发同中期挥发有显著改善, 但是后期挥发同前两期挥发相比不存在递接关系, 这样极易造成有机载体在烧结挥发的过程中不表现出逐层挥发的特征而是银膜烧结后表面出现较多的气泡和间隙。因此, 1#至 5#混合溶剂并非理想有机载体挥发特性配方。

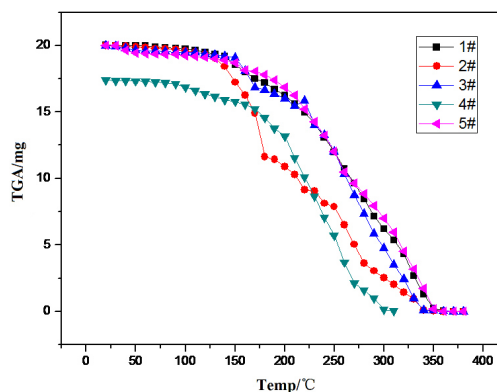


图 2 混合溶剂挥发曲线

Fig.2 The mixed solvent volatilization curve

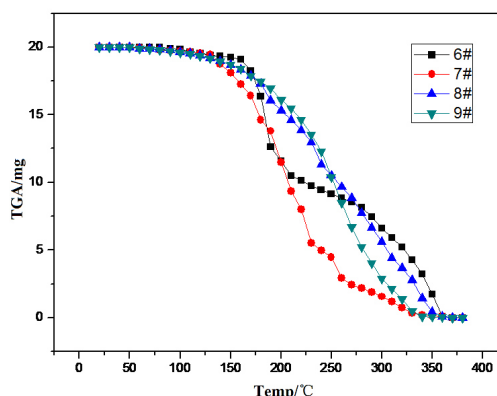


图 3 混合溶剂挥发特性

Fig.3 The mixed solvent volatilization curve

从图 3 可看出, 6#、7#混合溶剂中, 6#由于过高的甘油占比, 造成前期挥发不显著, 而后期挥发出现不规则的波峰抖动, 这样会造成银膜在烧结过程中由于溶剂挥发不稳定而造成银膜出现气泡间隙甚至是明显的凹凸波浪状起伏; 7#由于过高的松油醇占比, 造成前期挥发不显著, 而中期挥发出现不规则的波峰抖动, 在烧结过程中由于溶剂挥发不稳定而造成银膜出现气泡间隙甚至是明显的凹凸波浪

状起伏。因此，混合溶剂 6#、7#并非为理想的有机载体的挥发溶剂。混合溶剂 8#、9#两组由图像看挥发分布较为均匀，曲线也相较平滑，未出现类似混合溶剂 6#、7#两组的不规则波峰抖动，都不属于理想的有机载体挥发性溶剂。但是混合溶剂 9#在 260~320℃时挥发剧烈，不利于层次挥发。8#表现出挥发分布均匀，曲线光滑平整。因此，混合溶剂 8#是更理想的有机载体挥发溶剂配方。

2.2 触变剂对有机载体触变性的影响测定

为提高厚膜导体浆料的触变性能以及较高的分

辨率，往往在有机载体体系中加入一定量的触变剂。触变剂的加入可以改善电子浆料的触变性能。本实验选择的触变剂为氢化蓖麻油，聚酰胺蜡。试验中由挥发特性实验所确定的混合溶剂 8#、乙基纤维素 4%、0.5%的司班 85 和氢化蓖麻油按照不同比例混合配制有机载体，如表 2 所示；由挥发特性实验所确定的混合溶剂 8#、乙基纤维素 4%、0.5%的司班 85 和聚酰胺蜡按照不同比例混合配制有机载体，如表 3 所示。

表 2 不同比例氢化蓖麻油的有机载体配方

Tab.2 Organic carrier formula with different proportions of hydrogenated castor oil

编号	质量分数/%			不同转速下的粘度测定/(Pa·s)				触变指数
	乙基纤维素	司班 85	氢化蓖麻油	6 r/min	12 r/min	30 r/min	60 r/min	
1#	4	0.5	1	2.775	2.7	2.38	2.5	1.11
2#	4	0.5	2	2.85	2.55	2.4	2.3	1.24
3#	4	0.5	3	2.9	2.85	2.52	2.35	1.23
4#	4	0.5	4	3.325	2.9	2.62	2.7	1.23
5#	4	0.5	5	3.52	3.05	2.98	3	1.17
6#	4	0.5	6	3.82	3.5	3.1	3.3	1.16

表 3 不同比例聚酰胺蜡的有机载体配方

Tab.3 Organic carrier formula with different proportions of polyamide wax

编号	质量分数/%			不同转速下的粘度测定/(Pa·s)				触变指数
	乙基纤维素	司班 85	聚酰胺蜡	6 r/min	12 r/min	30 r/min	60 r/min	
1#	4	0.5	0.1	2.45	2.3	1.84	1.6	1.53
2#	4	0.5	0.2	2.6	2.2	1.6	1.5	1.73
3#	4	0.5	0.3	2.5	2.3	2	2.2	1.14
4#	4	0.5	0.4	5.7	4.6	4	3	1.9
5#	4	0.5	0.5	10.4	8.5	6.4	4.05	2.57
6#	4	0.5	0.1	2.45	2.3	1.84	1.6	1.53

在添加触变剂的有机载体中，随着剪切速度逐渐增大，粘度下降很快，降低剪切速度，粘度又逐渐增大。在相同剪切速度下，加入触变剂的有机载体剪切速度递减曲线上的粘度值更小，这是由于有机载体中触变剂次价键产生的网状结构被破坏，无法恢复，粘度值较低。因此，依靠氢键作用逐渐恢复有机载体粘度的时间就越长，这对于丝网印刷之后，越有利于导体浆料的流平。

