材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2020.06.013

印刷烧结工艺对单晶硅太阳电池栅线形貌及电学性能的影响

李琰琪，沈鸿烈*，杨汪扬，徐彬彬，许亚军

（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，江苏省能量转化材料与技术重点实验室，南京 211106）

摘　要： 正面金属化是制备单晶硅太阳电池中的重要工艺步骤，栅线质量对电池的电学性能起着关键的作用。通过探究不同栅线处理工艺对栅线宽度的影响，发现烧结过程中栅线会向两侧崩塌，从而增加电极的遮光率，结合表征手段对这一过程进行了分析和机理阐释。在对浆料类型、网版开口宽度、网版图案以及烧结峰值温度的研究中，发现浆料中的有机物含量会影响栅线在烧结过程中的稳定性，而合适的网版开口及图案设计能降低遮光面积和栅线高度起伏，从而显著提升电池的电学性能，制得了最高转换效率为22.54%的单晶硅PERC电池。可以预见，通过优选浆料和网版，可以进一步改善单晶PERC电池的电学性能，获得更高的光电转换效率。

关键词： 晶硅太阳电池；丝网印刷；烧结；遮光率；电池效率

中图分类号： TM914.4　**文章编号：** 1001－5868(2020)06－0827－06

Influence of Screen Printing and Sintering Process on Grid Morphologies and Electrical Properties of Single-Crystalline Silicon Solar Cells

LI Yanqi, SHEN Honglie, YANG Wangyang, XU Binbin, XU Yajun

(Jiangsu Key Laboratory of Materials and Technology for Energy Conversion, College of Materials Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, CHN)

Abstract: Front metallization is one of the most important steps during the process of fabricating single-crystalline silicon (sc-Si) solar cells. The quality is proven to be closely relative to electrical properties of solar cells. According to the investigation of the influence of grid treatment techniques on the width of grids, it is found the gird will collapse to both sides in the sintering process, which might increase the shading coefficient of electrodes. With the help of characterization, the mechanism of this phenomenon was analyzed. What's more, the effects of the slurry types, halftone opening widths, halftone patterns and the peak temperature of sintering on electrical properties were investigated. The organic content of slurry is found to affect the stability of grids in the sintering process, and the suitable opening width or design of halftone patterns can efficiently reduce the shading areas and keep the grid height consistently. On this basis, sc-Si PERC solar cells with a high average conversion efficiency of 22.54% were fabricated. It could be expected that through optimization of slurry and halftone pattern, improved electrical properties and higher efficiencies of sc-Si PERC solar cells will be realized.

Key words: silicon solar cell; screen printing; sintering; shading coefficient; efficiency

收稿日期：2020－08－24.

*通信作者：沈鸿烈　**E-mail:** hlshen@nuaa.edu.cn

0 引言

更高的转换效率是光伏发电技术与其他能源类型竞争的重要保证[1]，除了高效电池结构的开发，太阳电池工艺的优化也是该领域的研究热点。科研人员通过不断优化和完善制备工艺，来进一步提升已有电池结构的转换效率。作为太阳电池工艺的最后一步，正面电极的制备对于太阳电池的性能起着“把关”的作用[2]。接触良好的电极能够在一定程度上提升太阳电池的短路电流(I_{sc})和开路电压(V_{oc})性能[3]。1975 年，Ralph 提出的丝网印刷电极工艺取代了传统的照相制版覆膜极真空沉积技术，该工艺在提高电极高宽比的同时极大地节约了电极制备成本[4]。迄今为止，使用丝网印刷导电浆料制备电极已经在光伏产业中得到了广泛的应用[5]。

