

# 薄膜太阳能电池用 TCO 玻璃的工艺研究和应用

谢 军 郭 卫 白留森

中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司 河南洛阳 471000

**摘 要** 随着国家新能源政策的实施,薄膜太阳能电池必将得到更大的发展。提高薄膜太阳能电池效率的一个关键环节是作为前电极和背电极的透明导电膜(TCO)的性能。本文论述了目前常用的FTO(氧化锡掺氟)和正在投入工业化生产的AZO(氧化锌掺铝)这两种TCO的性能特点,适用的生产工艺及应用范围。作者认为:AZO具有优越的性能和可大面积制备的工艺(磁控溅射法),是未来理想的应用于薄膜太阳能电池的TCO材料。

**Abstract** At present,our country are promoting new and clean energy. TCO can be used as front and back electrode to effectively improve the efficiency of thin film solar cell.Characteristics、Growth technology、applied field of FTO and AZO is discussed here. We think AZO prepared by magnetron sputtering has super properties,is a very promising TCO materials for thin film solar cell in the future.

**关键词** 薄膜太阳能电池 透明导电膜 绒面 常压化学蒸发镀膜 磁控溅射镀膜

**Key words** Thin film solar cell TCO Light scattering Surface; APCVD Sputtering

哥本哈根气候大会召开后,低碳经济成为全球关注的焦点。人类日常生产和生活所排放的CO<sub>2</sub>是造成全球气候变暖的主要原因之一,要降低CO<sub>2</sub>的排放量,就要改变传统的矿物燃料发电方式,大力推广太阳能、核能、风能等新能源。太阳的能量对人类来说几乎是无限的,地球上的太阳能辐射量是当前地球上总能源消耗量的六万倍。利用太阳光来发电不会产生诸如二氧化碳、二氧化氮等有害的放射性物质等副产品。因此光伏市场前景无限。

今天,尤其在发达国家,人们已经用太阳能电池发电来作为清洁的可再生能源。目前在我们国家大量采用的还是晶硅太阳能电池,如尚德、阿特斯等企业所生产的就是这类电池。晶硅太阳能电池又分为单晶硅和多晶硅,技术相对成熟,转换率可达20%及25%<sup>[1]</sup>,但是晶硅电池制造时要消耗大量的电能和硅材料,而薄膜太阳能电池厚度只有几微米到几十微米,消耗材料是硅电池的百分之一,可沉积在玻璃、不锈钢、塑料、陶瓷上,适用范围广,节省大量硅材料。采用合适的生产工艺,可进行大面积沉积,大大提高生产效率,降低生产成本。因此被认为是发展前景最为光明的新型太阳能电池。

目前主要的薄膜太阳能电池有:碲化镉(CdTe)系薄膜太阳能电池、硒铜铜(CIS)系薄膜太阳能电池、非晶硅系薄膜太阳能电池、晶硅系薄膜太阳能电池。薄膜太阳能电池的制作要采用透明导电氧化物(TCO)薄膜作为前电极和后电极来导出电流。可使用的TCO材料包括ITO(氧化铟锡)、FTO(氧化锡掺氟)、AZO(氧化锌掺铝)等。随着薄膜太阳能电池市场的发展,TCO玻璃市场变得非常紧俏,可以说薄膜电池的发展在一定程度上取决于TCO的改进。FTO是目前常用材料;AZO处于试验向大规模生产转换阶段,具有很大的发展前途。本文我们主要对可作为薄膜太阳能电池前电极的FTO和AZO,作一探讨。

## 1 太阳能电池、玻璃基板、前电极(TCO)

### 1.1 薄膜太阳能电池的结构及发电原理

典型的薄膜太阳能电池的结构如图1所示:

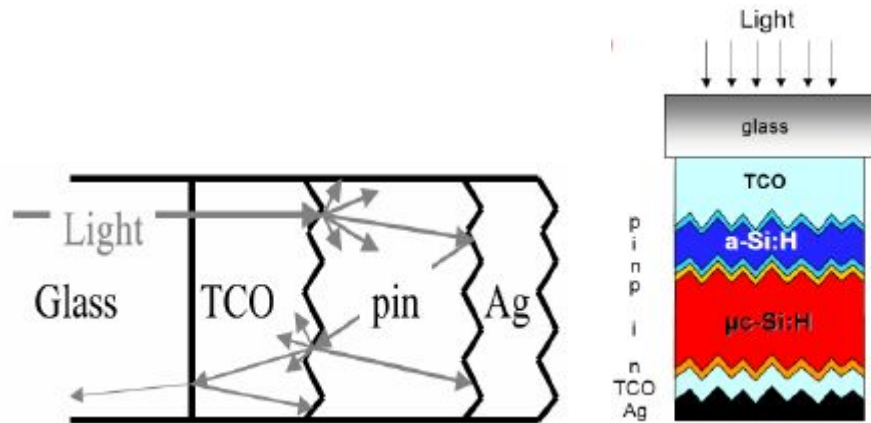


图1 薄膜太阳能电池的结构

薄膜太阳能电池的工作原理是基于半导体的光伏效应。位于 P 型半导体和 N 型半导体之间的半导体吸收层 (i 层) 在太阳光的照射下产生电子、空穴对, 由于 PN 结产生的电场的作用, 使电子、空穴分开, 从而产生光生电动势, 用前电极 (TCO) 和背电极 (金属电极) 接通外部电路就会产生电流, 从而实现发电。

### 1.2 开路电压与短路电流

如图2所示是薄膜太阳能电池的 I--V 特性曲线, 当太阳光照射到电池上时, 设电池 PN 结内建电场为  $V_b$ , 光生电子和空穴被分离形成的光生电动势为  $V_L$ ,  $V_L$  与内建电势  $V_b$  相反, 当  $V_L = V_b$  时, 达到平衡;  $I_L = 0$ ,  $V_L$  达到最大值, 称之为开路电压  $V_{oc}$ ; 此时当外电路接通时, 则形成最大光电流, 称之为短路电流  $I_{sc}$ , 此时  $V_L = 0$ ; 当外电路加入负载时, 则维持某一光电压  $V_L$  和光电流  $I_L$ 。

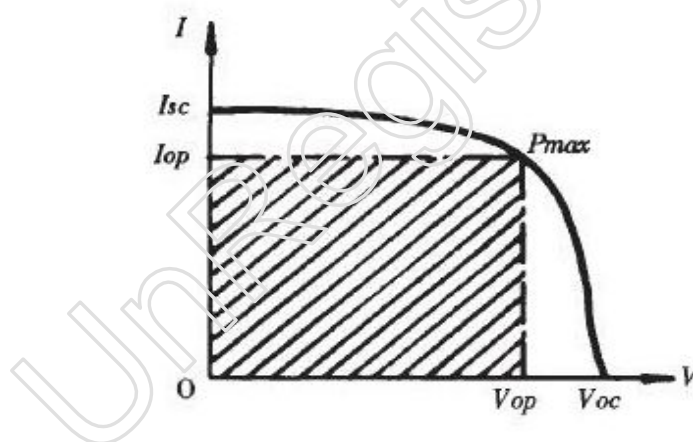


图2 薄膜太阳能电池 I--V 特性曲线

1.3 对玻璃基板的要求: 由于用玻璃作为太阳能电池基板时, 玻璃是朝向太阳的, 为尽可能多地透过太阳光, 原片要用含铁量低的超白玻璃, 如3毫米厚的玻璃透光率  $\geq 91.5\%$ , 增加电池对太阳光的吸收率。

1.4 陷光机理: 平行光透过平板玻璃, 经折射后仍是平行光。而透过呈绒面的玻璃后, 光线会向四周发散, 玻璃看起来表面是乳白色, 这就是散射现象。可以用雾度值来表示散光性的强弱, 雾度是散射光与总的透射光的比值 ( $H = T_{diff}/T_{tot}$ ), 利用光的散射作用可以提高入射光光程, 减少电池吸收层厚度, 降低生产成本; 减少反射, 增加吸收, 这就是陷光作用。大多数的膜, 如果表面面貌好的话, 在550 nm 波长位置, 雾度都会大约大于20%, 这已经有足够的陷光性了。

电池中陷光作用一般是靠作为前电极的 TCO 形貌和高反射率的背电极的组合来实现。然而由于发散光在电池组件内多次通过, 在光伏非活性层 (高掺杂的 n 型和 p 型硅层, 前电极和背反射电极) 的寄生光吸收也会增加。<sup>[2]</sup>

