

无机半导体太阳能电池的网印技术要领

齐 成
(福建 福州 350012)

摘 要 太阳能电池是一种无污染、供量大的产品,它通过光电变换从太阳能获得电能。太阳能电池是一种有效地吸收太阳能辐射并使之转化为电能的半导体电子器件,广泛应用于各种照明及发电系统中。文章介绍无机半导体太阳能电池的网印技术。

关键词 太阳能电池;无机;半导体;丝网印刷

中图分类号:TK511, TN31/387 **文献标识码**:A **文章编号**:1009-0096(2008)11-0036-05

Key Technique in Silk Screen Printing for Inorganic Semi-conductor Solar Cells

QI Cheng

Abstract The solar energy battery is a kind of and will not pollute the very big product of environment, the source supply quantity, it passes the ray and the electricity transformations to acquire the electric power from the sun energy. The solar energy battery is a kind of to absorb the solar energy radiation and make availably of conversion is the semi-conductor electronics machine piece of the electric power, be apply in various lighting and generate electricity the system extensively. Net of this text introduction inorganic matter semi-conductor solar cell prints the technique.

Key words solar energy battery; inorganic matter quality; semi-conductor; silk screen printing

太阳能电池是将太阳光能直接转换成电能的光电池。以太阳电池组成的地面发电系统,管理简单、使用可靠、易于实现无人值守。由于组件框架式结构,质量轻,运输、安装、拆卸都很方便。安装时对场地基础要求不高,建设工期短,运行时无噪声、无振动。作为一种特殊的供电装置,受到广大无电地区的用户欢迎。近年来全球太阳能电池产量增长迅速,1994年产量为72.7MW,1995年产量为90MW。国内市场也出现需求旺盛,产量同

步增长的情况。网印太阳能电池是电子技术、丝网印刷技术和新能源科学技术紧密结合的典型范例。过去采用真空蒸镀技术或电镀法制作硅太阳能电池电极的方法,如今逐渐被更具优越性的丝网印刷工艺所替代。事实证明,丝网印刷技术的应用,使太阳能电池的制造技术更趋合理、先进,且大大降低了制造成本。如日本松下电器产业所开发的半导体太阳能电池(CdS/CdTe,即硫化银/硫化镉)就是通过丝网印刷方式来实现大批量、高性能、低成

本生产的。太阳能电池根据所用半导体材料的性质不同,可分为无机半导体太阳能电池、有机半导体太阳能电池、电解质半导体太阳能电池等。目前投入使用的主要是无机半导体太阳能电池(如硅太阳能电池)。现在全球太阳能电池产量60%以上的单晶硅、多晶硅太阳能电池都是用厚膜丝网印刷工艺来生产的。下面介绍半导体太阳能电池网印的技术要点。

1 无机半导体太阳能电池的特点

简单地说,太阳能电池是利用半导体材料把太阳能直接转换成电能的装置。太阳能电池的工作原理是,当玻璃板射入阳光,在玻璃板上全面形成硫化镉烧结膜,两个透明电极N型半导体发生作用。在这个硫化镉烧结膜上,部分地形成碲化镉烧结膜,再附上碳极。碳极是把碲化镉作为P型的接受体不纯物,由于加热,这个不纯物扩散到碲化镉烧结膜中,形成P型碲化镉烧结膜,这个烧结膜与N型硫化镉烧结膜之间形成PN结。作为正电极,在碳电极上,形成银电极;作为负电极,在硫化镉上,形成(银+镉)电极。无机半导体太阳能电池主要是以半导体材料硅为基体,利用扩散工艺在硅晶体中掺入杂质:当掺入硼、磷等杂质时,硅晶体中就会存在着一个空穴,形成N型半导体;同样,掺入磷原子以后,硅晶体中就会有一个电子,形成P型半导体,P型半导体与N型半导体结合在一起形成PN结,当太阳光照射硅晶体后,由于产生光电效应,电子被排斥到传导带,从而形成电子对,PN结中N型半导体的空穴往P型区移动,而P型区PN结附近的过剩电子则往N型区移动,从而形成从N型区到P型区的电流,在PN结中形成电势差,形成电源,实现由光能向电能的转换。