通过粘度测试进行对比研究，计算出各组有机载体的粘度值按照下式：

$$w(\text{触变指数})=\eta_{6\text{ r/min}}/\eta_{60\text{ r/min}} \tag{1}$$

计算出的触变指数随氢化蓖麻油和聚酰胺蜡的变化比较曲线如图 4~5 所示。

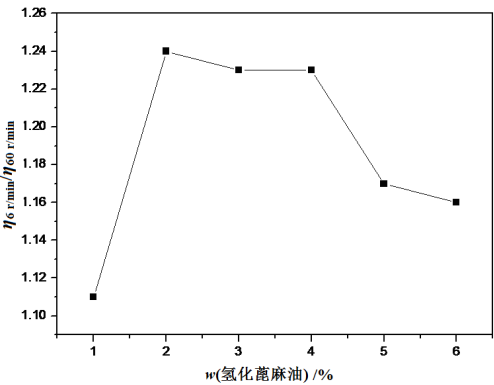


图 4 触变指数随氢化蓖麻油含量变化曲线
Fig.4 Thixotropic index curve changing with hydrogenated castor oil content

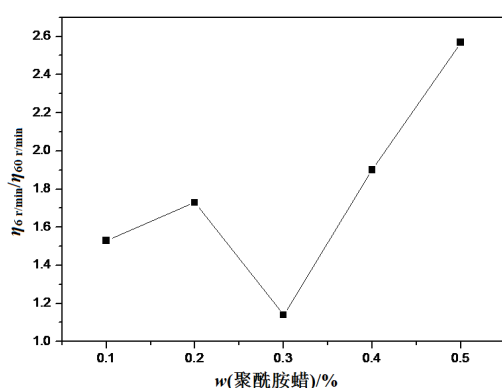


图 5 触变指数随聚酰胺蜡含量变化曲线

Fig.5 Thixotropic index curve changing with polyamide wax content

由图 5 可直观发现,实验组 5#的触变指数最大。但由于在该含量下的有机溶剂粘度过大,不适宜导电浆料的印刷,因此,选用含聚酰胺蜡 0.4%的 4#作为触变剂配方。

对于触变剂的选择中,氢化蓖麻油含量为 2%和聚酰胺蜡 0.4%为触变指数其实验组中最大,触变指数分别为 1.24 和 1.9。两者相比之下,在该体系中当聚酰胺蜡含量达到 0.4%时,有机载体触变性最佳,其触变指数为 1.9。因此,本实验选用聚酰胺蜡 0.4%的 4#作为有机载体的触变剂。

通过对以上有机载体体系对比对电子浆挥发特性、流变性以及触变性等影响的分析,本实验中有有机载体的最佳配方为: $w(\text{乙基纤维素})=4\%$, $w(\text{聚酰胺蜡})=0.4\%$, $w(\text{司班 85})=1.5\%$ 。

3 结论

(1) 对导体浆料用有机载体的溶剂体系进行了成分优化设计,电子浆料常用纯溶剂的挥发集中温度从低到高的顺序为:松节油、松油醇、1,4-丁内酯、丁基卡必醇、邻苯二甲酸二丁酯、丙三醇(甘油)。

(2) 在混合溶剂体系中,可通过控制各溶剂组分的相对含量来调节有机载体在不同温度下的挥发

特性。选用不同沸点的松节油、1,4-丁内酯、松油醇、丁基卡必醇、丙三醇(甘油)和邻苯二甲酸二丁酯为有机溶剂,有助于烧结过程中溶剂逐层挥发,避免溶剂在同一温度阶段内挥发引起的银膜内部的气泡等缺陷。同时,在有机载体中加入乙基纤维素后,电子浆的粘度及挥发性能可同时调节。

(3) 采用松节油、1,4-丁内酯、松油醇、丁基卡必醇、丙三醇(甘油)和邻苯二甲酸二丁酯制备成有机载体,在有机载体中加入聚酰胺蜡后,可以改善有机载体的触变性,得到触变指数为 1.9 的有机载体,触变性良好,能有效提高浆料的印刷性。

参考文献:

- [1] Tsai J T, Lin S T. Silver powder effectiveness and mechanism of silver paste on silicon solar cells[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 548(4):105-109.
- [2] Li W, Wu T, Jiao R, et al. Effects of silver nanoparticles on the firing behavior of silver paste on crystalline silicon solar cells[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 466:132 - 137.
- [3] 张飞进, 朱晓云. 电子浆料用有机载体的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2013, 27(2): 81-85.
- [4] 赵敏敏, 雷跃文. 银浆料用有机载体的分散剂研究[J]. 材料导报, 2013, 27(专辑 21): 215-217.
- [5] 郝晓光, 白晓华, 周世平. 有机载体对厚膜电子浆料流平性的影响[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1745-1748.
- [6] 甘卫平, 潘巧赞, 周建. 有机载体及烧结工艺对银浆料导电性能的影响[J]. 矿冶工程, 2014, 34(2): 118-121.
- [7] 甘卫平, 张海旺, 刘妍, 等. 低温烧结型银基浆料烧结膜孔洞率的研究[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(6): 18-21.
- [8] 甘卫平, 熊志军, 罗林, 等. 有机载体对太阳能电池正银浆料性能影响研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(8): 141-144.
- [9] 张君启, 堵永国, 张为军, 等. 厚膜电阻浆料用有机载体挥发特性研究[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(11): 40-42.