

多晶硅太陽能電池制作工藝概述

孫鐵國 陳東 崔容強

袁曉

上海交通大學應用物理系太陽能所 上海空間電源研究所

摘要 大規模開發和利用光伏太陽能發電,提高電池的光電轉換效率和降低生產成本是其核心所在,由于近十年人們對太陽能電池理論認識的進一步深入、生產工藝的改進、IC技術的滲入和新電池結構的出現,電池的轉換效率得到較大的提高,大規模生產上,多晶硅電池的轉換效率已接近單晶硅電池,在非晶硅電池穩定性問題未得較大進展時,多晶硅電池受到人們的關注,其世界產量已接近單晶硅,本文對目前多晶硅太陽能電池的工藝發展分別從實驗室工藝和規模化生產兩個方面作了比較系統的描述。

1 緒論

眾所周知,利用太陽能有許多優點,光伏發電將為人類提供主要的能源,但目前來講,要使太陽能發電具有較大的市場,被廣大的消費者接受,提高太陽能的光電轉換效率,降低生產成本應該是我們追求的最大目標,從目前國際太陽能電池的發展過程可以看出其發展趨勢為單晶硅、多晶硅、帶狀硅、薄膜材料(包括微晶硅基薄膜、化合物基薄膜及染料薄膜)。從工業化發展來看,重心已由單晶向多晶方向發展,主要原因為:[1]可供應太陽能電池的頭尾料愈來愈少;[2]對太陽能電池來講,方形晶片更合算,通過澆鑄法和直接凝固法所獲得的多晶硅可直接獲得方形材料;[3]多晶硅的生產工藝不斷取得進展,全自動澆鑄爐每生產周期(50小時)可生產200公斤以上的硅錠,晶粒的尺寸達到厘米級;[4]由于近十年單晶硅工藝的研究與發展很快,其中工藝也被應用於多晶硅電池的生產,例如選擇腐蝕發射結、背表面場、腐蝕絨面、表面和體鈍化、細金屬柵電極,採用絲網印刷技術可使柵電極的寬度降低到50微米,高度達到15微米以上,快速熱退火技術用於多晶硅的生產可大大縮短工藝時間,單片熱工序時間可在一分鐘之內完成,採用該工藝在100平方厘米的多晶硅片上作出的電池轉換效率超過14%。據報道,目前在50~60微米多晶硅襯底上制作的電池效率超過16%。利用機械刻槽、絲網印刷技術在100平方厘米多晶上效率超過17%,無機械刻槽在同樣面積上效率達到16%,採用埋柵結構,機械刻槽在130平方厘米的多晶上電池效率達到15.8%。

下面從兩個方面對多晶硅電池的工藝技術進行討論。

2 實驗室高效電池工藝

實驗室技術通常不考慮電池制作的成本和是否可以大規模化生產,僅僅研究達到最高效率的方法和途徑,提供特定材料和工藝所能夠達到的極限。

2.1 關於光的吸收

對於光吸收主要是:

- (1) 降低表面反射;
- (2) 改變光在電池體內的路徑;
- (3) 採用背面反射。

對於單晶硅,應用各向異性化學腐蝕的方法可在(100)表面制作金字塔狀的絨面結構,降低表面光反射。但多晶硅晶向偏離(100)面,採用上面的方法無法作出均勻的絨面,目前採用下列方法:

[1] 激光刻槽

用激光刻槽的方法可在多晶硅表面制作倒金字塔結構,在500~900nm光譜範圍內,反射率為4~6%,與表面制作雙層減反射膜相當。而在(100)面單晶硅化學制作絨面的反射率為11%。用激光制作絨面比在光滑面鍍雙層減反射膜層(ZnS/MgF₂)電池的短路電流要提高4%左右,這主要是長波光(波長大於800nm)斜射進入電池的原因。激光制作絨面存在的問題是在刻蝕中,表面造成損傷同時引入一些雜質,要通過化學處理去除表面損傷層。該方法所作的太陽能電池通常短路電流較高,但開路電壓不太高,主要原因是電池表面積增加,引起復合電流提高。

[2] 化學刻槽

應用掩膜(Si₃N₄或SiO₂)各向同性腐蝕,腐蝕液可為酸性腐蝕液,也可為濃度較高的氫氧化鈉或氫氧化鉀溶液,該方法無法形成各向異性腐蝕所形成的那種尖錐狀結構。據報道,該方法所形成的絨面對700~1030微米光譜範圍有明顯的減反射作用。但掩膜層一般要在較高的溫度下形成,引起多晶硅材料性能下降,特別對質量較低的多晶材料,少子壽命縮短。應用該工藝在225cm²的多晶硅上所作電池的轉換效率達到16.4%。掩膜層也可用絲網印刷的方法形成。

[3] 反應離子腐蝕(RIE)

