

SE 电池电极制造过程中的硅片表面粗糙度对蜡滴铺展的影响

章珍霞, 张逸新

(江南大学, 无锡 214122)

摘要: 建立了蜡滴铺展系数与多晶硅片表面粗糙度的准则关系式, 运用最小二乘法数据拟合方法得出了蜡滴铺展系数与相关参数的实验关系式。该实验关系式揭示了喷蜡蜡滴在多晶硅片上的铺展直径与多晶硅片表面粗糙度间的函数关系。

关键词: 喷蜡印刷; 多晶硅片; 粗糙度; 铺展系数

中图分类号: TS851⁺.2; TS802.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)09-0130-05

Influence of Polysilicon Surface Roughness on Wax Drop Spreading in Electrode Production Process of SE Batteries

ZHANG Zhen-xia, ZHANG Yi-xin

(Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The criterion equation of wax drop spreading coefficient and surface roughness of polycrystalline silicon was established. The least square method was applied to fit the empirical formula of wax drop spreading coefficient and related parameters. The empirical formula can be used for predicting the largest spread diameter of wax drop on the polysilicon.

Key words: spray wax printing; polysilicon; roughness; spreading coefficient

喷墨印刷是多种制造太阳能电池方法中一种十分重要的方法^[1-12]。1988 年, Teng 和 Vest 研制了一种适用于喷墨印刷的金属 Ag 油墨, 并提出硅电池片正电极印刷时用喷墨印刷代替传统丝网印刷。随着印刷机喷头和印刷“油墨”的改进, 喷墨印刷也被用来制造薄膜太阳能电池, 例如 Hoth^[13]用喷墨印刷制成的薄膜太阳能电池转换效率达到了 3%。目前, 喷墨印刷用于太阳能电池的制造主要有电极金属印刷^[2-3]和活性层聚合特等印刷^[4-10]。对于喷蜡印刷在太阳能电池制造中作用的研究还较少。

为此, 文中研究了硅片表面结构对蜡滴最大铺展直径的影响, 通过实验数据拟合得出蜡滴铺展系数与表面粗糙度间的经验关系。

1 蜡滴铺展系数与粗糙度准则关系式的建立

生产实践表明, 用喷蜡印刷印制蜡线作为掩膜时, 蜡线的宽度对选择性发射极的性能有重要的影

响。SE 电池通过在金属电极所覆盖的区域进行高浓度掺杂, 而在其他区域进行低浓度掺杂(即通常说的选择性发射极), 从而降低电池串联电阻(R_s)以及提高电池在短波光的光谱响应。与常规电池相比, 效率能提高 0.3%。制作选择性发射极的方法很多, 如光刻掩模、反腐蚀技术、激光刻槽法、丝网印刷磷浆法等, 但是这些方法有的成本高, 有的工艺复杂, 不适合大规模生产。Schmid 公司开发了一整套制造 SE 电池的设备, 它采用喷蜡技术在金属电极所覆盖的区域喷制蜡线作为掩膜制作选择性发射极。具体步骤如下。

1) 用酸腐蚀法对硅片表面进行处理, 除去表面杂质及裂纹, 形成绒面, 反射率达到 22%~24%;

2) 扩散形成 p-n 结, 扩散温度为 840 °C, 扩散时间约为 90 min;

3) 印刷蜡线;

4) 刻蚀(由于金属电极部位有蜡线作为掩膜, 因此这些地方的 p-n 结未被刻浅, 仍然是低方阻, 其他

收稿日期: 2011-12-26

作者简介: 章珍霞(1988—), 女, 浙江人, 江南大学硕士生, 主攻喷墨印刷在太阳能电池制造中的应用。

地方则形成高方阻);

5) PECVD 镀膜;

