

# 柔性衬底上铝背电极制备及相关特性研究

岳红云<sup>1,2</sup>, 吴爱民<sup>\*1,2</sup>, 冯煜东<sup>3</sup>, 胡娟<sup>1,2</sup>, 张学宇<sup>1,2</sup>, 李廷举<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;

3. 中国空间技术研究院 兰州物理所, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 采用射频磁控溅射技术在聚酰亚胺柔性衬底上制备硅基薄膜太阳能电池用铝背电极, 研究了不同溅射功率和工作气压条件对铝电极薄膜性能的影响. 利用原子力显微镜分析表征了薄膜的表面形貌和粗糙度, 薄膜的电学性能和光学性能分别采用四探针测量仪和紫外可见近红外分光光度计进行分析表征. 测试结果表明: 随着溅射功率的增加, 薄膜表面均方根粗糙度迅速增加, 漫反射率提高, 薄膜的最高平均漫反射率高达70%; 同时薄膜电阻率降低. 工作气压为0.5 Pa时所制备的薄膜具有较低的电阻率和良好的漫反射率. 综合考虑薄膜的电学性能与光学性能, 薄膜的最佳制备条件为溅射功率300~450 W、工作气压0.5 Pa.

**关键词:** 薄膜太阳能电池; 柔性衬底; 背电极; 反射光谱

**中图分类号:** TN304.2 **文献标志码:** A

## 0 引言

能源危机和环境污染一直是困扰人类生活和阻碍经济发展的重大问题, 这也使得各种新能源的开发与利用成为人们研究的热点. 尤其是随着人类社会对环境保护意识的增强, 加大力度开发和利用清洁、无毒、可再生能源成为科研界和产业界关心的重要课题. 目前太阳能电池的高制造成本是阻碍其广泛应用的主要因素, 而薄膜硅太阳能电池在降低成本方面比晶体硅太阳能电池有更大优势, 不但节省原材料, 还可以使用廉价衬底. 因此, 近几年来薄膜太阳能电池一直是全球的研究热点<sup>[1,2]</sup>. 使用柔性衬底的太阳能电池可以实现卷对卷(roll-to-roll)的连续生产工艺, 从而缩短生产周期、降低组件制造成本. 此外采用柔性衬底, 也使得太阳能电池的应用更加广泛, 也更容易实现与建筑的一体化<sup>[3,4]</sup>. 然而, 柔性衬底一般为不透明或半透明的材料, 硅薄膜不能使用常规的p-i-n沉积顺序, 而必须先要在柔性衬底上沉积金属背电极, 再按n-i-p的顺序沉积硅薄膜.

为保证硅薄膜太阳能电池有较高的转换效率, 电池背电极应具有低的电阻率、高的反射率及好的陷光结构等特点<sup>[5~7]</sup>. 铝电极则是既廉价又可以满足上述条件的金属电极之一, 常用的制备方法有电阻蒸发法、电子束蒸发法和磁控溅射法等<sup>[8~10]</sup>. 蒸发法与磁控溅射法相比, 最大的缺点是薄膜和基片的结合较差、工艺重复性也不好; 而用磁控溅射法制备的薄膜除具有好的结合力和重复性外, 还具有薄膜纯度高、致密性好、膜厚可控等优点, 近年来该技术已成为沉积金属、半导体及陶瓷薄膜等应用最广泛的技术之一<sup>[11,12]</sup>. 而目前对具有陷光结构的柔性太阳能电池背电极报道很少, 本实验采用射频磁控溅射法在聚酰亚胺柔性衬底上沉积金属铝电极, 考察不同沉积工艺条件对铝薄膜电极沉积速率、表面形貌、电性能及光学性能的影响规律, 制备适合柔性硅基薄膜太阳能电池使用的金属背电极.

## 1 实验器材与工艺参数

本实验所有样品均采用射频磁控溅射法在室

收稿日期: 2009-10-04; 修回日期: 2011-01-20.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(200611AA03); 表面工程技术国家级重点实验室基金资助项目(9140C540105080C5402).

作者简介: 岳红云(1980-), 女, 博士生; 吴爱民\*(1973-), 男, 博士, 副教授, E-mail: aimin@dlut.edu.cn; 李廷举(1958-), 男, 教授, 博士生导师.

