

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАСКИ ПРИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М. А. Региневич, генеральный директор ООО «РСТ», Москва, Россия;
orcid.org/0000-0003-0412-2200, e-mail: m.reginevich@gmail.com

С. М. Карабанов, д.т.н., профессор кафедры ЭП, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0003-3887-7062, e-mail: smkarabanov@gmail.com

В. Э. Бугров, к.ф.м.н., научный сотрудник ООО «Фемтоника», Москва, Россия;
orcid.org/0000-0002-8279-2261, e-mail: bugrovae@gmail.com

***Целью работы** является исследование возможности использования слоя нитрида кремния в качестве маски при гальваническом осаждении медных электродов для металлизации гетероструктурных солнечных элементов на монокристаллическом кремнии и особенности вскрытия контактных окон импульсным лазерным излучением фемтосекундной длительности. Определена плотность энергии, необходимая для вскрытия контактных окон при использованном зародышевом слое из тонкой пленки серебра. Прояснен механизм абляции тонких диэлектрических пленок с зародышевого слоя лазерными импульсами фемтосекундной длительности.*

***Ключевые слова:** кремниевые кристаллические солнечные элементы, гетероструктурные солнечные элементы, слой аморфного кремния, нитрид кремния, фемтосекундный лазерный импульс, гальваническое осаждение меди.*

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-74-129-135

Введение

Солнечные элементы на основе кристаллического кремния p-типа с пассивированной гидрогенизированным аморфным собственным кремнием поверхностью и слоями легированного аморфного кремния (Heterojunction with Intrinsic Thin Layer) являются наиболее перспективной заменой доминирующих сегодня на рынке солнечных элементов на основе кремния p-типа со сформированными p-p переходами методами диффузии фосфора. Элементы данного типа обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с промышленными солнечными элементами на основе p-типа кремния:

- более высокой эффективностью;
- низким отрицательным температурным коэффициентом ($0,26 \text{ \%}/^{\circ}\text{C}$ vs $0,46 \text{ \%}/^{\circ}\text{C}$ для PERC);
- отсутствием деградации, вызванной освещением;
- симметричным дизайном, что также позволяет получить электроэнергию дополнительно освещением тыльной стороны;
- высокой отдачей в условиях низкого уровня освещенности и рассеянного света.

В целом модули HJT позволяют получить до 30 % больше электроэнергии, также обладают большей удельной мощностью и большим сроком службы [1].

Серьезной проблемой, препятствующей широкому внедрению в производство солнечных элементов данного типа, является отсутствие эффективной технологии металлизации. Применение высокотемпературных серебряных паст невозможно, так как температурный предел для пленок аморфного кремния не превышает 200 – 230 °C. В основном в данный момент используются полимерные серебряные пасты, которые характеризуются высокой стоимостью и относительно небольшой проводимостью. Также применение полимерных паст сказывается при дальнейшей сборке элементов в модули – требуются дорогостоящие припои на основе

дефицитного индия или дорогостоящие серебросодержащие клеи. Необходимость замены серебра медью является актуальной задачей, присутствующей в каждом издании международной технологической дорожной карты развития фотовольтаики (ITRPV).

Альтернативой серебряной металлизации является формирование контактной системы солнечных элементов с применением гальванического осаждения меди. Существующие технологии объединяет затратный шаг-маскирование проводящего слоя ИТО фотолитографическими методами или печать маски прецизионными методами. Это достаточно дорогие и, в случае фотолитографии, многоступенчатые процессы, приводящие к повышенному проценту боя [2].

В настоящей работе исследованы элементы техпроцесса создания солнечного элемента, при котором маской в процессе осаждения меди является слой прозрачного диэлектрика, который одновременно является частью просветляющего покрытия. В конструкции элемента (рисунок 1), где просветляющее покрытие состоит из 2-х слоев – ИТО с коэффициентом преломления 2 и слоем нитрида кремния с таким же коэффициентом преломления, реализуется комплекс свойств четвертьволновой просветляющей пленки, прозрачного электрода и маски для гальванического осаждения. В качестве зародышевого слоя используется слой серебра, на котором выращен медный электрод.

