晶体硅太阳能电池正面银浆的作用机制

谭浩巍 1,2, 谭富彬 3, 梁 琦 1, 陈亮维 1*, 虞 澜 1

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;

2. 深圳富邦新能源材料科技有限公司,广东 深圳 518000; 3. 昆明贵金属研究所,昆明 650106)

摘 要: 正面银浆由银粉、玻璃成分和粘合剂等组成,根据硅光伏电池的电阻构成、正面银浆各组分的特性对烧结时银浆料与硅基体的物理化学变化进行了分析。正面银浆选用密度高的球形银粉,Pb-Te 系玻璃,烧结后栅线有足够大的高宽比,增加线条横截面积,使细栅线体电阻(R_f)达到最小值;烧结时还原生成铅和碲单质及其化合物,与硅基体形成共晶导电夹层,使前接触电阻(R_f)达到最小值;硅太阳能电池的串联电阻(R_g)变小了,光电转换效率就得到提高。

关键词:光伏电池;正面银浆料;电阻;光电转换

中图分类号: TM914.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)01-0091-05

The action mechanism of front silver paste upon crystal silicon solar cells

TAN Hao-wei^{1,2}, TAN Fu-bing³, LIANG Qi¹, CHEN Liang-wei¹*, YU Lan¹

- (1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
 - 2. Shenzhen Fubang New Energy Materials Technology Co. Ltd., Shenzhen 518000, Guangdong China;
 - 3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The front silver paste consists of silver powder, glass composition and adhesive, etc. The physical and chemical changes between the silver paste and the silicon substrate during sintering were analyzed according to the resistance composition of the silicon photovoltaic cell and the characteristics of each component of the front silver paste. The front silver paste is made of high density spherical silver powder and Pb-Te glass. After sintering, the Grid line has a large enough height width ratio to increase the cross-section area of the lines, so that the fine grid wire resistance (R_f) can reach the minimum value. During sintering, lead and tellurium and their compounds are reduced, and forms an eutectic conductive interlayer with the silicon substrate to minimize the front contact resistance (R_f). The series resistance (R_s) of the silicon solar cell becomes smaller, and its photoelectricity conversion efficiency is improved.

Key words: photovoltaic cells; front silver paste; resistance; photoelectricity exchange

1950 年代, 航天技术发展, 迫切需要新型能源, 由此促进了半导体太阳能电池的研究。1954 年美国 科学家恰宾和皮尔松首先制备成功光电转换效率为 6%的硅太阳能电池^[1]。通过 POCl₃ 向晶体硅扩散磷, 背面(正极)蒸镀铝, 向阳面(负极)蒸镀钛/钯/银或化 学镀镍。从文献[2]的相图看, Si₂Ti 在 1330°C 有共 晶点, 用钛的原因可能是钛与硅易生成化合物。有 电极的电池焊接引线,组成发电装置,满足了航天技术的要求,但制备工艺复杂,造价昂贵,无法普及生产。1970~1980年代,电子材料及元件制备技术迅速发展,用厚膜印刷、烧结技术,促进晶体硅太阳能规模化发展。原来背场铝浆、银铝浆、正面栅极银浆全靠进口,材料来源受制于人。国家科委、云南省科委委托昆明贵金属研究所攻关,国产浆料

收稿日期: 2021-06-28

第一作者: 谭浩巍,男,硕士,高级工程师。研究方向: 银浆和铝浆。E-mail: thwaal2@sina.com

^{*}通讯作者: 陈亮维, 男, 博士, 正高级工程师。研究方向: 材料表征。E-mail: elegantbaby@126.com

部分取代了进口浆料。进入 21 世纪,在国家政策扶植下我国晶体硅太阳能电池行业呈爆发式发展。

在硅片制备技术上,厚度由 0.5 mm 减薄至 0.2 mm 左右,硅片规格由 φ100 mm 圆片,向方形的 103 mm×103 mm, 125 mm×125 mm 转变,最后定格为 156 mm×156 mm。向阳面减反射膜最初镀氧化硅,后用氧化钛,现用氮化硅。PN 结由深结改为浅结 (0.3~0.5 μm),杂质磷由高掺杂改为低掺杂,硅片方阻由低方阻改为高方阻,电池片烧结由二次低温低速发展为一次高温高速烧结,使用高精密印刷技术。基于这些改进,电池转换效率由 14.5%提高到 20%以上。目前国产硅太阳能电池光电转换效率获得极大提高,国产铝浆完全取代进口铝浆应用在背场电极上,背场银浆实现了部分国产化^[2],正面栅极银浆多数依靠进口^[3]。

