

硅异质结太阳能电池接触特性及铜金属化研究

俞 健^{1,2}, 卞剑涛¹, 刘毓成¹, 刘正新^{1,2}

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 异质结太阳能电池沉积透明导电薄膜(TCO)作为导电层、减反射层,电极直接与TCO接触,故在TCO上电镀金属电极是非选择性的,需沉积种子层和图形化的掩膜,以实现选择性电镀及良好的附着。研究表明,金属与TCO之间具有优异的欧姆接触特性,比接触电阻低。SEM分析表明,电镀电极结构致密,与透明导电薄膜紧密附着,接触电阻小;丝印电极银颗粒间粘结不紧密,具有较多的空隙,线电阻提高,串联电阻增加。铜金属化可以实现更低的线电阻率、更好的电极高宽比,可以显著提高载流子收集几率,通过选择合适的种子层及后退火,铜电镀异质结电池光电性能显著改善,转换效率达到了22%,具有巨大的发展前景。

关键词: 太阳能电池; 铜电镀; 电性能; 电极形貌; 图形转移

中图分类号: TN304

文献标识码: A

0 引 言

非晶硅/晶体硅异质结(silicon hetero-junction, SHJ)太阳能电池由于其优异的钝化效果^[1]、极高的转换效率^[2]、低的温度系数及低温制程工艺^[3,4]等优点成为硅基高效太阳能电池的研究热点。异质结太阳能电池对载流子输运和收集有特殊的要求——因非晶硅薄膜掺杂层的横向导电性能较差,不利于载流子输运,故需在非晶硅和电极之间插入一层光电性能较好的透明导电薄膜作为导电层^[5,6],以提高电池输运特性及电性能。

为充分收集光伏效应产生的载流子,一般通过丝网印刷技术制备金属电极,引出光生电流。受异质结电池工艺温度的限制,低温浆料的退火温度不超过 250 °C,电极的导电性较差,电阻率约为 6~10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,是高温浆料的 3~6 倍^[7],导致其电极功率损耗远大于常规电池。铜金属化电极具有更好的塑性、更小的金属线电阻、更少的遮光损失及更低的成本等优点^[8],被认为是突破丝印技术瓶颈,改善载流子收集的有效尝试,是太阳能电池金属化的研究热点^[9-12]。与常规电池基于 SiN_x 薄膜作减反射层及 NiSi_x 合金作接触层的电镀^[13,14]不同的是,直接在透明导电薄膜上电镀金属电极是非选择性的,

且直接电镀的金属与透明导电薄膜之间的附着性能较差,难以满足太阳能电池组件的制作要求。

本文将重点研究在异质结太阳能电池铜金属化过程中,透明导电薄膜与金属的接触特性、铜电镀的结构及工艺设计、图形转移等对电镀及电池性能的影响。通过和丝印银电极的电池比较,异质结太阳能电池铜电镀是实现高效、低成本的关键因素,具有巨大的应用潜力。

1 实 验

1.1 异质结电池样品的制备

选取 125 mm 晶向为(100)的 n 型硅片(厚度 180 μm ,电阻率 1~6 $\Omega\cdot\text{cm}$)为衬底。样品先在氢氧化钾腐蚀液中去损伤和制绒,获得大小均匀的金字塔绒面;然后进行表面清洗及后续的氢氟酸漂洗去氧化层,以获得高质量的硅片表面状态。利用等离子体增强化学气相沉积技术制备非晶硅薄膜。正面沉积 5 nm 的 a-Si:H(i)和 10 nm 的硼掺杂的 a-Si:H(p+)作为发射极;背面沉积 5 nm 的 a-Si:H(i)和 10 nm 的磷掺杂的 a-Si:H(n+)作为背发射极。功率密度和沉积压强分别为 10~30 mW/cm^2 和 20~300 Pa。利用反应等离子体沉积设备在非晶

收稿日期: 2017-02-06

基金项目: 上海市青年科技英才扬帆计划(17YF1423000); 国家自然科学基金(61204005); 上海张江创新平台建设资金(ZJ2015-ZD-001)

通信作者: 刘正新(1967—), 男, 博士、研究员、博士生导师, 主要从事高效晶体硅太阳能电池方面的研究。z.x.liu@mail.sim.ac.cn

硅薄膜两侧沉积氧化钨钼薄膜。沉积时控制 O_2/Ar 比例在 10%~30%, 工作压强 0.25~0.50 Pa, 基板温度为 120 $^{\circ}C$ 。

