

单晶硅表面磁控溅射铜栅极

熊礼威^{1,2}, 崔晓慧^{1,2}, 汪建华^{1,2}, 翁俊^{1,2}, 龚国华^{1,2}, 张林³

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

3. 广东生之源数码电子股份有限公司, 广东 佛山 528234)

摘要:晶硅太阳能电池表面的导电栅极主要用于输出电能,若其与基体间的附着力较差,将会极大地降低电池元件的稳定性和使用寿命,而与其他制备方法相比,物理气相沉积法具有可控性好、成本低等优势.为了继承物理气相沉积法的相关优势,同时能够使铜栅极与基片之间具有良好的附着力,利用磁控溅射法在单晶硅上进行铜栅极的制备实验,研究了磁控溅射过程中溅射功率和工作气压等参数对最终制得的铜栅极附着力的影响.采用超声震荡加强实验检测铜栅极的附着力,使用金相显微镜观察铜栅极的整体形貌及断线率,通过扫描电子显微镜观察铜膜的表面形貌.结果表明在溅射功率为180 W,工作气压为0.8 Pa的条件下制备的铜栅极线宽更为均匀,且进行加强实验后断线率为0.

关键词:单晶硅太阳能电池;铜栅极;附着力

中图分类号:TQ175.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.011

0 引言

1954年美国贝尔实验室成功研制出第一块单晶硅太阳能电池,开启了人类对太阳能利用的新纪元^[1].单晶硅太阳能电池的理论光电转化效率为24%~26%,相较于其他晶硅太阳能电池而言更高,而且技术成熟、稳定性好、应用领域广,多用于光伏电站等重要前沿领域^[2-4].作为电池元件不可或缺的一部分,导电栅极的性能要求十分严格,不仅要求它拥有良好的导电能力,其与基体之间的附着力也至关重要.迄今为止,导电栅极的制备方法主要有丝网印刷法^[5-6]、电镀法^[7-9]和物理气相沉积法(PVD)^[10-11]等,其中PVD法制备铜栅极具有可控性更好、成本低、工艺简单、膜厚与晶体颗粒均匀等优势.

目前以铜作为太阳能电池导电栅极的研究较多,这主要是由于铜的导电性较好,而且铜栅极与硅基可形成良好的欧姆接触,不易产生附加阻抗,在作为导电电极正常使用的同时,也不会影响太阳能电池工作时硅半导体内部的平衡载流子浓度.本文利用磁控溅射法在预涂有光刻胶的单晶硅基片上沉积一层铜膜,然后用湿法刻蚀的方法剥去光刻胶以及其上沉积的铜膜,最终获得铜栅极,主

要探讨了磁控溅射过程中溅射功率和气压对最终获得的铜栅极附着力的影响.

1 实验

1.1 实验过程

本实验使用尺寸为125 mm×125 mm,厚度为0.2 mm的单晶硅片为基片,铜栅极的制备工艺流程如图1所示.首先在硅基片上预涂覆上RZJ304型正性光刻胶,然后用光刻的方法刻蚀出两条主栅线和多条与主栅线垂直的细栅线.其中主栅线宽度为1.3 mm,用于将电池片上细栅线导出的光生电流汇集在一起,再将电流导出^[12].细栅线宽度约为50 μm,可将光生电流从电池体内导出,较细的线宽一方面可提高硅太阳能电池的感光面积,提高光的利用率,另一方面可在一定的布线面积内印制更多的栅极线,加强电池内部电子的传输作用^[13].

将涂覆好光刻胶的硅片浸入去离子水中震荡清洗15 min,风干后放入磁控溅射镀膜机中进行铜薄膜的沉积实验,在其它条件保持不变的情况下,分别在160 W和180 W的磁控溅射功率下在0.4 Pa到0.8 Pa的腔体气压下沉积铜薄膜.溅射完成后将冷却后的基片在丙酮溶液中浸泡10 min以

收稿日期:2013-11-15

基金项目:国家自然科学基金项目(11175137);湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20121501);武汉工程大学研究基金(11111051)

作者简介:熊礼威(1983-),男,湖北仙桃人,博士,硕士研究生导师.研究方向:低温等离子体技术及新型功能材料制备.

