

快速热处理法制备单晶硅太阳能电池

花聚团, 杨德仁, 席珍强, 倪利红, 阙端麟
(浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 利用快速热处理(Rapid Thermal Processing, RTP)技术,成功制备了单晶硅太阳能电池。在三个重要的热处理环节(磷扩散制作P-N结、热氧化、电极烧结)采用了快速热处理法,电极制作采用了丝网印刷。初步研究,用大面积的单晶硅片制备出转换效率为11%、开路电压为564.6 mV、短路电流密度为30.7 mA/cm²的太阳能电池。

关键词: 快速热处理(RTP); 硅; 太阳能电池

中图分类号: TK514

文献标识码: A

文章编号: 1009-6264(2006)06-0010-04



自从20世纪60年代出现快速热处理(Rapid Thermal Processing, RTP)技术以来,已经广泛地应用于微电子器件生产过程中。20世纪80年代中期以来,RTP技术开始在实验室里应用于太阳能电池制作^[1]。RTP工艺与常规热处理(Conventional Furnace Processing, CFP)工艺相比,具有缩短生产周期、节省能耗、提高效率等优势,因此,在太阳能电池行业,RTP工艺具有很大的应用前景。

近年来,国际上一些太阳能电池生产厂商和研究小组在实验室里应用RTP技术制备太阳能电池,取得了很大成果,使RTP太阳能电池的光电转化效率已经接近常规炉热处理(CFP)的太阳能电池^[2-6]。但是,他们一般都采用了IC工业中的光刻掩膜、蒸镀电极等工艺,这些高成本工艺不适合应用于太阳能电池的大规模生产线上。另外,我国企业和研究机构侧重于研究常规太阳能电池,在RTP太阳能电池方面的研究很少^[7]。

本文采用太阳能电池生产线上常用的丝网印刷电极的低成本工艺,在热处理阶段(包括磷扩散、热氧化和电极烧结)采用了RTP技术,制备出效率为11%的大面积太阳能电池,为RTP技术应用于太阳能电池生产线做一些有益的探索。

1 RTP系统结构及原理概述

RTP系统利用卤钨灯管对样品进行加热,常规热处理炉是用电阻丝进行加热。卤钨灯发出的光属于可见光波段,电阻丝发出的光则主要是红外波段的。常规扩散中,扩散基于热力学作用而进行,主要靠浓度梯度的作用。而在RTP扩散中,因为可见光波段的光的作用,除了热力学作用外,高能光子效应^[8-10]也起着非常重要的作用。也有研究者认为,RTP有氧化增强效应^[11],瞬态增强效应^[10,12]和场助效应^[13]等。一般来说,在相同条件下,RTP的扩散系数是常规扩散的5倍以上^[14]。另外,因为RTP系统用卤钨灯加热,炉腔升温速率可达150℃/s,20秒内可以从室温升到目标温度;循环水冷壁和风扇系统使降温速率也很快,可达到80℃/s。整个热处理过程只需数分钟,可大大提高生产效率,节省能耗和热预算。

2 实验材料及方法

实验所用的硅片为太阳能级、P型掺硼、电阻率为1Ω·cm的直拉单晶硅(Cz-Si)片。厚度为360μm,有效面积为62-91cm²。

2.1 织构

硅片经RCA工艺清洗后,放入具有一定配比的氢氧化钠、异丙醇(IPA)和水的混和溶液中,然后在80-85℃的水浴中加热40min,衬底上形成排列均匀、大小约为10μm的金字塔型织构。

2.2 制结及热氧化

经过织构的硅片进行液态磷源(来自Honeywell公司)旋涂。旋涂时间20s,转速为3500r/min。在250℃下烘焙13min,使磷源中的有机溶剂完全挥发。

收稿日期: 2006-01-11; 修订日期: 2006-03-27

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划(2004BA410A02);教育部留学回国人员基金和浙江省自然科学基金项目(Y105468)

作者简介: 花聚团(1980—),男,浙江大学硕士研究生,从事太阳能电池制备方面的研究,已发表论文1篇,电话:0571-87953003 转 8211, E-mail: justushua@yahoo.com.cn。