就高效太阳电池的正面电极制备而言，发射区的扩散方阻与电极宽度的匹配程度是当前研究的热点之一[6]。相较于普通太阳电池，高性能电池的栅线宽度控制对短路电流和填充因子等性能具有更大的影响。相关文献报道指出，降低栅线宽度能够减小短路电流、提高填充因子，电池的光电转换效率会呈现先增大后减小的趋势。研究表明，适当地提高扩散方阻、降低栅线宽度有利于增大短路电流、提升电池效率。扩散方阻与栅线宽度的匹配程度对电池串阻影响明显，因此扩散方阻与栅线宽度之间会存在一个最优值。通过建立仿真模型，可以获得特定条件下的最优解。近年来，随着电池扩散工艺的显著提升和导电浆料的更新换代，科研人员提出了使用高方阻密栅线[7]的组合来实现效率提升的工艺路线。通过在发射极的发射区采用浅结磷扩散来提升该区域的方阻，配合密栅线丝网印刷工艺，可以制备出性能更优良的高效单晶硅太阳电池。

本文主要揭示了单晶 PERC 电池丝网印刷及后续烧结工艺对电池电学性能的影响规律。首先，通过探究不同栅线处理方式的作用，发现烧结过程对栅线宽度具有显著的影响。其后，通过调控工艺过程，分别讨论了浆料、网版及烧结峰值温度对高效单晶硅太阳电池电学性能的影响。

1 实验及表征方法

实验硅片是厚度为 180 μm，尺寸为 156 mm×156 mm 的 p 型单晶硅片。本文涉及的实验均基于单晶硅 PERC 工艺开展，其主要工艺流程为：去除硅片损伤层，制备减反射绒面→在 $POCl_3$ 的气氛中进行 P 扩散，形成 n^+ 扩散层→背面碱抛光→使用 PECVD 工艺制备正面 SiN_x 减反膜和背面 Al_2O_3/SiN_x 钝化叠层→激光开槽→丝网印刷、烧结栅线电极。主要实验内容有以下几方面：

1.1 栅线处理方式对栅线宽度影响的探究实验

首先将 30 片实验片平均分为三组：实验组 A1，A2 和对照组 A3。使用丝网印刷工艺在三组样品的正面制备 Ag 栅线电极。然后分别对三组样品施以不同的栅线处理方式，其中 A1 组样品印刷后不进行任何处理，A2 组样品印刷后在 220 ℃下烘干 10 s(带速 130 mm/s)，A3 组样品印刷后使用正常的金属化工艺烧结。

1.2 浆料对电池电学性能影响的对比实验

将 90 片硅片分为三组，分别为实验组 B1，B2 和 B3。B1 组样品使用 1 号浆料，B2 组样品使用 2 号浆料，B3 组样品使用 3 号浆料。研究不同浆料类型对样品栅线宽度及电池电学性能的影响。B3 组导电银浆料银粉分散更加均匀，无明显团聚，浆料细度较好。

1.3 网版对电池电学性能影响的对比实验

为了分析栅线宽度对高效电池片的影响，将 120 片实验片平均分为四组：C1，C2 ，C3 和 C4。对应的网版宽度分别为 30，40，50 和 60 μm，使用 BACCINI 印刷机丝网印刷，并在 783 ℃下烧结得到待测电池样品。除了网版开口对栅线宽度的影响，网版的结构也会对栅线形貌产生影响，进而影响电池的电学性能。将 90 片硅片分为三组：实验组 D1，D2 和 D3。D1 组样品使用 1 号网版，D2 组样品使用 2 号网版，D3 组样品使用 3 号网版，3 号为无网结网版，1，2 号为斜网网版。采用实验 1.2 优化后的浆料，研究不同的网版在相同工艺下，各组样品栅线宽度及对应电学性能的变化。

1.4 烧结峰值温度对电池电学性能影响的对比实验

将 90 片硅片分为三组，分别为实验组 E1，E2 和 E3。E1 组样品的烧结温度为 770 ℃，E2 组样品的烧结温度为 783 ℃，E3 组样品的烧结温度为 800 ℃。研究不同的烧结峰值温度对各组样品栅线宽度及电池电学性能的影响。