### 1.5 前电极 TCO 膜的适用标准

应用于前电极的 TCO 膜应具有高透明，高导电性/低电阻率；折射率匹配；易于制作陷光结构；材料本身光照稳定，具有适用于硅电池生长的理化性能和在富氢等离子体中保持稳定；易于微细加工如激光切割；原材料丰富，环境友好无毒；低成本。

## 2 FTO 玻璃的工艺与性能

目前非晶硅太阳能电池用的 FTO 膜玻璃基板基本上由日本的旭硝子、板硝子，美国 AFG 公司所垄断。价格高，每平方达20美元，议价空间小，供货不及时。

### 2.1 生产工艺

理论上来说，制备 FTO 膜的方法有阴极溅射、高温热分解喷涂、化学气相沉积等工艺。大气压下化学气象沉积（APCVD）由于工艺简单、沉积效率高、成本低、面积大，目前最常用。APCVD 沉积 FTO 膜属专利技术，只有几家掌握。

图3是 APCVD 工艺原理图：

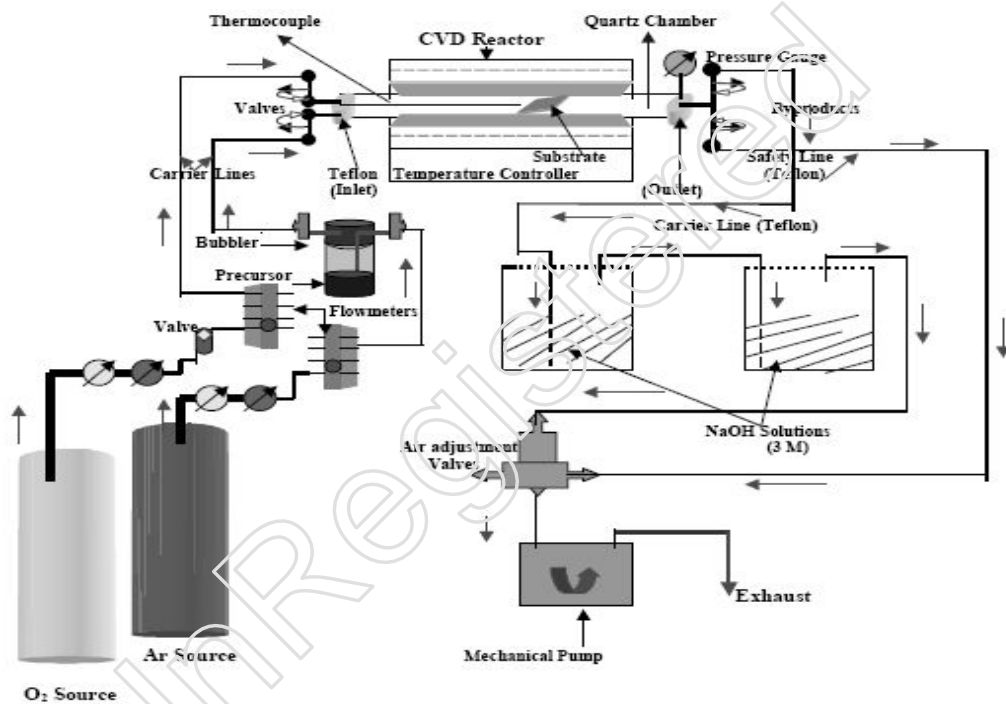
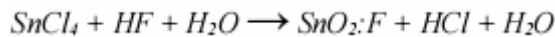


图3 APCVD 工艺原理图

APCVD 是指在大气状态下，通过喷头将各种反应气体（SnCl<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>O）导入热玻璃表面（通常玻璃温度为500—600℃，提供反应所需的能量），在玻璃表面发生如下反应：



从而在玻璃表面生成固体 FTO 膜。通过调整气体流量，可以得到合适的 FTO 膜的厚度。氮气不参与化学反应，有稀释作用，且形成气帘，使沉积室内的危险气氛不致外泄。反应过程中产生的废气要得到正确处理。

工艺过程包括反应气体的导入、反应气体在玻璃表面的扩散、气体分子吸附与玻璃表面、化学反应成固态膜、反应产物的排出处理等阶段。

实际生产中，FTO 膜的沉积又分离线、在线两种。离线生产需对玻璃重新加热，玻璃易变形，生产成本低。在线生产是在浮法线的锡槽部分，利用玻璃自身的热量进行镀膜，并在浮法线的冷端逐渐冷却。

