

银粉形貌及粒径对银浆性能的影响

滕 媛¹, 甘国友¹, 李文琳², 杜景红¹, 严继康^{1*}, 易建宏¹

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650106)

摘 要: 将银粉、有机载体和玻璃粉按一定比例混合制成导电银浆。银浆通过丝网印刷在硅基片上, 保温烧结。采用 SEM、四探针法研究银粉的不同粒径与形貌对银浆烧结厚膜层方阻的影响。结果表明, 随着球形银粉粒径增大, 银膜方阻先减小后增大, 当球形银粉粒径在 2 μm 时银膜方阻最小, 为 4.44 $\Omega/\square$; 当 2 μm 片状银粉和 2 μm 球形银粉混合加入时, 银膜方阻最小, 为 3.95 $\text{m}\Omega/\square$; 随着片银的含量增加, 银膜方阻先减小后增大, 当片状银粉为 50% 时银膜方阻最小, 为 3.92 $\text{m}\Omega/\square$ 。

关键词: 银浆; 片状银粉; 银膜方阻

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0058-06

Effects of Morphology and Particle Size of Silver Powder on Properties of Silver Paste

TENG Yuan¹, GAN Guoyou¹, LI Wenlin², DU Jinghong¹, YAN Jikang^{1*}, YI Jianhong¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: The silver paste was prepared by mixing the glass frit, silver powder and organic vehicle with a certain proportion. The silver paste was printed on Si substrate by the way of silk screen printing and then sintered under a given temperature. The influence of particle size and morphology of silver powders on square resistance of Ag film was investigated by SEM and four probe method. The results showed that the silver film square resistance decrease first and then increase as the particle size of silver powder increase. The silver film square resistance reaches the minimum 4.44 $\text{m}\Omega/\square$ at the silver powder particle size of 2 μm . The silver film square resistance reaches the minimum 3.95 $\text{m}\Omega/\square$ when the 2 μm flake silver powder and 2 μm spherical silver powder are mixed added in. The silver film square resistance decrease first and then increase as the content of flake silver powder increase. The silver film square resistance reaches the minimum 3.92 $\text{m}\Omega/\square$ at the flake silver powder content of 50%.

Key words: silver paste; flake silver powder; silver film square resistance

随着全球资源短缺及对环境保护问题的重视, 太阳能因其清洁性、安全性和资源充足性等优势而得到广泛的关注和利用, 其中以晶体硅太阳能电池发展最为迅猛^[1]。银浆作为太阳能电池组件中极为重要的原材料之一, 主要由银粉、玻璃粉、有机载体和添加剂组成^[2]。银浆的组成会影响银膜的机械

性能和 Ag/Si 接触界面的微结构^[3]。其中, 银粉作为导电功能相, 其烧结质量直接影响电流的输出^[4], 并影响银膜的物理和机械性能^[5]。

银粉在太阳能电池导电银浆中占质量的 70%~90%, 是决定银浆和形成银电极性能的关键因素^[6]。太阳能正极栅线很窄, 银粉粒径过大, 印刷时不能

收稿日期: 2016-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(51262017; 51362017)、稀贵金属先进材料协同创新中心协同创新基金(14051708)、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKL-SPM-201502)。

第一作者: 滕 媛, 女, 研究生, 研究方向: 贵金属粉体制备。E-mail: tengyuan_2014@163.com

*通讯作者: 严继康, 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能材料。E-mail: scjk@sina.com

通过丝网,会影响电池的电性能,粒径小的银粉难以提高银浆的银含量,且不易被有机载体润湿,使印刷性下降,烧结后银膜收缩率大、致密性差^[7]。目前,太阳能电池正面银浆采用的是微米/亚微米级超细球形银粉^[8]。但从银粉形貌来说,同等质量的片状银粉的体积电阻率比球形银粉的体积电阻率小,而且片状银粉是片式结构排列,颗粒间流动性好,更有利于银浆的烧结致密,导电性能更好^[9]。闫方存等^[10]发现片状银粉的加入能提高银膜的电性能,方阻较球形银粉有明显的降低。林辰^[11]认为片状银粉可代替球形超细球形银粉制备太阳能电池用银浆、导电胶、中低温导电浆料等。魏艳彪等^[12]研究了片状银粉对烧结型导电银浆性能的影响,结果表明加入适量的片状银粉可以使附着力得到一定程度的改善。因此,在球形银粉中加入适量的片状银粉有助于改善银浆的性能。