本文基于太阳能电池电阻分析,较系统地介绍 了硅太阳能电池正面银浆的各成分与基体硅的作 用,及对光伏转换效率的影响,为正面银浆相关材 料国产化研究提供参考。

1 硅太阳能电池的电阻分析

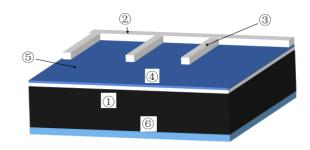
1.1 串联电阻的组成

硅太阳能电池无论背场或向阳主栅,烧结后电极与硅形成欧姆接触,又称半导体金属化;电极与硅生成夹层,也称 Ag/Si 岛。在背场生成了硅铝合金夹层,即 Al_{3.21}Si_{0.47}合金,厚度约 2~3 μm^[2]。但影响电池性能主要是正面栅极银浆,直接决定串联电阻大小。上海交通大学陈宁等根据 Caballero 等提出的模型(如图 1)给出了串联电阻表达式^[4-6]:

 $R_{\rm s} = R_{\rm base} + R_{\rm bus} + R_{\rm f} + R_{\rm fc} + R_{\rm sheet} + R_{\rm bc}$ (1) 式中, $R_{\rm s}$ 为总串联电阻, $R_{\rm base}$ 为基底电阻, $R_{\rm bus}$ 为 主栅电阻, $R_{\rm f}$ 为细栅线体电阻, $R_{\rm fc}$ 为前接触电阻, $R_{\rm sheet}$ 为硅片表面薄层电阻, $R_{\rm bc}$ 为背面接触电阻。 根据计算,式中的细栅电阻 $R_{\rm f}$ 和前接触电阻 $R_{\rm fc}$ 约 占总串联电阻 $R_{\rm s}$ 的 1/2 (如图 2)。

1.2 增加栅线高宽比提高导电性

根据图 2,先降低细栅线体电阻 R_f 。生产线的细栅线宽 30~40 μ m,甚至更小,这是为了增加受光面积设计的。在规定细栅线宽不变条件下,为了降低 R_f ,就要增加线条高度,增加至 12 μ m 以上,增加线条的横截面,提高导电性。另一途径,为减小 R_f ,增加浆料银粉含量、减少玻璃用量,选择烧结后残留炭少的粘合剂。现今生产线用银浆,含银量(质量分数,下同)为 89%~91%,玻璃含量 0.8%~



 基底电阻(R_{base});
 主栅电阻(R_{bus});
 细栅线体电阻(R_f);
 前接 触电阻(R_f);
 硅片表面薄层电阻(R_{sheet});
 背面接触电阻(R_{bc})

图 1 晶体硅太阳能电池串联电阻示意图[5]

Fig.1 Schematic diagram of series resistance of crystal silicon solar cells

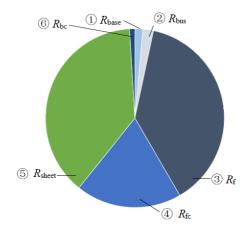


图 2 电池串联电阻中各组成部分所占比例[5]

Fig.2 Share of components of series resistance in a cell

1.2%,粘合剂 8.0%~12%之间。为使浆料有良好工艺性,银粉形貌为球形或类球形,粒径 1.7~2.3 μ m,松装密度 3.9~4.5 g/cm³(或振实密度 5.0~6.0 g/cm³)。总之,栅线横截面积增大,导电相增加,非导电相减少,那么细栅线体电阻 R_f 就会相应降低。柳青等人[³]设计了半导体金属化的过程(如图 3),后面将详细讨论它的形成过程。当细栅线体电阻 R_f 和前接触电阻 R_f 和减小了,那么串联电阻 R_s 也会变小。

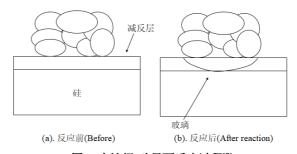


图 3 电池银-硅界面反应过程[7]

Fig.3 Silver-silicon interface reaction process of battery

1.3 银浆掺杂使半导体金属化

除了细栅线体电阻 R_f ,影响串联电阻 R_s 的还有前接触电阻 R_{fc} 。背场通过制备硅铝合金($Al_{3.21}Si_{0.47}$) 获得夹层后形成欧姆接触^[2]。正面栅极中银电极与硅基体形成合金夹层、Ag/Si 岛或半导体金属化。通过在银浆掺入钛、钯、锌、锡、金或金锑、金锡合金等可以实现半导体金属化^[6]。多元共晶的熔点比任何单一组元的熔点要低,在共晶成分处进一步降低合金化的温度。