6) 丝网印刷背电极,背电场和正电极。

1.1 影响喷墨印刷质量的因素

喷墨成像技术分为压电晶体振荡、热气泡、静电吸引等多种成像方法^[14],决定喷墨印刷质量的因素主要有 3 方面:喷头、油墨、基体表面结构。

过滤器和脉冲电压对喷头性能有重要的影响。因为喷头中孔的孔径很小,为防止堵塞喷孔,油墨在进入喷头前必须先过滤。脉冲对喷墨质量的影响包括电压大小、频率、波形等。喷射电压控制压电晶体的变形程度,决定在此温度下是否喷射液滴,同时也决定液滴的体积和喷射速率。使用的 schmid 喷蜡印刷机采用的是 Xerox 喷头,它的脉冲波形见图 1,图形反映了压电晶体变形的速率和每个阶段持续的时间。

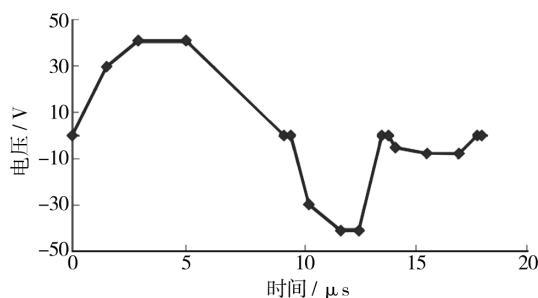


图 1 Xerox 喷头脉冲波形

Fig. 1 Pulse wave of Xerox printhead

喷墨印刷中,评价印刷油墨的参数主要有油墨粘度和油墨表面张力。油墨的粘度会影响喷射的速度,油墨表面张力决定了液滴成形时的形状。

液滴在固体表面的铺展受液滴和固体表面相互作用的影响,分为 2 种情况:液滴和固体表面发生化学反应;液滴和固体表面之间仅仅发生润湿作用。另外,固体表面结构对液滴的铺展也有显著影响。

1.2 表面粗糙度的计算

表面粗糙度可以用来表示基体结构的微观几何形态,在蜡滴与硅片表面相互作用的过程中,表面粗糙度对蜡滴的铺展有很大的影响。采用文献^[15]提出的表面粗糙度 R_a 描述硅版表面粗糙度,即:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |s(x)| dx \quad (1)$$

式中: $s(x)$ 是在取样长度 l 内的硅片基体表面结构的轮廓曲线函数。

(1) 式可以近似表示为:

$$R_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |s_i| \quad (2)$$

钟艳如^[15] 等利用最小二乘法拟合得到表面粗糙度测量数据的拟合中线,拟合中线可以表示为:

$$y = ax + b \quad (3)$$

其中:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left[\sum_{i=1}^n x_i \right]^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i}{\left[\sum_{i=1}^n x_i \right]^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (4)$$

采样点到最小二乘拟合中线的距离 s_i 可以由公式(5) 计算给定:

$$s_i = \frac{y_i - ax_i - b}{\sqrt{1 + a^2}} \quad (5)$$

1.3 建立蜡滴铺展系数与粗糙度的准则关系式

除了表面粗糙度对蜡滴的最大铺展直径具有显著影响外,蜡滴的初始直径、粘度、表面张力、撞击速度及密度对蜡滴的最大铺展直径也具有重要影响,因此蜡滴的平均铺展直径 D_{av} 及主要独立因素可以写出不定函数式为^[16]:

$$D_{av} = f(D_0, U_0, \mu, \sigma, \rho, Ra) \quad (6)$$

式中: D_0 是蜡滴的初始直径, m; U_0 是蜡滴的撞击速度, m/s; μ 是蜡滴的粘度, $N \cdot S/m^2$; σ 是蜡滴的表面张力, N/m; ρ 是蜡滴的密度, kg/m^3 ; Ra 是硅片表面粗糙度, m。