1.2 异质结电池金属化

在沉积透明导电薄膜后, 电池样品被分为 2 组: 第 1 组进行丝网印刷低温银浆作为电极; 第 2 组样品被用来进行异质结太阳能电池的铜电镀。经过图形转移后, 样品被固定在一个特殊制备的夹具中, 通过多个触点后主栅线接触, 并连通直流电源。电镀过程中, 铜电镀的电流密度为 5~7 A/dm², 作为传导层; 锡电镀的电流密度为 1~2 A/dm², 覆盖在电镀铜表面, 作为保护层和焊接层。电镀液的温度均为 30 $^{\circ}C$ 。

1.3 金属与透明导电薄膜的接触

实验中, 用比接触电阻来表征 TCO (transparent conducting oxide) 与金属的接触特性。接触电阻的测量采用圆形传输线模型, 确定内环半径 $r_0 = 250 \mu m$, 外环半径从 265 μm 开始以 5 μm 的间隔增加, 并以此设计了相应的光刻板。在经过光刻图像转移、金属沉积、光刻胶剥离后, 用 Agilent 34970A 数据采集器测试圆环间的电阻值, 计算得到接触电阻率。

1.4 测试手段

美国 J. A. Wollam 公司的 M-2000 椭偏仪被用来监控薄膜的厚度, 确保其厚度满足异质结电池表面减反射层的要求。奥林巴斯 OLS-4100 激光共聚焦测量显微镜用来测试电极形貌。场发射扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 来表征界面与电极的微观结构。利用外量子效率测试电池的光谱响应, $I-V$ 测试设备测试电池的电性能参数。

2 铜电极结构及工艺设计

直接在 TCO 上电镀, 镀层和 TCO 间的接触为物理接触, 附着力主要为范德华力, 容易引起电极脱落, 且在 TCO 上电镀金属是非选择性的, 需在电镀之前在透明导电薄膜表面沉积种子层, 并沉积图形化的掩膜, 以实现选择性电镀。图 1 所示为具有电镀铜电极的异质结太阳能电池结构及工艺流程。为改善金属与透明导电薄膜的接触及附着特性, 引入一层极薄的种子层 (100 nm), 增加电镀金属与

TCO 之间的附着性能; 然后通过图形转移技术选择性地获得电极的设计图案。完整的电镀流程还包括之后的电镀粘合层、导电层、焊接层, 掩膜的剥离及退镀等流程, 最终得到具有优异塑形和良好选择性的铜电极, 使电池的性能显著提高。