1.4 光伏电池制造工艺难点

目前抛弃传统的氧化硅或氧化钛减反射膜工艺,改用氮化硅减反射膜。氮化硅是一种性能稳定的陶瓷,需要解决与银浆兼容的问题,这是难点之一^[4]。主栅及细栅遮盖部分不产生光电效应,对电池短路电流或者说功率没有帮助。制造小绒面,增加受光面,设计小主栅及小细栅,可以增加受光面积,但主栅及细栅体电阻会增大,这是难点之二。PN 结浅、低掺杂高方阻,这是难点之三。印刷工艺采用高精度高速细线印刷,一次高温高速烧结,要求浆料有一致性良好工艺,否则会断栅,这是难点之四。生产线上细栅宽 30~40 μm,甚至更小,要求烧结后图案清晰,线条边沿无阴影,高宽比大,有限的宽度,足够大的横截面,以降低体电阻,提高导电性,这是难点之五。

2 栅极银浆组成

2.1 银粉

银粉是浆料导电相,是焊接基体,主要用化学还原法制备。实践证明,最好用球形或类球形银粉。银粉体积相同时,球体比表面积最小。通常选择粒径 1.7~2.3 µm、松装密度 3.9~4.5g/cm³ (振实密度5.0~6.0 g/cm³),制备时通常用抗坏血酸及其盐类(包括异构体)为还原剂,还原硝酸银(或银氨络合物)得类球形银粉^[8-9]。也有还原时,加入胶体金,金与硅生成共晶^[2]。如果制备银粉的物理性能达不到上述要求,就要进行后续加工。由于银粉直接影响电池正面细栅线体电阻、印刷工艺的一致性及可焊性,所以其他形状的银粉,如片状、树枝状、絮状、纳米级的、不规则的都不适用,烧结时是否易击穿 PN结也是主要考量因素。

2.2 玻璃

传统的电子浆料,玻璃仅起功能相与基本的粘结作用。在晶体硅太阳能电池栅极浆料中,玻璃有

三大作用: 1) 粘结基体,使印刷膜电极有附着力; 2) 熔穿减反射膜氮化硅,使硅暴露与银电极接触; 3) 在烧结过程中,还原氧化物产生单质元素与硅反应生成共晶或金属间化合物,发生复杂的物理化学变化[10-13]。反应产生的 Ag/Si 岛数量、质量、密度,直接影响细栅线前接触电阻 R_{fc} 。

老工艺电池用玻璃以硼硅铅为主。太阳能电池制造工艺改进后,硼硅铅玻璃已不适用。实验证明,氧化硼会影响电性能,硼硅铅玻璃向铅-硅-铋玻璃过渡。现生产的银浆用铅-碲玻璃,也有用铅-铋-碲玻璃。为改善玻璃的性能,还添加其他金属氧化物,诸如 MoO₃、Ta₂O₅和 SiO₂、Al₂O₃等,可以降低玻璃粘度和表面张力。碱金属或碱土金属(Na、K、Ca和 Ba)氧化物,能改善溶解和沉淀动力学。有的添加 TiO₂ 或纳米 ZnO。有的学者主张用软化点不同的玻璃混合,但实际操作比较困难。还有熔制玻璃时加入少量 Ag₂O,但含 Ag₂O 的玻璃硅太阳能电池漏电偏大。加入 Au₂O,会还原生成金单质,与硅共晶,金的功函数略比硅大^[2]。

2.3 粘合剂

电子浆料用粘合剂由树脂、有机溶剂、润滑剂、分散剂、流平剂、触变剂等组成,与粉末混合轧制,达到粘度和细度标准,适合丝网印刷,烘烧后得到设计图案,残留炭份少等即可。硅太阳能电池栅极银浆与一般电子银浆有差别。要适合高精密细栅线印刷,不断栅,良好触变性,烧结线条清晰,无阴影,大的高宽比,以满足大的横截面积。通常用乙基纤维素、醋酸纤维素、日本积水化学公司推荐用丙烯酸树脂,分热固性和热塑性两种,烧结后残留炭比乙基纤维素少。硝化纤维素残留炭基本为零,但硝化纤维素易爆属高危化品,禁止使用。有机溶剂一般用松油醇,丁基卡必醇及其酯类。添加剂可用牛油脂、玉豆蔻油、硅油、氢化蓖麻油、蜡粉等。目前国产蜡粉电池串联电阻稍大,可能纯度欠佳所致,一般用进口的。