归纳起来,无机太阳能电池主要有以下特点。

1.1 巨大的供给量

据初步计算,处于大气层外的太阳能密度的每平方米 1.35kW ,若照射到地球截面积按 $1.275 \times 10^{14}\text{m}^2$ 计算,由太阳给予地球的能量每小时可达 $1.72 \times 10^{14}\text{kW} \cdot \text{h}$,即每年达 $1.51 \times 10^{18}\text{kW} \cdot \text{h}$ 。而1976年全世界能量的总需要量为 $7.55 \times 10^{13}\text{kW} \cdot \text{h}$,只约为太阳给予地球的能量 $1/20000$,由此可知太阳为地球提供的能量是非常巨大的。

1.2 永久的能量

太阳能与石油、煤等有限资源不同,不会随着不断开采日趋枯竭,而是无论如何使用也不会减少。因此,太阳能属于永久性的能量。

1.3 无公害的能量

像石油、煤、原子能等能源,在利用的同时会带来公害,造成环境污染,由于最后变成热的形式,又会破坏地球的热平衡。而太阳能的提供和利用,与地球的热平衡无关。因此利用太阳能不会带来公害,属于无公害环保的能源。

2 无机半导体太阳能电池的网印工艺和技术要点

根据无机半导体太阳能电池生产的生产工序:无机半导体基片 清洗 扩散 蚀刻 生长减反射膜 丝网印刷(包括背银、背铝、正银印刷及各印刷后的烘干) 烧结 测试 成品。丝网印刷是生产太阳能电池的重要工序,其印刷质量(厚度、宽度、膜厚一致性)直接影响电池片的技术指标。丝网印刷主要完成半导体(硫化镉、碲化镉)以及电极(碳、银+镉)的糊剂印刷(如正银印刷、背银印刷、背铝印刷等)。在无机半导体太阳能电池丝网印刷中,主要应注意以下一些问题。

2.1 制版及相关材料选用中应注意的问题

用于太阳能电池印刷的主要有不锈钢丝网和尼龙丝网。

(1) 不锈钢网印。不锈钢丝网的特点是丝径细、耐磨性好、强度高、尺寸稳定,拉伸性小,由于丝径精细,油墨的通过性能好,尺寸精度稳定,适于太阳能电池片的印刷。用不锈钢丝网制作的网版具有较多优点,如:在丝径相同的丝网中,不锈钢丝网强度最大,耐磨性好,加上良好的乳胶膜,印刷次数达万次以上。在多数情况下,乳胶膜损坏后可用去膜剂除膜,又可回收使用;由于丝网是不锈钢制成,耐有机溶剂、耐酸碱特性好,长期使用无老化、氧化现象;不锈钢丝网在任何温度下含水率和吸湿性均为零,不存在遇水膨胀、软化,干湿强度、伸度变化一致,有利于制作精细图形。太阳电池受光面的付栅线条宽度一般为 $0.20\text{mm} \sim 0.35\text{mm}$,已属精细图形。但不锈钢丝网也存在一些缺陷,如:由于回弹力近似为零,受冲击后易破裂,凹陷后不能复原;绷网时张力大,

对粘网胶要求高；由于吸湿性为零，采用直-间法贴膜困难。由于现有的不锈钢丝网多用于气体传感器，对丝网上出现明显褶皱要求不严，所以一定要注意有褶皱、抽丝、断丝的一律不要采用。

(2) 尼龙丝网印。尼龙丝网是由化学合成纤维制作而成，具有很高的强度，耐磨性、耐化学药品性、耐水性、弹性都比较好，由于丝径均匀，表面光滑，故油墨的通过性也极好。其不足是尼龙丝网的拉伸性较大。这种丝网在绷网后的一段时间内，张力有所降低，使丝网印版松弛，精度下降，在太阳能电池片的印刷中采用不锈钢丝网。