1.5 表征方法

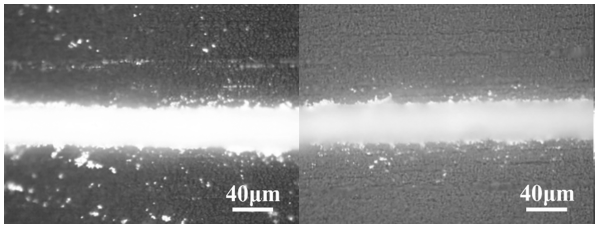
基于 SEMI 行业标准，使用光学金相显微镜(KEYENCE，VK9700)观测并测量栅线宽度；使用场发射扫描电子显微镜(HITACHI，S-4800)表征样品

表面的栅线形貌；利用模拟太阳光照系统(AM1.5)和 *I-V* 测试设备表征电池样品的电学性能。

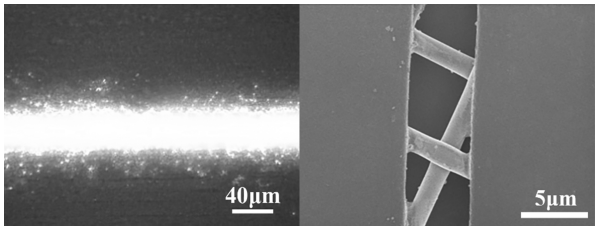
2　结果与讨论

2.1　栅线处理方式对栅线宽度的影响

首先使用金相显微镜观察 A 组样品栅线及其附近区域的微观形貌，如图 1(a)～(c)所示。图 1(a)为 A1 组样品栅线区域的微观形貌，从图中可以明显观察到栅线电极周围存在一定数量的散点状电极。对比图 1(b)和图 1(c)，发现散点状电极依然存在，初步推测其可能是在丝网印刷过程中形成的。在多次印刷后，网版开口周围会粘结部分导电银浆，在连续丝网印刷的过程中这些残余银浆会粘在下一片电池的副栅线附近区域，形成散点状电极。为了证实这一观点，对印刷后网版的细栅区域进行了 SEM 表征，如图 1(d)所示，从图中可以明显观察到网版与电池片接触面的细栅开口附近会有白色点状物质的存在。使用 EDS 对该区域进行分析，发现其主要成分为银元素，从而证实了上述观点。此外，对比图 1 中三组样品的栅线区微观形貌，可以发现烧结过程对电池栅线的宽度具有显著的影响。



(a)　A1 组样品　　(b)　A2 组样品



(c)　A3 组样品　　(d)　取样测试后的 SEM 图

图 1　三组样品的金相显微镜照片和印刷浆料后的 SEM 图

通过随机选取栅线上的点，测试对应宽度并求取平均值，获得了如图 2 所示的晶硅电池栅线在未烧结、烘干及正常烧结后，各组样品栅线宽度 w 的对比图。由图可知，电池进行烘干后，栅线电极的平均宽度从其栅线宽度 46.9 μm 降低至 45.7 μm，几乎没有变化(对比 A1 和 A2)。这说明干燥过程对栅线电极宽度的影响有限，其中 1.1 μm 的差异可能来源于烘干时有机物的部分燃烧。而烧结后的样品(A3)，其栅线宽度增加至 53.6 μm，相较于刚完成丝网印刷的样品(A1)发生了明显的变化，该变化可能与烧结过程中栅线边缘的塌陷有关。

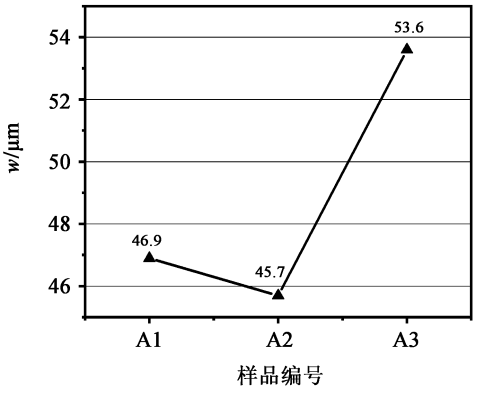
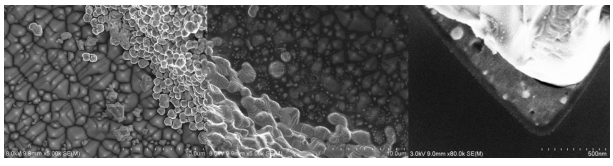