利用量纲分析方法可以得到描述喷出蜡滴的最大铺展直径的 2 个准则数,分别为^[17-18]:

$$We = \rho U_0^2 D_0 / \sigma, Re = \rho U_0 D_0 / \mu \quad (7)$$

式中: We 称为韦伯数; Re 即为雷诺数。

蜡滴的铺展系数可以表示为^[16]:

$$\xi = c(\rho U_0^2 D_0 / \sigma)^n (\rho U_0 D_0 / \mu)^m \quad (8)$$

式中: c, n, m 是拟合参数。

该关系式没有考虑基体表面结构对蜡滴铺展的影响。Sobolev^[19] 等在研究金属液滴的铺展过程时考虑了基体表面的粗糙度,液滴的凝固和液滴飞溅的质量损失,并提出了有效粘度的概念,证明了基体表面粗糙度对液滴铺展的影响等价于有效粘度的影响。有效粘度表达式如式(9):

$$\mu_e = u(1 + 0.24 \sqrt{Ra/D_0} Re^{1/2}) \tag{9}$$

采用有效粘度代替(8)式中的粘度,则蜡滴铺展系数可以表示为:

$$\xi = c(\rho U_0^2 D_0 / \sigma)^n [p U_0 D_0 / u(1 + 0.24 \sqrt{Ra/D_0} Re^{1/2})]^n \tag{10}$$

2 实验

实验采用华盛天龙的多晶硅片,多晶硅片规格为 156 mm×156 mm,厚度为 180~220 μm,电阻率 1~3 Ω·cm。在周围环境温度保持 23 ℃不变的情况下,首先通过酸腐蚀法用 49% HF 和 69% HNO₃ 混合腐蚀多晶硅片表面,去除硅片表面金属离子及机械损伤,并制成绒面,从而起到陷光的作用。整个腐蚀过程大约 10 min 完成,此时经处理后的多晶硅片表面布满了椭圆形状的腐蚀坑,在 3D 显微镜下观察多晶硅片表面结构,见图 2。实验中通过改变 HF 和

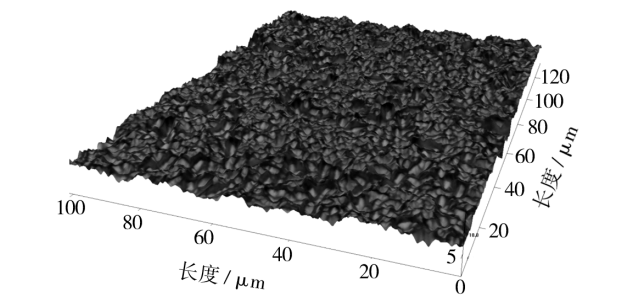


图 2 腐蚀后的多晶硅片表面结构
Fig. 2 Surface structure of polycrystalline silicon after corrosion

HNO₃ 的比例及机台的带速控制硅片表面被腐蚀的程度,制得不同表面结构的硅片,用 3D 显微镜测出硅片表面结构的轮廓曲线见图 3。图 3 第 2 步,对已制绒的多晶硅片进行磷源扩散,扩散温度为 840 ℃,扩散时间为 90 min。第 3 步,扩散完成后,在多晶硅片表面印刷蜡线作为掩膜,一次印刷后蜡线的标准宽度是 50 μm。

采用的喷蜡设备是 schmid 喷蜡印刷机,schmid 喷蜡印刷机采用的是 Xerox 喷头,喷头输出原理与压电式喷墨印刷机相似,都是依靠压电器件形变将液化的蜡滴喷射出来印刷蜡线。schmid 喷蜡印刷机结构示意图见图 4。工作时,蜡槽保持高温,将蜡块熔化,成为液态蜡输出,蜡滴的撞击速度为 8 m/s,初始直径