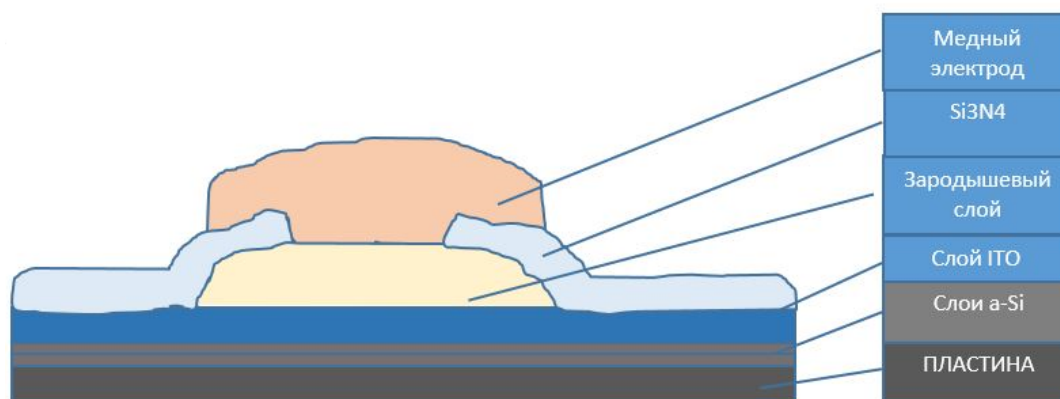


Рисунок 1 – Контактная система солнечного элемента
Figure 1 – Contact grid of solar cells

Для вскрытия контактных окон для осаждения меди промышленно приемлемым методом является метод лазерной абляции тонких пленок. Данный метод получил распространение в производстве элементов типа PERC для вскрытия тонких пленок на тыльной стороне и для вскрытия слоя нитрида кремния на лицевой стороне элементов с эмиттером, полученным диффузией фосфора [3, 4]. В каждом случае происходит повреждение нижележащего слоя кремния. К сожалению, вскрытие слоя диэлектрика без повреждения нижележащих слоев представляет сложную задачу и требует применения дорогих лазерных систем, предпочтительно УФ диапазона и прецизионной настройки параметров обработки [4, 5], и в данный момент не выглядит промышленно применимым.

Более технологичным решением является формирование защитного селективного слоя, защищающего слой ИТО и нижележащие слои аморфного кремния, с последующим нанесением слоя прозрачного диэлектрика и использование этого диэлектрика в качестве маски во время гальванического осаждения медных электродов. Кроме преимуществ в плане удешевления и сокращения техпроцесса, элемент такой конструкции обладает лучшими электрическими параметрами.

Экспериментальные исследования

Для определения требований к зародышевому слою и к возможности использования диэлектрика в качестве маски были изготовлены 2 группы образцов кремниевых пластин, изготовленных из кремния n-типа, размером 156,75×156,75 мм, толщиной 180 мкм, ориентация (100):

- а) после планаризации поверхности в 2 % водном растворе КОН при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- б) после процесса стандартного щелочного текстурирования.

После чего на установке AMAT P5000 методом плазмохимического осаждения были сформированы слои аморфного кремния для получения р-і-п-і-п+ структуры. Далее методом магнетронного распыления мишени, состоящей из 90 % In и 10 % Sn, в кислородной атмосфере на установке MRC 943 был нанесен слой ИТО толщиной 40 нм, затем напылены слои серебра толщиной 200, 400, 600 нм на установке MRC 943. На одну сторону был плазмохимическим методом осажден слой нитрида кремния толщиной 40 нм на установке P5000 Applied Materials, другая была защищена слоем фоторезиста. Для вскрытия контактных окон в слое нитрида кремния использовался лазер Авеста Тета 6 с длиной волны 1033 нм, мощностью 6 Вт, длительностью импульса 270 фс, TEM00, с частотой до 100 кГц, сканирующая система фирмы Raylase. Размер сфокусированного пятна был выбран 10 мкм, исходя из расчетов оптимизации параметров контактной системы солнечного элемента, с учетом сопротивления слоя ИТО, шага между контактными дорожками (1,1 мм) и ширины дорожек после осаждения меди (30 мкм) для получения оптимального соотношения сопротивления/затенения. Плотность энергии варьировалась в диапазоне от 0,4 до 1,0 Дж/см². После вскрытия контактных окон пластины помещались в кассету с контактной системой и кассета помещалась в раствор для осаждения медного электрода.