图 2　A 组电池样品的栅线宽度变化趋势

栅线宽度增加产生的遮光现象会极大地影响电池性能，所以需要对烧结过程中栅线宽度变化的原因进行深入探讨。对 A2 和 A3 组晶硅副栅线局部区域进行了 SEM 测试(A1 里面有溶剂，故不能放入电镜中测试，没有进行对比测试)，结果如图 3 所示。对比图 3(a)和图 3(b)，发现烧结后栅线边缘呈现明显的向两边塌陷的结构，这种塌陷结构增加了栅线的宽度。这种塌陷主要由两方面原因导致：一是浆料中的玻璃粉在烧结过程中会发生相互粘连；二是玻璃粉的熔融会使浆料中的银颗粒发生集聚现象。在厚膜内部应力作用下，导电银颗粒互相粘结，形成了如图 3(b)所示的网状结构[8]。在高温作用下，导电银浆中的有机物充分燃烧，原本分散在有机物网络中的银颗粒失去了支撑，向边缘滑动，导致了宏观层面栅线的崩塌。栅线高度降低、宽度变大，增大了金属化区域的面积及遮光率[9]。此外，根据粘滞流动传质机制，粉末颗粒之间在高温烧结时会相互接触、流动[10]。银浆中含有的玻璃颗粒在高温下熔融，对分散在其中的银粉颗粒进行润湿。这时，熔融的液流将浸润如图 3(c)所示晶硅电池绒面的低洼处。