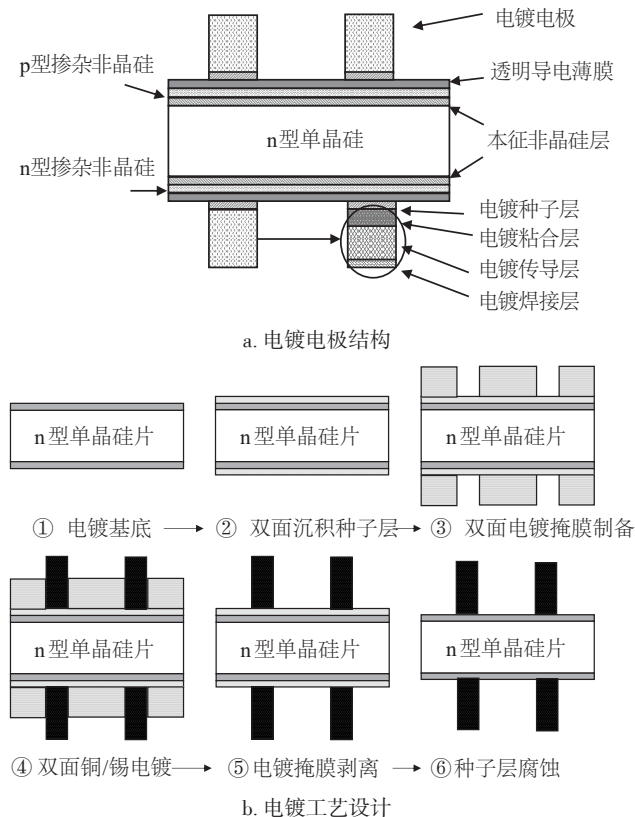


图 1 电镀电极异质结太阳能电池的结构及工艺

Fig. 1 Structure of Cu plated SHJ cell and process

实验中, 选择干膜为电镀掩膜, 它是一种负性低成本光刻胶, 通过紫外线照射能产生聚合反应 (由单体合成聚合物的反应过程), 形成一种稳定的物质附着于板面, 从而达到阻挡电镀和蚀刻的功能。通过贴膜机, 干膜可以通过卷对卷热压, 一次在电池双面覆盖, 工艺简单。通过光刻板设计出电极图形, 经过 UV 曝光后, 没有交联的干膜在显影过程中溶解于 45 $^{\circ}C$ 的 1% 的 Na_2CO_3 中, 获得选择性的电极图形。图 2 是不同设计线宽干膜的显影分辨率及截面图。曝光、显影后, 干膜可在 30 μm 的设计线宽时就实现完全解析。根据 SEM 截面图分析, 显影后留存的干膜呈现规则的矩形, 厚度约 40 μm 。由于聚酯薄膜保护层的存在使干膜表面非常平整, 故曝光时杂散光影响小, 栅线边缘平滑, 显

影后栅线的开口与设计线宽差异不超过 $2\text{ }\mu\text{m}$, 图形失真小。因此, 电镀时, 铜金属的沉积被限制在掩膜中, 剥离干膜后电极呈矩形, 将最大限度地实现细栅及降低遮光损失。根据设计线宽及电镀电极高度的不同, 铜电极的高宽比可能分别高达 1.3、1.0 和 0.8, 远远高于丝网印刷的 0.3, 可显著改善光生载流子的产生与收集。

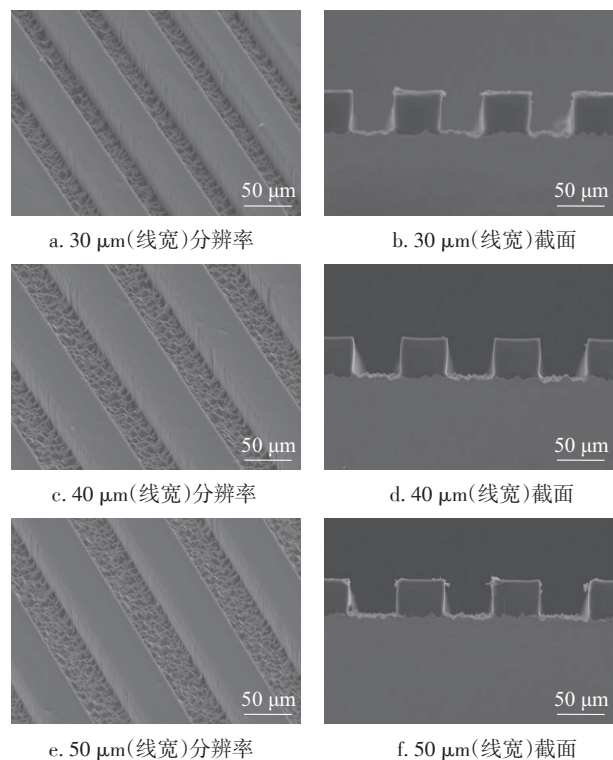


图2 干膜分辨率和截面图

Fig. 2 Resolution of dry film from top and cross-sectional views

3 结果及分析

3.1 金属与TCO的接触特性研究

金属与TCO的接触特性是影响异质结太阳能电池载流子收集、附着特性及电性能提高的重要因素。图3比较了常见金属与TCO的接触特性, 比接触电阻与金属的电阻率及与TCO的接触质量密切相关。随着金属电阻率的增加, 比接触电阻随之增加。物理气相沉积的铜和银具有接近的电阻率, 比接触电阻在 $1\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 数量级, 而铜比银接触电阻小的原因可能与薄膜沉积时接触质量较好有关。镍和钨由于体电阻率的增高, 故其与透明导电薄膜的接触电阻相应增大, 分别为 6 和 $3\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。为准

