

太阳能电池导电银浆的烧结工艺研究

余向磊, 甘国友*, 滕媛, 严继康, 杜景红, 易健宏

(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, 昆明市及有色金属先进材料重点实验室, 昆明 650093)

摘要: 研究了不同烧结温度和保温时间下烧结对银膜附着力和方阻的影响, 用扫描电镜观察烧结后银膜的形态。结果表明, 在 850℃ 烧结保温 40 s 得到的银膜性能较优, 银膜的附着力和方阻分别为 3.193 N 和 4.16 mΩ/□。

关键词: 烧结工艺; 导电性; 附着力

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)S1-0075-05

Study on the Sintering Process of Conductive Silver Paste of Solar Cells

YU Xianglei, GAN Guoyou*, TENG Yuan, YAN Jikang, DU Jinghong, YI Jianhong

(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)

Abstract: The effects of different sintering temperatures and holding time on the adhesion force and square resistance of the silver film were studied through a series of experiments, and the morphology of the sintered silver film was observed by SEM. The results showed that the silver film sintered at 850℃ for 40 seconds has better properties after sintering. The adhesion force and square resistance of the silver film are 3.193 N and 4.16 mΩ/□, respectively.

Key words: sintering technology; conductivity; adhesion

太阳能发电是大规模且经济地利用太阳能的重要手段, 是国家发展低碳经济的重点, 因此对太阳能电池的研究受到世界各国的普遍重视。正面电极作为太阳能电池的重要组成部分, 对太阳能电池的受光面积和串联电阻有决定性的影响, 是影响太阳能电池转换效率的重要因素之一^[1]。目前工业上晶体硅太阳能电池正面电极金属化出于成本因素考虑一般采用丝网印刷厚膜银浆工艺: 将导电银浆通过丝网印刷的方式涂刷在硅晶片上, 再通过快速烧结工艺制成正面电极^[2]。作为正面电极的银膜的性能除了受导电银浆自身性能的影响, 银浆的烧结工艺

也是银膜电性能及附着力的一个重要影响因素^[3]。

导电银浆在烧结过程中银粉和玻璃粉的变化情况将影响所形成银膜的微观结构, 并影响银膜的导电性能及银膜与硅基板的连接性能^[4-5]。银浆的烧结过程包括: 玻璃粉的软化、玻璃液浸润银粉以及硅基板、玻璃液带动银粉颗粒重排、液相固化收缩等, 其中还可能包括银粉及硅的熔融、银粉颗粒的重结晶^[6]。烧结温度越高玻璃液的粘度越低流动性越好, 浸润银粉和基体并带动银粉重排的效果越好, 但过高的烧结温度或过长的保温时间会使玻璃相分布不均匀, 富集于银层和基板之间, 影响银膜的导电性

收稿日期: 2016-08-29

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(SK-L-SPM-201502)、稀贵金属先进材料协同创新中心协同创新基金(14051708)。

第一作者: 余向磊, 男, 研究生, 研究方向: 太阳能电池正面银导电浆料性能研究。E-mail: yuxianglei1988@163.com

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

及银膜与基板的附着力^[7-8]。本文主要研究烧结温度及保温时间对银膜导电性能及银膜附着力的影响。

1 实验

1.1 导电银浆的制备

本实验采用微米级球形银粉、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系无铅玻璃粉(软化温度 $T_g=514^\circ\text{C}$)和松油醇体系有机载体按照 82:5:13 的质量分数比混合,搅拌均匀后用三辊机轧制 3~4 次,直至浆料细度均匀,无明显大颗粒即得到所需银浆。银粉及玻璃粉粒度见表 1。

表 1 银粉和玻璃粉粒径

Tab.1 Particle size of silver powder and glass frit

粉体	粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	粒径 $D_{90}/\mu\text{m}$
球形银粉	1.27	2.38
玻璃粉	3.42	7.21

1.2 浆料的印刷与烧结

将单晶硅片用无水乙醇清洗干净后,通过 300 目丝网将银浆印刷在单晶硅片上。将印刷好的试样放置在水平台面上使银浆流平 10 min 再在 200°C 恒温干燥箱中干燥 15 min,然后放入预加热到烧结温度的马弗炉中保温一定时间。烧结完成后取出试样空冷得到所需银膜。

1.3 性能测试

用 ST-2258C 型多功能四探针测试仪测量烧结后银膜的方阻;烧制 $1.5\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的线状银膜,然后沿着银膜中心焊接 1 mm 宽的焊带,最后利用拉力机测试银膜与硅基片的附着力;用 XL30ESEM-TEP 型扫描电镜观察烧结后银膜表面及断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对银膜性能的影响