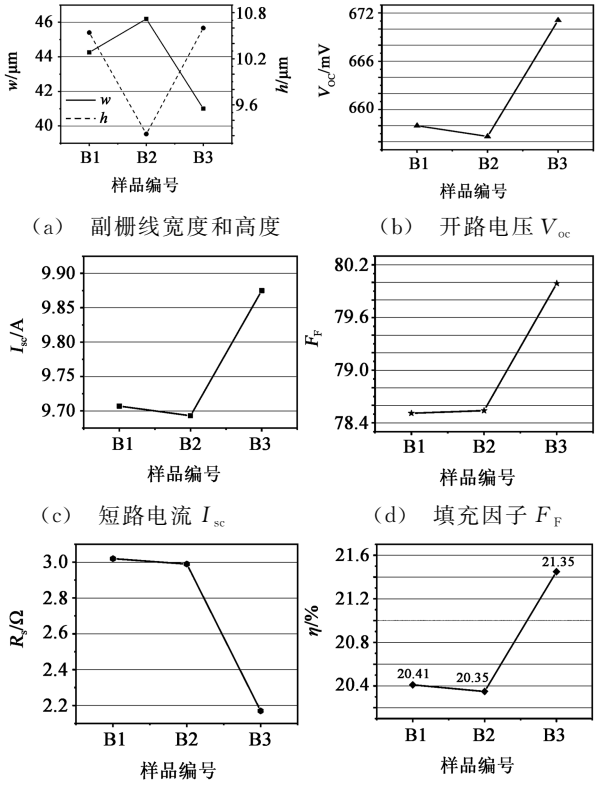


(a)　A2 组　　(b)　A3 组　　(c)　A3 组界面处

图 3　A2 和 A3 组样品烧结后副栅线边缘与 A3 组烧结后栅线与硅界面处的微观形貌

2.2 浆料对电池电学性能的影响

B 组样品为使用不同浆料，在相同的印刷、烧结工艺下制得的太阳电池。栅线尺寸及电学性能的变化如图 4 所示。由图 4(a)和图 4(e)可知，B2 组浆料相对于 B1 组浆料烧结后栅线宽度更大，这说明 B2 组浆料在烧结过程中的保型性很差，浆料向栅线两侧的塌陷较为严重，而高度下降后，栅线中载流子的纵向传输也受到极大的影响，但是浆料塌陷增强了金属化面积，故串阻有所下降。而 B3 组的栅线高度与 B1 组相当，栅线宽度更低，但是串阻明显是最低的，这可能是因为 B3 组所用浆料具有最优的保型性和载流子传输性。而最小的栅线宽度和较高的栅线高度(最小的宽/高比)降低了遮挡作用，确保了载流子高效的纵向传输，故 B3 组电池的电学性能是最优的，其光电转换效率达到了 21.35%。为了证明浆料类型对电池性能具有较大影响，对所用浆料开展了对比实验。发现 B3 浆料在长时间放置后无结块现象出现，而 B1，B2 组浆料容易出现结块现象，且 B2 组尤为明显。这说明 B1，B2 组浆料中有机物含量较多，在烧结过程中有机物的燃烧导致栅线边缘崩塌、宽度增加，从而影响电池电学性能。通过优选浆料，将电池的平均转换效率提升了近 1%。



(a) 副栅线宽度和高度　(b) 开路电压 V_{oc}

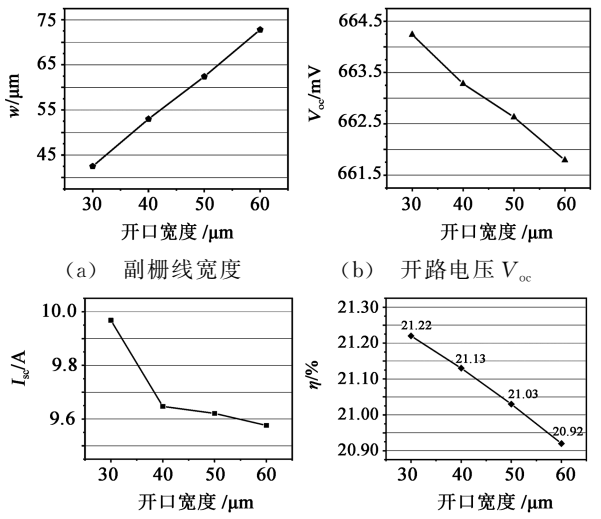
(c) 短路电流 I_{sc}　(d) 填充因子 F_F

(e) 串联电阻 R_s　(f) 转换效率 η

图 4 不同浆料制得电池的电学性能

2.3 网版对电池电学性能的影响

通过改变网版开口宽度，制备了不同丝网印刷栅线宽度的电池片(C 组)，其电学性能如图 5 所示。由图 5(b)和图 5(c)可知，当栅线宽度增加时，电池的开路电压和短路电流均呈下降趋势。短路电流的下降是电池发射极处遮光面积增加的直观体现，而开路电压往往由 pn 结和表面的复合速率共同决定[10]，栅线宽度的增加虽然不会对 pn 结造成影响，但是直接影响了表面复合速率。金属与硅接触区域的能带中存在较多的缺陷能级，这些缺陷能级的存在会充当复合中心，导致复合电流的增大，从而影响开路电压[11]。因此，金属化区域面积，应尽可能地减小，这与降低栅线宽度、减少遮光面积的目的是一致的。开路电压和短路电流的减小会极大地影响电池效率，从图 5(d)中，可以看到光电转换效率随栅线宽度增加而降低的趋势。因此，使用 30 μm 开口宽度的网版制得的太阳电池综合电学性能最优。使用该网版进行丝网印刷时，获得了 21.23%的最高效率。



