

文章编号: 0254-0096(2008)10-1274-04

# 银浆组成对硅太阳能电池丝网印刷欧姆接触的影响

郑建华<sup>1</sup>, 张亚萍<sup>1</sup>, 敖毅伟<sup>1,2</sup>, 龚铁裕<sup>2</sup>, 丁丽华<sup>1</sup>, 陈国荣<sup>1</sup>, 杨云霞<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 上海太阳能科技有限公司, 上海 201108)

**摘 要:** 通过作图的传输线法测定比接触电阻率, 定量地研究硅太阳能电池正面电极用银导电浆料中银粉颗粒大小和玻璃相组成对银电极/硅表面欧姆接触的影响。结果表明, 随着银导电浆料中银粉颗粒尺寸的增大比接触电阻下降, 形成较好的欧姆接触; 当玻璃相中铅含量增加时, 在一定的烧结温度下, 比接触电阻率减小。

**关键词:** 比接触电阻; 欧姆接触; 银浆; 丝网印刷; 太阳能电池

**中图分类号:** TM615      **文献标识码:** A

## 0 引 言

目前, 丝网印刷欧姆接触广泛用于制作硅太阳能电池正面电极。欧姆接触(即金属/半导体接触)不仅是一个改善工业化太阳能电池效率和填充因子的重要参数, 也是研究金属化系统界面性质的重要参数<sup>[1-3]</sup>。测量比接触电阻是一种定量地评估欧姆接触的方法, 比接触电阻的测量对了解银导电浆料组分与金属化欧姆接触之间的关系, 得到高质量的欧姆接触和高转化效率的太阳能电池具有重要意义<sup>[4]</sup>。

理想欧姆接触的接触电阻很小, 因此, 作为太阳能电池正面接触金属化, 必须满足硅与银电极接触电阻的最小。而接触的质量严重依赖于银导电浆料的性质。银导电浆料主要由银粉颗粒、无机相以及有机载体组成。银粉作为导电功能相, 其烧结质量直接影响收集电流的输出; 无机相, 主要是玻璃粉, 不仅有高温粘结作用, 还是银粉烧结的助熔剂以及形成银-硅欧姆接触的媒介物质。本工作主要通过比接触电阻的测定, 定量研究了银导电浆料中的银粉颗粒大小以及玻璃相的铅含量对欧姆接触的影响。

## 1 实 验

### 1.1 银粉的制备

以硝酸银(99.9%)为前驱体, 以二次蒸馏水配制成浓度为 0.5 ~ 1.0 mol/L 的硝酸银溶液, 再滴入

定量的氨水, 配制成银氨络合物溶液。以抗坏血酸为还原剂, 明胶和油酸为保护剂, 配制成混合溶液, 浓度控制在 0.5 ~ 3.0 mol/L 范围内。将硝酸银溶液和还原剂混合溶液以并流方式加入到 500mL 的带有机械搅拌及温度控制装置的三口烧瓶中。加料结束后, 继续搅拌 0.5 h, 过滤, 滤饼先用去离子水洗涤至中性, 再用无水乙醇洗涤 3 次。洗涤产物于 50℃ 真空下干燥 5 h。控制不同反应物的浓度和加料速度, 得到不同粒度的银粉颗粒。

### 1.2 无机相的制备

无机相为 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的玻璃。玻璃组分的设计使软化温度在 400 ~ 600℃。精确称取各种原料, 将原料在研钵中混和研磨均匀, 用刚玉坩埚熔融玻璃料。熔制温度在 900 ~ 1300℃, 保温时间为 1 ~ 2h。待玻璃液澄清均化后, 直接倒入去离子水中水淬, 然后在行星式球磨机上进行球磨, 玻璃粉过 400 目筛即得到无机相。

### 1.3 银浆的制备

将不同软化温度的无机相、有机载体(乙基纤维素和松油醇)与不同大小银粉混合, 它们之间比例为 5/20/75, 首先将上述混合物在玛瑙研钵中充分混合, 然后在三辊研磨机上研磨。为了得到好的均质效果, 要在研磨机上反复几次。

### 1.4 栅线电极的制备

采用 300 目的尼龙丝网, 电极间的间距取  $l_n =$

收稿日期: 2007-05-28

基金项目: 上海市科委资助项目(05d812019)