3 栅极银浆烧结的过程

老工艺用添加单质元素生成共晶,降低电池前接触电阻 $R_{\rm fc}$ 。Si-Ti 共晶温度 1330° C,但用 X 射线 衍射分析,掺钛的正面栅极银浆有敏锐的 ${\rm TiSi}_2$ 衍射峰^[2]。银浆中掺入锌,硅与锌的共晶点 419° C。银浆中掺金,金硅共晶 370° C^[2],在此基础上在金中加入锑,金锑与硅共晶,生成 ${\rm Au}$ -Sb-Si 共晶体,金

导电胶就是用这种方法制备的^[6]。Au-Sn 最低共晶 214℃,金锡合金对非晶硅应有用处。若银浆中含 Au-Bi 合金粉,Au-Bi-Si 在 241℃生成共晶,这个温度似乎偏低了^[6]。

银是浆料主体,Ag-Si 共晶 848°C,不是欧姆接触元素,仅是导电、焊接的功能相。可以在制备银粉时加入金胶体或制备玻璃时加入 Au_2O ,可以得到 Au-Si 共晶点但金的功能函数略比硅高^[2]。晶体硅太阳能电池技术发展至今天,以单质元素加入的方法已不适用。研究栅极银浆,除了尽最大可能降低细栅线体积电阻 R_f 外,还要降低前接触电阻 R_f 。为此目的,制备银电极与硅基体之间的导电夹层(又称 Ag/Si 岛),其作用相当于半导体金属化。夹层质量、致密性,会影响前接触电阻 R_f 。电池高温烧结时间约 1~3 sec,熔融玻璃会发生复杂的物理与化学反应。在一定条件下,玻璃中的氧化物发生氧化还原反应,产生单质元素以及新的化合物,在银电极与硅基体间生成导电夹层,就是常说的原子级单质元素或分子级化合物。

晶体硅太阳能电池用银浆玻璃经历了 B-Si-Pb、 Bi-Si-Pb、Te-Pb、Te-Bi 等系列过程。B-Si-Pb 玻璃 是最先得到应用的。有人认为是铅氧化物会还原成 单质铅,铅与硅不互熔,但银与铅在 304℃生成共 晶[9]。一些学者认为银发生了重结晶。作者认为生 成了 Ag-Pb-Si 共晶, 理论上 Ag-Pb-Si 共晶熔点比 Ag-Pb 共晶的熔点更低。也有人认为 Bi₂O₃ 还原成 金属铋,从条件看可能性较小[2]。因此仅含氧化铅 栅极银浆, 也有较好的电性能。含硼的玻璃对性能 有不良影响,发展了Bi-Si-Pb系玻璃。为了获得更 小的前接触电阻 R_{fc} ,发展 Pb-Te 系玻璃。在一定条 件的烧结过程中,氧化碲还原生成单质碲以及合成 Si₂Te₃化合物。碲与 Si₂Te₃在 407℃发生共晶反应, 且强烈放热[2]。另外上面已讨论,铅也从氧化铅还 原成单质,铅与碲化合成 PbTe 半导体,碲再与硅 化合。无铅的 Bi-Te 玻璃仅还原生成单质碲、碲与 硅有上面同样的过程。无铅的导电性能比有铅的略 低,但无毒。还有碲化铅化合物有两个共晶点,分 别为 326.8℃和 410.9℃,存在 Pb-Te-Si 共晶^[9]。通 过上面的物理化学过程,在银电极与硅基体之间, 生成了导电夹层。夹层上连银电极,下连硅基体, 形成一个整体。由于银浆中仅含 1%左右的玻璃, TeO₂就更少,还存在衍射峰的重叠,分析仪器的灵 敏度不足, 因此很难观察到这个过程。还原生成多

少单质铅与碲才恰当,才起到减小前接触电阻 R_{fc} 的作用,需要大量计算和实验,确定含多少铅与碲才是最佳配方。氧化铅与氧化碲的减少,电极附着力就减小。电池生产商为兼顾导电性能和附着力,增加银浆的二次印刷工艺,即先印细栅,再印主栅,这样导电性能和附着力两者全部满足了要求。

4 结语与展望

综合上面讨论,栅极银浆的普及应用,一方面是选用物理性能合格的球形银粉,提高银含量,减少玻璃含量,制备印刷性能优良的粘合剂,烧结后栅线有足够大的高宽比,增加线条横截面积,使细栅线体电阻 R_f 达到最小值。另一方面,选用了 Pb-Te 系玻璃,烧结时还原生成铅和碲单质及其化合物,与硅基体形成共晶导电夹层,使前接触电阻 R_f 。达到最小值。当其他电阻不变情况下,硅太阳能电池获得最小的串联电阻 R_s ,电池转换效率就得到提高。