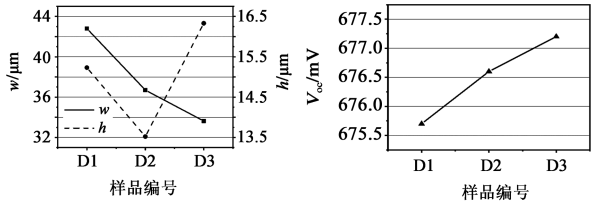
(a) 副栅线宽度　(b) 开路电压 V_{oc}

(c) 短路电流 I_{sc}　(d) 转换效率 η

图 5 不同开口宽度网版制得电池的电学性能

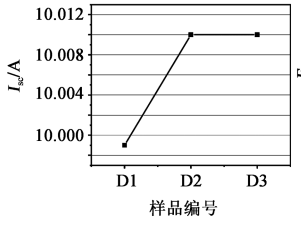
对于相同开口宽度的网版，不同的网版图案也会对栅线电极的形貌产生影响，从而改变电池性能。图 6 展示了不同网版图案制得电池的栅线长度、宽度和电学性能。我们发现，从 D1 到 D3 组，除了填充因子，电池的电学性能均有所提升。其中，D3 组样品的转换效率达到了 22.54%。如图 6(a)所示，使用 D3 组无网结网版图案制得栅线的高宽比最大，说明该网版图案能有效减少印刷毛边，使副栅线高低起伏减小，印刷更加均匀。D1 组和 D2 组网版

图案制得的栅线高宽比相近，但是栅线宽度降低有助于减少遮挡面积，故 D2 组电池的开路电压(图 6(b))和短路电流(图 6(a))较 D1 组要高。而较低的栅线宽度会影响接触，从而使填充因子降低。D3 组使用的网版图案能有效减少印刷毛边，这种图案制得的副栅线高低起伏减小，印刷更加均匀。因此，在优选浆料的基础上，还可通过优选网版将电池的平均转换效率进一步提升。

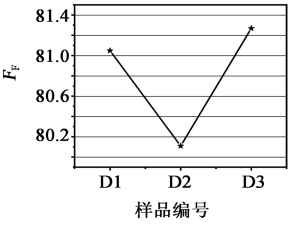


(a)　副栅线宽度和高度

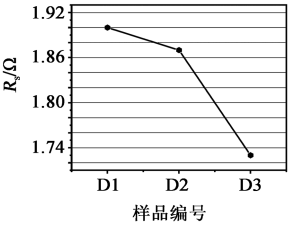
(b)　开路电压 V_{oc}



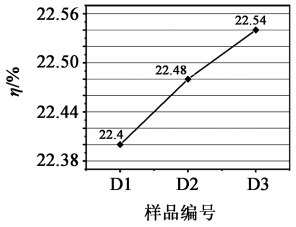
(c)　短路电流 I_{sc}



(d)　填充因子 F_F



(e)　串联电阻 R_s

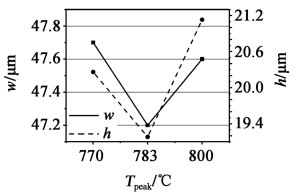


(f)　转换效率 η

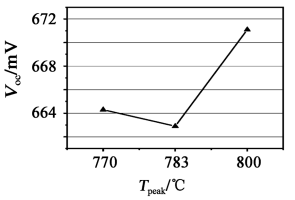
图 6　不同网版图案制得电池的栅线长度、宽度和电学性能

2.4　烧结峰值温度对电池电学性能的影响

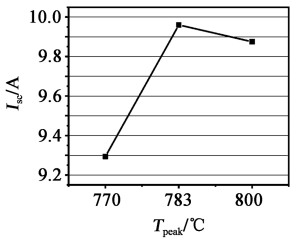
E 组样品为不同烧结峰值温度下制备的电池，其电学性能如图 7 所示。由图 7(a)和图 8 可知，不同烧结温度下，栅线的宽度几乎没有变化，且栅线高宽比分别为 42.74，40.64 和 44.39，说明峰值温度 T_{peak} 对栅线的宏观形貌没有太大的影响，但是电池的串阻(图 7(e)所示)变化较为明显。这可能是当温度从 770 ℃升至 783 ℃时，银颗粒逐渐凝聚收缩，栅线的致密度上升，故电阻率下降。而烧结温度达到 800 ℃时，银颗粒的过度收缩使颗粒间孔洞增多，栅线致密度急剧下降，电阻率显著增加。而温度进一步升高时，过高的烧结温度使大量的银熔融于液态玻璃料中，并沉积到硅片发射极表面，导致局部区域的掺杂浓度下降，使电池串阻上升。电池的短路电流随烧结峰值温度的变化(图 7(c))也印证了这一观点。综合 E 组样品电池的电学性能可知，烧结峰值温度并不会对高效电池的宽度造成很大影响，相较于浆料类型和网版等影响因素，峰值温度对电池电学性能的影响较为有限。