通讯作者: 杨云霞(1957—), 女, 教授, 主要研究方向为无机功能粉体与材料。yangyunxia@ecust.edu.cn

2、4、6、8、10、12 mm, 电极的长度为  $W = 21$  mm, 电极的宽度为  $L = 150$   $\mu\text{m}$ 。多晶硅基片大小为  $65\text{mm} \times 65\text{mm}$ , 厚度为  $250$   $\mu\text{m}$ , 方块电阻为  $40$   $\Omega/\square$ , 表面镀有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  减反射膜。硅片清洗之后, 放入温度为  $80$   $^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干后冷却, 再用丝网印刷机印制电极, 然后在 Despatch 红外烧结炉进行烧结。

### 1.5 分析与测试

采用 BT-9300H 型激光粒度仪测定银粉的粒度; 采用熔石英膨胀仪测定玻璃的软化温度; 通过 JEOL-JSM-6705F 型场发射扫描电子显微镜观察电极表面的微观结构; 采用作图的传输线法测定所印特殊图案电极的比接触电阻。

## 2 结果与讨论

### 2.1 银粉颗粒大小对 Ag/Si 接触的影响

采用不同大小的银粉颗粒配制成银浆料, 通过丝网印刷工艺制成栅线电极, 在  $850$   $^\circ\text{C}$  烧结, 测定比接触电阻, 结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 随着浆料中银粉颗粒尺寸的增大, 电极的比接触电阻降低。当银粉颗粒大小为  $0.25$   $\mu\text{m}$  时, 比接触电阻为  $0.19$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; 而当银粉颗粒大小为  $2.5$   $\mu\text{m}$  时, 比接触电阻为  $0.06$   $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

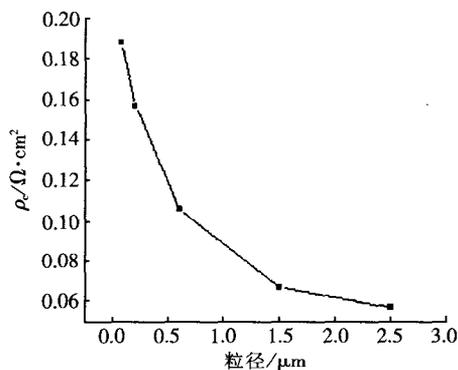


图 1 银粉粒径对比接触电阻的影响

Fig.1 Effect of Ag particle size on specific contact resistance

Hilali M M 等<sup>[5]</sup>认为, 电极烧结时, 银浆料中玻璃相首先软化熔融, 润湿硅片表面, 蚀刻减反射膜, 然后蚀刻硅发射极。在此过程中, 大量的银以及被蚀刻的硅溶解在玻璃相中。在随后的冷却过程中, 溶解在玻璃相中的银在硅片表面重结晶, 并随机生长。在硅表面重结晶的银颗粒的大小和数量决定了欧姆接触的好坏, 可用比接触电阻的大小来表示。根据 Hilali M M 等提出的物理模型, 可以推知, 在烧

结过程中, 浆料中的银颗粒通过相互之间接触点的互扩散开始烧结或凝聚。在银颗粒较小的情况下, 由于较高的比表面能, 烧结推动力大, 导致银颗粒在溶解之前就已经烧结成块银, 从而减少了银在玻璃相中的溶解量, 这将导致在冷却过程中, 只有少量的银在硅表面重结晶, 使得重结晶银和硅表面接触区域有效分数减少, 从而比接触电阻增大; 在大颗粒银的情况下, 由于大颗粒银具有较小的比表面能, 相互之间不容易烧结, 增加了在玻璃相中的溶解, 造成银在玻璃相中过饱和度增大, 重结晶银与硅表面接触区域分数增加, 使得银电极和硅表面形成良好的欧姆接触, 比接触电阻变小。