APCVD 工艺的优点是沉积率比较高，适合连续生产。薄膜均匀度好，适用于大面积镀膜。缺点

是装备制造难度高，个别公司掌握，且是在大气压下，空气中杂质多，造成膜层含杂，需经常清洗沉积室。

## 2.2 FTO 膜的性能及影响因素

一般情况下，APCVD 工艺制作的 FTO 膜可达如下性能：透光率 $\geq 81\%$ ，雾度10—20%，面电阻 $\leq 12$ 欧姆，直接生成“类金字塔状”表面形貌。如图4：

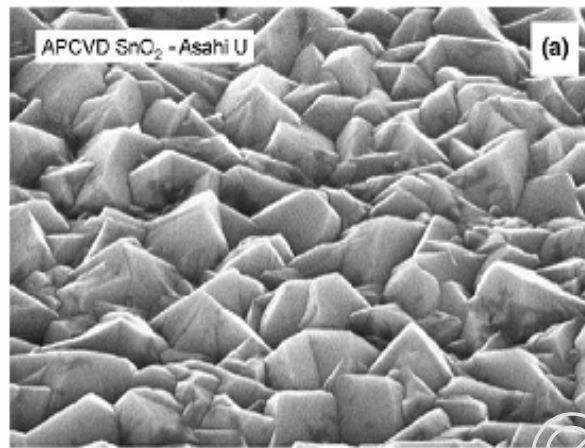


图4 典型的  $\text{SnO}_2:\text{F}$  膜 SEM 图

由于 FTO 膜的绒面结构是在 APCVD 工艺过程中形成的，膜的厚度和表面粗糙度直接决定了膜的性能。可控制的参数有：基片温度、反应气体压力、流量，气体混合比，气体的供给方式，充气、抽气速度等。保证基板玻璃温度的均匀性和反应气体气场的均匀性很重要。

## 3 AZO 玻璃的工艺与性能

### 3.1 生产工艺

制作 AZO 薄膜有多种方法，如喷雾热解法、蒸镀法、溶胶凝胶法、磁控溅射法。因磁控溅射法所需温度较低，粒子轰击能量大，膜层附着力强，可大面积镀膜，对镀 AZO 膜最实用。基于磁控溅射法镀大面积建筑镀膜玻璃已有成功经验，为实现生产大面积 AZO 膜这一目标，始于1999年11月，由溅射设备制造经验的厂家和有 TCO 太阳能电池制作经验的厂家联合起来做了研究，把用于生产大面积建筑镀膜玻璃的磁控溅射设备用来生产 AZO 膜<sup>[3]</sup>。

工艺描述：在一密闭的真空室内放置有特殊设计的阳极和阴极（装有溅镀材料），充入工艺气体（常用气体有 Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ ）。在电压的作用下气体分子产生电离，形成等离子体。带正电的离子受到电场的作用，加速飞向阴极，轰击靶材表面，轰击出的靶材原子以一定的速度沉积在所镀玻璃的表面形成薄膜。阴极背面放置磁铁产生磁场的作用在于束缚电子于靶材表面附近，提高气体的电离率进而提高靶材的溅射率，降低产生等离子体所需的真空度（ $1.33 \times 10^{-1}$ Pa 左右），减少靶材原子飞向玻璃表面途中的碰撞机会，增加轰击能量，增强膜层在玻璃表面的附着力。这就是磁控溅射镀膜工艺的基本原理。

目前磁控溅射工艺主要生产方式是用陶瓷靶（ $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ）进行交流溅射。由于采用惰性气体溅射，工艺过程稳定。但产品质量对陶瓷靶材的质量依赖性强。靶材价格昂贵，生产每平方米玻璃仅靶材成本要大于50元。

为降低生产成本，有人研究用金属合金靶来生产 AZO<sup>[4]</sup>。用金属合金靶（锌铝合金靶，其中铝的质量百分比为2%）可把靶材费用降至20元/平方米以下。用金属合金靶材镀制 AZO 时需要用氧气作为反应气体进行反应溅射，反应溅射的过程要比不反应溅射过程复杂的多。首先要解决反应生成物在靶材表面的“二次沉积”问题，最好使用交流电源来控制阴极；其次是要把溅射过程控制在过渡

