

太阳能电池用导电银浆料制造技术

于朝清¹, 何 娇², 吴 达², 任小梅¹, 田茂江², 周晓荣²

(1. 重庆川仪金属功能材料分公司, 重庆 400702; 2. 重庆市电子电器功能材料企业工程技术研究中心, 重庆 400702)

摘 要: 太阳能电池导电银浆料是太阳能电池产业所需关键的功能材料, 其制造技术涉及银粉制备与改性, 无机添加剂的配方设计以及有机载体的调制等。该类浆料市场和技术发展潜力巨大。我国必须加大研发力度, 迅速缩小与国外的差距, 实现该系列浆料的全部国产化。

关键词: 复合材料; 纳米银粉; 导电银浆料; 太阳能电池

中图分类号: TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0124-05

Review on Manufacturing Technology of Conductive Silver Pastes of Solar Cells

YU Chaoqing¹, HE Jiao², WU Da², REN Xiaomei¹, TIAN Maojiang², ZHOU Xiaorong²

(1. Chongqing Chuanyi Metallic Functional Co. Ltd., Chongqing 400702, China;

2. Chongqing Electronic Functional Materials Enterprise Engineering Technology Research Center, Chongqing 400702, China)

Abstract: Solar battery conductive silver paste is the key functional materials of solar cell industry, and its manufacturing technology involves the preparation and modification of silver, formula design of inorganic additives and organic carrier modulation. It has huge potential technology development and market. We have to strengthen research and industrialism in our country, quickly narrow the gap with abroad, and finally realize all the localization of the series silver paste.

Key words: composite materials; nano silver powder; conductive silver paste; solar cells

超细 Ag 粉及其为导电相制成的导电银浆料, 由于具有特殊的物理化学性能, 在电子信息、太阳能电池、厚膜集成电路、传感器、光电元件等领域的应用日益广泛^[1-2]。

在电子信息产业中, 电子浆料是生产电子元器件的重要功能材料, Ag 粉作为导电功能相, 是用量最大而又相对价格低廉的贵金属材料之一。科学技术的发展, 要求不断提高电子元器件的性能和降低其制造成本, Ag 粉粒径细化和呈片状(或线状)是达到致密平整而又减少用量的印刷效果的必然选择。例如用片状纳米 Ag 粉调制的低温固化型 Ag 浆料, 用于制造碳膜电位器、圆形片状钽电容器、薄膜开关、柔性电路、导电胶等, 在低成本高性能方面效果显著。

太阳能电池是将太阳能转换成电能的半导体器件, 属于绿色可再生能源。在光照条件下电池内会产生光生电流, 通过电极可直接将电能输出。目前

单晶硅太阳能电池转化效率可达 25%; 多晶硅太阳能电池的转化效率可达 20.4%^[3], 其电极就是用导电 Ag 浆料通过丝网印刷工艺制成的, 包括正电极 Ag 浆料、背电极 Ag 浆料、背电极 Al 浆料。导电 Ag 浆料的主要成分为 Ag 导电相、便于烧结增强导电相与硅片连接的玻璃相、分散金属及玻璃相并赋予浆料理想触变性能的有机相 3 大部分; 还有一些性能调控成分, 使得 Ag 浆料不易发生沉淀和氧化, 具有较好的硅片附着力(≥ 3 N), 并与背电极 Al 浆料有较好复合性。

导电 Ag 浆料的制造核心技术包括超细 Ag 粉的制备及电子浆料的调配两部分。

1 超细 Ag 粉的制备与表征

1.1 化学还原法制备超细 Ag 粉

工业生产采用化学还原法制备超细 Ag 粉, 其

工艺过程如下^[4]:

(1) 将外购 Ag 板(w_{Ag} : 99.9%~99.95%)经刨成碎屑后, 溶于硝酸溶液制取 $AgNO_3$, 沉淀、过滤、蒸干后备用。

(2) 将硝酸银(也可外购)溶于经离子交换处理的纯净水中, 10 kg $AgNO_3$ 为一批料, 配制成 200 L 的水溶液。

(3) 用无水碳酸钠(Na_2CO_3)水溶液匀速并搅拌加入 $AgNO_3$ 水溶液中, 沉淀出 $AgCO_3$ 悬浊液。

(4) 调 PH=7~8。

(5) 溶液体积大约达 300 L, 按 Ag 含量的适当比例向溶液中加入分散剂。

(6) 用水合肼(或其他还原剂)还原剂的水溶液

均匀加入上述溶液中, 并匀速搅拌, 还原剂的浓度、加入量及搅拌速度等关键工艺参数, 决定着 Ag 粉析出的颗粒大小和形状, 必须严格按工艺要求执行。

(7) 将沉淀、过滤的 Ag 粉进行去离子水清洗。

(8) 将洗净的 Ag 粉进行常温真空干燥。

1.2 Ag 粉的测试与表征

Ag 粉制作完成之后, 在入库之前应取样进行测试, 主要检测粒度, 形貌及色泽均匀性, 如有必要还可进行松装密度、振实密度、比表面积等性能的检测。如果用于银浆制作, 还要进行调浆、印刷、烧结的工艺性能检测, 以及烧成电路的电性能检测。典型 Ag 粉的粒度形貌测试结果如图 1、2 所示。

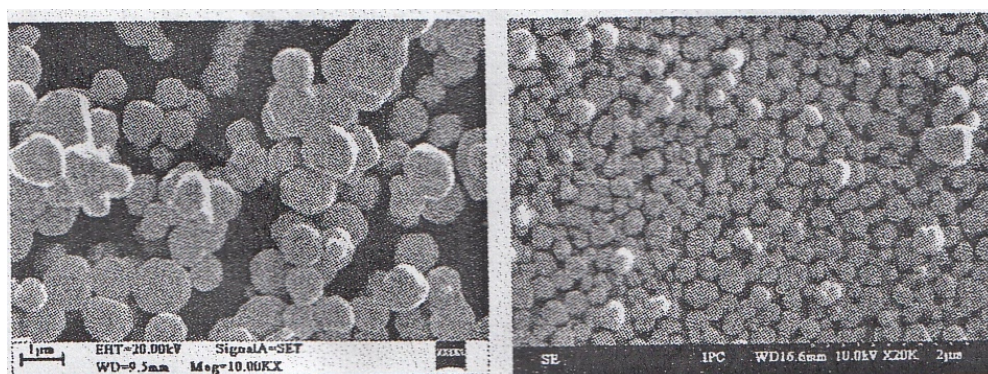


图 1 银粉的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of silver powders

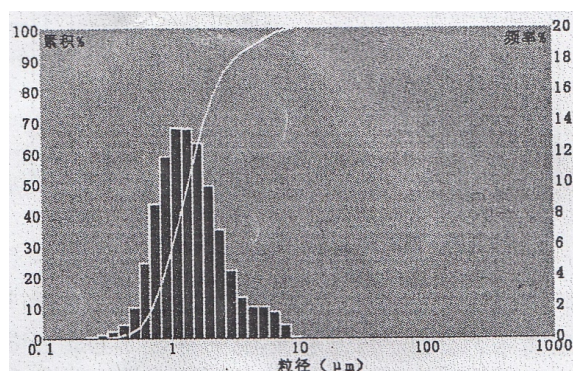


图 2 银粉的激光粒度分布图

Fig.2 Laser particle size distribution diagram of silver powders

工艺条件对 Ag 粉的粒径大小和形貌有着举足轻重的影响, 稳定工艺条件下的 Ag 粉产品一般球形度较好、粒度均匀、集中度高、颜色均匀; 太阳能电池电极导电 Ag 浆料用 Ag 粉粒径在 2~5 μm 范围。基于不同的用途, 电子浆料用 Ag 粉力求粒径

越细越好, 要求达到亚微米及纳米级尺度, 或呈片状及线状, 工艺条件也需作相应调整。对于调制电子浆料用片状纳米 Ag 粉的制备详见参考文献^[4], 而纳米 Ag 线的制备技术将另有文章介绍, 这里不再赘述。