本文采用球形银粉和片状银粉制备银浆,研究银粉形貌、粒径对银浆烧结后银膜方阻的影响。

1 实验部分

1.1 导电银浆的制备

本实验选用球形银粉、片状银粉、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系无铅玻璃粉和松油醇-乙基纤维素体系有机载体,混合搅拌轧制 1~3 次制备太阳能电池用导电银浆。所用银粉和玻璃粉粒径如表 1 所示。将银浆通过 300 目丝网印刷在硅基片上,自然流平 5~10 min,在 200℃烘干,保温 5~15 min,最后在 850℃烧结,保温 40s,得到银膜。

表 1 银粉和玻璃粉粒径

Tab.1 Particle size of silver powders and glass frit

粉体	粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	松装密度/(g/cm^3)
球形银粉	0.1~4	1.1~3.4
片状银粉	2	2.5~3.2
玻璃粉	3.4	—

1.2 性能测试

用刮板细度计测试银浆的细度,使用 XL30E SEM-TMP 型 SEM 观察样品形貌,采用国家标准 GB/T 17473.3-2008 测定方阻。

2 结果与讨论

2.1 银粉粒径对银膜性能的影响

选用平均粒径为 0.1、2 和 4 μm 的球形银粉分别与 5%玻璃粉和 15%有机载体混合制备导电银浆,并测试其银膜方阻,如表 2 所示。

表 2 不同银粉粒径的银膜方阻

Tab.2 Silver film square resistance of different silver powders

序号	1	2	3
银粉形貌	球银	球银	球银
银粉粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	0.1	2	4
方阻/($\text{m}\Omega/\square$)	8.3	4.44	11.25

由表 2 可知,当银粉为球形银粉时,随银粉平均粒径的增大,导电银膜的方阻先减小后增大。银膜电阻主要由银粉内阻、隧穿电阻和银粉接触电阻 3 部分组成,在相同添加量下,平均粒径为 0.1 μm 的球形银粉,其粒径较小,粒径小的银粉颗粒间接触面积相对较小,电子在颗粒内部运行路程短,电子的隧穿次数显著增加,导致接触电阻和隧穿电阻均比较大,因此方阻大,导电性较差。平均粒径为 2 μm 的球形银粉,其粒径适中,接触电阻和隧穿电阻均较小,所以得到的方阻值较小,导电性良好。但平均粒径为 4 μm 的球形银粉时,其方阻急剧上升,可能是由于粒径过大导致银颗粒之间存在大且多的空隙,不能形成有效接触,使接触面积变小,导电性变差。

此外,银浆在烧结过程中,软化点较低的玻璃相首先熔融,玻璃液会浸润并包裹银颗粒,使银颗粒分散并带动银粉重排,在冷却过程中,银颗粒会重结晶在硅基片上,形成致密的导电网络使银膜具有良好的导电性。当选用的银粉粒径过小,较大的表面能可能会使银粉产生团聚现象,使得在烧结过程中溶解在玻璃液中的银颗粒数量较少,重结晶的银会变少,从而降低了银膜的导电性。但若选用的银粉粒径过大,粒径大的银颗粒在时间极短的烧结过程中不易溶解在玻璃液中,也会减少重结晶颗粒的数量,影响银膜的导电性。所以,银粉粒径需控制在一个合适的范围,才能实现良好的导电效果。