确表征丝印低温浆料与TCO的接触特性, 直接从实验室的电池样品中, 沿平行于主栅的方向, 在2条主栅间切下一条宽为1cm的长条, 利用矩形传输线模型来测算。

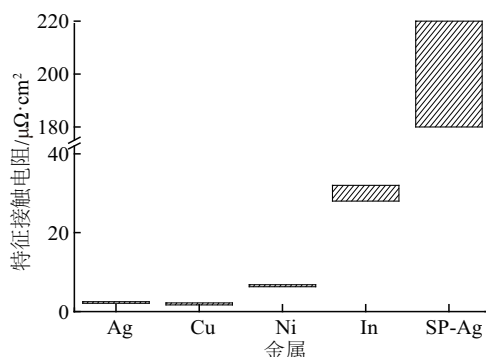


图3 常见金属与TCO的比接触电阻

Fig. 3 Special contact resistance of metal and TCO

丝印电极与TCO之间的比接触电阻与接触致密性显著相关。如图4中SEM的截面照片, 低温导电浆料由于其烧结温度不超过 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浆料中Ag颗粒间粘结不紧密, 具有较多的空隙, 导致其线电阻的提高, 串联电阻的增加; 而且, 银浆料与透明导电薄膜之间的接触存在大量孔洞, 造成其金属-半导体接触电阻的增加和电极附着性降低, 影响了载流子的传输, 比接触电阻急剧增加到近 $200\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 的量级。而电镀铜电极的内部致密且均匀, 没有明显的空隙, 可有效地降低电池电极的欧姆损耗, 提

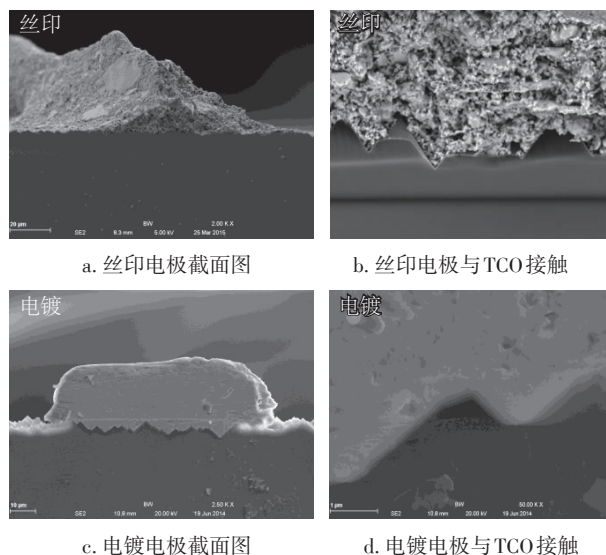


图4 电镀电极与丝印电极与TCO的接触

Fig. 4 Contact formation between TCO and copper plated finger or screen printed finger

高电性能;且电镀电极与透明导电薄膜连成一体,无明显孔洞,具有优异的接触性能。

3.2 异质结电池铜金属化特性

异质结电池沉积透明导电薄膜作为减反层、接触层和传导层,但在氧化物上电镀金属的附着性较差,故实验中通过在电镀金属和透明导电薄膜之间引入一层种子层来改善电极的附着性能。因此,种子层与透明导电薄膜的接触及附着将显著影响电池的性能。

图 5 显示了不同种子层对电池性能的影响,种子层分别用 A~D 表示 4 种不同的金属,其中 AB 表示 A 和 B 金属组成的双层复合种子层(图中 J_{sc} 为电流密度, FF 为填充因子, E_{eff} 为转换率, R_s 为串联电阻, V_{oc} 为开路电压)。在电镀电极之前,电池都在同一条件下制备,故其开路电压没有随着种子层的变化而变化,在约 725 mV,显示了良好的钝化效果。通过对比(AB+AB)和(B+AB)种子层的组合,发现当种子层 A 沉积在 n 面时,其短路电流显著降低,这可能是因为 A 金属极易形成金属氧化物,且其氧化物是空穴型结构,与光生载流子复合,从而降低了载流子被电极的收集。C 金属做种子层时,电池的串联电阻和填充因子都较低,可能与 C 金属本身导电性稍差,体电阻率与接触电阻大有关。D 金属做种子层的电池具有较好的电性能,但其不耐腐蚀,易在电镀过程中被电镀液腐蚀,从而导致电极脱落,需在 D 上覆盖耐腐蚀金属进行保护。通过几种不同种子层及其组合的比较,金属 B 具有较好的导电性和附着特性,作为种子层时电池的电性能最高,是适合于异质结电池的金属接触材料。