2 电子浆料的制造

电子浆料的用途广泛。由于使用条件要求不同, 其制造工艺也有区别, 现以太阳能电池电极用导电 Ag 浆料的制造技术为例略作陈述。

2.1 制造工艺流程

太阳能电池电极用导电 Ag 浆料主要由 Ag 粉、玻璃粉、有机载体、功能性添加剂共同组成的机械混合粉。Ag 粉在浆料中是导电相, 也是主体。实验证明: Ag 粉用量低于 30%, 烧成的电路将会出现很多孔洞, 不完整^[5]; 70%~80%的 Ag 粉用量, 制成的导电 Ag 浆料, 其印刷流动性和烧成电路的导

电性都很好^[6]。

玻璃粉在电路烧成时熔化, 将 Ag 颗粒固结在 Si 基板上, 形成稳定的导通电路; 有机载体的主要作用是在导电 Ag 浆料中起到分散和润湿粉体颗粒的作用, 使浆料具有良好的流动性和印刷工艺性, 在烧结过程中全部挥发; 功能性添加剂是根据工艺要求和产品改性增添的微量物质, 对 Ag 浆的制造工艺、使用性能(印刷工艺性等)、以及未来太阳能电池的光电能量转换效率都有着至关重要的影响, 也是各生产厂家的核心技术之一。

导电 Ag 浆的制造工艺流程如图 3 所示。

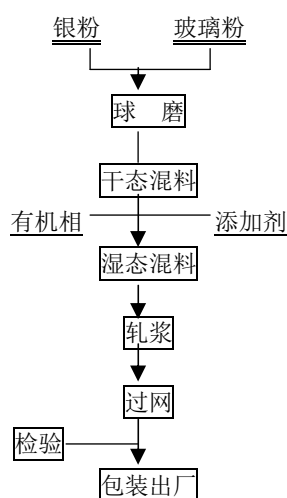


图 2 导电银浆制造工艺流程示意图

Fig.2 Schematic diagram of conductive silver paste manufacturing process

2.2 导电 Ag 浆料的性能影响因素

2.2.1 Ag 粉

Ag 粉作为导电 Ag 浆料的主体, 其粒径大小、颗粒形状、粒度集中度、颗粒分散性, 对导电 Ag 浆料有着重要影响, 颗粒太粗的 Ag 粉不利于浆料的均匀印刷; 颗粒过细的 Ag 粉, 印刷和烧结过程中易发生团聚, 使电路不均匀, 增大电路的接触电阻, 并且易生成细裂纹。用粒度分布集中的球形颗粒 Ag 粉, 所调制的导电 Ag 浆料, 印刷电路均匀平整, 导电性能好^[7-8]。