银浆的烧结过程首先是玻璃粉在高温下软化形成玻璃液,然后玻璃液浸润银粉和单晶硅基体,一方面带动银粉颗粒重排,使银粉颗粒连成一体,冷却收缩后使银粉紧密接触形成导电网络;另一方面玻璃液在浸润单晶硅基体的过程中带动一些银粉分散分布在基体上,在银粉颗粒与基体之间起连接作用^[9]。另外由 Ag-Si 二元合金相图可知 Ag-Si 的低共熔温度为 835°C ,在此温度以上烧结银浆,在银

粉与硅基体的接触面上可能形成 Ag-Si 低共熔体,快速冷却后有可能在 Ag-Si 接触面上形成 Ag-Si 合金^[5],有利于提升银膜与硅基体的欧姆接触性能和附着力。因此本实验选择研究 835°C 附近烧结温度对银膜性能的影响。

从 750°C 到 910°C 每隔 20°C 为一个温度点分别烧结试样,保温时间 40 s,测量烧结后银膜的方阻,方阻测试结果如图 1 所示。

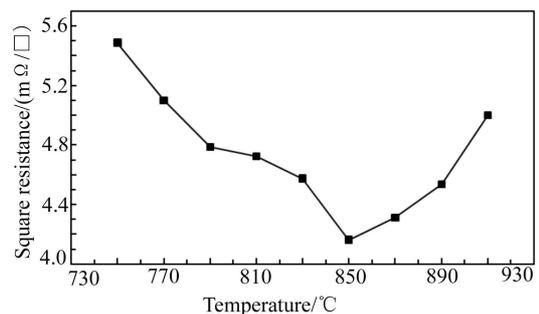


图 1 烧结温度对银膜方阻的影响

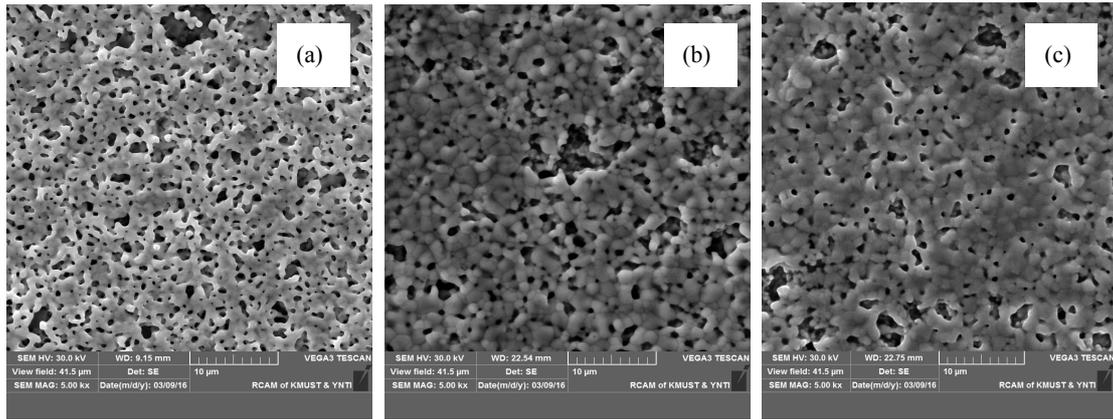
Fig.1 Influence of sintering temperature on the square resistance of silver film

由图 1 可知,烧结温度低于 850°C 时,随着温度的升高,银膜方阻从 $5.49\text{ m}\Omega/\square$ 逐渐降低。在温度为 $790^\circ\text{C}\sim 830^\circ\text{C}$ 时,银膜方阻出现一个较为平缓区域,在该区域内,银膜的方阻降低速率减缓。烧结温度升高到 850°C 时,银膜方阻迅速下降到 $4.16\text{ m}\Omega/\square$;此后随着温度升高,银膜的方阻加速上升, 910°C 时,银膜的方阻升高到 $5.02\text{ m}\Omega/\square$ 。

试样烧结后,抽取 730°C 、 850°C 、 910°C 下烧结的试样,通过 SEM 观察试样银膜的表面形貌,如图 2 所示。

由图 2(a)可以看出, 750°C 烧结时形成的银膜空洞较多,致密性差,这是由于烧结温度低,玻璃的软化程度比高温下差,玻璃液的流动性不足以使玻璃液在短的保温时间(40 s)内充分浸润银粉颗粒和硅基体,浆料分散性差,玻璃液提供的驱动力不足以将所有的银粉颗粒连接形成导电网络,银膜冷却后形成大量空洞,导致银膜的方阻大。

烧结温度升高时,玻璃液的表面张力降低、粘度变低、流动性变好。当烧结温度达到 850°C 时,玻璃液已经能在保温时间内充分的浸润银粉颗粒和单晶硅基体,由于高温下液相的表面张力低于固相,玻璃液带动银粉重排并连成一体,均匀分布在基体



(a). 730°C; (b). 850°C; (c). 910°C.