温条件下制备,铝靶直径为 75 mm,纯度为 5N,衬底是江苏溧阳华晶电子材料有限公司提供的 75  $\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺薄膜(PI).为了保证所沉积薄膜的均匀性,基片盘以 4 r/min 的速度顺时针方向旋转,靶基距固定为 10 cm,本底真空优于  $1.8 \times 10^{-3}$  Pa,氩气流量固定为 10 mL/min,工作气压通过闸板阀控制.衬底在沉积薄膜前用氩等离子体清洗 5 min,溅射功率( $P_w$ )和工作气压( $p_r$ )如表 1 所示.

表 1 铝薄膜电极沉积工艺参数

Tab. 1 Deposition parameters of Al thin film electrodes

样品	$P_w/W$	$p_r/\text{Pa}$	样品	$P_w/W$	$p_r/\text{Pa}$
A101	150	0.2	A106	300	1.0
A102	150	0.5	A107	450	0.2
A103	150	1.0	A108	450	0.5
A104	300	0.2	A109	450	1.0
A105	300	0.5			

薄膜厚度采用白光干涉原理由美国 ZYGO 公司生产的 Newview 5022 型表面轮廓仪测定.薄膜的表面形貌通过 CSPM5500 扫描探针显微镜(SPM)系统进行表征,并通过得到的原子力显微镜照片分析薄膜的均方根粗糙度( $R_q$ ).用 RTS-9 型双电测四探针测量仪测定薄膜的表面电阻率,用 Lambda 950 紫外可见近红外分光光度计测定薄膜的全反射和漫反射光谱.

## 2 结果与分析

### 2.1 溅射功率和工作气压对铝薄膜沉积速率的影响

铝薄膜沉积速率( $R$ )随溅射功率和气压的变化情况如图 1 所示,由图可以看出,溅射功率对薄膜的沉积速率影响较大,随着功率的增加薄膜的沉积速率基本上呈线性提高,溅射功率 450 W、工作气压 1.0 Pa 时制备的 A109 号样品沉积速率可达 32.5 nm/min.而工作气压对沉积速率的影响相对较小,当溅射功率低于 350 W 时,随着气压的增加薄膜沉积速率降低.这主要是由于气压的增加导致活性粒子因碰撞而动能降低,缩短了粒子的平均自由程,从而使到达基片的粒子减少,沉积速率下降.而在溅射功率大于 350 W 时,随工作气压的增加沉积速率反而增加,这可能是由于在高功率下,溅射出的粒子有足够的动能来克服

小范围内气压变化引起的碰撞影响,而 Ar 气的适当增加可以提高等离子体浓度,使溅射产额增加,从而提高沉积速率.

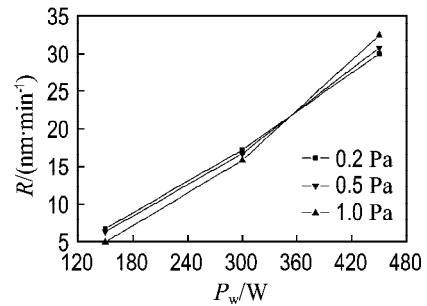


图 1 不同工作气压时铝薄膜生长速率随溅射功率的变化曲线

Fig. 1 The variation curve of Al thin films growth rate with sputtering power under different pressures