Результаты и обсуждение

При плотности энергии 0,5 – 0,6 Дж/см² при воздействии импульса на планаризованную поверхность (образцы группы а) происходит локальный нагрев пленки, затем – перекристаллизация поверхности пленки и возникновение микрорельефа в виде шагрени (рисунок 2). На рисунке 3 представлены снимки, полученные на сканирующем электронном микроскопе [напряжение 5 кВ, ток 26,6 пА, увеличение 10000 (рисунок 2), 30000 (рисунки 3-5), 160000 (рисунки 6-8)], результата воздействия лазерного импульса с плотностью энергии 0,7 Дж/см², рисунок 4 – 0,8 Дж/см², рисунок 5 – 0,9 Дж/см² на пленку 40 нм нитрида кремния, нанесенную поверх пленки серебра толщиной 400 нм. При дальнейшем увеличении мощности происходит отслаивание металлической пленки в центре пятна. Глубина рельефа при плотности энергии 0,9 Дж/см² составляет до 150 нм.

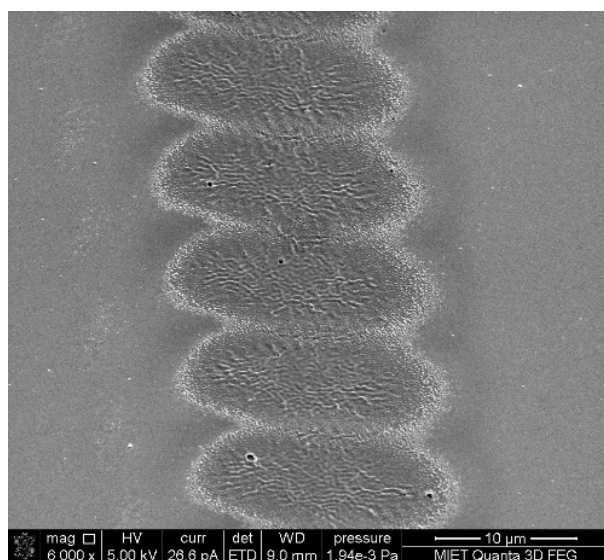


Рисунок 2 – Плотность энергии 0,6 Дж/см²
Figure 2 –Fluence 0,6 J/cm²

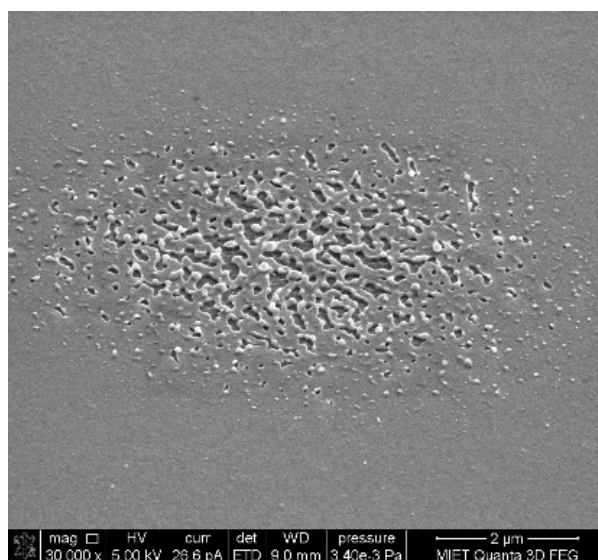


Рисунок 3 – Плотность энергии 0,7 Дж/см²
Figure 3 –Fluence 0,7 J/cm²

На рисунке 6 представлена СЭМ снимки результата воздействия лазерного импульса с плотностью энергии 0,8 Дж/см², рисунок 7 – 0,9 Дж/см², рисунок 8 – 1 Дж/см² на пленку 40 нм нитрида кремния, нанесенную поверх пленки серебра толщиной 400 нм на текстурированную поверхность пластин из образцов группы б.