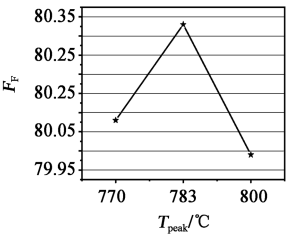
(a)　副栅线宽度和高度



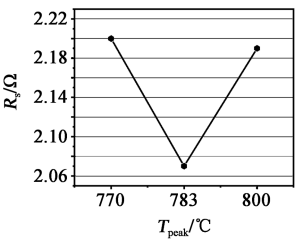
(b)　开路电压 V_{oc}



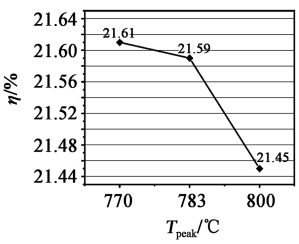
(c)　短路电流 I_{sc}



(d)　填充因子 F_F

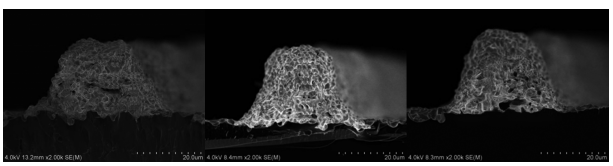


(e)　串联电阻 R_s



(f)　转换效率 η

图 7　不同峰值温度制得电池的电学性能



(a)　770 ℃　　(b)　783 ℃　　(c)　800 ℃

图 8　不同烧结峰值温度对应的栅线截面 SEM 图

3　结论

发现在单晶 PERC 电池正面金属化的过程中，烧结过程是影响栅线宽度的主要因素。在烧结过程中，栅线边缘会向两边塌陷，从而增加栅线宽度，严重的遮光现象会导致电池电学性能下降。随后，通过调控浆料类型，证明了浆料中有机物含量越多，则栅线塌陷现象越严重，而合适的有机物含量会保证浆料在烧结过程中的稳定性，进而保证电池获得更高的转换效率。通过优选银粉分散更均匀且细度更好的浆料，将电池的平均转换效率提升了近 1%。

此外，发现丝网印刷网版的开口宽度和图案也会影响烧结后栅线电极的形貌，遮挡面积的下降和栅线高度起伏的减少都能够显著提升电池的电学性能。在使用最佳浆料进行丝网印刷的条件下，通过将网版的开口宽度调整为 30 μm，选用无网结网版图案，分别获得了 21.23% 和 22.54% 的最高转换效率。而在对烧结峰值温度的研究过程中，我们发现，对于确定的浆料类型和网版图案，峰值温度的影响则较为有限。综上所述，优选浆料和网版是改良印刷烧结工艺、提升单晶 PERC 电池电学性能的较优途径。

参考文献：

[1] 陈俊帆，赵生盛，高 天，等. 高效单晶硅太阳电池的最新进展及发展趋势[J]. 材料导报，2019，33(1)：110-116.
Chen Junfan，Zhao Shengsheng，Gao Tian，et al. High-efficiency monocrystalline silicon solar cells：development trends and prospects[J]. Materials Reports，2019，33(1)：110-116.

[2] Jeong Ms，Min K H，Choi S，et al. Dependence of the optimization of the front grid design in passivated emitter and rear contact c-Si solar cells on the finger width and the aspect ratio[J]. J. Korean Phys. Soc.，2020，76(8)：774-780.