丝网的目数及丝径决定可印刷图形的宽度。选择丝网丝径及目数时，要求网格的孔长为浆料粉体粒径的2.5倍~5倍，目数越低丝网越稀疏，网孔越大，油墨通过性就越好，网孔越小，油墨通过性越差。一般来说，对于背银和背铝这两道工序印刷来说，由于实际印刷图形不复杂，所以对丝网要求不高，主要考虑印刷厚度即可，选用250目~280目即可满足要求。正银印刷是对印刷要求最高的一道印刷工序，主要是保证栅线的宽度要求及印刷膜厚的均匀性，一般选用300目~330目，印刷后栅线的宽度值取决于丝网的线径及网孔的宽度。由下式计算：

$$K=2s+R。$$

式中：K——线条的宽度；

s——丝网丝径宽度值；

R——网孔的宽度。

如选用330目丝网则 $s=30\mu\text{m}$ 、 $K=44\mu\text{m}$ ，则 $K=2 \times 30+44=102\mu\text{m}$ ，可满足栅线的宽度要求。

(3) 网框。网框大多采用硬铝及铝合金以承受绷网所产生的力，连接丝网的底面需要较高的平面度，约为 $0.04\text{mm} \times 150\text{mm} \times 150\text{mm}$ ；网框规格一般为承印物的2倍。以150mm电池片为例，承印物面积为 $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ ，网框内口的面积应为 $300\text{mm} \times 300\text{mm}$ 。制版时用砂布砂磨铸铝框架粘接面，使其表面粗糙一些。用清洁剂去除表面油污、汗迹，用自来水冲洗干净。干燥后，薄薄涂覆一层粘结剂，以后粘网也是用此粘结剂。不是一般的粘网胶都可以用，因粘结部分宽度仅有10mm，又在不锈钢丝网处于高张力时粘接。对胶的粘结强度要求很高，可以说粘结剂是不锈钢丝网版绷网成败

的关键。

(4) 绷网及丝网张力的控制。丝网的张力与丝网的材料与目数有关，不同材料、不同丝径的丝网承受的张力不同，目数越低，丝径越粗，丝网承受的张力越大；丝网生产厂商在技术指标中有一个丝网最大张力的建议值，如果丝网张力太低或印刷过程丝网张力不稳定，在刮板压力下会出现网点扩大和网点丢失，影响印刷精度，对于背铝和背银工序一般选取 30N/cm ，正银工序则选取 27N/cm 。绷网时将铸铝框架按要求放于工作台上，网框上放上丝网，将丝网整齐用气动夹头夹紧，缓慢加压拉紧，然后放松丝网。接着把 980kPa 的气压加至气动夹头气缸体上，拉紧丝网，在每个铝框位置上选几点，测试各点经向和纬向张力，机械张力计指示为 $1.2\text{mm} \sim 1.3\text{mm}$ 即为合格。将强力粘结剂涂覆到铝框涂粘胶面上，静置24h以上，让其充分固化，然后用刀划边下机。对于 $12\text{in} \times 12\text{in}$ 铸铝框架、280目不锈钢丝网，丝网和框架粘结宽度仅有10mm，绷网角度为 45° ，张力为 $1.2\text{mm} \sim 1.3\text{mm}$ （用机械张力计检测）。由于不锈钢丝网绷网时张力很大，机械绷网不易满足，所以使用气动绷网机。配有 $784\text{kPa} \sim 980\text{kPa}$ ($8\text{kgf/cm}^2 \sim 10\text{kgf/cm}^2$)的空压机，可满足张力要求。由于直径100mm的单晶硅太阳能电池在制造工艺过程中，同一硅片要求印刷三次不同的金属导体浆料，中心定位有较高的套准要求。一次绷三块 $12\text{in} \times 12\text{in}$ 铝框，排列成品字形，斜交 45° 绷网台面积以 $900\text{mm} \times 900\text{mm}$ 为宜，每边三只气动夹头，夹头钳口宽300mm。这样做既有效利用了不锈钢丝网的幅宽，又可使一套三块版的张力均匀一致。