分散性好的 Ag 粉, 不仅便于调浆, 而且在电路印刷和烧结过程中, 不发生团聚和结块, 形成致密结构。对太阳能电池的光电能量转换效率的提高大有好处^[9]。

有专利称, 将 Ag 粉和其他廉金属如 Cu、Ti、Co 等的粉体共混, 取代部分 Ag 粉, 作为导电 Ag

浆料的导电相, 不仅可以降低太阳能电池用导电 Ag 浆料的制造成本, 而且可以提高太阳能电池的光电能量转换效率, 值得借鉴^[10-11]。

2.2.2 玻璃粉

玻璃粉在太阳能电池电极用导电 Ag 浆料中有着重要作用。玻璃粉的含量, 润湿能力, 分散性直接影响着导电 Ag 浆料的性能。玻璃粉的软化温度越低, 被有机相的润湿能力越强, 在浆料中的分散性越好, 是提高导电 Ag 浆料的稳定性所希望的。玻璃粉的含量越高, 导电 Ag 浆料的电阻率也随之升高。铅玻璃是目前使用较为普遍的玻璃粉, 其中 PbO 含量越高, 烧结时有利于导电 Ag 相的熔融, 导电电极与 Si 基板间的接触电阻愈低, 当玻璃粉中 PbO 为 30%~65%(质量分数), 电极的比接触电阻率为 $0.07\sim0.36\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ^[12]。典型的玻璃粉配方为 PbO: 64%、SiO₂: 28%、B₂O₃: 8%、粒度 28 μm , 软化温度 455℃, 印刷线路高宽比可达 0.256, 附着力大于 3 N^[17]。由于 Pb 及 PbO 对人体及环境有害, 不符合产品制造与使用过程绿色化的环保政策要求, 产品出口国外受到严格限制。因此研制和批量生产无 Pb 太阳能电池电极用导电 Ag 浆料是产业发展的必然选择。有专利报道, 使用铋-硅-锑(Bi-Si-Sb)^[13]、钡-锌-硼(Ba-Zn-B)、铋-锌-硼(Bi-Zn-B)^[14]等玻璃粉制造太阳能电池电极用导电 Ag 浆料, 可以实现产品无 Pb 化, 而且制成的导电 Ag 浆料具有更高的导电性能, 可以在生产实践中逐步推广^[15]。

2.2.3 有机载体

有机载体主要由有机溶剂、增稠剂、有机助剂组成, 其用量和其配比较为复杂。根据导电 Ag 浆料的使用性能、工艺性能要求及工艺条件在实验的基础上针对不同产品的品种和用途进行选择设计。目前可供选择的有机溶剂类别见表 1^[15]。

表 1 常用有机溶剂

Tab.1 Common organic solvent used in silver paste

序号	类别	典型品种
1	醇类	松油醇、高粘松油醇、低粘松油醇 氯酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯、环氧
2	酯类	树脂、邻苯二甲酸二丁酯、聚酯树脂、 柠檬酸三丁酯、邻苯二甲酸三丁酯
3	醛类	聚乙烯醇缩丁醛、聚丁烯醇缩丁醛
4	纤维类	高粘乙基纤维素、低粘乙基纤维素
5	醚类	二甘醇醚醋酸酯
6	其他	松香、蓖麻油、改性橡胶、松节油

选用不同的有机载体制成的导电 Ag 浆料的测试结果见表 2^[16]。

表 2 导电 Ag 浆料的测试性能
Tab.2 Testing performance of conductive silver paste

序号	有机载体	方阻 ($\text{m}\Omega/\square$ /mil)	电阻变 化率/%	硬度	抗绕折 次数/次	Ag 线表 面颜色 变化
1	氯醋树脂	6	5	<3	1	棕黄色
2	丙烯酸树脂	8	2	<3	3	棕黄色
3	聚氨酯	20	1	<3	6	淡黄色
4	环氧树脂	22	0	>3	5	淡黄色
5	聚乙烯缩丁醛	18	2	<3	3	淡黄色
6	聚酯树脂	30	0	>3	4	淡黄色
7	改性橡胶	26	8	<3	1	棕黄色
8	纤维素	90	不稳定	<3	0	淡黄色

有机载体在导电 Ag 浆料中的产品成分选择设计原则主要有以下几点：

- (1) 有机载体的成分选择设计应首先要求其对 Ag 粉、玻璃粉以及 Si 基板有良好的润湿性。
- (2) 制成的导电 Ag 浆料通过丝网印刷时具有良好的印刷工艺性，与 Si 片的润湿性好。
- (3) 印刷线路在烘干成膜后流平性、触变性要好，成膜强度高。电极栅线宽增量小，边缘清晰，且有一定高度。
- (4) 导电 Ag 浆料烧结时不起泡、不龟裂，烧结后有有机载体无残留。
- (5) 印刷线路烧成后遮光面积小，使太阳能电池的光电能量转换效率高。