图 2 不同烧结温度下银膜 SEM 图像 Fig.2 SEM images of silver films in different sintering temperature

上^[10-11]。随着玻璃冷却收缩，银粉之间的距离进一步缩小，形成图 2(b)中相对致密的导电网络，银膜的方阻小。

由于在 850°C 烧结时玻璃液在保温时间内已经能浸润银粉，再进一步升高烧结温度到 910°C 时，玻璃液的粘度进一步变小，由于银粉的密度大于玻璃液，银粉颗粒向下沉积，而玻璃液漂浮于烧成的银膜表面形成玻璃釉^[6]。对比图 2(b)和图 2(c)可以看出 910°C 时银膜表面看不清银粉之间的接触面，推测是玻璃液聚集到银膜表面形成了一层玻璃，增大了银膜的方阻。

对不同温度下烧结的银膜测试其与单晶硅基体的附着力，测试结果如图 3 所示。由图 3 可知，随着烧结温度升高，银膜附着力逐渐升高；当烧结温度为 850°C 时，银膜附着力达到 3.193 N；之后银膜附着力略有下降，但基本维持在一个相对较高且趋势较为稳定的状态。这是由于在 750~850°C 范围内，在保温时间内玻璃液还没有完全浸润银粉和硅基体，随着烧结温度的升高，玻璃液对基体的浸润程度增加，烧结完成后银膜与基体的附着力增加。超

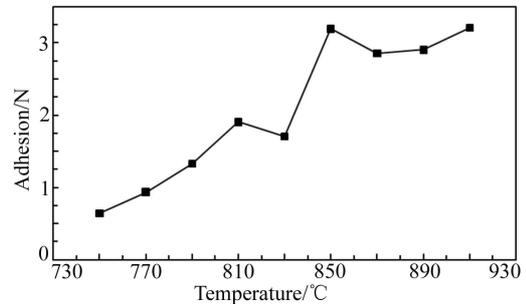


图 3 烧结温度对银膜附着力的影响

Fig.3 Effect of sintering temperature on the adhesion of silver film

过 850°C 后，随着烧结温度的升高，一方面高温下 Ag-Si 更容易形成低共熔体，冷却后可以形成 Ag-Si 合金增加银膜与基体的附着力，另一方面烧结温度高玻璃液粘度小，银颗粒下沉导致玻璃相不能与基体形成良好的键合，降低银膜与基体的附着力^[12]。两方面因素综合作用导致 850~910°C 银膜附着力变化不大。

烧结温度为 850°C 和 910°C 时银膜的 SEM 截面图如图 4 所示。

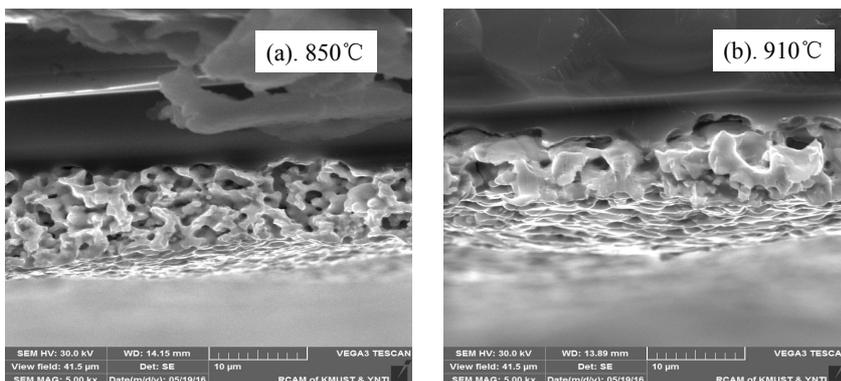


图 4 不同烧结温度下银膜 SEM 截面图 Fig.4 SEM section images of silver films in different sintering temperature

对比图 4 中(a)、(b)可以看出, 850℃烧结时由于玻璃液充分浸润了银粉和硅基体, 银粉在玻璃液的带动下均匀流散在硅基体表面, 冷却后银膜与硅基体形成均匀的接触面。而 910℃烧结时, 银颗粒下沉与玻璃液分离, 银粉与硅基体的接触不均匀, 又由于 Ag-Si 能形成低共熔体, 所以硅基体表面被熔融得不均匀^[13]。另外在图 4(b)中可以看到由于银粉与硅基体接触面上玻璃相的减少, 缺少玻璃相的连接与填充作用, 银网状结构冷却收缩形成的银膜