然后在快速热处理系统(RTP-300型)中通入高纯氧气氛,在30s内升温至950℃,保温50s。热处理完毕,稍微冷却,取出硅片。在10%的HF溶液中浸泡,去除样品表面磷硅玻璃层。然后重新放入RTP系统中,氧气氛中950℃热处理30s。处理之后, n^+ -Si层厚度为0.28 μm ,氧化层厚度约为20nm。

2.3 丝网印刷制备电极

喷涂钛酸丁酯后,烘干。然后采用丝网印刷的方法印刷正面和背面电极。电极厚度约为10 μm 。一定温度下烘干之后,放入RTP系统中,在Ar气氛保护下,850℃下热处理30s。 TiO_2 减反射膜厚度约为75-85nm。电池制作完成。结构如图1所示。

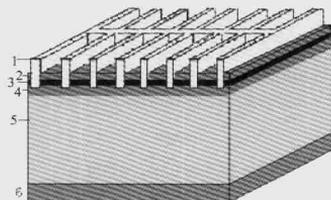


图1 太阳能电池结构示意图 1—顶栅指电极(Ag);
2— TiO_2 减反射膜;3—氧化层;4— n^+ -Si;
5—P-Si;6—背电极(Al)

Fig.1 Schematic structure of the solar cell

1—front contact;2— TiO_2 anti-reflectance layer;
3—oxidation layer;4— N^+ -Si;5—P-Si;6—back contact

这种结构的电池称为钝化发射极(Passivated Emitter Solar Cell,简称PESC)硅太阳能电池^[15],Green等人1984年首先研制出该结构电池。

3 实验结果与讨论

图2是由扩展电阻(Spreading Resistance Profiles, SRP)测得的经RTP磷扩散和快速热氧化(RTO)之后的载流子浓度随深度变化的关系图谱。可以看到,950℃ RTP磷扩散50s,P-N结结深约0.25 μm ,再经30s的RTO之后,结深增加到0.28 μm 左右。Hartiti等人^[16]利用常规热处理炉在950℃下热处理15min,也得到约0.25 μm 的结深。由此可见,RTP比常规热处理具有增强杂质扩散、节省热预算、提高生产效率的优势。Singh等人^[17]认为在RTP中,光化学作用起着非常重要的作用,Si-Si键破裂机制在RTP系统的卤钨灯管发出的高能光子作用下大大加强。另外,热处

理时氧化气氛对P扩散起着很重要的促进作用。

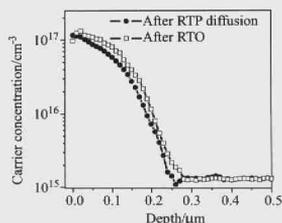


图2 RTP磷扩散后及RTO之后的扩展电阻(SRP)测试
Fig.2 SRP of emitter and of that after RTO

电池的结深只有0.28 μm ,这样的结深不够。这是因为太阳能电池工业生产线上使用丝网印刷电极工艺,为了做好欧姆接触,就必须有更深的发射结(0.3 μm 以上)。否则,烧结电极时浅结容易被烧穿,杂质扩散到结的空间电荷区,导致短路电流降低。图3和表1所示是我们制备的RTP太阳电池的几个性能,包括光电转换效率、填充因子、开路电压和短路电流和短路电流密度等。

表1 制备的部分太阳能电池的电学性能参数

Table 1 Electrical parameters of the RTP solar cells

No.	Area/cm ²	V_{oc} /mV	I_{sc} /mA	$I_{sc}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	F.F.	Eff(%)
D3	62	564.6	1903	30.7	0.635	11.02
D4	91	560.8	2420	26.6	0.559	8.35
E5	91	556	2399	26.4	0.462	6.77
E6	91	559	2596	28.5	0.479	7.64
E7	91	562	2035	24.3	0.498	6.8

