

文章编号 1004-924X(2016)02-0343-07

# 电化学机械复合抛光薄膜太阳能电池柔性不锈钢衬底

张克华\*, 石 栋, 刘润之, 肖志兰, 程光明  
(浙江师范大学 精密机械研究所, 浙江 金华 321004)

**摘要:** 设计了针对薄膜太阳能电池柔性不锈钢衬底的电化学机械复合抛光法以满足其对表面粗糙度、光反射率和有害物质扩散的要求。首先, 设计并制造了一种用于平面加工的复合阴极刀具, 理论分析了它的材料去除机理。然后, 结合法拉第原理和黏着摩擦理论分析了电化学腐蚀行为和摩擦力作用行为, 解决了电化学腐蚀和机械去除钝化膜的匹配一致性问题。最后, 以 50 mm×50 mm×0.3 mm 规格的 304 不锈钢为阳极工件, 对提出的方法进行了实验验证。结果显示: 对衬底加工 20 min 后, 其表面粗糙度  $R_a$  从 124 nm 降到 10 nm; 表面反射率从加工前的 56.8% 提高到 62.4%; 表面金属氧化层的形成(氧化铁和氧化铬), 有效阻挡了 Fe 和 Cr 离子的扩散。实验显示, 提出的方法是处理柔性不锈钢表面的有效方法, 成本低、效率高。

**关键词:** 电化学复合抛光; 薄膜太阳能电池; 柔性衬底; 不锈钢薄片; 材料去除; 黏着摩擦; 光反射率

**中图分类号:** TG662; TM914.42 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20162402.0343

## Electrochemical mechanical polishing of thin film solar cell flexible stainless steel substrate

ZHANG Ke-hua\*, SHI Dong, LIU Run-zhi, XIAO Zhi-lan, CHENG Guang-ming

(Institute of Precision Machinery, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

\* Corresponding author, E-mail: mature@zjnu.edu.cn

**Abstract:** A novel method integrating electrochemical machining with mechanical action was proposed to polish the flexible metal foil to satisfy the requirements of thin-film solar cell flexible stainless steel substrate for lower surface roughness, higher light reflection rate and lower harmful impurity. Firstly, a compound cathode was designed and manufactured for machining flat surfaces, meanwhile its mechanism on the material removal was analyzed. Then, the electrochemical corrosion behaviors and friction effects were analyzed based on the Faraday law and adhesion friction theory, by which the match action between electrochemical corrosion and mechanical action was resolved. Finally, taking the 304 stainless steel sized 50 mm×50 mm×0.3 mm as the workpiece, an experiment was conducted to demonstrate above analysis. The results show that the surface roughness has changed from  $R_a$ 124 nm to  $R_a$ 10 nm and the reflection rate changed from 56.8% to 62.4% after polishing time of 20 min. Moreover, a metal oxide layer( $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ) is formed, which blocks the diffusion of Fe and Cr. These results indicate that the method proposed has higher efficient and economical to process thin film solar cells with flexible stainless steel foils.

收稿日期: 2015-08-20; 修订日期: 2015-09-27.

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(No. LY14E050005)

**Key words:** composite electrochemical polishing; thin-film solar cell; flexible substrate; stainless steel foil; material removal; adhesion friction; reflectivity

## 1 引言

柔性薄膜太阳能电池因具有可弯曲、不易破碎、质量轻且应用广泛等优点,成为工业和学术界研究的热点。不锈钢薄片作为薄膜太阳能电池柔性衬底具有显著优势,能够满足太阳能电池基板所需的全部性能<sup>[1]</sup>:1)足够的强度,可承受制备过程中的张拉应力;2)良好的热稳定性,使制备过程中衬底保证一定的温度;3)热膨胀系数与 p-n 结光电转换材料相匹配;4)良好的透光性。此外,还具有耐高温、耐腐蚀、导电性能优越、延展性好、价格低等优点<sup>[2]</sup>。由于,薄膜太阳能电池不锈钢衬底的表面粗糙度、光反射率和有害离子(Fe, Cr)扩散是影响电池转化效率的主要因素,因而,其表面处理具有重要意义。现有加工方法主要包括化学抛光、化学机械抛光(Chemical Mechanical Polishing, CMP)<sup>[3-6]</sup>、电化学抛光(Electrochemical Polishing, ECP)和电化学机械抛光(Electrochemical Mechanical Polishing/Planarization, ECMP);比较而言,电化学机械复合抛光具有更高效率和表面质量的优势。