图 1 为不同粒径的球形银粉制备的银浆烧结后银膜的扫描电镜图。

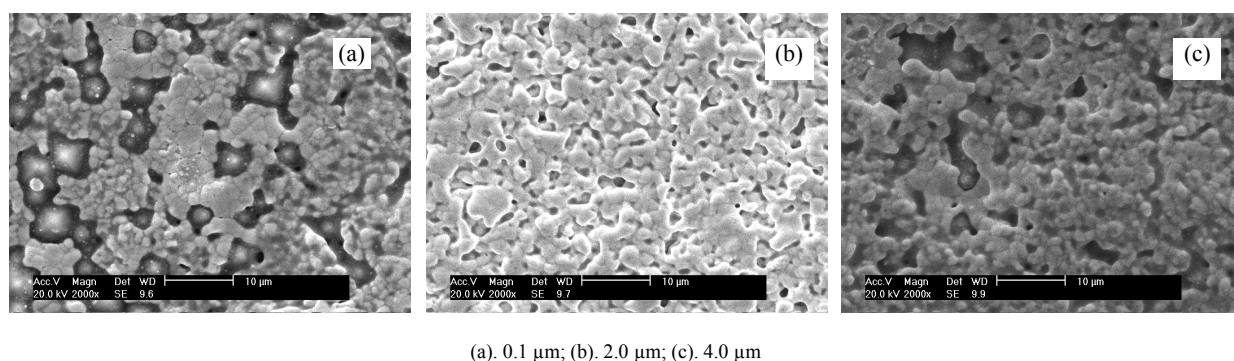


图 1 不同粒径球形银粉制备的银膜 SEM 图

Fig.1 SEM micrographs of silver film made by different spherical silver powders

从图 1 可以看出,粒度过小的 $0.1\ \mu\text{m}$ 或粒度过大的 $4\ \mu\text{m}$ 的球形银粉制备出的浆料烧结后银颗粒间存在较大的空隙,无法形成致密的导电网络,使得银膜的方阻较大;而粒度为 $2\ \mu\text{m}$ 的球形银粉,浆料在烧结后银颗粒连接紧密,分布比较均匀,不存在过大的空隙,形成的导电网络相对致密,银膜方阻均较小。

图 2 为粒径 $2\ \mu\text{m}$ 球形银粉制备的银膜断面扫描电镜图。从断面看,银粉与硅基片之间形成了良好的合金接触,小颗粒银粉在硅基片表面沉积,并与硅形成合金,提供了导电通道和抗拉能力,在银膜的中间层是银导电网络,银颗粒之间通过玻璃熔体的粘结作用形成良好的导电网络。在银膜的表面区域形成了致密的导电层,银粉颗粒间隙小,连接充分,银膜方阻较低,导电性良好。

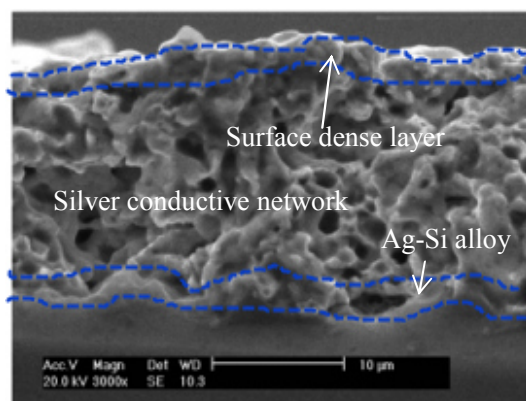


图 2 $2.0\ \mu\text{m}$ 的球形银粉制备的银膜断面 SEM 图
Fig.2 Cross section SEM micrographs of silver film with $2.0\ \mu\text{m}$ spherical silver

2.2 混合银粉粒径和形貌对银膜性能的影响

银粉的粒径和形貌对银膜的导电性均有较大的影响,考虑选用不同粒径和形貌的银粉混合制备银浆,研究不同组合形式下银膜导电性的变化情况,组合情况及方阻如表 3 所列。

表 3 不同粒径和形貌的银粉组合添加所得银膜方阻

Tab.3 Silver film square resistance of different mixture of morphology and particle size of silver powder

