

多晶硅太阳能电池制作工艺概述

摘要:大规模开发和利用光伏太阳能发电,提高电池的光电转换效率和降低生产成本是其核心所在,由于近十年人们对太阳电池理论认识的进一步深入、生产工艺的改进、IC技术的渗入和新电池结构的出现,电池的转换效率得到较大的提高,大规模生产上,多晶硅电池的转换效率已接近单晶硅电池,在非晶硅电池稳定性问题未取得较大进展时,多晶硅电池受到人们的关注,其世界产量已接近单晶硅,本文对目前多晶硅太阳电池的工艺发展分别从实验室工艺和规模化生产两个方面作了比较系统的描述。

1 绪论

众所周知,利用太阳能有许多优点,光伏发电将为人类提供主要的能源,但目前来讲,要使太阳能发电具有较大的市场,被广大的消费者接受,提高太阳电池的光电转换效率,降低生产成本应该是我们追求的最大目标,从目前国际太阳电池的发展过程可以看出其发展趋势为单晶硅、多晶硅、带状硅、薄膜材料(包括微晶硅基薄膜、化合物基薄膜及染料薄膜)。从工业化发展来看,重心已由单晶向多晶方向发展,主要原因为:

[1]可供应太阳电池的头尾料愈来愈少;

[2]对太阳电池来讲,方形基片更合算,通过浇铸法和直接凝固法所获得的多晶硅可直接获得方形材料;

[3]多晶硅的生产工艺不断取得进展,全自动浇铸炉每生产周期(50小时)可生产200公斤以上的硅锭,晶粒的尺寸达到厘米级;

[4]由于近十年单晶硅工艺的研究与发展很快,其中工艺也被应用于多晶硅电池的生产,例如选择腐蚀发射结、背表面场、腐蚀绒面、表面和体钝化、细金属栅电极,采用丝网印刷技术可使栅电极的宽度降低到50微米,高度达到15微米以上,快速热退火技术用于多晶硅的生产可大大缩短工艺时间,单片热工序时间可在一分钟之内完成,采用该工艺在100平方厘米的多晶硅片上作出的电池转换效率超过14%。

据报道,目前在50~60微米多晶硅衬底上制作的电池效率超过16%。利用机械刻槽、丝网印刷技术在100平方厘米多晶上效率超过17%,无机机械刻槽在同样面积上效率达到16%,采用埋栅结

构,机械刻槽在130平方厘米的多晶上电池效率达到15.8%。

下面从两个方面对多晶硅电池的工艺技术进行讨论。

2 实验室高效电池工艺

实验室技术通常不考虑电池制作的成本和是否可以大规模化生产,仅仅研究达到最高效率的方法和途径,提供特定材料和工艺所能够达到的极限。

2.1 关于光的吸收

对于光吸收主要是:

- (1)降低表面反射;
- (2)改变光在电池体内的路径;
- (3)采用背面反射。

对于单晶硅,应用各向异性化学腐蚀的方法可在(100)表面制作金字塔状的绒面结构,降低表面光反射。但多晶硅晶向偏离(100)面,采用上面的方法无法作出均匀的绒面,目前采用下列方法:

[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结构,在500~900nm光谱范围内,反射率为4~6%,与表面制作双层减反射膜相当。而在(100)面单晶硅化学制作绒面的反射率为11%。用激光制作绒面比在光滑面镀双层减反射膜层(ZnS/MgF₂)电池的短路电流要提高4%左右,这主要是长波光(波长大于800nm)斜射进入电池的原因。激光制作绒面存在的问题是在刻蚀中,表面造成损伤同时引入一些杂质,要通过化学处理去除表面损伤层。该方法所作的太阳电池通常短路电流较高,但开路电压不太高,主要原因是电池表面积增加,引起复合电流提高。

[2]化学刻槽

应用掩膜(Si₃N₄或SiO₂)各向同性腐蚀,腐蚀液可为酸性腐蚀液,也可为浓度较高的氢氧化钠或氢氧化钾溶液,该方法无法形成各向异性腐蚀所形成的那种尖锥状结构。据报道,该方法所形成的绒面对700~1030微米光谱范围有明显的减反射作用。但掩膜层一般要在较高的温度下形成,引起多晶硅材料性能下降,特别是对质量较低的多晶材料,少子寿命缩短。应用该工艺在225cm²的

多晶硅上所作电池的转换效率达到 16.4%。掩膜层也可用丝网印刷的方法形成。

[3]反应离子腐蚀(RIE)

该方法为一种无掩膜腐蚀工艺,所形成的绒面反射率特别低,在 450~1000 微米光谱范围的反射率可小于 2%。仅从光学的角度来看,是一种理想的方法,但存在的问题是硅表面损伤严重,电池的开路电压和填充因子出现下降。