ECMP 电化学机械复合抛光,应用于难加工材料且表面质量要求高(如凸轮、齿轮、叶轮等难加工重要零件)和面积平面加工中(如金属薄片,金属板材等)。国内外相应研究包括 Cu 平坦化研究<sup>[7-12]</sup>,表面粗糙度达到纳米级别且达到较高的平坦化水平;不锈钢表面抛光研究<sup>[13-15]</sup>,表面粗糙度降至 Ra10 nm,进而提高薄膜太阳能电池的转化效率;轴承滚子、凸轮、齿轮抛光<sup>[16-19]</sup>,保证了零件的形状精度和表面质量,进而提高了使用性能和寿命。其原理是以电化学非接触去除材料为主,机械作用主要是保证电解的持续和稳定(去除电解中产生的钝化膜)同时兼有少量的机械材料去除;该方法一方面具有电解特种抛光低切削力切削热的优点,另一方面保证了加工的效率 and 可持续性。目前,ECMP 研究设备和研究方法的实验设备主要基于 CMP 的装置<sup>[20,21]</sup>,主要包括抛光盘(Polishing Pad, PP)和电解浆(Electrolyte

Slurry, ES),电解浆由电解质以及微细磨料构成。微量机械行为主要依靠抛光盘或电解液中的磨料的摩擦和挤压作用,技术要点在于电压和机械压力的配合关系。主要方法是通过试验设计优化工艺参数如电解液浓度、电压、泵压力、电极间隙等来获得理想表面质量。

本文抛光方法所采用设备基础为三轴数控平台,将阴极工具设计制造成刀具直接安装在机床主轴;表面加工路径可直接通过数控编程软件自动产生并控制。在现有数控机床上增加可拆卸的相应配备(电解槽、导电机构、电解液循环装置等)即可实现加工。一方面可以方便更换不同阴极刀具,另一方面可以精确控制走刀路径和电极间隙;提高了加工精度和效率。根据法拉第定律和黏着摩擦理论从理论上分析了电化学反应行为和摩擦力作用行为。并且结合所设计制造的复合阴极结构分析了两者的匹配适应需满足的条件。与现有的 ECMP 相比,极间压力要小因而表面划伤减小,且平坦化效率要高。

## 2 理论分析

### 2.1 加工原理分析

试验设计制造了一种复合阴极刀具,主要由磨具与阴极为弹性连接构成,使得极间间隙可调同时与阳极工件保持弹性接触。图 1 所示为复合加工原理图,其中极间充满电解液,  $h$  为微量去除层(主要是电化学反应层和钝化层),符合法拉第定律:

$$\begin{aligned} W &= \eta k Q = \eta k I t \\ V &= \eta \frac{k}{\rho} I t = \eta \omega I t = \eta \omega A i t \end{aligned} \quad (1)$$

式中:  $W$ 、 $k$ 、 $V$ 、 $\eta$ 、 $I$ 、 $\omega$ 、 $A$ 、 $i$ 、 $t$  分别为反应物的量、质量电化当量、反应物的体积、电流效率、电流、体积电化当量、电解面积、电流密度和电解时间。

$$\begin{aligned} V &= A h \\ h &= \frac{V}{A} = \frac{\eta \omega A i t}{A} = \eta \omega i t \end{aligned} \quad (2)$$

式中:  $h$  为加工深度;图 1(c)所示为复合阴极表面

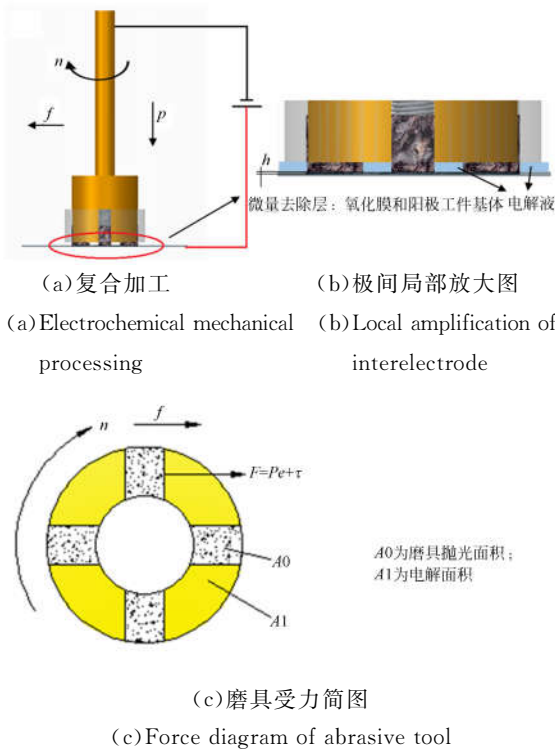


图 1 加工原理示意图  
Fig. 1 Schematic view of micro-material removal with designed compound cathode tool