项目	A	B	C	D	E
成分(1:1)	$2\ \mu\text{m}$ 片状	$2\ \mu\text{m}$ 片状	$2\ \mu\text{m}$ 片状	$2\ \mu\text{m}$ 球形	$2\ \mu\text{m}$ 球形
	$0.1\ \mu\text{m}$ 球形	$2\ \mu\text{m}$ 球形	$4\ \mu\text{m}$ 球形	$0.1\ \mu\text{m}$ 球形	$4.0\ \mu\text{m}$ 球形
方阻/($\text{m}\Omega/\square$)	4.75	3.95	8.43	4.47	7.25

从表 3 可以看出,随球形银粉粒径的增大,银浆 A、银浆 B、银浆 C 烧结后的银膜方阻先减小后增大。只有当片状银粉和球形银粉处于一个恰当的粒度配合时,导电相粒子之间的接触更紧密,形成更加致密的导电网络,银膜的方阻较小,有较好的导电性。银浆 D 和银浆 E 的方阻测试结果显示其方阻均大于银浆 B。这主要是由于片银的加入使得导电相粒子的接触除了有球形银粉颗粒间的球与球之间的点接触外,还存在片状银粉颗粒间的线与线或线与面的接触,增大了导电相粒子的有效接触面积;并且球形银粉能有效填充片状银粉相互交叠时出现的空隙,也会使导电能力增强。

综上所述,浆料 B 的导电性能较好,银膜的方阻较小,形成的导电网络较为致密,导电性较优,其形貌如图 3 所示。

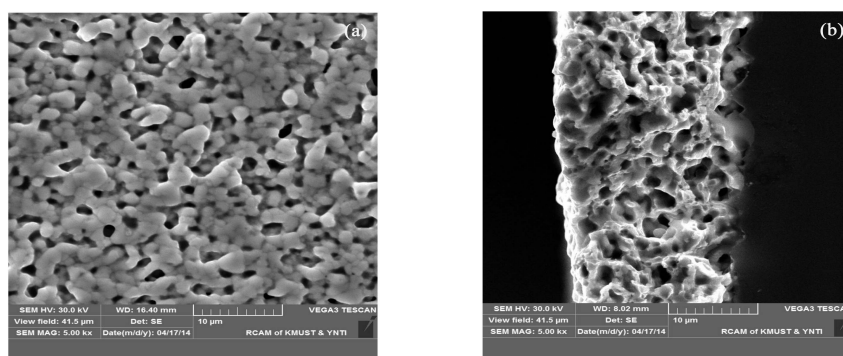


图3 银膜 B 的表面(a)和断面(b)SEM 图

Fig.3 SEM micrographs of positive and sectional scans for silver film B

2.3 银粉中片银的含量对银膜性能的影响

由于 $2.0\ \mu\text{m}$ 的球形银粉和片状银粉混合添加时银膜导电性较优,故选用粒径为 $2.0\ \mu\text{m}$ 的球形银粉和片状银粉组合添加,研究这两种银粉相对添加量的变化对银膜导电性的影响。按表 4(总质量的%)的配比制备浆料,并对烧结后的银膜进行方阻测试,方阻测试结果如图 4 所示。