网印太阳能电池一般选用毛细感光膜，这种膜在乳膜层中含有重氮树脂敏化剂，敏化贴膜时不需配制敏化液，用自来水贴膜，但是不锈钢丝网吸湿为零，造成贴膜非常困难，因此希望不锈钢丝网表面先披覆一层水膜，再来贴毛细膜，只有对不锈钢丝网进行表面处理，使其表面对水浸润。有资料介绍用 NaOH 溶液处理丝网表面，可以使其表面亲水，用8%、10%、12%、14%、16%、18%的氢氧化钠溶液处理，效果均不理想。可用表面处理剂，表面剂分子一方面粘附于不锈钢丝网表面，整体浸润不锈钢丝网表面，另一方面，这种表面处理

剂分子又含有水基,大量吸附水分子,成为一层水膜紧紧包在钢丝外面,由于这层水膜存在,感光膜非常容易和不锈钢丝网粘在一起。毛细感光膜是一种非常适用于电子行业用的精细图形制版材料,如乳胶膜厚 $18\mu\text{m}$,适于300目以上不锈钢丝网。对太阳能电池而言,可以保证得到 $0.15\text{mm}\sim 0.2\text{mm}$ 的栅线宽度,若乳胶膜厚 $25\mu\text{m}$,适用于250~280目之间的不锈钢丝网,可得到 $0.25\text{mm}\sim 0.40\text{mm}$ 的栅线宽度。这种耐溶剂乳胶膜耐用,印刷次数也可万次以上,并且对异丙醇、松油醇等有机溶剂均不发生作用。

对绷好的丝网,可先用清洁剂清洗表面,接着用表面处理剂处理。由于不锈钢丝网表面现已有一层水膜,将剪裁合适的毛细感光膜的药膜面贴在丝网上,用刮板有序刮动,去除多余水分及气泡。把网版放入烘箱进行前烘。前烘的目的是去除膜层中的水分,使毛细感光膜比较牢固地粘在一起,前烘温度 $T=55\sim 60$,时间 $t=25\text{min}\sim 30\text{min}$ 。把前烘过的网版感光膜的载体聚酯薄膜撕去。在真空晒版机内,一定要等到真空度达到要求,橡胶板紧紧贴在丝网版上,才能开始曝光,曝光时间 $5\text{min}\sim 7\text{min}$ 为宜。曝光的目的是让感光膜内的分子在紫外线作用下,分子之间产生交联,形成三维网状结构固化物,曝光量过度,会使膜层过度硬化,失去粘合性能。厚度 $18\mu\text{m}$ 的毛细感光膜,边缘陡直,反差强的负片,真空吸附曝光是获得边缘整齐细线条的三项关键因素。将曝光好的丝网版用自来水冲淋 $20\text{s}\sim 30\text{s}$,再用高速细水柱冲去未被曝光线条图形部分。若发现线条图形不理想,就立即去膜重做。将显影后认为合格的丝网版,放入温度为 $70\sim 75$ 烘箱内,时间 $50\text{min}\sim 60\text{min}$,坚膜的目的是保证感光膜牢固粘接在丝网上,保证丝网版在印刷过程中不易出现脱膜、针孔现象。制版后若发现网版上出现针孔现象,应立即用封网胶补上。

丝网和感光膜的厚度决定印刷后图形的厚度即线条的厚度。在一般情况下,丝网目数越低,丝径越粗,印刷后的浆料层就越高,所用丝网目数较高时,印刷后浆料层就低一些。感光膜的厚度与丝网目数和线条的宽度有关:目数越高,丝径越细,感光膜与丝网的接触面积越小,两者的附着力减小,如果印刷线条变窄,增加感光膜的厚度易造成脱落,所以感光膜较薄,感光膜的厚度约为丝网厚