[3] 周 涛，赵 洋，陆晓东，等. N型背接触晶硅太阳电池前表面场研究[J]. 电子元件与材料，2015，34(4)：14-18.
Zhou Tao，Zhao Yang，Lu Xiaodong，et al. Front surface field on N type back contact crystalline silicon solar cell[J]. Electronic Components and Materials，2015，34(4)：14-18.

[4] 李东立，许文才，武 军. 印刷制版原理的剖析[J]. 包装工程，2009，30(7)：164-166.
Li Dongli，Xu Wencai，Wu Jun. Analysis of plate making principle of printing[J]. Packaging Engineering，2009，30(7)：164-166.

[5] Deng W，Ye F，Liu R，et al. 22.61% efficient fully screen printed PERC solar cell[C]// Proc. of 44th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.，2017.

[6] 李栋才. 晶体硅太阳能电池丝网印刷工艺优化的研究[D]. 北京：北京交通大学，2011.
Li Dongcai. Optimization of screen printing process of crystal silicon solar cells[J]. Beijing：Beijing Jiaotong University，2011.

[7] 王 静，张东升. 单晶硅太阳电池高阻密栅工艺的研究[J]. 电子技术与软件工程，2017(14)：138.
Wang Jing，Zhang Dongsheng. Study on high resistance and density gate technology of monocrystalline silicon solar cell[J]. Electronic Technology & Software Engineering，2017(14)：138.

[8] 李翠双，张晓朋. 丝印电极的刮印角度和银浆特性对多晶硅太阳电池性能的影响[J]. 光电子技术，2018，38(4)：262-266.
Li Cuishuang，Zhang Xiaopeng. The effect of sloped squeegee angle in screen printing and silver paste characteristics on the performance of polysilicon solar cells[J]. Optoelectronic Technology，2018，38(4)：262-266.

[9] 宋 江，李 蓬，钟文涛，等. 银粉和玻璃粉对太阳能电池正银浆料接触界面的影响[J]. 陕西理工大学学报(自然科学版)，2019，35(1)：1-6，59.
Song Jiang，Li Peng，Zhong Wentao，et al. Ag powder and glass frit effect on the contact interface of the front contract with silicon solar cells[J]. J. of Shaanxi University of Technology(Nature Science Edition)，2019，35(1)：1-6，59.

[10] 郭桂全. 太阳能电池正面银浆的制备及其性能研究[D]. 长沙：中南大学，2012.
Guo Guiquan. Study on the preparation and properties of silver paste for solar cells[D]. Changsha：Central South University，2012.

[11] 夏德宏，张 刚. 烧结机热工过程优化探讨[J]. 冶金能源，2004，23(4)：10-13.
Xia Dehong，Zhang Gang. Simulation of thermal process of sintering[J]. Energy for Metallurgical Industry，2004，23(4)：10-13.

[12] 史济群，欧海燕，马稚尧，等. pn结太阳电池饱和电流密度的理论研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版)，2001，29(4)：24-26.
Shi Jiqun，Ou Haiyan，Ma Zhiyao，et al. A study of saturated current density of solar cells with pn junction[J]. J. of Huazhong University of Science and Technol.(Natural Science Edi.)，2001，29(4)：24-26.

[13] 朱海燕. 太阳电池用晶体硅中缺陷及其与金属杂质相互作用行为的研究[D]. 杭州：浙江大学，2016.
Zhu Haiyan. Study on defects and their interaction with metal impurities in crystalline silicon used in solar cells[D]. Hangzhou：Zhejiang University，2016.

作者简介：

李琰琪(1986—)，女，吉林人，在职研究生，应用工程师，研究方向为先进光电/电光转换材料与器件、新能源材料与应用技术等；

沈鸿烈(1958—)，男，江西人，博士，教授，博士生导师，研究方向为先进光电/电光转换材料与器件、新能源材料与应用技术等。