表 4 微米球形银粉与片状银粉混合情况

Tab.4 Mixed of different flake and spherical silver powder

序号	1	2	3	4	5	6	7
球形银粉	80%	20%	30%	40%	50%	60%	0
片状银粉	0	60%	50%	40%	30%	20%	80%

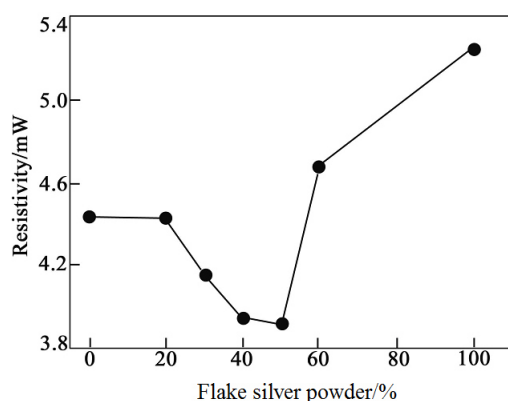


图 4 片状银粉含量对银膜方阻的影响

Fig.4 Effect of ratio of flake silver powder on silver film square resistance

从图 4 可知,烧结后银膜的方阻随片银含量的增加先减小后急剧增大。当所用银粉全部为纯球形银粉时,方阻为 $4.44\ \text{m}\Omega/\square$;随着片状银粉的加入,方阻不断降低。当片状银粉含量继续增加到 50% 时,方阻达到最小值 $3.92\ \text{m}\Omega/\square$ 。继续增加片状银

粉的含量,方阻不急剧上升;在片状银粉含量为 60% 时,方阻值为 $4.69\ \text{m}\Omega/\square$ 。若全部使用片状银粉,其方阻值为 $5.26\ \text{m}\Omega/\square$ 。

从方阻的变化情况,可以说明片状银粉的加入能明显降低方阻。球形银粉颗粒间的接触是球与球之间的点接触,而片状银粉颗粒间的可以形成线与线或线与面的接触,大大增大了导电相粒子的有效接触面积;并且球形银粉能有效填充片状银粉相互交叠时出现的空隙,也会使导电能力增强。球形银粉与片状银粉在含量适当的情况下,导电相粒子的接触更紧密,形成的导电网络更加致密,从而达到最佳的导电效果。片状银粉的加入有一定的范围,并不是越多越好。因为片状银粉的含量过高,球形银粉的含量相对减少,烧结后片状银粉相互交叠时出现的空隙未能得到球形银粉的有效填充,导电网络可能会出现断层,颗粒间的连接不够紧密,无法形成致密的导电网络。此外,片状银粉过多会使浆料的流动性变差,严重影响浆料的丝网印刷效果,从而影响印刷膜的导电性能。

不同片银含量的浆料烧结后银膜的形貌如图 5~9 所示。当片状银粉的质量分数从 20% 增加到 50% 的过程中,从浆料烧结后的银膜形貌上看,银膜的表面形貌变化不明显,均能形成较为致密的导电网络。随着片状银粉的含量不断增加,由于片状银粉在浆料中呈片式结构排列,片状银颗粒间的接触为线与线、线与面或是面与面的接触,球形银粉也能作为片银面与面接触之间的桥梁,使得银颗粒间接触面积大于纯球形银粉的接触面积,从而使银膜的方阻不断减小,导电性有所提高。当在球形银粉与片状银粉的相对含量处于一个合适的范围内时,银浆的流动性更优,从而会增加颗粒流动性,提高对硅基片的浸润能力,使其更好的铺展在硅基