該方法為一種無掩膜腐蝕工藝,所形成的絨面反射率特別低,在450~1000微米光譜範圍的反射率可小於2%。僅從光學的角度來看,是一種理想的方法,但存在的問題是硅表面損傷嚴重,電池的開路電壓和填充因子出現下降。

[4] 制作減反射膜層

對於高效太陽能電池,最常用和最有效的方法是蒸鍍ZnS/MgF₂雙層減反射膜,其最佳厚度取決於下面氧化層的厚度和電池表面的特征,例如,表面是光滑面還是絨面,減反射工藝也有蒸鍍Ta₂O₅,PECVD沉積Si₃N₃等。ZnO導電膜也可作為減反材料。

2.2 金屬化技術

在高效電池的制作中,金屬化電極必須與電池的設計參數,如表面摻雜濃度、PN結深,金屬材料相匹配。實驗室電池一般面積比較小(面積小於4cm²),所以需要細金屬柵綫(小於10微米),一般採用的方法為光刻、電子束蒸發、電子鍍。工業化大生產中也使用電鍍工藝,但蒸發和光刻結合使用時,不屬於低成本工藝技術。

[1] 電子束蒸發和電鍍

通常,應用正膠剝離工藝,蒸鍍Ti/Pa/Ag多層金屬電極,要減小金屬電極所引起的串聯電阻,往往需要金屬層比較厚(8~10微米)。缺點是電子束蒸發造成硅表面/鈍化層介面損傷,使表面復合提高,因此,工藝中,採用短時蒸發Ti/Pa層,在蒸發銀層的工藝。另一個問題是金屬與硅接觸面較大時,必將導致少子復合速度提高。工藝中,採用了隧道結接觸的方法,在硅和金屬成間形成一

較薄的氧化層（一般厚度為 20 微米左右）應用功函數較低的金屬（如鈦等）可在硅表面感應一個穩定的電子積累層（也可引入固定正電荷加深反型）。另外一種方法是在鈍化層上開出小窗口（小于 2 微米），再澱積較寬的金屬柵綫（通常為 10 微米），形成 mushroom—like 狀電極，用該方法在 4cm² Mc-Si 上電池的轉換效率達到 17.3%。目前，在機械刻槽表面也運用了 Shallow angle (oblique)技術。

2.3 PN 結的形成技術

[1]發射區形成和磷吸雜

對於高效太陽能電池，發射區的形成一般采用選擇擴散，在金屬電極下方形成重雜質區域而在電極間實現淺濃度擴散，發射區的淺濃度擴散即增強了電池對藍光的響應，又使硅表面易于鈍化。擴散的方法有兩步擴散工藝、擴散加腐蝕工藝和掩埋擴散工藝。目前采用選擇擴散，15×15cm² 電池轉換效率達到 16.4%，n⁺⁺、n⁺區域的表面方塊電阻分別為 20■和 80■。

對於 Mc—Si 材料，擴散吸雜對電池的影響得到廣泛的研究，較長時間的磷吸雜過程（一般 3~4 小時），可使一些 Mc—Si 的少子擴散長度提高兩個數量級。在對襯底濃度對吸雜效應的研究中發現，即便對高濃度的襯底材料，經吸雜也能夠獲得較大的少子擴散長度（大于 200 微米），電池的開路電壓大于 638mv，轉換效率超過 17%。

[2]背表面場的形成及鋁吸雜技術

在 Mc—Si 電池中，背 p+p 結由均勻擴散鋁或硼形成，硼源一般為 BN、BBr、APCVD SiO₂: B₂O₈ 等，鋁擴散為蒸發或絲網印刷鋁，800 度下燒結所完成，對鋁吸雜的作用也開展了大量的研究，與磷擴散吸雜不同，鋁吸雜在相對較低的溫度下進行。其中體缺陷也參與了雜質的溶解和沉積，而在較高溫度下，沉積的雜質易于溶解進入硅中，對 Mc—Si 產生不利的影響。到目前為止，區域背場已應用於單晶硅電池工藝中，但在多晶硅中，還是應用全鋁背表面場結構。

[3]雙面 Mc—Si 電池

Mc—Si 雙面電池其正面為常規結構，背面為 N⁺和 P⁺相互交叉的結構，這樣，正面光照產生的但位於背面附近的光生少子可由背電極有效吸收。背電極作為對正面電極的有效補充，也作為一個獨立的載流子收集器對背面光照和散射光產生作用，據報道，在 AM1.5 條件下，轉換效率超過 19%。

2.4 表面和體鈍化技術

對於 Mc—Si，因存在較高的晶界、點缺陷（空位、填隙原子、金屬雜質、氧、氮及他們的復合物）對材料表面和體內缺陷的鈍化尤為重要，除前面提到的吸雜技術外，鈍化工藝有多種方法，通過熱氧化使硅懸掛鍵飽和是一種比較常用的方法，可使 Si-SiO₂ 界面的復合速度大大下降，其鈍化效果取決於發射區的表面濃度、界面態密度和電子、空穴的俘獲截面。在氫氣中退火可使鈍化效果更加明顯。採用 PECVD 澱積氫化硅近期正面十分有效，因為在成膜的過程中具有加氫的效果。該工藝也可應用於規模化生產中。應用 Remote PECVD Si₃N₄ 可使表面復合速度小于 20cm/s。