[4]制作减反射膜层

对于高效太阳电池,最常用和最有效的方法是蒸镀 ZnS/MgF₂ 双层减反射膜,其最佳厚度取决于下面氧化层的厚度和电池表面的特征,例如,表面是光滑面还是绒面,减反射工艺也有蒸镀 Ta₂O₅,PECVD 沉积 Si₃N₃ 等。ZnO 导电膜也可作为减反材料。

2.2 金属化技术

在高效电池的制作中,金属化电极必须与电池的设计参数,如表面掺杂浓度、PN 结深,金属材料相匹配。实验室电池一般面积比较小(面积小于 4cm²),所以需要细金属栅线(小于 10 微米),一般采用的方法为光刻、电子束蒸发、电子镀。工业化大生产中也使用电镀工艺,但蒸发和光刻结合使用时,不属于低成本工艺技术。

电子束蒸发和电铸

通常,应用正胶剥离工艺,蒸镀 Ti/Pa/Ag 多层金属电极,要减小金属电极所引起的串联电阻,往往需要金属层比较厚(8~10 微米)。缺点是电子束蒸发造成硅表面/钝化层界面损伤,使表面复合提高,因此,工艺中,采用短时蒸发 Ti/Pa 层,在蒸发银层的工艺。另一个问题是金属与硅接触面较大时,必将导致少子复合速度提高。工艺中,采用了隧道结接触的方法,在硅和金属成间形成一个较薄的氧化层(一般厚度为 20 微米左右)应用功函数较低的金属(如钛等)可在硅表面感应一个稳定的电子积累层(也可引入固定正电荷加深反型)。另外一种方法是在钝化层上开出小窗口(小于 2 微米),再淀积较宽的金属栅线(通常为 10 微米),形成 mushroom-like 状电极,用该方法在 4cm² Mc-Si 上电池的转换效率达到 17.3%。目前,在机械刻槽表面也运用了 Shallow angle (oblique)技术。

2.3 PN 结的形成技术

[1]发射区形成和磷吸杂

对于高效太阳能电池,发射区的形成一般采用选择扩散,在金属电极下方形成重杂质区域而在电极间实现浅浓度扩散,发射区的浅浓度扩散即增强了电池对蓝光的响应,又使硅表面易于钝化。扩散的方法有两步扩散工艺、扩散加腐蚀工艺和掩埋扩散工艺。目前采用选择扩散,15×15cm²

电池转换效率达到 16.4%,n⁺⁺、n⁺区域的表面方块电阻分别为 20Ω 和 80Ω。

对于 Mc-Si 材料,扩磷吸杂对电池的影响得到广泛的研究,较长时间的磷吸杂过程(一般 3~4 小时),可使一些 Mc-Si 的少子扩散长度提高两个数量级。在对衬底浓度对吸杂效应的研究中发现,即便对高浓度的衬底材料,经吸杂也能够获得较大的少子扩散长度(大于 200 微米),电池的开路电压大于 638mv,转换效率超过 17%。

[2]背表面场的形成及铝吸杂技术

在 Mc-Si 电池中,背 p+p 结由均匀扩散铝或硼形成,硼源一般为 BN、BBr、APCVD SiO₂:B₂O₈ 等,铝扩散为蒸发或丝网印刷铝,800 度下烧结所完成,对铝吸杂的作用也开展了大量的研究,与磷扩散吸杂不同,铝吸杂在相对较低的温度下进行。其中体缺陷也参与了杂质的溶解和沉积,而在较高温度下,沉积的杂质易于溶解进入硅中,对 Mc-Si 产生不利的影响。到目前为至,区域背场已应用于单晶硅电池工艺中,但在多晶硅中,还是应用全铝背表面场结构。

[3]双面 Mc-Si 电池

Mc-Si 双面电池其正面为常规结构,背面为 N⁺和 P⁺相互交叉的结构,这样,正面光照产生的但位于背面附近的光生少子可由背电极有效吸收。背电极作为对正面电极的有效补充,也作为一个独立的载流子收集器对背面光照和散射光产生作用,据报道,在 AM1.5 条件下,转换效率超过 19%。

2.4 表面和体钝化技术

对于 Mc-Si,因存在较高的晶界、点缺陷(空位、填隙原子、金属杂质、氧、氮及他们的复合物)对材料表面和体内缺陷的钝化尤为重要,除前面提到的吸杂技术外,钝化工艺有多种方法,通过热氧化使硅悬挂键饱和是一种比较常用的方法,可使 Si-SiO₂ 界面的复合速度大大下降,其钝化效果取决于发射区的表面浓度、界面态密度和电子、空穴的俘获截面。在氢气氛中退火可使钝化效果更加明显。采用 PECVD 淀积氮化硅近期正面十分有效,因为在成膜的过程中具有加氢的效果。该工艺也可应用于规模化生产中。应用 Remote PECVD Si₃N₄ 可使表面复合速度小于 20cm/s。