结构,其中  $A_0$  为磨具研磨面积、 $A_1$  为电化学腐蚀面积,加工中电解研磨交替进行,主轴 1/4 转时完整完成零件面积为  $(A_0 + A_1)$  的一次电解研磨,  $F$  为理论上磨具所受力,按照 Bowden 和 Tabor<sup>[22]</sup> 建立的黏着摩擦理论,模型如图 2 所示,其计算公式为:

$$\begin{aligned} F &= T + P_e = A\tau_b + S\sigma_s \\ S &= hl \\ A &= bl \end{aligned} \quad (3)$$

式中:  $T$ 、 $P_e$ 、 $A$ 、 $\tau_b$ 、 $S$ 、 $\sigma_s$ 、 $h$ 、 $b$ 、 $l$  分别为剪切力、犁沟力、剪切面积、黏着结点的剪切强度、犁耕面积、犁沟厚度、磨具底面的宽度和长度。

摩擦系数计算公式为:

$$\begin{aligned} f &= \frac{F}{W} = \frac{A\tau_b + S\sigma_s}{A\sigma_s} = \frac{\tau_b}{\sigma_s} + \frac{h}{b}, \\ W &= A\sigma_s = bl\sigma_s \end{aligned} \quad (4)$$

式中:  $W$  为正压力;

按修正黏着摩擦理论<sup>[22]</sup>,摩擦系数可表示为:

$$\begin{aligned} f &= \frac{\tau_1}{\sigma_s} + \frac{h}{b}, \\ \tau_1 &= c\tau_b \end{aligned} \quad (5)$$

式中:  $\tau_1$ 、 $c$  分别是软表面膜的剪切强度极限和修

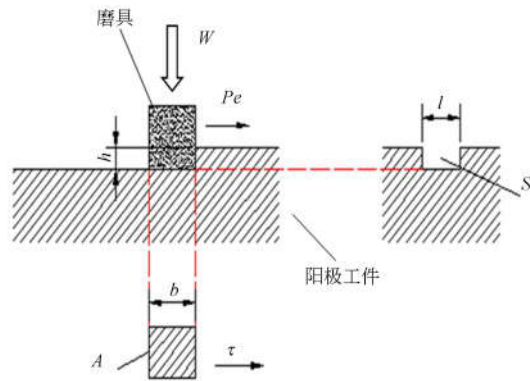


图 2 黏着摩擦犁沟剪切模型  
Fig. 2 Ploughing and shear model of adhesion friction

正系数 ( $c < 1$ )。电解机械复合抛光主要是以电化学腐蚀去除零件表面微量材料,机械作用主要去除表面残留腐蚀层和加工过程中产生的钝化层,各自作用的比例需要协调一致才能达到需要的抛光效果:设一定工艺条件下电解厚度为  $h$ ,此时所需去除钝化膜力为  $F$ ,而实际机械作用产生的钝化膜去除力为  $F_1$ ;如果电化学作用过强,机械作用相对较弱的情况下,则会使得  $F > F_1$ ,即表面钝化膜并不能全部有效去除,结果导致抛光表面不光亮;相反,如果  $F < F_1$ ,即工件表面最后作用的是机械作用,结果是表面将存在较大的机械力产生的刮痕和变质层,同样达不到预期表面质量。因此,关键技术在于使得  $F \approx F_1$ ,即为上述协调一致的情形。根据前面的理论分析,结合实际作用情况如图 3 所示(抛光中磨具始终以合适的压力与工件表面接触贴合)所示,  $h$ 、 $F$ 、 $F_1$  存在以下关系式:

$$h = \eta\omega it = \eta\omega \frac{I}{A_1} t, \quad (6)$$

$$F = \tau + P_e = bl\tau_1 + hl\sigma_s, \quad (7)$$

$$F_1 = \mu N. \quad (8)$$

式(6)为理论电解深度计算公式,式(7)为钝化膜去除理论所需的摩擦力,式(8)为实际抛光中所产生的摩擦力;且式中:  $N = k(z - h)$ 、 $\mu = f = \tau_1/\sigma_s + h/b$ 、 $k$ 、 $z$  为弹簧的弹性系数和  $Z$  方向的变形量,其中变量为  $\mu$ 、 $h$ 、 $I$ 、 $t$ 。时间  $t$  (单位面积内电解与钝化膜去除有效时间)相关的工艺参数有主轴转速  $n$ 、阴极进给速度  $f$ 。经上述分析,确定主要的影响因素为:主轴转速  $n$ 、电流  $I$ 、磨具压力  $P$  ( $P = N/A_0$ )、阴极刀具进给速度  $f$ 。由  $F = F_1$  确定函数  $f(z, h) = 0$ ,如图 4 所示,进而可以确定机械

研磨初始压力和电解腐蚀厚度的匹配关系如表 1 所示。式中有关变量取值为： $b=4\text{ mm}$ 、 $l=5\text{ mm}$ 、 $k=0.55\text{ N/mm}$ 、 $\sigma_s=10^3\text{ Pa}$ 、 $\tau_f=0.5\text{ Pa}$ 。图 4 所示为电解机械作用匹配下电化学腐蚀厚度与机械研磨压力满足的关系，由此可以选择合适的  $z$ 、 $I$ 、 $n$ 、 $f$ 。

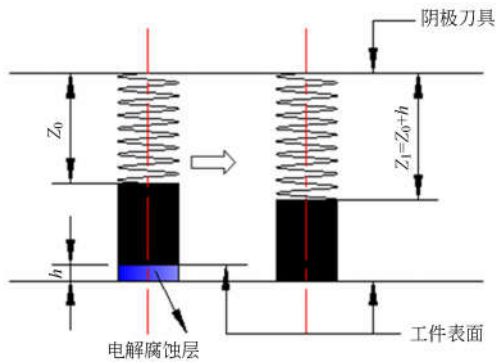


图 3 磨具适应性贴合示意图

Fig. 3 Illustration of abrasive tool's touch with the workpiece with proper pressure

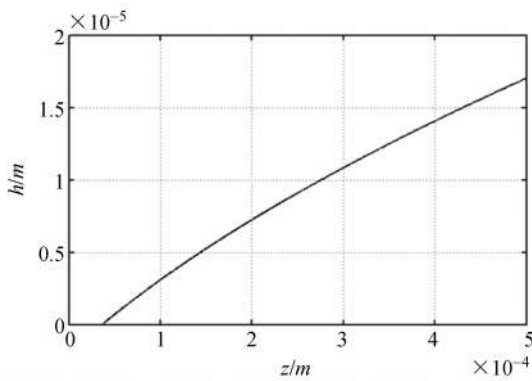


图 4 形变量( $z$ )和电解厚度( $h$ )关系

Fig. 4 Relation between  $z$  and  $h$

表 1 初始研磨压力( $P$ )电解厚度( $h$ )关系

Tab. 1 Relation between  $P$  and  $h$

$h/\mu\text{m}$	$z/\text{mm}$	$P/\text{kPa}$
3	0.1	2.7
7	0.2	5.4
11	0.3	8.1
14	0.4	10.8
17	0.5	13.5

### 3 加工试验

#### 3.1 试验装置简介

试验加工研究如图 5 所示；图 5(a)为阴极刀具与机床的连接实物图以及磨具（碳化硅 GC8000#）的在线修整；图 5(b)为复合加工实物图。该装置主要包括电解液循环系统、电源系统和数字控制系统等。电解液循环系统包括过滤净化模块、电解槽（保证电解液充满电极间隙）；电源系统包括直流供电电源 KDF-50/12、导电绝缘结构（保证阳极工件与电源正极导通同时与机床本体绝缘）。测量设备包括：徕卡白光共聚干涉显微镜 LeicaDCM3D,用于测量表面粗糙度和微观结构；X 射线粉末衍射仪(XRD, Philips PW 3040/60),用于检测表面化学成分；UV/VIS/NIR 分光光度计,用于测量镜面光反射率。