### 2.2 溅射功率和工作气压对铝薄膜表面形貌及粗糙度的影响

图 2 是不同实验条件下铝薄膜表面的原子力显微镜照片,可以看出溅射功率和工作气压对薄膜表面形貌的影响.当工作气压一定时,溅射功率对表面形貌影响很大,随着溅射功率从 150 W 增加到 300 W,再增加到 450 W,表面岛形状由类球形颗粒逐渐聚合长大呈长条形,长度由约 700 nm 增大到约 1 100 nm 再到约 1 300 nm.从形貌可以看出薄膜的生长由最开始的几个长宽近似相等的邻近小岛沿同一方向合并生长成长条形的大岛,且岛和岛之间有较明显的沟壑.这种特殊岛状生长方式可能与柔性高聚物衬底有关,在康宁玻璃衬底上使用同样工艺条件沉积的铝薄膜没有出现上述表面岛生长方式.相对溅射功率而言,工作气压对表面岛的形状影响不是很大,在较高气压 1.0 Pa 时,表面岛高度相对较低,即表面均方根粗糙度( $R_q$ )相对较小.这可能是由于高压时碰撞加剧,粒子在薄膜生长表面的迁移率降低,不利于薄膜生长过程中粒子的聚集长大.另外,粗糙度随功率增加而明显增加,从 150 W、1.0 Pa 时制备的 A103 最小表面均方根粗糙度 13.2 nm 增大到 450 W、0.5 Pa 时样品 A108 的最大表面均方根粗糙度 39.2 nm,薄膜的均方根粗糙度变化情况见图 3.粗糙度数据是由原子力显微镜照片得到的,由于扫描面积较小( $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ),要代表整个薄膜的粗糙度会有一定的误差,所以在这里只作为对比.

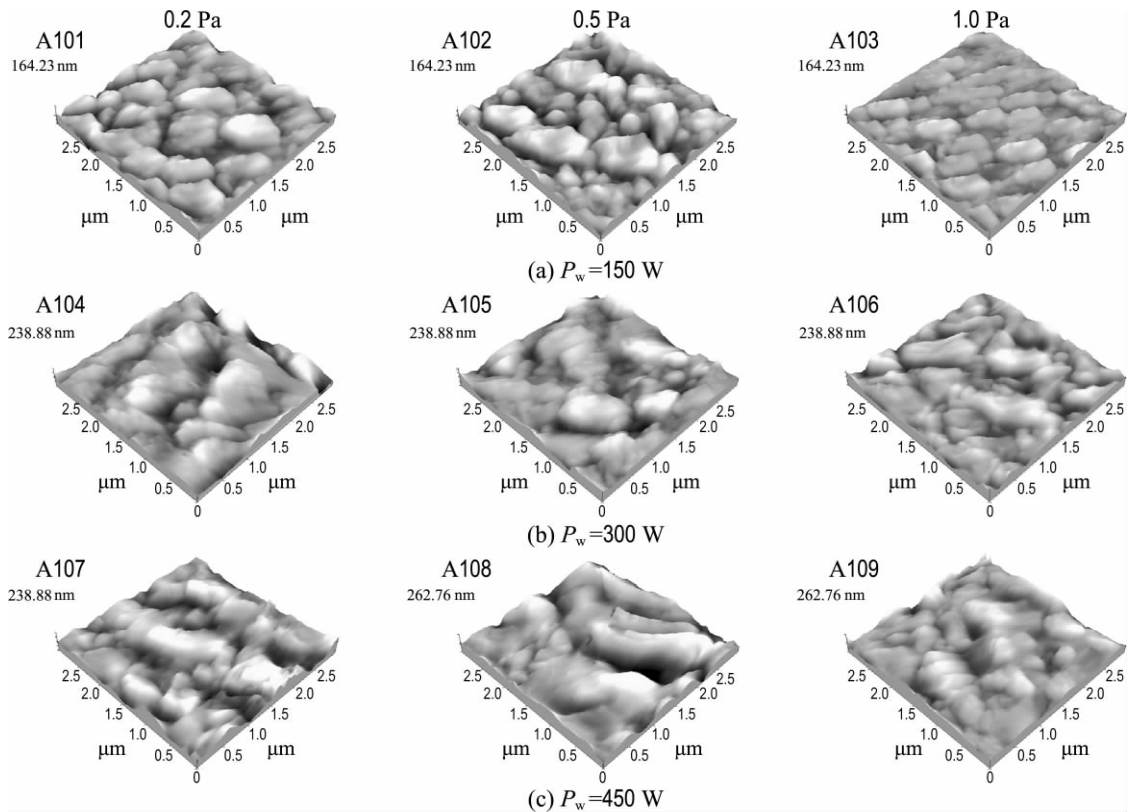


图 2 铝薄膜表面的原子力显微镜(AFM)照片

Fig. 2 Atomic force microscope images of Al thin films

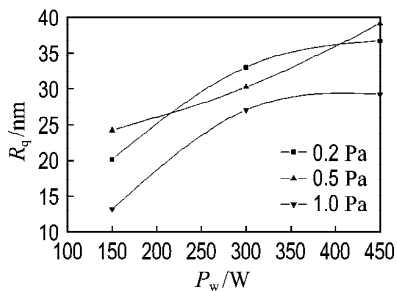


图 3 不同气压时铝薄膜均方根粗糙度随溅射功率变化曲线

Fig. 3 The variation curve of Al thin film root mean square roughness in dependence of the sputtering power under different pressures