度的 $15\%\sim 25\%$;对于背铝和背银工序,选取250目丝网,其厚度为 $58\mu\text{m}$,感光膜厚度为 $10\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$,则印后厚度为 $68\mu\text{m}\sim 73\mu\text{m}$,这里计算出来的厚度浆料的湿厚度,需经过烘干和烧结才是最终厚度(干厚度),干厚度一般为湿厚度的 $30\%\sim 40\%$;对于正银工序,选取330目丝网,其厚度为 $44\mu\text{m}$,感光膜厚度为 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$,则印后湿厚度约为 $49\mu\text{m}\sim 54\mu\text{m}$ 。

2.2 印刷及相关材料选用中应注意的问题

正确选用油墨(浆料)也是太阳能电池印刷质量的重要保证。浆料是由功能组分、粘结组分和有机载体组成的一种流体,浆料有导体浆料、电阻浆料、介质浆料和包封浆料等。在背银、背铝及正银工序中所用浆料为导体浆料。在导体浆料中,功能组分一般为贵金属或贵金属的混合物。载体是聚合物在有机溶剂中的溶液。功能组分决定了成膜后的电性能和机械性能。载体决定了厚膜的工艺特性,是印刷膜和干燥膜的临时粘结剂。功能组分和粘结组分一般为粉末状,在载体中进行充分搅拌和分散后形成膏状的厚膜浆料。烧结后的厚膜导体是由金属与粘结组分组成。

太阳能电池网印中使用的油墨(浆料)是一种新颖的别具一格的特种功能性油墨,它是太阳能电池制造技术中最基本也是最关键的因素。常用的功能性油墨有:(1) CdS 油墨:主剂是 CdS 高纯度粉末(5N),粉末粒径为 $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。助剂是 CdCl_2 粉末 9.1% (wt),粘结剂是丙烯、乙二醇(适量)。(2) CdTe 油墨:主剂是 Cd 粉末(5N)与 Te 粉末(6N)等量加入,其粉末粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 。助剂是 CdCl_2 粉末 0.5% (wt),粘结剂是丙烯、乙二醇(适量)。(3) 碳(C)油墨:它是在碳油墨中加入 $10\times 10^6\sim 50\times 10^6$ 的铜杂质配制而成。(4) Ag+In 油墨:是在 Ag 油墨中加入 20% (wt)的 In 粉末配制而成。另外还有 Ag 油墨等。在印刷领域,为什么除了丝网印刷的产品能够融于高科技(参与高技术设备的运作),而其它的印刷形式(包括平版印刷、凸版印刷、凹版印刷甚至于新兴的高科技印刷如电脑喷绘、升华印刷、数字化印刷等等)却不能?这是非常值得研究的问题。除了丝网印刷这种特殊的网版印刷形式之外,特种功能性油墨的崛起是一个不可忽视的因素。纵观融于高科技的丝网印刷产品,无论是太阳能电池中的半导体(CdS/CdTe)及电极(Ag、C、Ag+In)

的特种功能性油墨，还是薄膜开关制造技术中的银（浆）油墨、碳（浆）油墨、绝缘油墨；SMT中的Pb/Sn油墨；印制电路板制造技术中的抗电镀油墨、抗蚀油墨、阻焊油墨……我们似乎可以说：没有网印工作者对特种功能性油墨的研究和创新，丝网印刷产品的高科技化只能是一个不切实际的幻想。

油墨（浆料）的技术性能指标是指浆料中功能成分（背银浆料中的银铝成分、正银浆料中的银成分、背浆料中的铝成分）经过烘干和烧结后与电池片的欧姆特性，其影响电池片的电性能指标如开路电压、短路电流、并联电阻、串联电阻、转换率等技术指标；浆料的工艺特性是达到上述指标的保证，各浆料生产厂商针对三种印刷工序有推荐的工艺参数如浆料的粒度、粘度，固体物含量，丝网的目数；前面提到网格的孔长为浆料粉体粒径的2.5~5倍；浆料的粘度影响刮板条的印刷速度；固体物含量决定印刷后的湿厚度经烘干和烧结后的最终厚度。背铝及正银三工序的浆料不同，由此决定它们在丝网和印刷参数各有不同，如美国FERRO公司使用的各参数见表1。