(a)磨具在线修整 (b)加工过程  
(a) In-process dressing (b) Processing  
图 5 试验实物图

Fig. 5 Photographic view of proposed ECMP

#### 3.2 试验方法

对上述所确定的影响因素进行  $L_{16}(4^5)$  正交试验；试验参数值如表 2 所示，正交矩阵设计如表 3 所示。

表 2 正交试验参数表

Tab. 2 Parameters of orthogonal experiments

参数	单位	值
主轴转速	$n/\text{rpm}$	1 000, 1 500, 2 000, 2 500
电流	$I/\text{A}$	1, 2, 3, 4
形变量	$Z/\text{mm}$	0.1, 0.2, 0.3, 0.4
进给速度	$f/(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$	20, 40, 60, 80

表 3 正交试验设计表

Tab. 3 Design of orthogonal experiments

序号	主轴转速 $n/\text{rpm}$	电流 $I/\text{A}$	形变量 $Z/\text{mm}$	进给速度 $f/(\text{mm} \cdot \text{min}^{-1})$
1	1 000	1	0.1	20
2	1 000	2	0.2	40
3	1 000	3	0.3	60
4	1 000	4	0.4	80
5	1 500	1	0.2	60
6	1 500	2	0.1	80
7	1 500	3	0.4	20
8	1 500	4	0.3	40
9	2 000	1	0.3	80
10	2 000	2	0.4	60
11	2 000	3	0.1	40
12	2 000	4	0.2	20
13	2 500	1	0.4	40
14	2 500	2	0.3	20
15	2 500	3	0.2	80
16	2 500	4	0.1	60

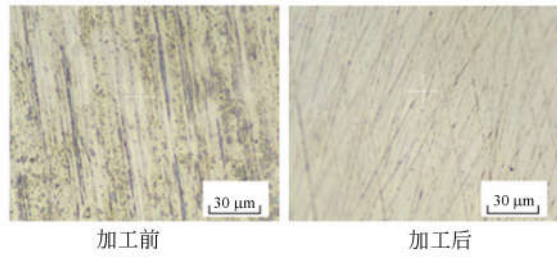
### 4 实验结果与分析

由上述的机理分析,结合试验加工确定最优工艺参数分别是: $n=2\ 000\ \text{rpm}$ 、 $P=10.8\ \text{kPa}$  ( $Z=0.4\ \text{mm}$ ,  $A_0=20\ \text{mm}^2$ )、 $i=1.2\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $I=2\ \text{A}$ ,  $A_1=155\ \text{mm}^2$ )、 $f=60\ \text{mm}/\text{min}$ 。ECMP 加工前后实物镜面和光学显微下表面微观纹理对比如图 6 所示,表面镜面效果和纹理得到显著提高;加工后经过 XRD 测量的物相分析图谱如图 7 所示:表明加工后,不锈钢薄片表面的氧化层 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 形成可阻挡有害元素扩散至电池的吸收层;加工前后表面粗糙度和三维轮廓的对比如图 8 所示,粗糙度从  $\text{Ra}124\ \text{nm}$  降低为  $\text{Ra}10\ \text{nm}$ ,表面平坦化程度显著提高。加工前后表面反射率如图 9 所示,显示加工后总反射率提高,从而



(a) 实物镜面比较

(a) Contrast of mirror surface



(b) 光学微观表面纹理比较

(b) Contrast of optical microscopic surface text

图 6 镜面和光学微观纹理对比图

Fig. 6 Contrast of mirror and optical microscopic surface before and after ECMP

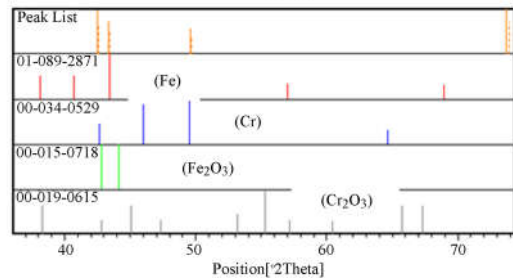
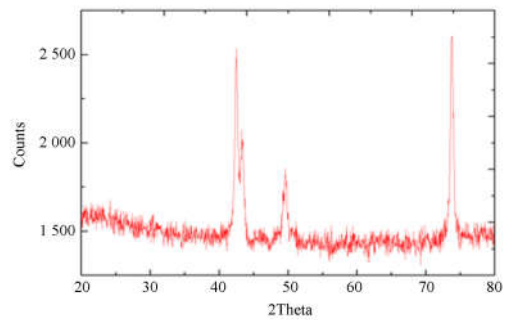
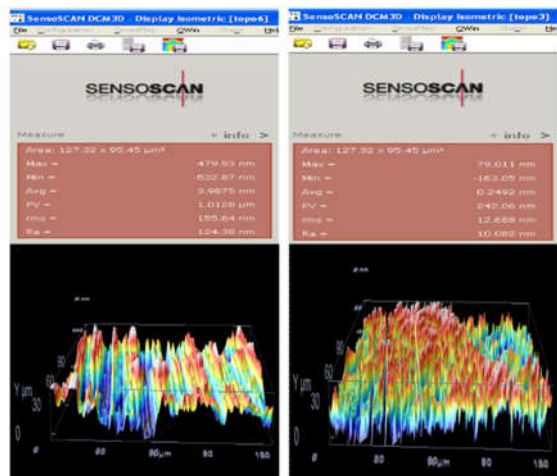