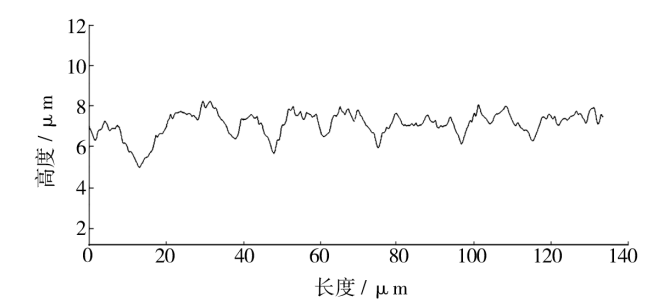


图 3 硅片表面结构的轮廓曲线
Fig. 3 Outline curve of silicon wafer surface structure

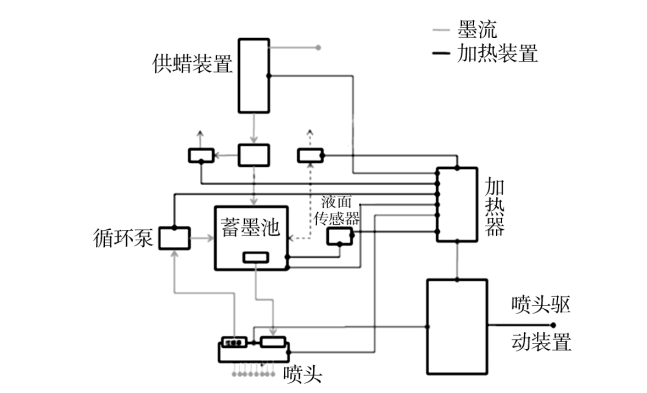


图 4 schmid 喷蜡印刷机结构
Fig. 4 Structure of Schmid wax spray printing machine

为 50 μm,印刷方向的分辨率为 1 016 dpi,垂直于印刷方向的分辨率为 800 dpi。每条蜡线均由蜡滴交错而成且需要来回印刷 3 次才能完成。当只印刷一次时,蜡线的宽度即是一滴滴铺展的最大铺展直径,因此文中测得的数据都是一次印刷完成时的数据,一次印刷后蜡线见图 5。实验过程中,周围环境温度保

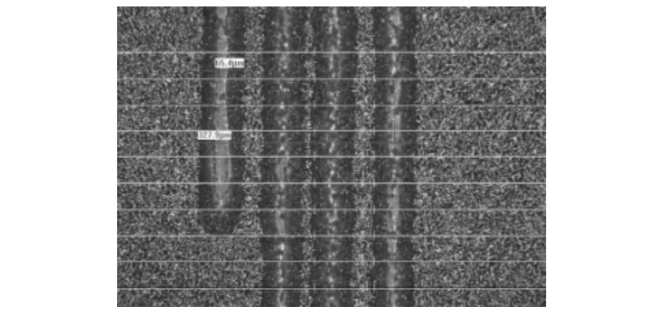


图 5 一次印刷后蜡线的线宽
Fig. 5 Wax line width after one printing

持在 23 ℃,使用的蜡的动力粘度为 15 mm²/s,密度为 0.8×10³ kg/m³,表面张力为 32 mN/m。

取喷蜡后的硅片,使用 Zeta3D 显微镜(放大倍数

为×100)测出蜡滴最大铺展直径实际值,并运用(2)一(5)式计算出对应的硅片表面结构的粗糙度。所得数据见表 1。

表 1 粗糙度 Ra 与对应蜡滴铺展系数 ξ 的关系
Tab. 1 Relation between roughness and corresponding wax drop spreading coefficient

序号	$Ra/\mu\text{m}$	ξ	序号	$Ra/\mu\text{m}$	ξ	序号	$Ra/\mu\text{m}$	ξ
1	5.8	1.34	11	7.5	1.06	21	3.7	1.44
2	0.86	2.1	12	4.0	1.14	22	1.7	1.28
3	7.6	1.04	13	2.1	1.56	23	2.9	1.36
4	5.4	1.36	14	1.5	1.78	24	2.5	1.28
5	3.6	1.34	15	6.9	1.14	25	4.5	1.16
6	1.6	1.44	16	1.2	1.94	26	4.2	1.04
7	0.7	2.44	17	1.4	1.72	27	1.8	1.68
8	0.4	2.58	18	3.2	1.36	28	5.3	1.02
9	1.3	1.9	19	3.1	1.44	29	8.2	1.05
10	6.6	1.16	20	3.5	1.28	30	1.4	1.86

用最小二乘法及 matlab 软件拟合实验所得数据,求出参数 c, m, n 分别为:

$c = e^{1.4038}, m = -0.3874, n = 1.2436$
相关系数 $r = 0.99869$, 标准偏差为 0.0128。
则拟合曲线为:
$$\xi = e^{1.4038} (\rho U_0^2 D_0 / \sigma)^{1.2436} [\rho U_0 D_0 / u(1 + 0.24 \sqrt{Ra/D_0} Re^{1/2})]^{-0.3874} \quad (11)$$