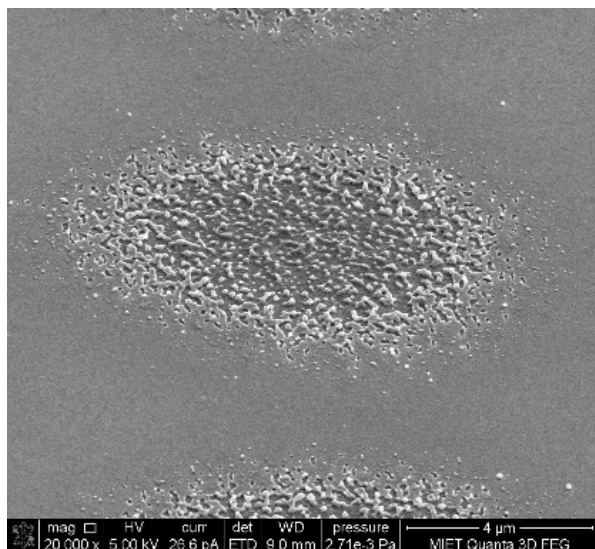


Рисунок 4 – Плотность энергии 0,8 Дж/см²
Figure 4 – Fluence 0,8 J/cm²

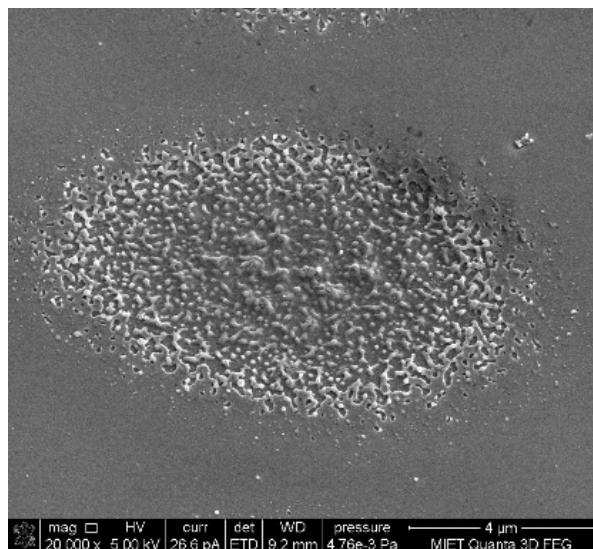


Рисунок 5 – Плотность энергии 0,9 Дж/см²
Figure 5 – Fluence 0,9 J/cm²

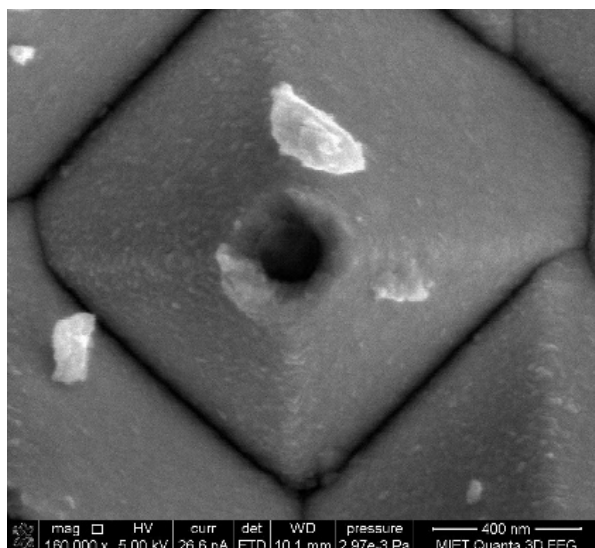


Рисунок 6 – Плотность энергии 0,8 Дж/см²
Figure 6 – Fluence 0,8 J/cm²

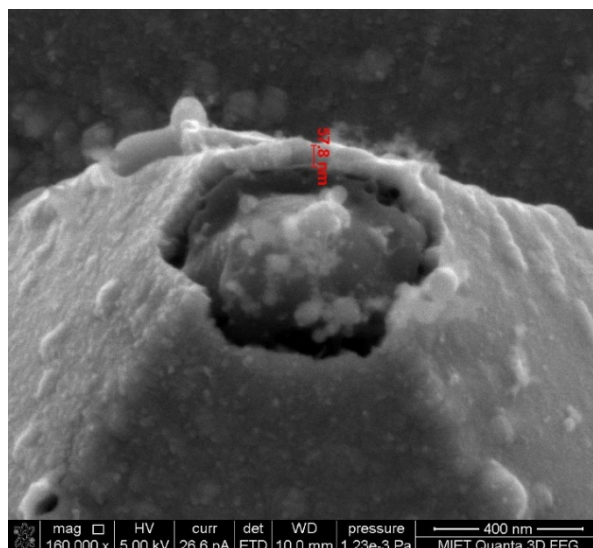


Рисунок 7 – Плотность энергии 0,9 Дж/см²
Figure 7 – Fluence 0,9 J/cm²

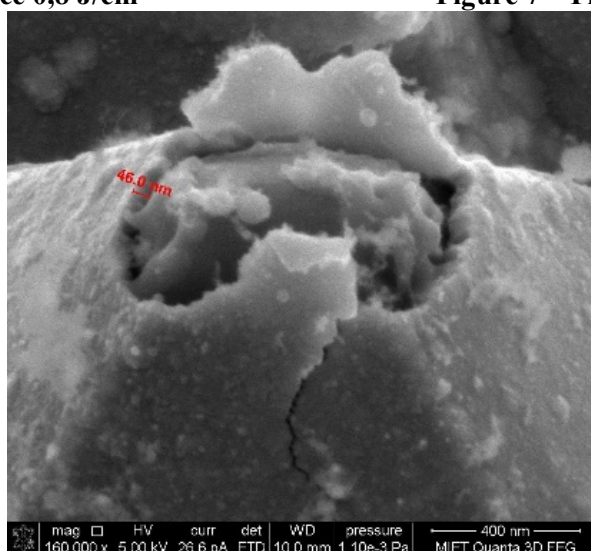


Рисунок 8 – Плотность энергии 1 Дж/см²
Figure 8 – Fluence 1 J/cm²

Вскрытие контактного окна в тонком слое диэлектрика возможно с частичным удалением нижележащего слоя [2]. При воздействии фемтосекундного лазерного импульса в результате многофотонного поглощения происходит ионизация слоя диэлектрика и нижележащего слоя металла, после чего происходит передача энергии решетке, ее разрушение и испарение. Механизм удаления диэлектрической пленки с поверхности, по-видимому, в основном связан с удалением потоком испаряющегося металла. Зародышами процесса являются локальные точечные дефекты, в которых большая концентрация энергии и начинается формирование истекающей струи испаренного металла.