与硅基体之间的空洞增加, 并且可以看出图 4(b)中的银粉颗粒尺寸明显大于图 4(a)中银粉颗粒尺寸, 有可能是 910℃烧结的过程中有银粉的重结晶。

2.2 保温时间对银膜性能的影响

按照不同的保温时间在 850℃下烧结试样, 然后对银膜的方阻和附着力进行测试, 不同保温时间下银膜的方阻如图 5 所示。不同保温时间下银膜的附着力如图 6 所示。

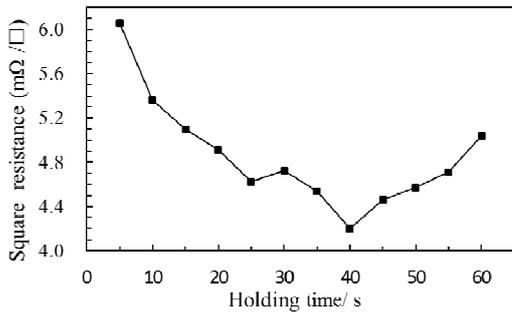


图 5 保温时间对银膜方阻的影响

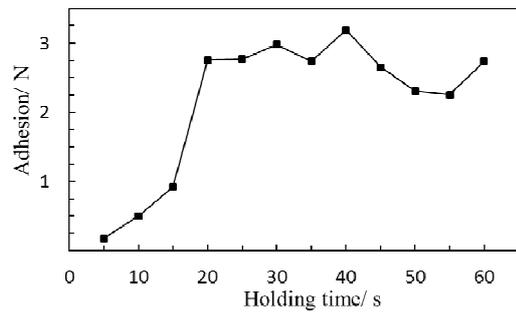


图 6 烧结温度对银膜附着力的影响

Fig.5 Influence of holding time on the square resistance of silver film

Fig.6 Effect of holding time on the adhesion of silver film

从图 5、6 中可以看出, 在银浆烧结过程中, 当保温时间从 5 s 升到 40 s 时, 银膜的方阻则逐渐下降, 同时, 银膜的附着力逐渐升高, 方阻从 5 s 时的 6.05 mΩ/□逐渐降低, 附着力从 5 s 时的 0.179 N 逐渐升高。当保温时间在 25~35 s 时银膜的方阻和附着力都出现一个平缓区域, 当保温时间为 40s 时,

银膜的方阻和附着力分别为 4.16 mΩ/□和 3.193 N, 此时银膜的方阻最低, 导电性最好, 银膜与硅基体的附着力最大。随着保温时间继续增加, 此时银膜的方阻逐渐升高, 而附着力基本维持在一定范围内。

选取保温 5 s 和 25 s 的试样, 通过 SEM 观察试样银膜的表面形貌, 如图 7 所示。

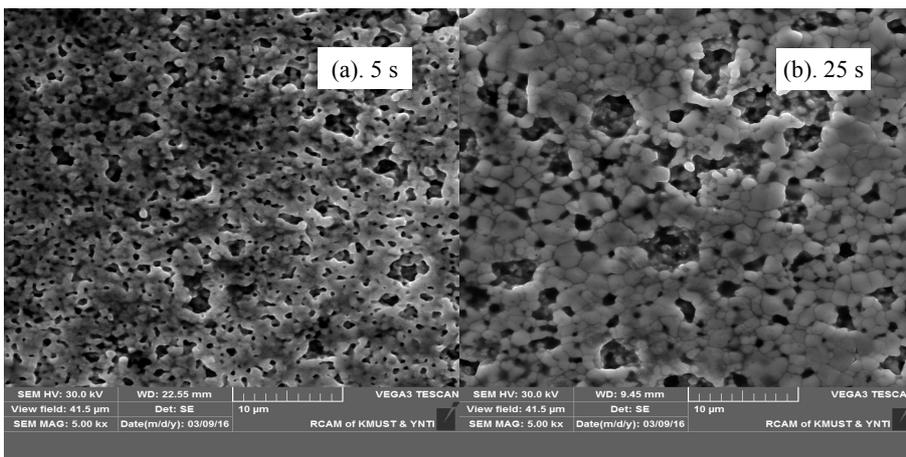


图 7 不同保温时间下银膜 SEM 图
Fig.7 SEM figure of silver films in different holding time

当保温时间为 5 s 时, 从 SEM 图 7(a)中可以看出, 银膜发黑, 银颗粒边界清晰, 颗粒间隙较多, 且存在大量的空洞, 这是由于保温时间较短, 烧结不充分, 导致玻璃粉体颗粒没有完全融化, 阻碍了