利用(11)式得到的拟合值与实验值的对比曲线见图 6,可以看出,蜡滴铺展系数的拟合值与实验值

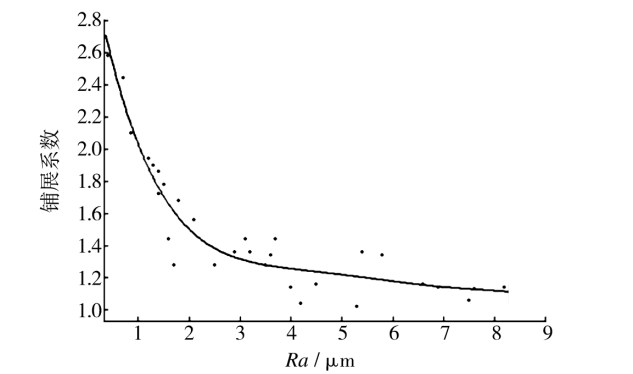


图 6 拟合值与实验值的对比

Fig. 6 Comparison of fitted and experiment value

吻合得比较好。

3 结论

在实验基础上得到了蜡滴铺展系数与相关参数

的经验关系式,对于文中研究的硅片表面粗糙度对蜡滴最大铺展直径的影响,只要给定主要的结构参数和运行参数,就可以利用式(11)预测蜡滴的最大铺展直径,为工艺生产提供了理论依据。

参考文献:

[1] KREBS F C. Fabrication and Processing of Polymer Solar Cells: A Review of Printing and Coating Techniques [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93: 394—412.
[2] CHEN Hsiang-yu, HOU Jian-hui, ZHANG Shao-qing, et al. Polymer Solar Cells with Enhanced Open-circuit Voltage and Efficiency [J]. Nature Photonics, 2009 (3): 649—653.
[3] JEONG Jin-A, LEE Jinho, KIM Hongdoo, et al. Ink-jet Printed Transparent Electrode Using Nano-Size Indium Tin Oxide Particles for Organic Photovoltaics [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94: 1840—1844.
[4] JUNG Jaewook, KIM Donghwan, LIM Jongsun, et al. Highly Efficient Inkjet-printed Organic Photovoltaic Cells [J]. Japanese J Appl Phys, 2010, 49: 1—5.
[5] EOMA Seung Hun, PARK Hanok, MUJAWAR S H, et al. High Efficiency Polymer Solar Cells Via Sequential Inkjet—Printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM Inks with Additives, Organic Electronics, 2010 (11): 1516—1522.
[6] AERNOUTS T, ALEKSANDROV T, GIROTTO C, et al. Polymer Based Organic Solar Cells Using Ink-jet Printed Active Layers [J]. Appl Phys Lett, 2008 (92): 033306—1—3.
[7] LEE Sun Hee, KIM Sung Hoon, CHOO Dong Joon, et al. Stable 6, 13-bis (4-pentylphenylethynyl) Pentacene Thin-film Transistor by Ink-jet Printing [J]. Current Appl. Phys, 2010 (10): 161—165.
[8] REN Maosheng, GORTER H, MICHELS J, et al. Ink Jet Technology for Large Area Organic Light-emitting Diode and Organic Photovoltaic Applications [J]. Imaging Sci Technol, 2011 (55): 040301.
[9] YANG Chunhe, ZHOU Erjun, MIYANISHI Shoji, et al. Preparation of Active Layers in Polymer Solar Cells by Aerosol Jet Printing [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011 (3): 4053—4058.
[10] EOM Seung Hun, SENTHILARASU S, UTHIRAKUMAR Periyayya, et al. Polymer Solar Cells Based on Inkjet-printed PEDOT:PSS Layer [J]. Organic Electron-