由图3(a)看到,短路电流密度偏低。五个样品中短路电流密度最高为30.7mA/cm²(平均27.3mA/cm²)。这是因为,一方面,在进行高温处理时,各种有害的金属粒子,尤其是重金属粒子很可能被引入电池中,成为有效的复合中心,使少子寿命缩短,导致P-N结收集少子的效率严重下降,短路电流密度 I_{sc} 随之降低;第二,丝网印刷电极质量及烧结较差,导致串联电阻 R_s 偏大和并联电阻 R_{sh} 偏小,使暗电流过大,降低了短路电流;另外,正面电极栅线的遮光面积较大,减反射膜喷涂效果不好都导致电池对光的反射损失太大(见图4),也降低了短路电流密度 I_{sc} 。

从图3(b)看到,五个样品的开路电压值比较接近(约560mV),最高为564.6mV,但还是偏低。理想情况下,开路电压表达式如式(1)所示^[18]:

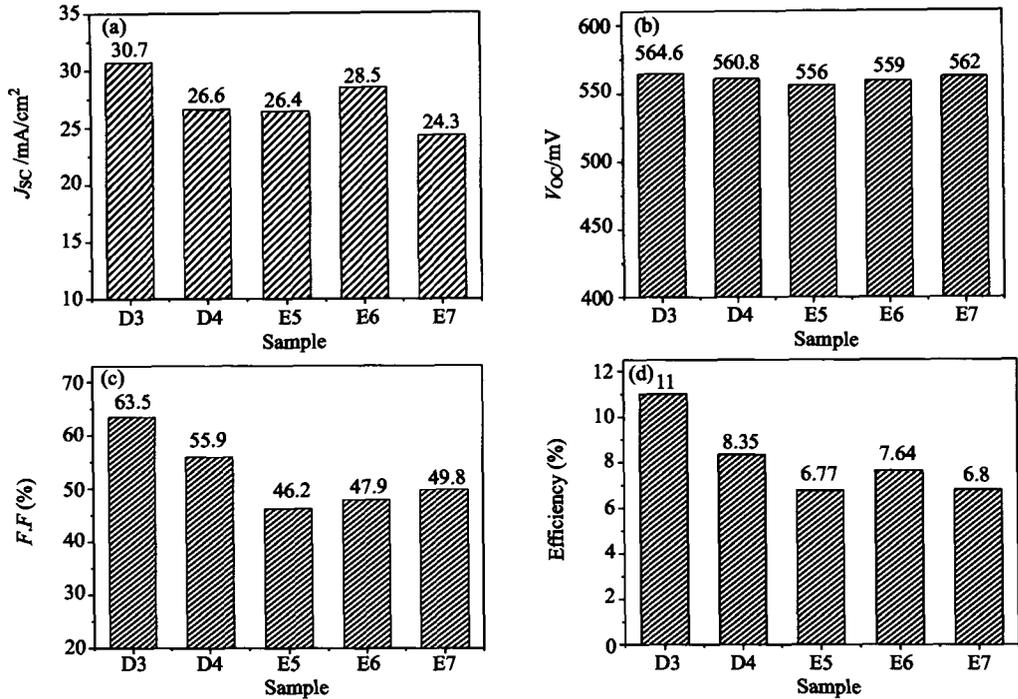


图3 RTP 太阳能电池各项性能 (a) 短路电流密度; (b) 开路电压; (c) 填充因子; (d) 转换效率
Fig.3 Electrical parameters of the RTP solar cells (a) J_{sc} ; (b) V_{oc} ; (c) fill factor; (d) conversion efficiency

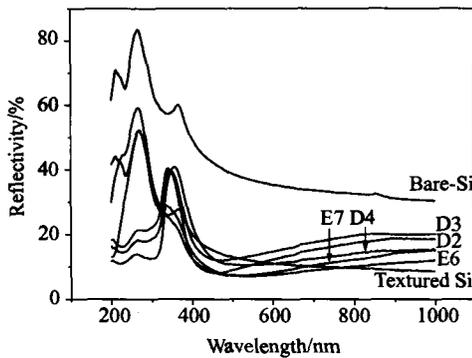


图4 抛光裸硅、织构硅片和 RTP 太阳能电池的反射光谱比较

Fig.4 Reflectance comparison of bare silicon, textured silicon and the RTP solar cells