图 2 为不同银颗粒浆料烧结电极正面 SEM 形貌图, 图 2a 为银粉颗粒最小的浆料烧结后电极的形貌, 可以看到已经形成了块银; 图 2b 为中等尺寸大小的银, 从中还能观察到原始银粉颗粒的形貌, 但仍有一些小块银存在; 图 2c 为最大颗粒银粉的电极形貌, 能观察到银粉颗粒边缘。块银的产生必将影响银在玻璃相中的溶解和在硅表面的重结晶, 导致比接触电阻的增大。而银粉颗粒尺寸的增加, 使烧结变缓, 提高了银在玻璃相中的溶解量, 因而在冷却过程中, 硅表面重结晶的银数量增加, 这些因素增加了隧道效应的可能性和电子转移, 使得比接触电阻率降低。由此可见, 银粉颗粒大小影响了银粉颗粒烧结和溶解两个过程的竞争, 在一个确定的烧结工艺制度下, 有一个合适的银粉颗粒大小的范围。

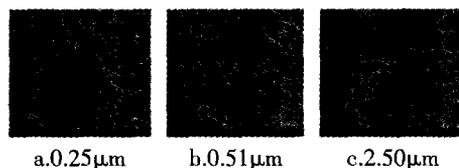


图 2 银粉颗粒大小对电极表面微观结构的影响

Fig.2 Effect of Ag particle size on microstructure of Ag grid surface

### 2.2 玻璃相的组分 Ag/Si 接触的影响

在银粉颗粒大小以及有机相组分和含量确定的条件下, 采用不同铅含量的玻璃相配制成银浆料, 通过丝网印刷工艺制成栅线电极, 在  $780 \sim 850$   $^\circ\text{C}$  烧结, 测定比接触电阻, 结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 随着浆料中玻璃相铅含量的增加, 比接触电阻快速下降。

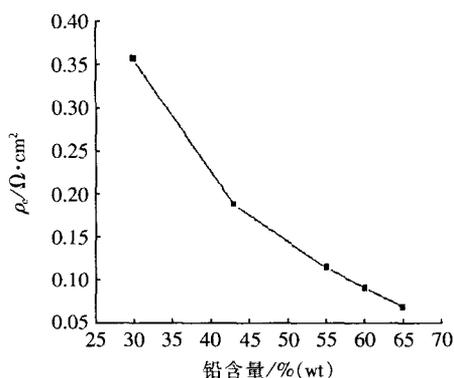


图3 玻璃中 PbO 含量对比接触电阻的影响

Fig. 3 Effect of PbO concentration in glass on specific contact resistance

在电极烧结过程中,当温度大于 600℃时,玻璃开始软化熔融,由于硼硅酸铅玻璃的密度较之银的更大,玻璃将下沉到银电极之下,润湿并腐蚀减反射膜,进而与硅表面接触并反应,因为玻璃中的氧化铅能与硅发生氧化还原反应<sup>[6]</sup>:



因此,玻璃中会有 Pb 单质生成。单质 Pb 能与 Ag 在 304℃形成 Ag-Pb 低共熔体,在冷却过程中,Ag 与 Pb 根据相图开始分相,重结晶的银颗粒分布在硅表面,因此铅被认为是形成 Ag/Si 接触的媒介物质。随着铅含量的增加,银粉在玻璃中的溶解量也增加,在冷却过程中,重结晶出来的银颗粒的数量和体积也增加。作为电流的收集体,其数量的增加必将导致短路电流的增大,这对电池性能的提高是有利的,也说明接触电阻减小,比接触电阻降低;而重结晶银颗粒尺寸的增大,虽然能使接触电阻减小,比接触电阻降低,但对电池性能的提高却不是一定有利的。因为根据 Rusachan 模型<sup>[7]</sup>,接触电阻是压缩电阻和隧道电阻的加和,即:

$$R_c = \rho_i / d + \rho_t / a$$

其中, $\rho_i$ ——银粉的本征电阻率; $d$ ——接触点的直径; $\rho_t$ ——隧道电阻率; $a$ ——接触面积。由该式可见,重结晶银颗粒尺寸越大, $d$ 和 $a$ 也越大,接触电阻 $R_c$ 越小,比接触电阻 $\rho_c$ 也越小。但是,重结晶银颗粒尺寸太大,将击穿 p-n 结,降低电池性能。因此,在不击穿 p-n 结的情况下,玻璃中铅含量越高,重结晶银颗粒尺寸越大,比接触电阻越小,电池性能也越好。