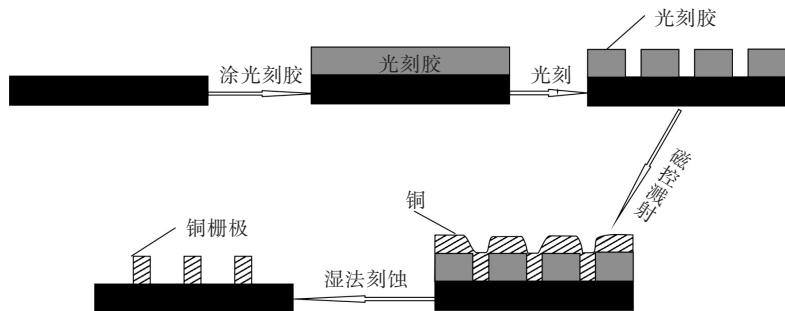


图1 制备铜栅极的工艺流程
Fig. 1 Preparation process of copper gate

消除基片上的光刻胶及其上沉积的铜膜,得到铜栅极.

1.2 实验装置

铜栅极的沉积过程在型号为JCP-350的磁控溅射设备中进行,其靶材与基片台之间的距离为10 cm,靶材为纯度99.995%的铜,内部结构示意图如图2所示.

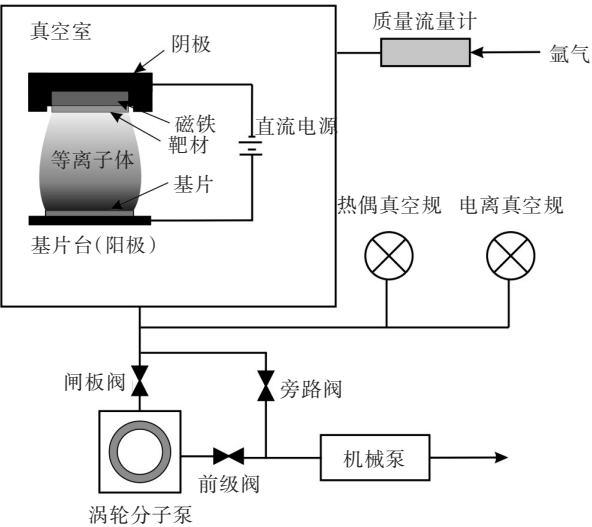


图2 磁控溅射镀膜机内部结构示意图
Fig. 2 Internal structure diagram of magnetron sputtering machine

磁控溅射镀膜的工作机理是在电场的作用下,异常辉光放电产生的等离子体对阴极靶材表面进行轰击,将靶材表面的分子、原子、离子及电子等溅射出来,被溅射出来的粒子带有一定的动能,沿一定的方向射向基片表面,并在基片表面形成镀层. 靶材原子的动能使其对基片具有一定的轰击作用,在基片表面具有较好的扩散能力,同时可能存在部分粒子进入基片内部,因此该方法沉积的膜层与基片结合较强,致密性好,均匀性高.

1.3 实验表征

铜栅极的附着力通过加强实验进行检测,将制备好铜栅极的样品放入超声清洗机中在强震动

情况下超声20 min,然后利用光学金相显微镜观察铜栅极的脱附情况. 选取样品中心50 mm × 50 mm区域的20条细栅线为研究对象,在光学金相显微镜下观察细栅线的断线率(即存在断点的栅线数与栅线总数之比),以此来表征铜栅极的附着力. 利用JSM-5510LV型扫描电子显微镜(SEM)观察铜栅极的表面形貌,以从微观层次探讨铜栅极附着性能变化的原因.

2 结果与讨论

2.1 磁控溅射气压对附着力的影响

磁控溅射镀膜在氩气氛下进行,Ar流量固定在9.3 cm³/min,镀膜时间均为8 min. 图3(a)和图3(b)是溅射功率为160 W,工作气压分别为0.4 Pa和0.7 Pa的条件下沉积铜膜后,经过湿法刻蚀及超声震荡加强实验后所得的铜栅极线的金相显微镜图片,图中的白色线路即为铜细栅线. 从两图的比较可以看出,在0.7 Pa下磁控溅射后制备的铜栅极线的连续性明显优于0.4 Pa的情况,图3(b)中铜线更为清晰,断线区域更少,但在太阳能电池铜栅极生产过程中,极少的断点也是不允许的,因此还需进行对工艺条件进行进一步探讨.

为此,分别在160 W和180 W的溅射功率下,使气压从0.4 Pa逐渐增加到0.8 Pa进行了一系列试验. 图4为两组实验条件下制备得到的铜栅极断线率检测结果. 由图可见,在同等功率条件下,断线率随着气压的增大而呈现出明显的下降趋势. 这种变化趋势可以解释为^[14]:在保持气体分子和温度均不变的情况下,工作气压的增大导致气体分子的平均自由程变小,溅射出的铜粒子与工作气体(Ar)之间的碰撞频率增大,大大的增强了等离子体中二次电子的发射,使等离子体密度增大,放电加强,溅射能力增加,溅射出更多的铜原子. 如此,基片上有机会吸附更多铜原子,因此使铜膜的连续性更好,短线点更少.