Анализ СЭМ изображений позволяет установить, что для текстурированной пластины острия и при дальнейшем повышении плотности энергии ребра пирамид выступают точками начала процесса абляции вследствие более быстрого роста температуры и формирования истекающей струи. Сам процесс удаления диэлектрического слоя определяется сочетанием двух механизмов – собственно абляции и взрывным разрушением слоя диэлектрика, испаряющимся потоком металла. На СЭМ снимке (рисунок 8) видно, что поток испаряемого металла деформировал края диэлектрика по контуру кратера, т.е. слой диэлектрика приобрел температуру, достаточную для пластической деформации. Таким образом, изменение параметров процесса текстурирования для получения пирамид меньшего размера позволяет получить необходимое количество вскрытых окон на единицу площади без повреждения нижележащих слоев и соответственно необходимые параметры для дальнейшего осаждения медного электрода. В связи с тем, что медный электрод растет во всех направлениях практически одинаково и его толщина для солнечного элемента составляет 10 – 15 мкм, вскрытые окна размером 0,8 мкм с шагом 1 – 1,5 мкм позволяют получить удовлетворительную форму и параметры проводимости. Контроль отсутствия повреждений аморфных слоев производился с помощью тестера Sinton sunsVoc измерением *iVoc* до лазерной обработки и после.