片上,使得烧结后的银膜较为致密,提高导电性能。所以在片银含量为 50%时,银膜导电网络结构相比较而言最致密,可获得较低的方阻值,此时银膜的

导电性较好。当片状银粉的质量分数超过 60%之后,银膜的方阻呈现急剧上升的趋势。

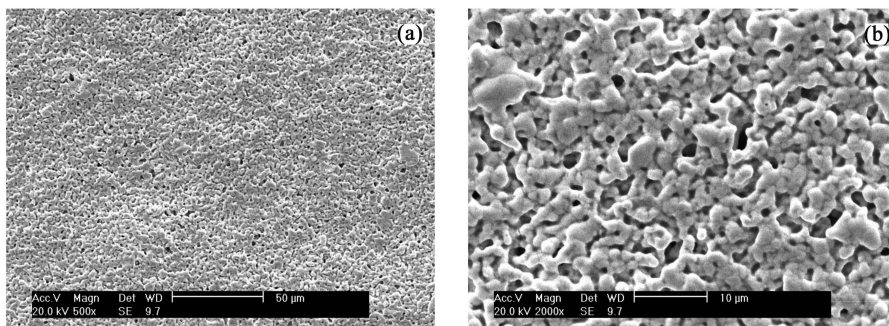


图 5 片状银粉含量为 20%的银膜 SEM 图像: (a). 1000×; (b)2000×

Fig.5 Silver film SEM images with content of 20% flake silver powder

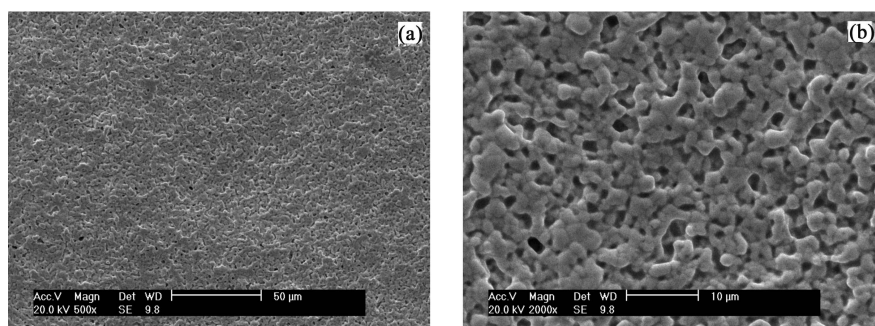


图 6 片状银粉含量为 30%的银膜 SEM 图像: (a). 1000×; (b)2000×

Fig.6 Silver film SEM images with content of 30% flake silver powder

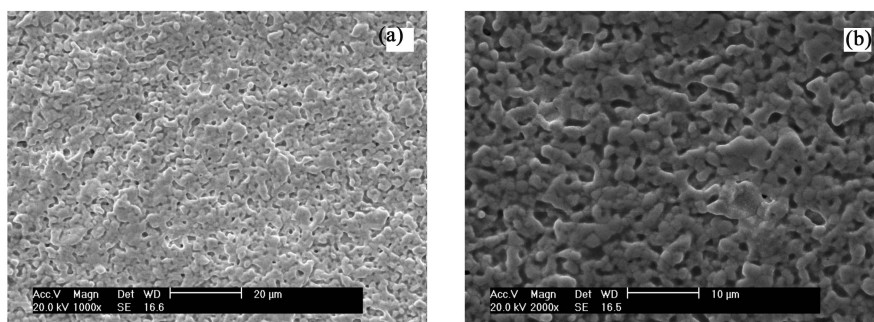


图 7 片状银粉含量为 40%的银膜 SEM 图像: (a). 1000×; (b)2000×

Fig.7 Silver film SEM images with content of 40% flake silver powder

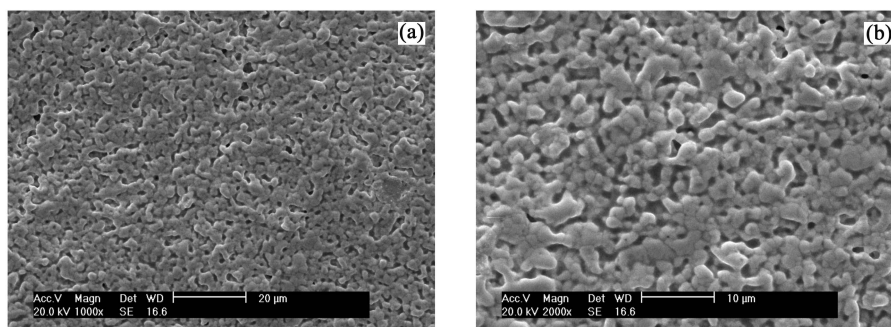


图 8 片状银粉含量为 50%的银膜 SEM 图像: (a). 1000×; (b)2000×

Fig.8 Silver film SEM images with content of 50% flake silver powder

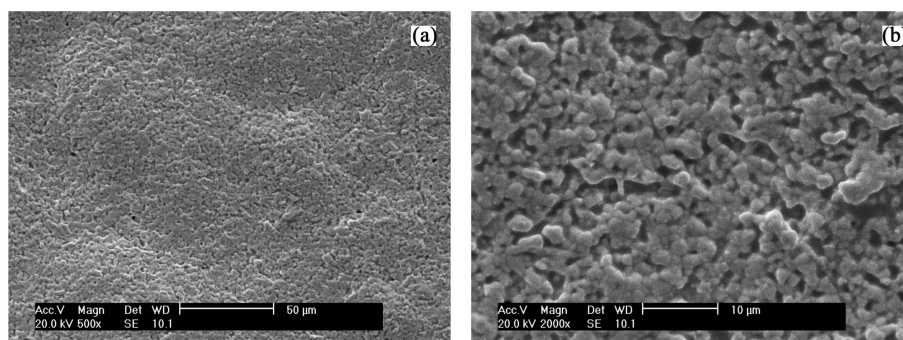


图 9 片状银粉含量为 60% 的银膜 SEM 图像: (a). 1000×; (b)2000×

Fig.9 Silver film SEM images with content of 60% flake silver powder

从图 9 中可以看到烧结后银膜上存在较大空洞, 颗粒间的接触不够紧密, 这是因为随片状银粉的含量的增大, 球形银粉的含量相对减少, 片状银粉相互交叠时出现的空隙未能得到球形银粉的充分填充, 导电网络会出现断层, 形成的导电网络不够致密。此外, 片状银粉过多会使浆料的流动性变差, 影响浆料的丝网印刷效果, 从图 9(a)中可以明显的看到, 银膜表面不平整, 从而使银膜的导电性能下降。

在银浆中加入适量的片状银粉会使银膜的方阻得到有效的降低, 使银膜形成致密的导电网络, 提高银膜的导电性能。此外, 在获得相同导电率的条件下, 银浆中片状银粉的使用, 可以降低所需银粉的总用量, 从而降低银浆的成本, 具有一定的成本优势。

3 结论

1) 不同粒径和形貌的银粉混合加入时, $2\ \mu\text{m}$ 片状银粉和 $2\ \mu\text{m}$ 球形银粉 1:1 混合加入时, 银膜的方阻相对最小, 为 $3.95\ \text{m}\Omega/\square$ 。