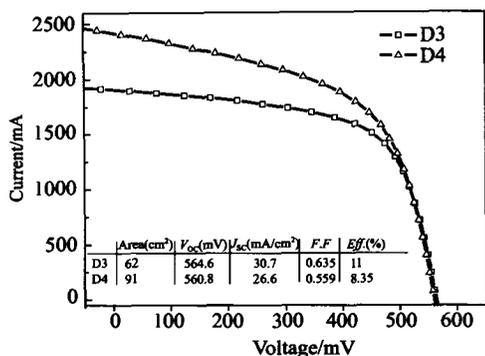
$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} + 1 \right) \quad (1)$$

其中, I_{ph} 为光生电流, 理想情况下短路电流 I_{sc} 等于光生电流 I_{ph} ; I_0 为 P—N 结反向饱和电流; q 是电子电荷; k 是玻耳兹曼常数, T 为绝对温度。 I_{sc} 偏小或 I_0 偏大都将使 V_{oc} 减小。反向饱和电流 I_0 表明了 P—N 结特性的好坏, 由此可以看出电池的 P—N 结工艺还有待改进。另外, 并联电阻 R_{sh} 小, 旁路漏电流大也是造成开路电压 V_{oc} 偏低的原因。引起并联电阻偏低的

原因有: 电池周边扩散层未刻蚀干净引起的短路、桥路或玷污造成的漏电。实验制作的电池, 因为经过织构, 绒面的“金字塔”塔尖容易被破坏, 所以丝网印刷电极后容易短路。总之必须注意三个关键的工艺步骤: “金字塔尖”不被破坏、等离子体周边刻蚀干净、边缘不被玷污^[19]。

影响开路电压 V_{oc} 和短路电流 I_{sc} 的因素都影响填充因子, 尤其是串联电阻和并联电阻都直接影响填充因子的大小。由图 4(c) 可以看到, E5 样品的填充因子很低, 只有 46.2%, D3、D4 样品稍高一些, 分别为 63.5% 和 55.9%, 但与常规太阳能电池和国外一些使用 RTP 技术制备的太阳能电池相比, 还是低了很多。如 Rohatgi 等人采用 RTP 工艺, 结合背场、蒸镀多层电极、光刻掩膜等工艺和浅结密栅结构, 制备出填充因子达 80.8% 的太阳能电池^[2]。由于手工丝网印刷电极的质量较差, 使串联电阻偏大、并联电阻偏小。另外, $0.28\mu\text{m}$ 的 P—N 结太浅, 且电池为织构结构, “金字塔尖”容易被破坏, 那么在电极烧结时塔尖部分容易被烧穿, 这样得到的 P—N 结的特性较差, 这些因素都导致填充因子偏低。所以, 良好的丝网印刷和电极烧结非常重要。

图 5 是制备电池中一些较好样品的 I - V 特性曲

图 5 部分太阳能电池的光照 $I-V$ 特性曲线Fig. 5 $I-V$ curves of Si solar cells under illumination

线。测试单位:北京太阳能研究所,测试条件:光照条件为 AM1.5(100 mW/cm²),测试温度 $24 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

4 结论

报道了利用快速热处理(RTP)技术成功制备出面积为 62cm²、效率为 11%、开路电压为 564.6mV、短路电流密度为 30.7mA/cm² 的单晶硅太阳能电池。在热处理阶段采用了 RTP 技术,在电极制作阶段采用了常规的丝网印刷方法。其性能同国际上其他研究者研制的 RTP 硅太阳能电池以及现有的常规硅太阳能电池相比,虽仍有一定差距,但有很大提升空间。