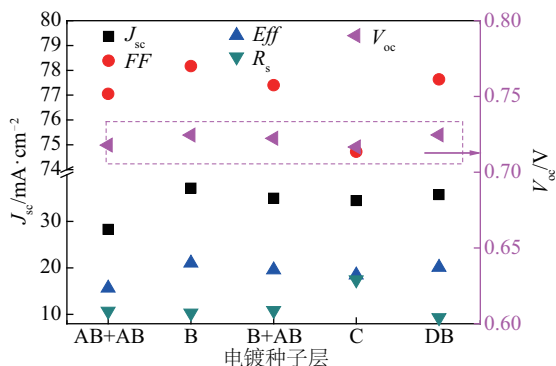


图 5 不同种子层对电池性能的影响

Fig. 5 Influence of different seed layers to SHJ cell

铜金属化是低温制程的电极制备方式,对其进行后退火电极导电性提高较小,主要的性能提升在于透明导电薄膜光电特性的提高和金属与透明导电薄膜之间接触特性的改善。图 6 是丝网印刷电池和铜金属化电池的外量子效率归一化图谱。由图可知,丝网印刷电池的外量子效率在 900~1200 nm 波段相比没有退火的铜电极电池高;而铜电极电池在进行后退火以后,中长波段的外量子效率显著提升,和丝网印刷电池基本一致。这是因为在退火后透明导电薄膜的反射率基本没有变化。而根据我们之前的研究结果^[5],在空气中退火后,透明导电薄膜的透过率增加,故有更多的光入射到电池内部,激发出电子空穴对。另一方面,在后退火过程中,透明导电薄膜的光电特性得到加强,晶化改善,晶粒尺寸变大,晶界散射减少,导致了薄膜的迁移率提高,载流子浓度降低,电阻率降低,从而改善外量子效率。

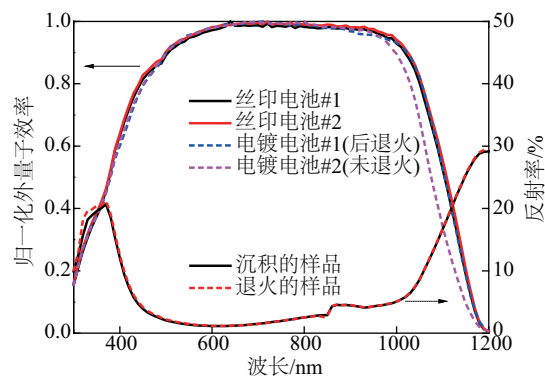


图 6 退火对铜金属化电池外量子效率 EQE 的影响

Fig. 6 Influence of EQE with/without post annealing

电镀电极具有更细的电极宽度、矩形状的塑形、更好的高宽比及低的电极体电阻率,电镀电池可以设计更小的栅线间距,同时获得更低的遮光损失。图 7 比较了 2 种不同电极制备方式异质结太阳能电池的电性能。铜电极具有更细的线宽及更好的高宽比,载流子收集几率提高,故电池的短路电流密度相比丝网印刷电池提高了约 1 mA/cm²;同时受益于铜电极更低的线电阻,在电极端的功率损耗明显降低,电镀电池的填充因子增益超过了 1.3%,共同作用使电池的转换效率达到了 22%,相比丝网印刷电池显著提高,具有极大的应用前景。

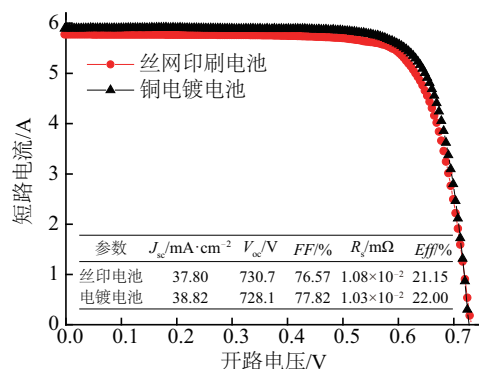


图7 优化设计的电镀电池与丝网印刷电池比较

Fig. 7 Comparison of electrical properties between copper plated cell and screen printed cell

4 结 论

本文研究异质结太阳能电池透明导电薄膜与金属的接触特性,设计铜电镀电极结构及流程,通过沉积种子层和图形化掩膜,实现了选择性电镀及良好附着。研究表明,金属与TCO之间具有优异的欧姆接触特性,比接触电阻相比丝网印电极大幅降低。电镀铜电极结构致密,与透明导电薄膜紧密附着,接触电阻小;丝网印电极银颗粒间粘结不紧密,空隙较多,导致线电阻提高及串联电阻增加。铜金属化可实现更低的线电阻率、更好的电极高宽比,显著提高载流子收集几率。经过优化后的铜电镀异质结电池光电性能显著改善,转换效率达到22%,具有巨大的发展前景,是实现异质结太阳能电池高效、低成本的有益探索。