2.2.4 添加剂

在导电 Ag 浆料的成分设计时同时选用一些有益的添加剂，在节约贵金属 Ag 的用量以降低产品制造成本，进一步提高导电 Ag 浆料的性能方面的研究工作方兴未艾。有人在导电 Ag 浆料中以 2.5%~7.5%(质量分数)粒径为 35 nm 的纳米 Zn 粒子取代部分 Ag 粉，不仅减少了 Ag 的用量，而且能够提高太阳能电池的光电能量转换效率，比杜邦公司所产的 PV159 导电 Ag 浆料所制成的太阳能电池的光电能量转换效率提高了 0.24%，且具有更宽的工艺窗，更小的串联电阻，更大的填充因子，经 840℃烧结后，透射电镜分析，在 Ag/Si 界面处发现有纳米 Zn 包覆着纳米 Ag，降低了界面电阻；含有纳米 Zn 的导电 Ag 浆料在烧结过程中对 Si_3N_4 的蚀刻性能更好，从而可以制成串联电阻更低的太阳能电池^[6]。

甘卫平等^[15-16]提出采用树脂酸锌作为制备导电 Ag 浆料的添加剂，能使金属导电相弥散分布得更加均匀，减少导电 Ag 浆料的结块现象，使其丝网印刷性能更好，保证丝网印刷后的 Ag 浆料线宽均匀、流畅、密实，进而使由此制成的太阳能电池串联电阻小，填充因子、开路电压、短路电流增大，具有较高的光电能量转换效率。由此可见导电 Ag 浆的添加剂有着深邃的技术发展潜力。

无机添加剂用于制备太阳能电池电极用导电 Ag 浆料，其对太阳能电池性能的影响，同样引起学术界的高度重视。例如用 Bi_2O_3 作为助溶剂，为导电 Ag 浆料提供更好的粘结性； MnO_2 作为添加剂可以使制成的太阳能电池具有更高的导电率；CaO 和 Al_2O_3 作为添加剂可以减小导电 Ag 浆料在烧结过程中由于热膨胀系数的差异所造成的内应力； Ta_2O_3 作为添加剂能够提高太阳能电池在蓝-紫色光区的折射率和透射率；MgO 和 CaO 作为添加剂提供的金属 Mg、Ca 与 n 型 Si 之间具有较低的结势垒(小于 0.5 eV)；ZnO 作为添加剂用于导电 Ag 浆料中，能够优化导电 Ag 浆料的高温烧结性能，提高导电 Ag 浆料与 Si 基板的粘结强度，使太阳能电池的导电性能得到提高；足见广大科技工作者的辛勤劳动为导电 Ag 浆料的产业化发展提供了有益的借鉴和指导。

3 结语

(1) 太阳能电池是绿色可再生能源，我国已经成为世界上太阳能电池的最大生产国和产品出口国，但产品制造所需导电 Ag 浆料等高性能核心功能材料仍然基本依赖进口。目前国内市场主要由美国杜邦、福禄、德国贺利氏等国际著名厂商所占有，而且产品更新速度很快，如杜邦 2011 年 2 月推出的新一代 PV17A 导电 Ag 浆料，允许其用量较前降低 10%，光电能量转换效率提高 0.2%，大幅度的降低了太阳能电池的制造成本，其市场诱惑力可见一斑。因此国人应抓紧这类导电 Ag 浆料的研发和产业化生产，尤其要关注产品质量的稳定性和一致性，为摆脱其对进口产品的依赖，推动我国太阳能电池的产业化发展助一臂之力。

(2) 对标赶超电子浆料的国际巨头，必须建立起超常规发展运作机制，发挥我国特有的产学研用联合创新发展优势，在政府的支持下，建立产学研用科技联盟，争取早日出成果，缩短中间环节，快

速推进科研成果的产业化转化,推广新产品应用,做到风险共担,利益共享,实现由“中国制造”向“中国创造”的转变。

参考文献:

- [1] 陆广广, 宣天鹏. 电子浆料的研究进展与发展趋势[J]. 金属功能材料, 2008, 15(1): 48-52.
LU Guangguang XUAN Tianpeng. Development tendency and research progress of the electronic paste[J]. Metallic Functional Materials, 2008, 15(1): 48-52.
- [2] 丁枢华, 于贤旺, 田军华, 等. 太阳能电池用银浆料的制备及性能研究[J]. 浙江冶金, 2010(3): 1-4.
- [3] Greeny Martin A, Emery Keith, Hishikawa Yoshihiro, et al. Solar cell efficiency tables (version 37)[J]. Progress in Photovoltaics, 2011, 19(1): 84-90.
- [4] 于朝清, 任小梅, 王昌全, 等. 纳米片状光亮银粉制造技术研究[J]. 电工材料, 2015(1): 19-22.
Yu Chaoqing, Ren Xiaomei, Wang Changquan, et al. Research of manufacturing technology of nano flake bright Ag powder[J]. Electrical Engineering Materials, 2015(1): 19-22.
- [5] 董春法, 张祥林, 付锐平, 等. 纳米银及其导电浆料的制备与研究[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(9): 30-34.
Dong Chunfa, Zhang Xianglin, Fu Ruiping, et al. Synthesis and study of silver nanoparticle and conductive paste[J]. Electronic Components & Materials, 2013, 32(9): 30-34.
- [6] 彭娟, 邓建国, 黄奕刚. 太阳能电池导电银浆的研究进展与市场现状[J]. 材料导报, 2012, 26(10): 141-144.
Peng Juan, Deng Jianguo, Huang Yigang. Research progress and market situation of conductive silver paste in solar cells[J]. Materials Review, 2012, 26(10): 141-144.
- [7] 张翠芬, 宋健恒. 低温干燥型银浆的研制[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(3): 29-32.
Zhang Cuifen, Song Jianheng. Study of low temperature dry type paste[J]. Rare Metal Materials Engineering, 1993, 22(3): 29-32.
- [8] 任明淑, 刘子英, 王小记, 等. 一种太阳能电池电极导电银浆用银粉及其制备方法: 中国 101834004A[P]. 2010-09-15.
- [9] Guo Guiquan, Gan Weiping, Xiang Feng, et al. Effect of dispersibility of silver powders in conductive paste on microstructure of screen-printed front contacts and electrical performance of crystalline solar cells[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2011(22): 527-530.
- [10] Hideki Akimoto, Kawaskaki Kanagawa. Conductive paste and grid electrode for silicon solar cells: US, 7976735B2[P]. 2011-07-12.
- [11] Yang Haixin, Irizarry Roberto, Ollivier Patricia J. Compositions containing submicron particles used in conductors for photovoltaic cell: WO, 2009146348A1[P]. 2009-03-12.
- [12] 敖毅伟. 硅太阳能电池正面电极用银电子浆料制备及性能的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2007.
- [13] 甘卫平, 罗林, 熊志军, 等. 玻璃粉软化温度对晶硅太阳能电池性能的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(11): 12-16.
Gan Weiping, Luo Lin, Xiong Zhijun, et al. Influence of softening temperature of glass powder on crystalline silicon solar cell performance[J]. Materials Review, 2013, 27(11): 12-16.
- [14] 苟建华, 孙铁囤, 潘盛, 等. 无铅太阳能电池银浆及其制备方法: 中国, 101271929A[P]. 2008-09-24.
- [15] 范玉林. 一种环保型硅太阳能电池正面栅线电极银导体浆料: 中国, 101483207A[P]. 2009-07-15.
- [16] 甘卫平, 周华, 张金玲. 无铅银浆料烧结工艺与导电性能研究[J]. 电子元件与材料, 2010, 29(4): 65-68.
Gan Weiping, Zhou Hua, Zhang Jinlin. Investigation of sintering process and electrical conductivity of the lead-free Ag paste[J]. Electronic Components & Materials, 2010, 29(4): 65-68.
- [17] 幸七四, 李文林, 黄高春, 等. 不同类别树脂对低温导电银浆性能的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(2): 26-29.
Xing Qisi, Li Wenlin, Huang Fuchun, et al. Effect of different resins on the performances of low temperature conductive silver paste[J]. Precious Metals, 2013, 34(2): 26-29.
- [18] 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, 2013, 27(2): 81-85.
Zhang Feijin, Zhu Xiaoyun. Research progress and development tendency of organic carrier for electronic paste[J]. Materials Review, 2013, 27(2): 81-85.