银粉颗粒间的扩散连接, 从而没有形成致密的导电网络, 因此当保温时间为 5 s 时银膜的方阻很高。当保温时间为 25 s 时, 从 SEM 图 7(b)中可以看出随着保温时间的延长玻璃粉融化得更加充分, 银膜

致密度得到改善并形成了较完善的导电网络。但对比图 2(b)保温时间为 40s 的 SEM 图,可以看出保温时间为 25 s 时银粉网状结构形成的还不够完善,导电网络中有较多的空洞,因此保温时间为 25s 时银膜的性能相比 5 s 时有很大的提升但还没达到最佳。

3 结论

银浆的烧结工艺对所形成银膜的性能有很大影响,合适的烧结温度和保温时间有利于形成方阻较低、附着力较大的导电银膜。

1) 随着烧结温度的升高和保温时间的延长,银膜的方阻呈先减小后增大的趋势,银膜的附着力先增大然后在一定范围内变化不大。

2) 烧结温度为 850℃ 保温时间 40 s 时,银膜性能较优,方阻为 4.16 mΩ/□,附着力为 3.193 N。

参考文献:

- [1] 陈宁, 张丽英, 张耀中, 等. 银浆中玻璃粉对晶硅太阳能电池串联电阻的影响[J]. 电子工艺技术, 2011, 32(3): 125-128.
CHEN N, ZHANG L Y, ZHANG Y Z, et al. Effects of glass powder in screen printed silver front electrodes on series resistance of silicon solar cells[J]. Electronics process technology, 2011, 32(3): 125-128.
- [2] 黄庆举, 林继平, 魏长河, 等. 硅太阳能电池的应用研究与进展[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(6): 93-96.
HUANG Q G, LIN J P, WEI C H, et al. Progress in application of silicon solar cell[J]. Development and application of materials, 2009, 24(6): 93-96.
- [3] YANG HONG, CHEN CHUANKE, WANG HE, et al. Impact of interface microstructure on adhesion force between silver paste and silicon solar cells' emitter[J]. Clean technologies and environmental policy, 2014, (16): 655-659.
- [4] 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).
LIU Q, REN M S, LIU Z Y, et al. Study and market of front-side silver paste for silicon solar cell[J]. Information Recording Materials, 2012, 13(2).
- [5] SHIH YU-CHOU, LIN YEONG-HER, YOU JIUN-PYNG, et al. Screen-printable silver pastes with nanosized glass frits for silicon solar cells[J]. Electronic materials, 2013, 42(3): 410-416.
- [6] 甘卫平, 岳映霞, 罗林, 等. 无铅导电银浆的制备及其烧结工艺的研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(5):31-36.
GAN W P, YUE Y X, LUO L, et al. Preparation of lead-free conductive silver paste and its sintering technology[J]. Paint & coatings industry, 2014, 44(5): 31-36.
- [7] TSAI JUNG-TING, LIN SHUN-TIAN. Silver powder effectiveness and mechanism of silver paste on silicon solar cells[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 548: 105-109.
- [8] 郑建华, 张亚萍, 敖毅伟, 等. 银浆组成对硅太阳能电池丝网印刷欧姆接触的影响[J]. 太阳能学报, 2008, 29(10): 1274-1277.
ZHENG J H, ZHANG Y P, AO Y W, et al. Influence of silver paste composition on of screen-printed ohmic contacts silicon solar cells[J]. Acta energiae solaris sinica, 2008, 29(10): 1274-1277.
- [9] 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, 33(10): 141-144.
PENG J, DENG J G, HUANG Y G. Research progress and market situation of conductive silver paste in solar cells[J]. Materials review, 2012, 33(10): 141-144.
- [10] JAYASHRI BANGALI, SUNIT RANE, GIRISH PHATAK, et al. Silver thick film pastes for low temperature co-fired ceramics: impact of glass frit variation[J]. Soldering & surface mount technology, 2008, 20(3): 41-46.
- [11] 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]. 全国冶金物理化学学术会议. 2012.
- [12] 张亚萍, 杨云霞, 郑建华, 等. 玻璃粉的润湿性对硅太阳能电池性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(7): 1022-1026.
ZHANG Y P, YANG Y X, ZHENG J H, et al. Effect of Glass Frit Wetting Property on the Performances of Silicon Solar Cells[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(7): 1022-1026.
- [13] CHIEN P, RONG H, CHI C, et al. Effect of polymer binders in screen printing technique of silver pastes[J]. Journal of polymer research, 2013, 20(277): 1-8.