[参考文献]

- [1] 刘美玲, 俞 健, 卞剑涛, 等. 金属与超薄非晶硅薄膜的接触特性研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37(11): 2952—2958.
- [1] Liu Meiling, Yu Jian, Bian Jiantao, et al. Low temperature of ultra-thin amorphous silicon thin film and metal contact characteristics [J]. Acta Energetica Sinica, 2016, 37(11): 2952—2958.
- [2] Masuko K, Shigematsu M, Hashiguchi T, et al. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell [J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2014, 4(6): 1433—1435.
- [3] Jean P, José A, Aurore B, et al. Revisiting the theory

and usage of junction capacitance: Application to high efficiency amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 135(4): 8—16.

- [4] Wang Qi, Page M R, Iwaniczko E, et al. Efficient heterojunction solar cells on p-type crystal silicon wafers [J]. Applied Physics Letter, 2010, 96(1): 013507.
- [5] Lu Zhongdan, Meng Fanyang, Cui Yanfeng, et al. High quality of IWO films prepared at room temperature by reactive plasma deposition for photovoltaic devices [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(12): 075103.
- [6] Meng Fanyang, Shi Jianhua, Liu Zhengxin, et al. High mobility transparent conductive W-doped In_2O_3 thin films prepared at low substrate temperature and its application to solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 122: 70—74.
- [7] De Wolf S, Descoeurdes A, Holman Z C, et al. High-efficiency silicon heterojunction solar cells: A review [J]. Green, 2012, 2(1): 7—24.
- [8] Yu Jian, Bian Jiantao, Duan Weiyan, et al. Tungsten doped indium oxide film: Ready for bifacial copper metallization of silicon heterojunction solar cell [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 359—363.
- [9] Geissbühler J, De Wolf S, Faes A, et al. Silicon heterojunction solar cells with copper-plated grid electrodes: Status and comparison with silver thick-film techniques [J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2014, 4(4): 1055—1062.
- [10] Lee Woon Young, Lee Yu Jin, Lee Min Hyung. Effects of bath composition on the morphology of electroless plated Cu electrodes for hetero-junctions with intrinsic thin layer solar cell [J]. Thin Solid Films, 2015, 587: 156—159.
- [11] Heng Jiunn-Benjamin, Fu Jianming, Kong Bob, et al. > 23% high-efficiency tunnel oxide junction bifacial solar cell with electroplated Cu gridlines [J]. IEEE Journal of Photovoltaics, 2015, 5(1): 82—86.
- [12] Khanna A, Ritzau K-U, Kamp M, et al. Screen-printed masking of transparent conductive oxide layers for copper plating of silicon heterojunction cells [J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 880—886.
- [13] Kluska S, Fleischmann C, Büchler A, et al. Micro characterization of laser structured solar cells with plated Ni-Ag contacts [J]. Solar Energy Materials and

- Solar Cells, 2014, 120(1): 323—331.
- [14] Li Tao, Wang Wenjing, Zhou Chunlan, et al. Laser-doped solar cells exceeding 18% efficiency on large area commercial grade multi crystalline silicon substrates [J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2013, 21: 1337—1342.

INVESTIGATION OF METAL-TCO CONTACT AND COPPER METALLIZATION OF SILICON HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

Yu Jian^{1,2}, Bian Jiantao¹, Liu Yucheng¹, Liu Zhengxin^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology (SIMIT), Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Transparent conducting oxide (TCO) is deposited as anti-reflection coating and conductive layer for silicon hetero-junction (SHJ) solar cell, which meant the necessity to mask the pattern of grid electrodes for selective plating. We investigated metal-TCO contact, the plated electrodes structure and plating process. The results reveal that the contact between metal and TCO is Ohmic contact, the special contact resistance is relatively low. Light-sensitive dry film was appropriate as plating resist due to its simple process, high resolution and rectangular shape. As a proof of concept, copper plated SHJ solar cell with an efficiency of 22% was fabricated in SIMIT's R&D line. Compared with screen printed finger, copper plated finger showed narrow width, higher aspect ratio and lower bulk resistivity, leading to decreased shading loss without increasing grid power loss, which indicated the possibility to achieve higher efficiency by copper metallization after well optimization.

Keywords: solar cell; copper plating; electrical properties; finger morphology; patter process