晶体硅太阳能电池工作寿命是广大一次性投资用户最关心的,在文献^[2]中已讨论过。目前寿命定为 25 年。组件长期暴露在野外,正反两面电极及焊接点氧化、硫化,导致细栅线体积电阻 $R_{\rm f}$ 、前接触电阻 $R_{\rm fc}$ 、背场电阻增大,转换效率下降。焊接会影响串联电阻,据 King 等^[14]报告,焊接造成组件功率每年降 0.5%。以此类推,在野外恶劣条件下,加上其他因素,25 年寿命是困难的。提高电池使用寿命,以及旧电池的回收资源化,都应列入考虑之列。

碲化镉太阳能电池已制造成功,称为"墙壁"式发电厂。据最新报道英国牛津光伏太阳能公司制造了一种镀钙钛矿(黑色)的减反射膜,光伏电池平均光电转换效率达到27.3%,比现生产的约高1/3。未来光伏电池发展呈现多样性,需不断开拓。

参考文献:

- [1] CHAPIN D M, FULLER C S, PEARSON G L. A new silicon P-N junction photocell for converting solar radiation into electrical power[J]. Journal of Applied Physics, 1954, 25(5): 676-677.
- [2] 谭富彬, 谭浩巍. 厚膜电子浆料论文集[M]. 昆明: 云 南科技出版社, 2016.
 - TAN F B, TAN H W. Symposium on thick film electronic slurps[M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2016.

- [3] 柳青, 任明淑, 刘子英, 等, 晶体硅太阳能电池正面银导电浆料的研究进展[J]. 材料导报 A, 2012, 26(10): 141-144.
 - LIU Q, REN M S, LIU Z Y, et al. Research progress of silver conductive slurry for front side of crystalline silicon solar cell[J]. Materials Review A, 2012, 26(10): 141-144.
- [4] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 193-211.
 - WANG L S. Special ceramics[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 193-211.
- [5] 陈宁,张丽英,张耀中,等,银浆中玻璃粉对晶体硅太阳能电池串联电阻的影响[J]. 电子工艺技术,2011,32(5):125-128.
 - CHEN N, ZHANG L Y, ZHANG Y Z, et al. Effect of glass powder in silver paste on series resistance of crystalline silicon solar cells[J]. Electronic Process Technology, 2011, 32(5): 125-128.
- [6] 张启远, 庄鸿寿. 三元合金相图手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 239, 257.
 - ZHANG Q Y, ZHUANG H S. Handbook of phase diagram of ternary alloy[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 239, 257.
- [7] SCHUBERT G, HUSTER F, FATH P. Current transport mechanism in printed Ag thick film contacts to an n-type emitter of a crystalline silicon solar cell[C]//Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2004: 813-816.
- [8] 陈迎龙,甘卫平,林涛,等.正面银浆银粉特性和烧结工艺对太阳能电池性能的影响[J].粉末冶金工业,2012,22(6):17-23.
 - CHEN Y L, GAN W P, LIN T, et al. Effect of sintering process on the properties of solar cells[J]. Powder

- Metallurgy Industry, 2012, 22(6): 17-23.
- [9] 陈迎龙,甘卫平,刘晓刚,等.太阳能电池正面银浆用高分散超细银粉的制备[J].稀有金属与硬质合金,2013,41(1):35-40.
 - CHEN Y L, GAN W P, LIU X G, et al. Preparation of highly dispersed ultrafine silver powder for solar cell front silver pasture[J]. Rare Metals & Cemeterized Carbide, 2013, 41(1): 35-40.
- [10] HÖRTEIS M, GUTBERLET T, RELLER A, et al. Hightemperature contact formation on n-type silicon: Basic reactions and contact model for seed-layer contacts [J]. Advanced Functional Materials, 2010, 20(3): 476-484.
- [11] 王双华. 晶体硅太阳能电池正面银浆用玻璃粉的制备与性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
 - WANG S H. Preparation and properties of glass powder for front silver paste of crystalline silicon solar cells[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [12] 董芸谷. 晶体硅太阳能电池正面银浆用玻璃粉的制备与研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
 - DONG Y G. Preparation and study of glass powder for front silver paste of crystalline silicon solar cell[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [13] 蔡鑫. 硅太阳能电池正银用 TeO₂-Bi₂O₃-B₂O₃基玻璃粉的研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2017.
 - CAI X. Study on TeO₂-Bi₂O₃-based glass powders for silica solar cells[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017.
- [14] KING D L, QUINTANA M A, KRATOCHVIL J A, et al.

 Photovoltaic module performance and durability following long-term field exposure[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2000, 8(2): 241-256.