图 7 XRD 物相分析图谱

Fig. 7 Spectra of XRD phase analysis



加工前

加工后

图 8 表面粗糙度和 3D 轮廓

Fig. 8 Contrast of surface roughness and 3D morphology before and after ECMP

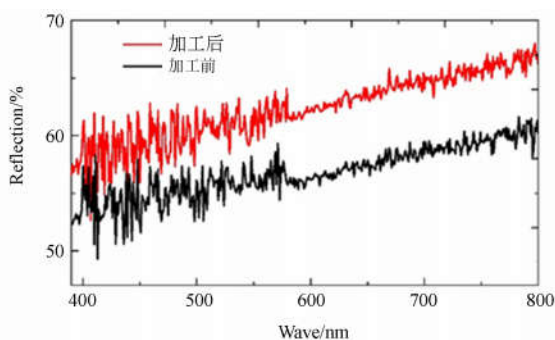


图 9 表面光反射率

Fig. 9 Surface total light reflection rate

提高了太阳能电池对光的吸收率。加工后总反射率提高从而提高太阳能电池光的吸收率。

## 5 结 论

本文针对柔性不锈钢衬底进行了电化学复合

### 参考文献:

- [1] 李荣荣,赵晋津,司华燕,等. 柔性薄膜太阳能电池的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(7): 878-885. LI R R, ZHAO J J, SI H Y, *et al.*. Development of flexible thin film solar cells [J]. *Journal Of The Chinese Ceramic Society*, 2014, 42(7): 878-885. (in Chinese)
- [2] LOPEZ-MARINO S, NEUSCHITZER M, SANCHEZ Y, *et al.*. Earth-abundant absorber based solar cells onto low weight stainless steel substrate [J]. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, 2014, 130: 347-353.
- [3] 居志兰,朱永伟,王建彬,等. 抛光介质对固结磨料化学机械抛光水晶的影响[J]. 光学精密工程, 2013, 21: 955-962. JU ZH L, ZHU Y W, WANG J B, *et al.*. Effect of slurries on chemical mechanical polishing of deoat-ive glasses by fixed-abrasive pad [J]. *Opt. Preci-sion Eng.*, 2013, 21: 955-962. (in Chinese)
- [4] 王彤彤. 应用表面改性技术降低烧结碳化硅反射镜面的表面反射[J]. 光学精密工程, 2014, 22: 3224-3230. WANG T T. decreasing surface scattering of sin-tered silicon carbide mirror by surface modification technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22: 3224-3230. (in Chinese)
- [5] 张峰. 非球面碳化硅表面改性层的数控化学机械抛

光[J]. 光学精密工程, 2013, 21: 3015-3020. ZHANG F. Computer-controlled chemical mechani-cal polishing of silicon modification layer on aspheric silicon carbide surface [J]. *Opt. Precision Engi-neering*, 2013, 21: 3015-3020. (in Chinese)

[6] 许雪峰,马冰迅,黄亦申,等. 利用复合磨粒抛光液的硅片化学机械抛光[J]. 光学精密工程, 2009, 17: 1588-1592. XU X F, MA B X, HUANG Y SH, *et al.*. chemi-cal mechanical polishing for silicon wafer by com-posite abrasive slurry [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17: 1588-1592. (in Chinese)

[7] LI W S, GUO D M, JIN Z J, *et al.*. Electrochemi-cal Mechanical Polishing of Copper with High Per-mittivity Abrasives [J]. *Materials And Manufac-turing Processes*, 2013, 28: 207-212.