3 工業化電池工藝

太陽電池從研究室走向工廠，實驗研究走向規模化生產是其發展

的道路，所以能夠達到工業化生產的特征應該是：

[1]電池的制作工藝能夠滿足流水綫作業；

[2]能夠大規模、現代化生產；

[3]達到高效、低成本。

當然，其主要目標是降低太陽電池的生產成本。目前多晶硅電池的主要發展方向朝着大面積、薄襯底。例如，市場上可見到 125×125mm²、150×150mm² 甚至更大規模的單片電池，厚度從原來的 300 微米減小到目前的 250、200 及 200 微米以下。效率得到大幅度的提高。***京磁（Kyocera）公司 150×150 的電池小批量生產的光電轉換效率達到 17.1%，該公司 1998 年的生產量達到 25.4MW。

(1) 絲網印刷及其相關技術

多晶硅電池的規模化生產中廣泛使用了絲網印刷工藝，該工藝可用於擴散源的印刷、正面金屬電極、背接觸電極，減反射膜層等，隨着絲網材料的改善和工藝水平的提高，絲網印刷工藝在太陽電池的生產中將會得到更加普遍的應用。

a.發射區的形成

利用絲網印刷形成 PN 結，代替常規的管式爐擴散工藝。一般在多晶硅的正面印刷含磷的漿料、在反面印刷含鋁的金屬漿料。印刷完成后，擴散可在網帶爐中完成（通常溫度在 900 度），這樣，印刷、烘干、擴散可形成連續性生產。絲網印刷擴散技術所形成的發射區通常表面濃度比較高，則表面光生載流子復合較大，為了克服這一缺點，工藝上採用了下面的選擇發射區工藝技術，使電池的轉換效率得到進一步的提高。

b.選擇發射區工藝

在多晶硅電池的擴散工藝中，選擇發射區技術分為局部腐蝕或兩步擴散法。局部腐蝕為用干法（例如反應離子腐蝕）或化學腐蝕的方法，將金屬電極之間區域的重擴散層腐蝕掉。最初，Solarex 應用反應離子腐蝕的方法在同一臺設備中，先用大反應功率腐蝕掉金屬電極間的重滲雜層，再用小功率沉積一層氫化硅薄膜，該膜層發揮減反射和電池表面鈍化的雙重作用。在 100cm² 的多晶上作出轉換效率超過 13%的電池。在同樣面積上，應用兩部擴散法，未作機械絨面的情況下轉換效率達到 16%。

c.背表面場的形成

背 PN 結通常由絲網印刷 A 漿料并在網帶爐中熱退火后形成，該工藝在形成背表面結的同時，對多晶硅中的雜質具有良好的吸除作用，鋁吸雜過程一般在高溫區段完成，測量結果表明吸雜作用可使前道高溫過程所造成的多晶硅少子壽命的下降得到恢復。良好的背表面場可明顯地提高電池的開路電壓。

d.絲網印刷金屬電極

在規模化生產中，絲網印刷工藝與真空蒸發、金屬電鍍等工藝相比，更具有優勢，在目前的工藝中，正面的印刷材料普遍選用含銀的漿料，其主要原因是銀具有良好的導電性、可焊性和在硅中的低擴散性能。經絲網印刷、退火所形成的金屬層的導電性能取決於漿料的化學成份、玻璃體的含量、絲網的粗糙度、燒結條件和絲網版的厚度。八十年代初，絲網印刷具有一些缺陷，■如柵綫寬度較

大，通常大于 150 微米；■)造成遮光較大，電池填充因子較低；■)不適合表面鈍化，主要是表面擴散濃度較高，否則接觸電阻較大。目前用先進的方法可絲網印出綫寬達 50 微米的柵綫，厚度超過 15 微米，方塊電阻為 2.5 4m■，該參數可滿足高效電池的要求。有人在 15×15 平方厘米的 Mc—Si 上對絲網印刷電極和蒸發電極所作太陽電池進行了比較，各項參數幾乎沒有差距。

4 結束語

多晶硅電池的制作工藝不斷向前發展，保證了電池的效率不斷提高，成本下降，隨着對材料、器件物理、光學特性認識的加深，導致電池的結構更趨合理，實驗室水平和工業化大生產的距離不斷縮小。絲網印刷和埋柵工藝為高效、低成本電池發揮了主要作用，高效 Mc—Si 電池組件已大量進入市場，目前的研究正致力于新性薄膜結構、廉價襯底上的電池等，面對用戶，我們需要作的工作是實現更大批量的、低成本的生產，願我們更加努力實現這一目標。