### 2.3 溅射功率和工作气压对铝薄膜电阻率的影响

表面电阻率( $\rho$ )是铝薄膜作为电极的最重要性能,薄膜的生长形态和内部缺陷的多少决定了其电性能的好坏,而这直接与薄膜的沉积工艺条件有关.从图 4 薄膜的四探针测试结果可以分析得出,随功率增大薄膜电阻率有降低的趋势,并在较高气压 1.0 Pa 时功率对薄膜电阻率影响较大,这和不同功率时溅射粒子的能量不同有直接的关系.而在较低功率 150 W 时,气压对薄膜电阻率的影响相对较大,这可

能是因为在较低功率时溅射出来的粒子没有足够的动能去克服较高气压(1.0 Pa) Ar 原子的碰撞,到达基片表面时粒子没有足够的驱动力进行迁移,从而导致形成的薄膜缺陷增多,薄膜电阻率升高.450 W、0.5 Pa 条件下薄膜电阻率( $2.87 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )要比 150 W、1.0 Pa 条件下制备的薄膜电阻率( $5.45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )降低 1/2.总的说来,工作气压为 0.5 Pa 时有相对低的薄膜电阻率,此时,溅射功率 300 W 和 450 W 下制备的薄膜其电阻率差别不大.

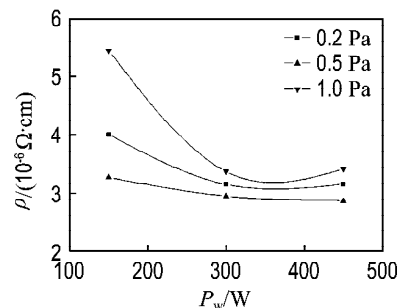


图 4 不同气压时铝薄膜表面电阻率随溅射功率变化曲线

Fig. 4 The variation curve of Al thin film surface resistivity with sputtering power under different pressures

### 2.4 溅射功率和工作气压对铝薄膜反射率的影响

作为太阳能电池的背电极,高的反射率有利于太阳光的二次吸收,特别是高的漫反射率有利于提高光在电池中的有效光程,促进光的有效吸收,从而提高薄膜电池的转化效率.图 5 是不同条件下薄膜的全反射谱及在 400~1 200 nm 的平均全反射率  $R_t$ ,从图可以看出,较低功率 150 W、较高气压 1.0 Pa 时制备的薄膜的平均全反射率高达 90%.正如前面所分析的,功率低、气压高时溅射粒子在生长表面的迁移率降低,不利于粒子聚集长大,因此生长的薄膜较平整,全反射率高.随着溅射功率的增大反射率减小,这与薄膜表面的粗糙度

正好相反,说明粗糙度的增大一定程度上导致了薄膜对光吸收的增加.测试过程中在波长 800 nm 处切换光源导致测试结果存在一定误差.

图 6 是薄膜的漫反射谱及平均漫反射率  $R_d$  曲线,虽然 150 W、1.0 Pa 时制备的薄膜有最大的平均全反射率,但是它的平均漫反射率只有 2.9%,不能起到增加对光二次吸收的目的,从前面粗糙度的结果可知该薄膜的粗糙度为 13.2 nm,也不满足文献 [6]中提到的背电极均方根粗糙度在 20~200 nm 有较好陷光效果的说法.功率的增加可明显提高薄膜的漫反射率,并且在 450 W、0.5 Pa 时有较高的平均漫反射率,约 70%,这和粗糙度测试结果基本一致.