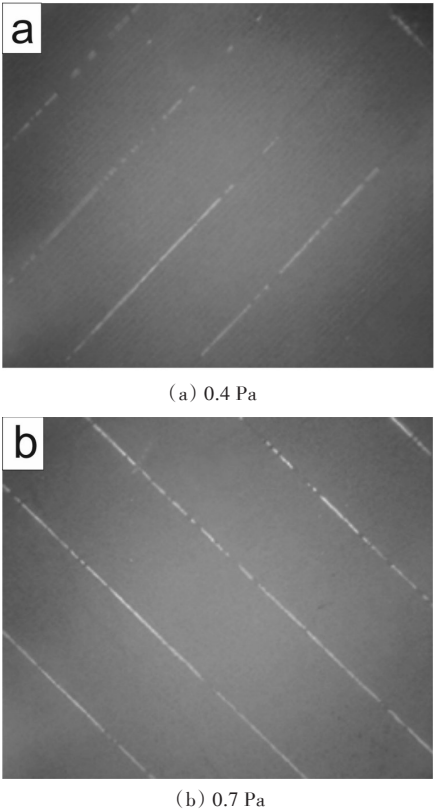


图 3 溅射功率 160 W 条件下沉积出的铜栅极
Fig. 3 Copper grid respectively deposited with sputtering power on 160 W.

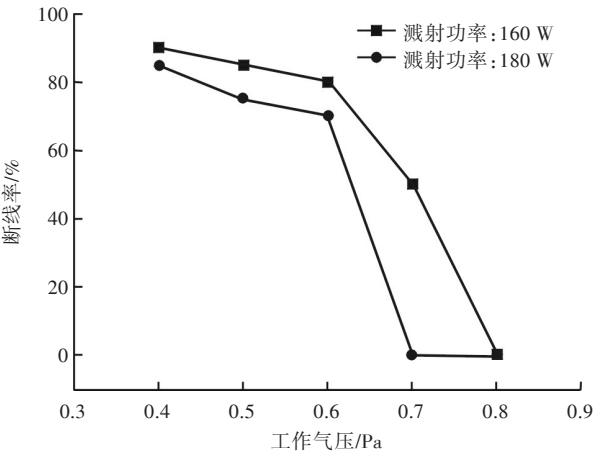


图 4 溅射功率分别为 160 W、180 W 时，工作气压对断线率的影响
Fig. 4 The influence of working pressure respectively on the rate of disconnection when the sputtering power was 160 W and 180 W

但溅射气压增大到一定程度后,分子的平均自由程太小,则有可能导致被溅射出的铜粒子在向基片运动的过程中,本身所具有的能量因为频繁的碰撞而损失太多,而无法到达基片表面,或因能量太低使得 Cu 原子在基片表面的扩散力下降,无法稳定附着于基片上. 另外,过多的碰撞也可能使一些铜原子运动到沉积区域以外,在某种程度

上可能致使沉积速率降低. 如此,膜层不管是在连续性还是在附着力方面都存在很大的不足,极易存在缺陷.

2.2 磁控溅射功率对附着力的影响

作为影响薄膜质量的重要因素之一,溅射功率对入射粒子的能量呈正相关影响,因此对溅射产额、沉积速率的大小也起着主要的影响作用. 一般来说,在入射粒子的能量高于材料的溅射阈值后,膜的沉积速率便会随着功率的增大呈现出先增大后减小的变化^[15].

本文在保持沉积气压 0.8 Pa 不变的情况下,分别在溅射功率 104、120、160 和 180 W 条件下进行了磁控溅射实验. 图 5(a)为溅射功率 104 W 下沉积铜膜后制得的铜栅极的 SEM 图,图 5(b)为铜栅极部分铜膜局部区域的放大图. 从图 5(a)可以看出,栅极线的边缘并不平整,一些区域出现了明显的断点. 这主要是由于较低溅射功率下入射粒子获得的动能较低, Cu 原子到达基片表面后没有足够的能量撞击基片表面,难以进行进一步的扩散运动,这导致铜膜与基片之间的附着力较差,在超声振荡加强实验中附着力较差的部分就会脱离基片,从而出现明显的断点. 从图 5(b)中可以很明显的看出,铜膜表面非常粗糙,颗粒之间连续性差,其上可见明显裂纹和缺陷,颗粒也比较大,其整体形貌体现出较明显的铜晶粒随意堆积趋势.