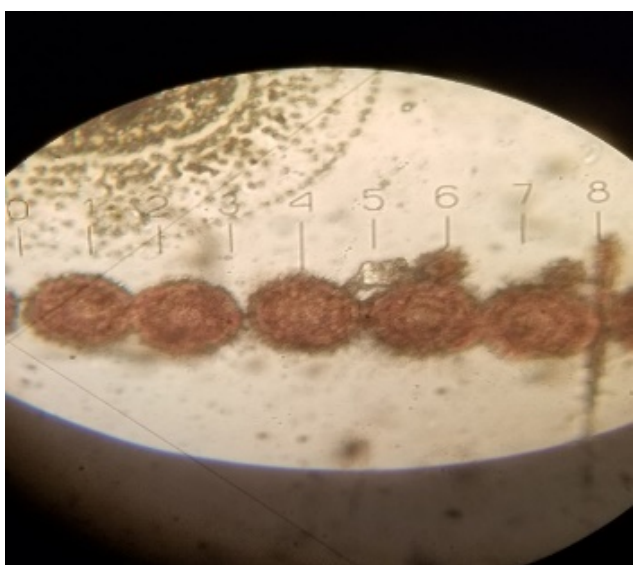


Рисунок 9 – Осаждение меди на вскрытые окна
Figure 9 – Copper plated openings

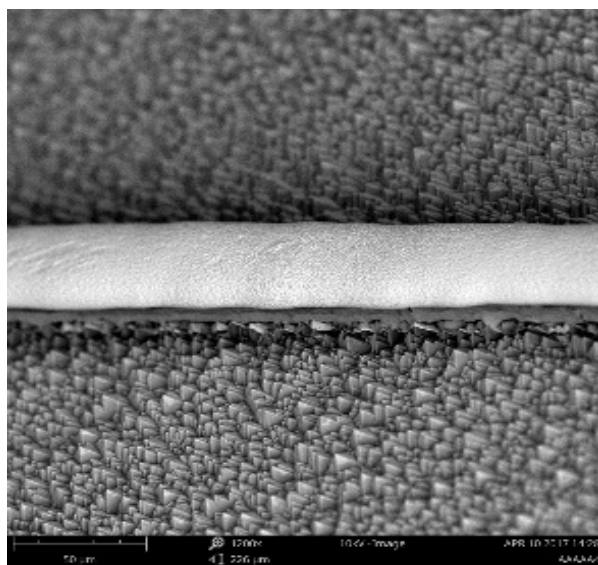


Рисунок 10 – Гальванически осажденная медная дорожка
Figure 10 – Copper plated finger

Заключение

Исследована возможность использования слоя нитрида кремния как маски в процессе гальванического осаждения медного электрода для гетероструктурных солнечных элементов, определены требования к толщине зародышевого слоя (400 нм в случае пленки серебра), достаточной для защиты слоев ИТО и аморфного кремния при вскрытии контактных окон лазерным излучением импульсами длительности 270 фс. Установлена плотность энергии от 0,9 – 1 Дж/см², позволяющая в исследуемой конструкции получать вскрытые контактные окна.

Библиографический список

1. Roters G., Krause J., Leu S., Richter A., Strahm B. Heterojunction technology. The solar cell of the future. https://www.meyerburger.com/user_upload/dashboard_news_bundle/da4c7a0b7c33e8e21ccddace78c76513b12cc727.pdf.
2. Letize A., Lee B., Gullen D. Wet chemical metallization silicon solar cells: status and perspective of industrial application. 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, Germany, 2016. <https://www.eupvsec-proceedings.com/proceedings?eventId=23&topicId=155&subtopicId=494&paper=36801>.
3. Myungsu Kim, Sungchan Park, Dongseop Kim. Highly efficient PERC cells fabricated using the low cost ablation process // Solar energy materials and solar cells. October 2013, 117:126-131.
4. Bonse J., Mann G., Kruger J., Marcincowski M., Eberstein M. Femtosecond light-induced removal of silicon nitride layers from doped and textured wafers used in photovoltaics // Thin solid films 542 (2013) 420-425.
5. Заярный Д. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Сараева И. Н., Старцева Е. Д., Хмельницкий Р. А. Нелинейные механизмы поглощения при фемтосекундной лазерной абляции поверхности силикатного стекла // Письма в ЖЭТФ. 103:5 (2016), С 350-354.
6. Кошелев О. Г., Васильев Н. Г., Региневич М. А., Шнайштейн И. В. Бесконтактное обнаружение неоднородностей фоточувствительности гетероструктур типа НИТ на основе α -Si:H / c-Si // Материалы XVI Всероссийского семинара «Волновые явления в неоднородных средах» имени А. П. Сухорукова (Волны 2018). 2018. Т. 82, № 11, С.1558-1562.
7. Шуленкова В. А., Луценко Е. В., Данильчик А. В., Соловьев Я. А., Петлицкий А. Н., Кирсирова М. В. Фемтосекундное лазерное скрайбирование сапфира на длинах волн 1040 и 520 нм // Доклады БГУИР. 2019. № 7(125). С.152-156.