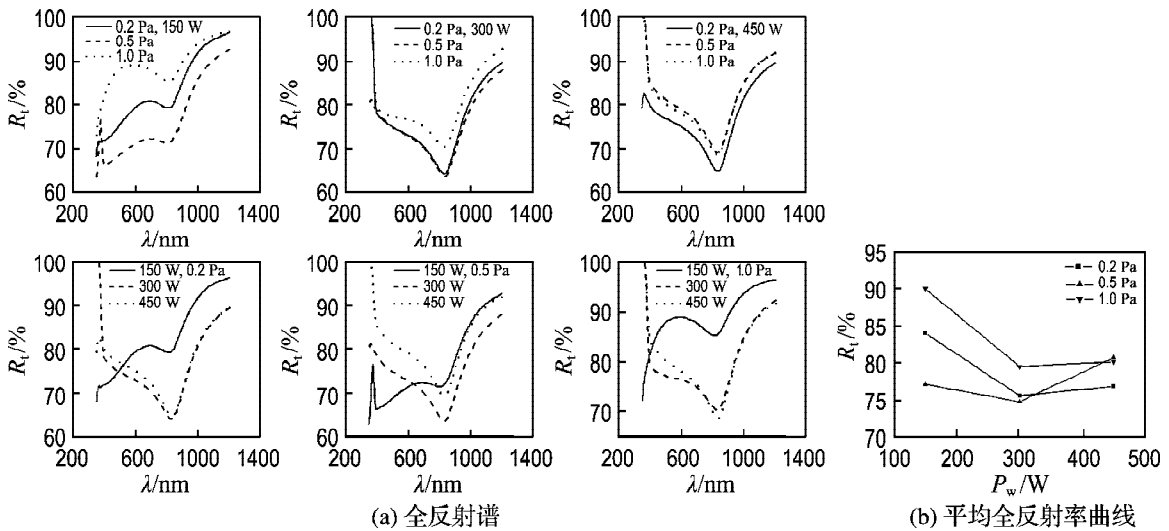


图 5 不同制备条件下铝薄膜的全反射谱和平均全反射率曲线

Fig. 5 Total reflectance spectra and average total reflectivity curves of Al thin films under different conditions

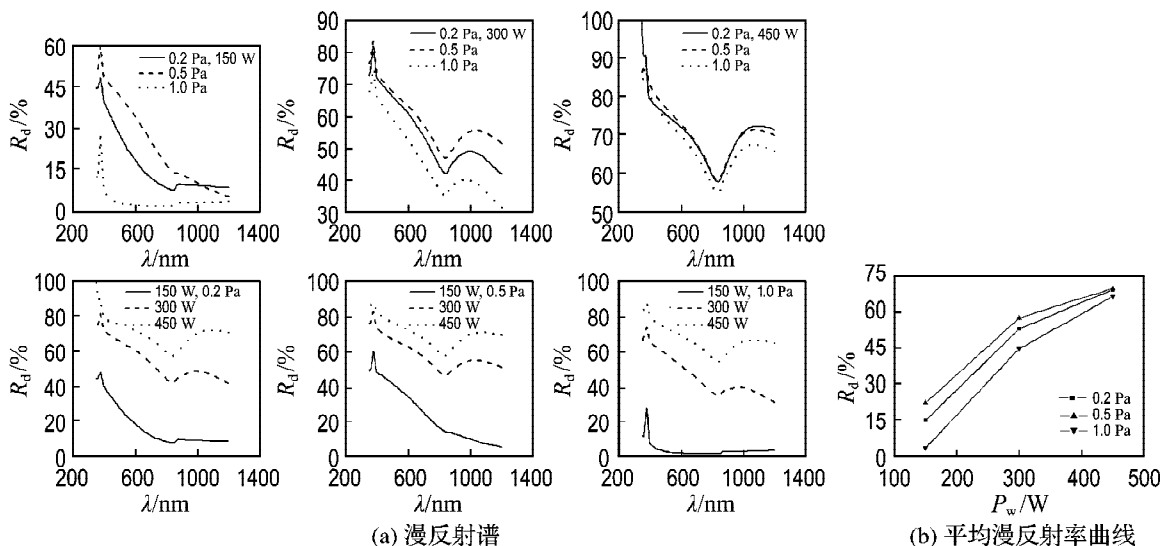


图 6 不同制备条件下铝薄膜的漫反射谱和平均漫反射率曲线

Fig. 6 Diffuse reflectance spectra and average diffuse reflectivity curves of Al thin films under different conditions