在电极结构中,玻璃分散于重结晶的银颗粒之

间以及银颗粒与上层银电极之间,而玻璃层的厚度对银颗粒的导电机制有重要作用。如果玻璃层薄至 100Å 或更小,就会发生银的量子力学隧道效应,导致低的接触电阻率;否则,热电子效应占主导地位,接触电阻率较高。当玻璃相中铅含量高时,其密度大,体积也小,此外,由于重结晶的银颗粒尺寸大、数量多,因此电极中玻璃层必然较薄,隧道效应占主导地位,接触电阻较小,比接触电阻较低。而且,由于上述氧化反应的发生,铅作为单质金属在玻璃相中析出,不仅改变了玻璃本身的导电性,而且还增加电流传导的多级隧道效应。玻璃相中铅含量越高,这种作用越明显,比接触电阻越小。但是,由于高铅玻璃的腐蚀性特别强,容易烧穿 p-n 结,导致电池性能降低。因此,只能说在最佳化的烧结工艺条件下,玻璃相中铅含量增加,能形成好的欧姆接触,比接触电阻下降。

### 3 结 论

在本工作中,通过测定比接触率定量地研究太阳能电池丝网印刷用导电银浆中银粉颗粒大小和玻璃相组分对银电极/硅表面欧姆接触的影响。随着银粉颗粒尺寸的增大,形成好的欧姆接触,比接触电阻下降;当玻璃相中铅含量增加,在一定的烧结温度下,比接触电阻最小。

#### [参考文献]

- [1] Bähr M, Dauwe S, Mittelstädt L, et al. Surface passivation and contact resistance on various emitters of screen-printed crystalline silicon solar cells[A]. The 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference [C], Paris, 2004, 955—958.
- [2] Rane S B, Seth T, Phatak G J, et al. Effect of inorganic binders on the properties of silver thick films[J]. Materials in Electronics, 2004, 15: 103—106.
- [3] Ballif C, Huljic D M, Hessler-Wyser A, et al. Silver thick-film contacts on highly doped n-type silicon emitters: structural and electronic properties of the interface[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(12): 1878—1880.
- [4] Meier Daniel L, Schroder Dieter K. Contact resistance, its measurement and relative importance to power loss in a solar cell[A]. IEEE Transactions on Electron Devices [C], 1984, ED-31(5): 637—647.
- [5] Hilali M M, Nakayashik K, Khadikar C. Effect of Ag particle

- size in thick-film Ag paste on the electrical and physical properties of screen printed contacts and silicon solar cells[J]. Journal of Electrochemical Society, 2006, 153(1): A5—A11.
- [6] Hilali Mohamed M, Sridharan Srinivasan, Khadilkar Chandra, et al. Effect of glass frit chemistry on the physical and electrical properties of thick-film Ag contacts for silicon solar cell[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(11): 2041—2047.
- [7] Ye Lilei, Lai Zonghe, Liu Johan, et al. Effect of Ag particle size on electrical conductivity of isotropically conductivity of isotropically conductive adhesives[A]. IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing [C], 1999, 22(4): 299—302.

## INFLUENCE OF SILVER PASTE COMPOSITION ON OF SCREEN-PRINTED OHMIC CONTACTS SILICON SOLAR CELLS

Zheng Jianhua<sup>1</sup>, Zhang Yaping<sup>1</sup>, Ao Yiwei<sup>1,2</sup>, Gong Tieyu<sup>2</sup>, Ding Lihua<sup>1</sup>, Chen Guorong<sup>1</sup>, Yang Yunxia<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Solar Energy Science and Technology Co. Ltd., Shanghai 201108, China)

**Abstract:** Screen-printing is widely used for low-cost Si solar cells to realize metal/semiconductor contacts, namely ohmic contacts, which is an important factor to improve efficiency and filling factor ( $FF$ ). The measurement of specific contact resistance is a useful method to evaluate quantitatively the quality of ohmic contact. In the present work, the specific contact resistances were measured by transfer-length method (TLM) in order to study quantitatively the influence of silver particle size and glass constituents on the Ag/Si contact, in which the silver pastes were used to form the front-side grids on Si substrates. The results show that the specific contact resistance decreases with the increased silver particle size and the Pb concentration in glass to form good ohmic contacts.

**Keywords:** specific contact resistance; ohmic contact; silver paste; screen-printing; Si solar cell