2) 球形银粉的粒径在 $2\ \mu\text{m}$ 左右时得到的银膜方阻相对最小, 为 $4.44\ \Omega/\square$ 。

3) 片状银粉的质量分数为 50% 时, 烧结后的银膜方阻相对最小, 为 $3.92\ \text{m}\Omega/\square$ 。

参考文献:

[1] 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.

[2] 李纪, 黄惠, 郭忠诚. 太阳能电池正极用银浆的制备工艺研究[C]//昆明: 全国冶金物理化学学术会议, 2012.

[3] YANG H, CHEN C K, WANG H, et al. Impact of interface microstructure on adhesion force between silver paste and silicon solar cells' emitter[J]. Clean technologies & environmental policy, 2014, 16(3): 655.

[4] 王海亮, 李翠双, 张晓朋, 等. 太阳能电池不同组分银浆电性能研究[J]. 科技创新导报, 2015(18): 51.

[5] 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]. 信息记录材料, 2012, 13(2): 39-46.

[6] 李建生, 齐国鹏, 刘炳光, 等. 晶体硅太阳能电池用微细银粉制备研究进展[J]. 无机盐工业, 2015, 47(6): 6-10.

[7] 黄惠, 赖耀斌, 付仁春, 等. 太阳能电池浆料用亚微米球形银粉的制备工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(6): 1497-1501.

[8] 李纪, 黄惠, 郭忠诚. 太阳能电池正极浆料用超细银粉的制备[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 206-211.

[9] 谢湘洲, 刘心宇, 袁昌来. 银粉粒径及形貌搭配对无铅导体浆料性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(12): 3113-3118.

[10] 闫方存, 滕媛, 严继康, 等. 片状银粉对太阳能电池银浆料电性能影响研究[J]. 功能材料与器件学报, 2015, 21(4): 31-35.

[11] 林辰. 太阳能电池浆料用片状银粉的制备[J]. 科技创新与应用, 2015(5): 9-10.

[12] 魏艳彪, 曹秀华. 片状银粉对烧结型银浆性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2013, 34(3): 142-144.