### 3 结 论

(1) 提高溅射功率可以明显提高薄膜的沉积速率, 同时薄膜表面粗糙度增加, 450 W、1.0 Pa 时薄膜的沉积速率可达 32.5 nm/min。随着工作气压的增加, 表面粗糙度略有降低。

(2) 随着溅射功率的增加, 薄膜电阻率降低, 漫反射率提高, 薄膜的最高平均漫反射率高达 70%。工作气压为 0.5 Pa 时, 薄膜具有较低的电阻率和较高的漫反射率。

(3) 综合考虑薄膜的电学与光学性能, 溅射功率为 300~450 W、工作气压为 0.5 Pa 时制备的薄膜更适合做柔性硅基薄膜太阳能电池的金属背电极。

### 参考文献:

- [1] SHAH A, TORRES P, TSCHARNER R, *et al.* Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells [J]. *Science*, 1999, **285**(5428):692-698
- [2] 耿新华, 孙云, 王宗畔, 等. 薄膜太阳能电池的研究进展[J]. *物理*, 1999, **28**(02):96-102
- [3] TAKANO A, KAMOSHITA T. Light-weight and large-area solar cell production technology [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, **43**(12):7976-7983
- [4] KESSLER F, HERRMANN D, POWALLA M. Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **480-481**:491-498
- [5] TAKANO Akihiro, UNO Masayoshi, TANDA Masayuki, *et al.* Highly textured silver electrode

- deposition using roll-to-roll low-temperature sputtering process [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, **43**(2B):L277-L279
- [6] SPRINGER J, PORUBA A, MULLEROVA L, *et al.* Absorption loss at nanorough silver back reflector of thin-film silicon solar cells [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(3):1427-1429
- [7] YAMAMOTO K, NAKAJIMA A, YOSHIMI M, *et al.* A high efficiency thin film silicon solar cell and module [J]. *Solar Energy*, 2004, **77**(6):939-949
- [8] SPRINGER J, RECH B, REETZ W, *et al.* Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **85**(1):1-11
- [9] 孙建, 薛俊明, 侯国付, 等. 电阻蒸发铝薄膜结构及其对非晶硅太阳能电池性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(1):152-156
- [10] 齐雪莲, 任春生, 马腾才, 等. 高密度等离子体增强非平衡磁控溅射沉积 Cu 膜研究[J]. *大连理工大学学报*, 2006, **46**(4):473-477  
(QI Xue-lian, REN Chun-sheng, MA Teng-cai, *et al.* Study of Cu film deposited by high density plasma enhanced nonequilibrium magnetron sputtering [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2006, **46**(4):473-477)
- [11] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [12] 杨栋华. 直流磁控溅射制备铝薄膜工艺参数[J]. *重庆工学院学报*, 2006, **20**(08):69-71

## Preparation and characteristics of aluminum back electrodes on flexible substrates

YUE Hong-yun<sup>1,2</sup>, WU Ai-min<sup>\*1,2</sup>, FENG Yu-dong<sup>3</sup>, HU Juan<sup>1,2</sup>, ZHANG Xue-yu<sup>1,2</sup>, LI Ting-ju<sup>1,2</sup>

( 1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Key Laboratory of Materials Modification, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Lanzhou Institute of Physics, Chinese Academy of Space Technology, Lanzhou 730000, China )

**Abstract:** Al thin films were deposited on flexible polyimide substrates by radio frequency magnetron sputtering method to make aluminum back electrode for Si-thin film solar cells. The effects of sputtering power and working pressure on the properties of Al electrodes were carried out. Atomic force microscope (AFM) was used to examine the surface morphology and roughness of the films. The electrical and optical properties of the films were characterized by four-probe meter and UV/VIS near-IR spectrophotometer, respectively. The results show that, with the increasing of the sputtering power, the root mean square surface roughness of Al thin films is improved greatly, and the higher the sputtering power is, the higher the diffuse reflectivity and conductivity of Al thin films are. The average diffuse reflectance of the film reaches to 70%. The films deposited at 0.5 Pa perform lower resistivity and higher reflectivity. As concern to the electrical and optical properties of the films, the Al thin films prepared at 300-450 W and 0.5 Pa have excellent comprehensive performance.

**Key words:** thin film solar cells; flexible substrate; back electrode; reflectance spectroscopy