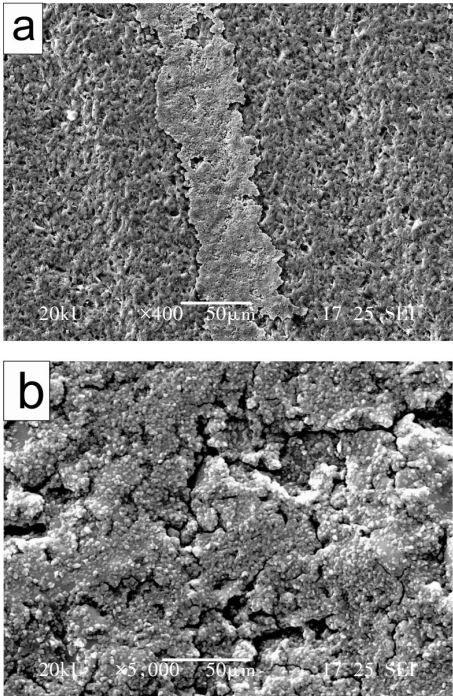


图 5 功率在 104 W 时,刻蚀后的铜栅极的 SEM 图
Fig. 5 SEM image of etched copper gate deposited under 104 W

图6为120 W溅射功率下制得的样品的SEM图片.当功率由104 W升高到120 W时,明显可见膜层表面的连续性获得了较大改善.从图4中的曲线可以看到,在160 W和180 W的溅射功率下进行实验,硅片上铜栅极的断线率也存在着很大的差异.在0.5 Pa的沉积气压下,溅射功率为160 W时,铜栅极的断线率为83%,而功率在180 W时则降到了75%.气压为0.7 Pa时,180 W的功率条件下,基片上的栅极线便已经找不出断点;而在160 W的情况下,栅极断线率在气压升到0.8 Pa时才降为0.

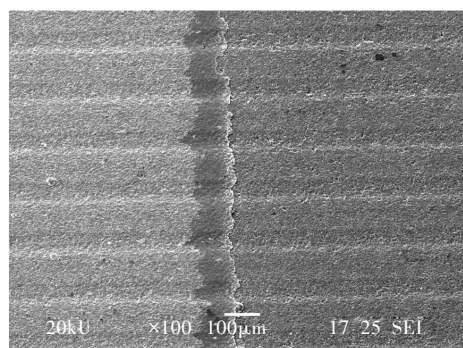


图6 功率为120 W时,刻蚀后铜栅极的SEM图

Fig. 6 SEM image of etched copper gate deposited under 120 W

这可以归结于:功率增大,入射粒子的能量随之升高,Cu原子到达基片表面后的扩散移动能力增大,在基体表面迁移运动也比较容易.形成薄膜时,也更利于形成致密且表面光滑的膜层,极大的降低了缺陷和缝隙等不足.再者,在入射粒子能量随功率的增加而增大的过程中,沉积速率也会随之提高,且部分高能粒子也会嵌入基片表面,使膜层与基体间的附着力更好^[16].

3 结 语

通过对磁控溅射功率和沉积气压的研究发现,较高的溅射功率和较高的气压有利于提高铜栅极的附着力.考虑到本实验所用装置溅射功率的限制,在180 W的安全溅射功率下,气压过高会导致等离子体不稳定,出现闪烁和湮灭现象,综合以上因素,本实验在气压0.8 Pa,溅射功率180 W时在单晶硅表面制备出了附着力良好,断线率为0的铜栅极.

致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅、武汉工程大学对本研究的支持和资助,同时也

对张保华等老师在样品检测方面提供的帮助表示感谢.

参考文献:

- [1] 刘跃飞. 单晶硅、多晶硅太阳能电池电性能一致性分析[J]. 青海科技, 2004(4): 15-16.
LIU Yue-fei. Performance consistency analysis of monocrystalline silicon and polycrystalline silicon solar cell[J]. Qinghai Science and Technology, 2004 (4): 15-16. (in Chinese)
- [2] Sen S K. How modeling can attract experimentalists to improve solar cell's efficiency: Divide-and-conquer approach[J]. Nonlinear Analysis, 2009, 71: 196-211.
- [3] Green M A, Emery K, Hishikawa Y, et al. Solar cell efficiency tables (Version 38) [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2011, 19 (5): 565-572.
- [4] 李怀辉, 王小平, 王力军, 等. 硅半导体太阳能电池进展[J]. 材料导报, 2011, 25(10): 49-53.
LI Huai-hui, WANG Xiao-ping, WANG Li-jun, et al. Progress of silicon solar cell [J]. Materials Review, 2011, 25(10): 49-53. (in Chinese)
- [5] 谭富彬, 赵玲, 陈亮维, 等. 单晶硅太阳能电池硅与电极间的欧姆接触[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 12-16.
TAN Fu-bin, ZHAO Ling, CHEN Liang-wei, et al. Ohmic contact between monocrystalline silicon and electrode in solar cell [J]. Precious Metals, 2001, 22 (1): 12-16. (in Chinese)
- [6] 张世强, 李万河, 徐品烈. 硅太阳能电池的丝网印刷技术[J]. 电子工业专用设备, 2007, 148: 55-59.
ZHANG Shi-qiang, LI Wan-he, XU Pin-lie. Silk screen printing technology of silicon solar cell [J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2007, 148: 55-59. (in Chinese)
- [7] Menezes S, Anhderson D P. Wavelength- property correlation in electrodeposited ultrastructured Cu- Ni Multilayers [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 167(2): 440-445.
- [8] 王庆伟. 工业晶体硅太阳能电池栅线优化研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2012.
WANG Qing-wei. The study of optimization of finger on industrial crystalline silicon solar cells [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2012. (in Chinese)
- [9] 欧萌, 靳志强. 太阳能电池埋栅电极制造新技术[J]. 电子工业专用设备, 2010, 183: 4-6.
OU Meng, JIN Zhi-qiang. The new technology of making PV-salor buried contact eelectrode [J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2010, 183: 4-6. (in Chinese)

- [10] 徐慢. 玻璃基太阳能电池薄膜材料制备及其结构和性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
XU Man. Study on preparation, microstructure and properties of thin film for solar cell on glass substrate [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006. (in Chinese)
- [11] Kuang-Chieh Lai, Chien-Chih Liu, Chun-hsiung Lu, et al. Characterization of ZnO:Ga transparent contact electrodes for microcrystalline silicon thin film solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(3): 397-401.
- [12] 施小忠, 汪乐, 夏冠群. 太阳电池栅线的设计[J]. 电子学报, 1999, 11(27): 126.
SHI Xiao-zhong, WANG Le, XIA Guan-qun. The gride Line's design of solar cell[J]. Acta Electronica Sinica, 1999, 11(27): 126. (in Chinese)
- [13] Hahn G, Geiger P. Record efficiencies for EFG and string ribbon solar cells[J]. Electrical & Electronics Engineering, 2003, 11(5): 341-346.
- [14] 王新建. 溅射铜和铜合金薄膜的微观结构与性能 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
WANG Xin-jian. Microstructure and properties of sputtered copper and copper alloy thin films [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2009. (in Chinese)
- [15] 董西英, 马刚领. 磁控溅射淀积速率影响因素及最佳工艺参数研究[J]. 无线互联科技, 2010(4): 36-38.
DONG Xi-ying, MA Gang-ling. Research on influence factor and optimum process of magnetron sputtering deposition rate[J]. Wu Xian Hu Lian Ke Ji, 2010(4): 36-38. (in Chinese)
- [16] 杨江. 采用磁控溅射法在钢材表面镀钛研究[D]. 成都: 西华大学, 2012.
YANG Jiang. The research of titanium film deposited on steel surface by magnetron sputtering [D]. Chengdu: Xihua University, 2012. (in Chinese)

Copper grid on monocrystalline silicon deposited by magnetron sputtering

XIONG Li-wei^{1,2}, CUI Xiao-hui^{1,2}, WANG Jian-hua^{1,2}, WENG Jun^{1,2}, GONG Guo-hua^{1,2}, ZHANG Lin³

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials(Wuhan Institute of Technology),
Wuhan 430074, China;

2. Guangdong Health Digital Electronics Co. , Ltd. , Foshan 528234, China)

Abstract: The conductive gate on the surface of crystalline silicon solar cell is mainly used for outputting current energy and it will reduce the stability and service life of the battery element in a great degree if it shows poor adhesion between the matrix and the gate. Physical vapor deposition method has advantages of good controllability and low cost. To obtain good adhesion between the copper grid and the substrate on the basis of inheriting advantages of physical vapor deposition, we used magnetron sputtering method to prepare copper grid on single crystal silicon. Influences of work pressure and sputtering power on the adhesion between deposited gates with substrate were discussed by designing process parameters. The detection of overall morphology, disconnection rate and surface morphology were respectively carried out by metallographic microscope and scanning electron microscopy. The enhanced assay was used to predicate the adhesion of the copper grid through ultrasonic vibration. Experimental results show that the width of the deposited copper gate is more uniform and the disconnection rate reaches 0 when sputtering power is 180 W and high working pressure is 0.8 Pa.

Key words: mono-crystalline silicon solar cells; copper grid; adhesion

本文编辑: 龚晓宁