3 工业化电池工艺

太阳电池从研究室走向工厂,实验研究走向规模化生产是其发展的道路,所以能够达到工业化生产的特征应该是:

- [1]电池的制作工艺能够满足流水线作业;
- [2]能够大规模、现代化生产;

[3]达到高效、低成本。

当然,其主要目标是降低太阳能电池的生产成本。目前多晶硅电池的主要发展方向朝着大面积、薄衬底。例如,市场上可见到 $125 \times 125 \text{mm}^2$ 、 $150 \times 150 \text{mm}^2$ 甚至更大规模的单片电池,厚度从原来的300微米减小到目前的250、200及200微米以下。效率得到大幅度的提高。日本京磁(Kyocera)公司 150×150 的电池小批量生产的光电转换效率达到17.1%,该公司1998年的生产量达到25.4MW。

多晶硅电池的规模化生产中广泛使用了丝网印刷工艺,该工艺可用于扩散源的印刷、正面金属电极、背接触电极,减反射膜层等,随着丝网材料的改善和工艺水平的提高,丝网印刷工艺在太阳能电池的生产中将会得到更加普遍的应用。

a.发射区的形成

利用丝网印刷形成PN结,代替常规的管式炉扩散工艺。一般在多晶硅的正面印刷含磷的浆料、在反面印刷含铝的金属浆料。印刷完成后,扩散可在网带炉中完成(通常温度在900度),这样,印刷、烘干、扩散可形成连续性生产。丝网印刷扩散技术所形成的发射区通常表面浓度比较高,则表面光生载流子复合较大,为了克服这一缺点,工艺上采用了下面的选择发射区工艺技术,使电池的转换效率得到进一步的提高。

b.选择发射区工艺

在多晶硅电池的扩散工艺中,选择发射区技术分为局部腐蚀或两步扩散法。局部腐蚀为用干法(例如反应离子腐蚀)或化学腐蚀的方法,将金属电极之间区域的重扩散层腐蚀掉。最初,Solarex应用反应离子腐蚀的方法在同一台设备中,先用大反应功率腐蚀掉金属电极间的重掺杂层,再用

小功率沉积一层氮化硅薄膜,该膜层发挥减反射和电池表面钝化的双重作用。在 100cm^2 的多晶上作出转换效率超过13%的电池。在同样面积上,应用两部扩散法,未作机械绒面的情况下转换效率达到16%。

c.背表面场的形成

背PN结通常由丝网印刷A浆料并在网带炉中热退火后形成,该工艺在形成背表面结的同时,对多晶硅中的杂质具有良好的吸除作用,铝吸杂过程一般在高温区段完成,测量结果表明吸杂作用可使前道高温过程所造成的多晶硅少子寿命的下降得到恢复。良好的背表面场可明显地提高电池的开路电压。

d.丝网印刷金属电极

在规模化生产中,丝网印刷工艺与真空蒸发、金属电镀等工艺相比,更具有优势,在目前的工艺中,正面的印刷材料普遍选用含银的浆料,其主要原因是银具有良好的导电性、可焊性和在硅中的低扩散性能。经丝网印刷、退火所形成的金属层的导电性能取决于浆料的化学成份、玻璃体的含量、丝网的粗糟度、烧结条件和丝网版的厚度。八十年代初,丝网印刷具有一些缺陷,i)如栅线宽度较大,通常大于150微米;ii)造成遮光较大,电池填充因子较低;iii)不适合表面钝化,主要是表面扩散浓度较高,否则接触电阻较大。目前用先进的方法可丝网印出线宽达50微米的栅线,厚度超过15微米,方块电阻为 $2.5 \sim 4 \text{m}\Omega$,该参数可满足高效电池的要求。有人在 15×15 平方厘米的Mc-Si上对丝网印刷电极和蒸发电极所作太阳能电池进行了比较,各项参数几乎没有差距。

江苏研发改性有机氟硅聚合物

江苏三木集团已着手开发环氧改性有机氟硅聚合物,该项目已被江苏省科技厅审批为江苏省攻关项目。

该项目的研究课题是,在有机硅、氟高新材料强强接合的同时引入环氧基,以改善氟硅材料附着不好、硬度不高、强度一般、不易常温固化的缺点,使得产品的应用更加广泛,施工更加容易,性能上可互相弥补而有更出色的效果。其创新之

处在于以高含氟聚合物作为对象通过引发剂和催化剂实现其活化,以环氧树脂和有机氟作为主链接枝有机硅,加入功能性助剂改善其作为不同用途的不足点,采用通用设备实现其工业化生产。

据悉,该项目建成后将一改我国高级建筑、民用设施、化工厂等特殊场合的高防腐、防污、高耐候树脂长期依靠进口的局面。