致谢:感谢宁波太阳能电源有限公司的周晓兵、肖剑锋高级工程师,感谢 Honeywell 公司电子材料部亚太区财务经理许启弘先生,北京太阳能研究所给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Campbell R B, Meier D L, Simultaneous junction formation using a directed energy light source[J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(10): 2210 - 2211.
 - [2] Rohatgi A, Chen Z, Doshi P, et al. High-efficiency silicon solar cells by rapid thermal processing[J]. Appl Phys Lett, 1994, 65(16): 2087 - 2089.
 - [3] Beyer A, Ebest G, Reich R. Metal-insulator-semiconductor solar cells with silicon oxynitride tunnel insulator by using rapid thermal processing[J]. Appl Phys Lett, 1996, 68(4): 508 - 510.
 - [4] Doshi P, Rohatgi A. 18% efficient silicon photovoltaic devices by rapid thermal diffusion and oxidation[J]. Electron Devices, IEEE Transactions, 1998, 45(8): 1710 - 1716.
 - [5] Stefan Peters, Christophe Ballif, Dietmar Borchert, et al. Record fast thermal processing of 17.5% efficient silicon solar cells[J]. Semicond Sci Technol, 2002, 17: 677 - 681.
 - [6] Rohatgi A, Kim K S, Nakayashiki K, et al. High-efficiency solar cells on edge-defined film-fed grown(18.2%) and string ribbon(17.8%) silicon by rapid thermal processing[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84(1): 145 - 147.
 - [7] 查超麟, 刘祖明, 陈庭金, 等. RTP 硅太阳能电池的研究进展[J]. 云南师范大学学报, 2003, 23(4): 25 - 33.
 - [8] Grabiec P B, Zagodzón-Wosik W, Lux G. Kinetics of phosphorus proximity rapid thermal diffusion using spin-on dopant source for shallow junctions fabrication[J]. J Appl Phys, 1995, 78(1): 204 - 211.
 - [9] Singh R, Cherukuri K C, Vedula L, et al. Low temperature shallow junction formation using vacuum ultraviolet photons during rapid thermal processing[J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(13): 1700 - 1702.
 - [10] Vittorio Privitera, Francesco Priolo, Giovanni Mannino, et al. The effect of reactive plasma etching on the transient enhanced diffusion of boron in silicon[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(13): 1834 - 1836.
 - [11] Stadler A, Sulima T, Schulze J, et al. Dopant diffusion during rapid thermal oxidation[J]. Solid-State Electronics, 2000, 44: 831 - 835.
 - [12] Horzel J, Allebe C, Szlufcik J, et al. Development of RTP for industrial solar cell processing[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 72: 263 - 269.
 - [13] Nijs J F, Szlufcik J, Poortmans J, et al. Advanced manufacturing concepts for crystalline silicon solar cells[J]. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1999, 46(10): 1948 - 1969.
 - [14] Rohatgi A, Narasimha S, Ebong A U, et al. Understanding and implementation of rapid thermal technologies for high-efficiency silicon solar cells[J]. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1999, 46(10): 1970 - 1977.
 - [15] Green M A, Blakers A W, Jiqun Shi, et al. 19.1% efficient silicon solar cell[J]. Appl Phys Lett, 1984, 44(12): 1163 - 1164.
 - [16] Hartiti B, Slaoui A, Muller J C, et al. Phosphorus diffusion into silicon from a spin-on source using rapid thermal processing[J]. J Appl Phys, 1992, 71: 5474 - 5478.
 - [17] Singh R, Sinha S, Thakur R P S, et al. Some photoeffect roles in rapid isothermal processing[J]. Appl Phys Lett, 1991, 58(11): 1217 - 1219.
 - [18] 刘刚, 余岳辉, 史济群, 等. 半导体器件[M]. 北京: 电子工业出版社, 2000: 187 - 188.
 - [19] 陈庭金, 袁海荣, 汪义川, 等. 工业化生产硅太阳能电池的特性分析[J]. 半导体光电, 1998, 19(6): 376 - 379.
- CHEN Ting-jin, YUAN Hai-rong, WANG Yi-chuan, et al. Analysis on properties of silicon solar cells by industrialized production[J]. Semiconductor Optoelectronics, 1998, 19(6): 376 - 379.