[8] TRIPATHI A, SUNI II, LI Y Z, *et al.*. Cu Elec-trochemical Mechanical Planarization Surface Qual-ity [J]. *Journal Of the Electrochemical Society*, 2009, 156: H555-H560.

[9] SHATTUCK K G, LIN J Y, COJOCARU P, *et al.*. Characterization of phosphate electrolytes for use in Cu electrochemical mechanical planarization [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 8211-8216.

[10] JEONG S, BAE J, LEE H, *et al.*. Effect of me-chanical factor in uniformity for electrochemical mechanical planarization [J]. *Sensors And Actua-*

- tors a-Physical, 2010, 163: 433-439.
- [11] 翟文杰,梁迎春. 集成电路芯片制造中电化学机械平整化技术的研究进展[J]. 中国机械工程, 2008, 4(19): 498-503.
- ZHAI W J, LIANG Y C. Research Progresses on Electro-chemical Mechanical Planarization (ECMP) in the fabrication of integrated circuit wafers [J]. *China Mechanical Engineering*, 2008, 19(4): 498-503. (in Chinese)
- [12] SHATTUCK K G, WEST A C. An investigation of phosphate based ECMP electrolyte performance on feature scale planarization [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39: 1719-1724.
- [13] LEE S J, CHEN Y H, LIU C P, et al.. Electrochemical mechanical polishing of flexible stainless steel substrate for thin-film solar cells [J]. *International Journal Of Electrochemical Science*, 2013, 8: 6878-6888.
- [14] LIEN S Y, LEE S J, NAUTIYAL A, et al.. Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) Fabrication of Surface Treated (ECMP) Stainless Steel (SS430 and SS304) as Counter Electrode [J]. *Electrochemistry*, 2013, 81: 251-254.
- [15] 李邦忠. 大面积薄板和粗糙表面电化学机械光整加工技术研究[D]. 大连理工大学, 2004.
- LI B ZH. *Research on the electrochemical mechanical finishing technology for a large sheet and rough surface* [D]. Dalian University of Technology, 2004. (in Chinese)
- [16] XU W J, WEI Z F, SUN J, et al.. Surface quality prediction and processing parameter determination in electrochemical mechanical polishing of bearing rollers [J]. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 63: 129-136.
- [17] 李海滨. 凸轮电化学机械光整加工技术及控制系统研究[D]. 大连理工大学, 2005.
- LI H B. *The Research on Electrochemical Mechanical Finishing Technology on Cam Surface and its Control System* [D]. Dalian University of Technology, 2005. (in Chinese)
- [18] 王晓明, 周锦进. 电化学机械加工对汽车齿轮使用性能和寿命的影响[J]. 汽车工程, 2003: 49-53.
- WANG X M, ZHOU J J. How the electrochemical mechanical machining improve the performance and life of automobile parts [J]. *Automotive engineering*, 2003: 49-53. (in Chinese)
- [19] 庞桂兵, 阿达依·谢尔亚孜, 徐文骥, 等. 展成式电化学机械光整加工圆柱齿轮的齿面质量与精度特性[J]. 机械工程学报, 2011, 47(19): 163-167.
- PANG G B, ADAYI X E Y Z, XU W J, et al.. Surface quality and accuracy characteristics of cylindrical gears by generative electrochemical mechanical finishing [J]. *Journal Of Mechanical Engineering*, 2011, 47(19): 163-167. (in Chinese)
- [20] JOO S, LIANG H. Tribo-electrochemical characterization of copper thin films [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 99: 133-137.
- [21] JEONG S, LEE S, JEONG H. Effect of polishing pad with holes in electro-chemical mechanical planarization [J]. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85: 2236-2242.
- [22] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
- WENG SH T, ZHUANG P. *Principles of Tribology* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008. (in Chinese)

## 作者简介:



程光明(1957—),男,吉林长春人,教授,博士生导师,1982、1985、1996年于吉林工业大学分别获得学士、硕士和博士学位,现在主要从事压电驱动技术的研究。E-mail: cgm123@163.com

## 通讯作者:



张克华(1975—),男,湖南涟源人,博士,副教授,硕士生导师,2000年于大连铁道学院获学士学位,2004年于广西大学获硕士学位,2009年于浙江工业大学获博士学位,主要从事超精密加工技术及装备的研究。E-mail: mature@zjnu.edu.cn