- ics, 2009(10):536—542.
- [11] DERBY B. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2010, 40: 395—414.
- [12] LEE Myung-won, LEE Mi-young, CHOI Jae-Cheol, et al. Fine Patterning of Glycerol-doped PEDOT: PSS on Hydrophobic PVP Dielectric with Ink Jet for Source and Drain Electrode of OTFTs[J]. *Organic Electronics*, 2010 (11):854—859.
- [13] HOTH C N, CHOULIS S A, SCHILINSKY P J. High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer: Fullerene Blends[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19:3973—3978.
- [14] 石利琴. 影响喷墨印刷质量的关键因素分析[J]. *包装工程*, 2005, 26(4):44—46.
SHI Li-qin. Analysis of the Key Factors Influencing on the Ink-jet Printing Quality[J]. *Packaging Engineering*, 2005, 26(4):44—46.
- [15] 钟艳如, 郭德伟, 黄美发. 信息熵原理在表面粗糙度 Ra 不确定度计算中的应用[J]. *机械科学与技术*, 2009 (28):829—833.
- ZHONG Yan-ru, GUO De-wei, HUANG Mei-fa. Application of Information Entropy Principle to Uncertainty Calculation of the Arithmetic Mean Deviation of Surface Roughness[J]. *Mechanical Science and Technology*, 2009 (28):829—833.
- [16] 刘乃玲, 张旭. 压力式细雾喷嘴雾化特性的研究[J]. *同济大学学报*, 2005(33):1677—1679.
LIU Nai-ling, ZHANG Xu. Research on Spray Characteristics of Pressure and Fine Mist Nozzles[J]. *Journal of Tong Ji University*, 2005(33):1677—1679.
- [17] BERTOLA V. Some Applications of Controlled Drop Deposition on Solid Surfaces[J]. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, 2008(1):167—174.
- [18] BERTOLA V. Drop Impact on a Hot Surface: Effect of a Polymer Additive [J]. *Experiments in Fluids*, 37 (2004):653—664.
- [19] SOBOLEV V V, GUILLEMAN J M, MARTIN A J. Influence of Surface Roughness on the Flattening of Powder Particles during Thermal Spraying [J]. *Thermal Spray Technology*, 5(1996):207—214.

(上接第 110 页)

- ZHAO Mei-ning, WANG Chuang, WANG Jia. Design of Auto-control System of Plastic Case Sealing Machine [J]. *Packaging Engineering*, 2007, 28(10):83—85.
- [8] 陈宝江. 一种包装机械手气动控制系统的研究[J]. *包装工程*, 2008, 29(7):14—16.
CHEN Bao-jiang. Research on the Pneumatic Control System of a kind of Packaging Manipulator[J]. *Packaging Engineering*, 2008, 29(7):14—16.
- [9] 刘淑英. 基于 PLC 的集合包装机控制系统设计[J]. *包装工程*, 2009, 30(5):47—48.
LIU Shu-ying. Design of Control System of Collective Packaging Machine Based on PLC[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(5):47—48.

(上接第 116 页)

- [9] 肖亮, 韦志辉, 吴慧中. 一种利用人眼视觉掩盖的小波域数字水印[J]. *通信学报*, 2002, 23(3):100—106.
XIAO Liang, WEI Zhi-hui, WU Hui-zhong. A Digital Watermarking in Wavelet Domain Utilizing Human Visual Masking[J]. *Journal of China Institute of Communications*, 2002, 23(3):100—106.
- [10] 姚军财, 龚箭. CRT 显示器颜色特性化模型与实验研究[J]. *包装工程*, 2010, 31(21):99—102.
YAO Jun-cai, GONG Jian. CRT Display Color Characterization Model and Experiment Research[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(21):99—102.
- [11] 许宝卉, 李言. 基于 ICC 标准的 CRT 色空间转换方法的研究与比较[J]. *液晶与显示*, 2009, 24(3):438—442.
XU Bao-hui, LI Yan. Research and Comparison of CRT Color Space Conversions Based on ICC Standard of Color Management[J]. *Chinese Journal Of Liquid Crystals And Displays*, 2009, 24(3):438—442.
- [12] YAO Jun-cai. Measurements of Human Vision Contrast Sensitivity to Opposite Colors Using a Cathode Ray tube Display[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(23):2425—2432.