UDC 621.315.592

INVESTIGATION OF SILICON NITRIDE AS A MASK FOR COPPER PLATED GRID OF HETEROJUNCTION SILICON SOLAR CELLS

M. A. Reginevich, General manager, «RST» llc, Moscow, Russia;

orcid.org/0000-0003-0412-2200, e-mail m.reginevich@gmail.com

S. M. Karabanov, Dr. Sc. (Tech.), full professor, RSREU, Ryazan, Russia;

orcid.org/0000-0003-3887-7062, e-mail: smkarabanov@gmail.com

V. E. Bugrov, Ph.D. (Phys. and Math.) researcher, «Femtonica» llc, Moscow, Russia;

orcid.org/0000-0002-8279-2261/, e-mail: bugrovaev@gmail.com

The aim of the work is to research the possibilities of applying silicon nitride as a mask for copper plating of hetero-junction n-type monocrystalline silicon solar cells as well as to study the features of contact windows opening by femtosecond pulse laser. The fluence that is necessary to open contact windows when using thin silver film layer is determined. The results clarify the process of thin dielectric film ablation from seed layer by femtosecond laser pulses.

Key words: silicon crystalline solar cells, hetero-junction solar elements, amorphous silicon layers, silicon nitride, femtosecond laser pulse, galvanic copper deposition

DOI: 10.21667/1995-4565-2020-74-129-135

References

1. Roters G., Krause J., Leu S., Richter A., Strahm B. Heterojunction technology. The solar cell of the future. https://www.meyerburger.com/user_upload/dashboard_news_bundle/da4c7a0b7c33e8e21ccddace78c76513b12cc727.pdf.
2. Letize A., Lee B., Gullen D. Wet chemical metallization silicon solar cells: status and perspective of industrial application. 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, Ger-

many, 2016. <https://www.eupvsec-proceedings.com/proceedings?eventId=23&topicId=155&subtopicId=494&paper=36801>.

3. **Myungsu Kim, Sungchan Park, Dongseop Kim.** Highly efficient PERC cells fabricated using the low cost ablation process. *Solar energy materials and solar cells*. October 2013, 117:126-131.

4. **Bonse J., Mann G., Kruger J., Marcincowski M., Eberstein M.** Femtosecond light-induced removal of silicon nitride layers from doped and textured wafers used in photovoltaics. *Thin solid films*. 542 (2013), pp. 420-425.

5. **Zayarny D. A., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Sarayeva I. N., Startseva E. D., Khmelnitskii R. A.** Nelinejnye mekhanizmy pogloshcheniya pri femtosekundnoj lazernoj ablyacii poverhnosti silikatnogo stekla. *Pis'ma v ZHETF*. 103:5 (2016), pp. 350-354. (in Russian).

6. **Koshelev O. G., Vasil'ev N. G., Reginevich M. A., SHnajdshtejn I. V.** Beskontaktное obnaruzhenie neodnorodnostej fotochuvstvitel'nosti geterostruktur tipa HIT na osnove α -Si:H / c-Si. *Materialy XVI Vserossijskogo seminaru «Volnovye yavleniya v neodnorodnyh sredah» imeni A. P. Suhorukova (Volny 2018)*. 2018, vol. 82, no. 11, pp.1558-1562. (in Russian).

7. **Shulenkova V. A., Lucenko E. V., Danil'chik A. V., Solov'ev Ya. A., Petlickij A. N., Kirosirova M. V.** Femtosekundnoe lazernoe skrajbirovanie sapfira na dlinah voln 1040 i 520 nm. *Doklady BGUIR*. 2019, no. 7(125), pp.152-156. (in Russian).