表 1

	5540(背铝)	3398(背银)	2247(正银)
粘度/(Pa·s)	50~70/9.6	90~110/9.6	90~110/9.6
丝网目数	200#~325#	200#~325#	200#~325#
感光膜厚/ μm	20~25	20~25	20~25
烘干厚度/ μm	30~40	20~25	16~25
烧结厚度/ μm	25~35	10~14	8~14
网片距离/mm	0.5~1.5	0.5~1.5	0.5~1.5

在丝网印刷中，刮刀的作用是将浆料以一定的速度和角度将浆料压入丝网的漏孔中，刮刀在印刷时对丝网保持一定的压力，刃口压强在10N/cm~15N/cm之间，刮板压力过大容易使丝网发生变形，印刷后的图形与丝网的图形不一致，也加剧刮刀和丝网的磨损，刮板压力过小会在印刷后的丝网上存在残留浆料。刮刀材料一般为聚胺脂橡胶或氟化橡胶，硬度范围为邵氏A60°~A90°，刮板条的硬度越低，印刷图形的厚度越大，刮刀材料必须耐磨，刃口有很好的直线性，保持与丝网的全接触；刮刀一般选用菱形刮刀，它具有4个刃口，可逐个使用，利用率高。在网印中，刮刀速度是决定效率的最大因素，以半自动印刷机为例，印

刷所占时间一般为总循环的2/3；印刷速度的设定由印刷图形和印刷用浆料的粘度决定，速度越高，刮刀带动浆料进入丝网漏孔的时间越短，浆料的填充性会差。如果印刷线条精细，速度应低一些（如正银工序中栅线的线宽在0.1mm~0.12mm，一般速度设定在200mm/s~250mm/s；而背铝和背银工序因印刷线条宽速度设定在300mm/s；印刷用浆料因不同工序而不同，相应粘度不同，但总体粘度比较低，所以印刷速度较快）；在实际的印刷中速度的恒定同样很重要，如果在印刷过程中速度出现波动，会导致图形厚度的不一致。刮刀角度的设定与浆料有关；浆料粘度值越高，流动性越差，需要刮刀对浆料的向下的压力越大，刮刀角度小；刮刀角度调节范围为45°~75°。在印刷过程中起关键作用的是刮刀刃口2mm~3mm的区域，在印刷压力下刮刀与丝网摩擦，在开始印刷时近似直线，刮刀刃口对丝网的局部压力很大，随着刮刀刃口的磨损，刃口形状呈圆弧形，它对浆料朝丝网方向的分力急剧增加，丝网作用于丝网单位面积的压力明显减小，刮刀刃口处与丝网的实际角度远小于45°，印刷后丝网表面会有残余浆料，易发生渗漏，同时印刷线条边缘模糊。这时需要更换刮刀。

此外，在太阳能电池网印中，对工作台的要求主要有如下三点：（1）工作台的平面度。印刷时电池片被吸附于工作台表面，如表面不平，在负压下电池片易破裂，以150mm电池片为例，工作台的平面度不大于0.02mm；（2）工作台重复定位精度。根据太阳能电池片的精度要求，工作台重复定位精度达到0.01mm即能满足工艺要求；（3）印刷时丝网与工作台的平行度决定印刷膜厚度的一致性，根据使用要求，以150mm电池片为例，两者平行度为0.04mm。至于对基片的要求，主要是保证电池片的平面度不大于0.02mm，表面粗糙度低于1.6。

总之，丝网印刷是无机半导体太阳能电池生产线的重要工序，对电池片的质量起着重要作用，太阳能电池印刷技术是一个有机的整体，是各种技术的组合，要了解各个参数的特点，掌握工艺技巧，了解各工艺间的相互制约关系，要针对不同工序的具体要求分别优化各工艺参数，制定出不同工艺实施方案，才能保证印刷出质量优良的产品。PCI