区。AZO 制作过程中反应溅射所用反应气体为氧气,用氩气作为辅助气体来提高溅射率和增加工艺的稳定性。由于氧气较为活泼,在溅射过程随着氧气充入量的变化存在金属溅射,过渡区溅射,氧化物溅射三个阶段。反应溅射只有在过渡区进行时,生产过程中的沉积速率高,所生成的 AZO 透明导电薄膜才能有好的性能。所以为了使反应溅射在过渡区工作点稳定进行,就需要一个工艺控制系统来控制气体的成分配比 ( $Ar/O_2$ )。此系统利用锌的特征辐射线强度用做控制参数,主要由 PEM(等离子体辐射监测仪)在线监控辉光发射谱情况,增加氧气的供应量来完成,以此提高薄膜工艺的稳定性。反应溅射对操作人员的素质及经验都有很高的要求

磁控溅射生产出的是光滑的 AZO 薄膜,要应用于薄膜太阳能电池,可以用化学腐蚀的方法方便地对其进行表面植绒。

此法生产 AZO 薄膜的优点在于可以在溅射的过程控制膜的光学性能和电性能,而在腐蚀的过程控制形貌。易于控制,更精确。

AZO 膜具有低电阻、高的透光率、长波范围陷光性能优异。在这种基片上制成的太阳能电池具有稳定的转换率。德国专家研究表明,采用合适的工艺生产的大面积 AZO 膜的性能完全可以达到实验室研究的水平。<sup>[5]</sup>

### 3.2 膜的性能及影响因素

理想的  $ZnO:Al$  薄膜呈现出高的导电性(方块电阻 $\leq 10$ 欧)和高透光率( $\geq 85\%$ ),以及腐蚀后膜面呈均匀分布的浅坑的表面形貌。如图5所示:

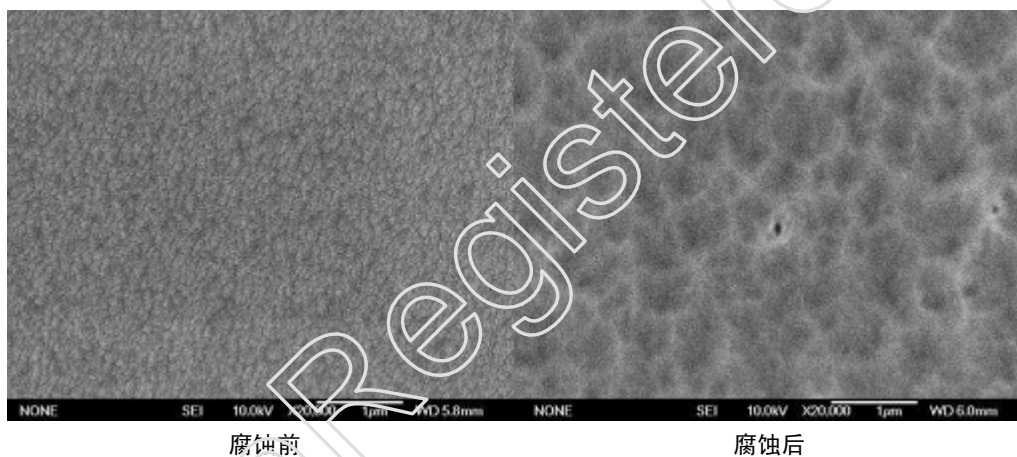


图5 典型  $ZnO:Al$  薄膜腐蚀前后 SEM 图

典型的膜的原始厚度为800 nm,腐蚀掉大约150 nm 厚的膜,余650nm。腐蚀后理想形貌的微观尺寸:坑的开口角在120度至135度之间,深度大约150~400 nm,直径1~3  $\mu m$ 。

腐蚀条件: 0.5% $HCl$ , 浸泡10--30秒,去离子水漂洗,快速干燥。

#### 3.2.1 镀膜时基片温度和靶材掺铝量(TAC)对自由载子的浓度(N)及迁移率( $\mu$ )的影响

图6所示,可以看到在 TAC 为0.5%和1%、基片温度300~350 $^{\circ}C$ 时,具有最大的载子浓度;在 TAC 为0.2%和2%时,载子浓度呈线性改变。增加基片温度,当 TAC 为0.2%时,载子浓度升高;而对 TAC 为2%时,则载子浓度降低。自由载子的迁移率随温度变化的规律同样和 TAC 密切相关。自由载子的浓度及迁移率共同决定了薄膜的导电性。用理想的沉积参数可以提高载子迁移率。<sup>[6]</sup>

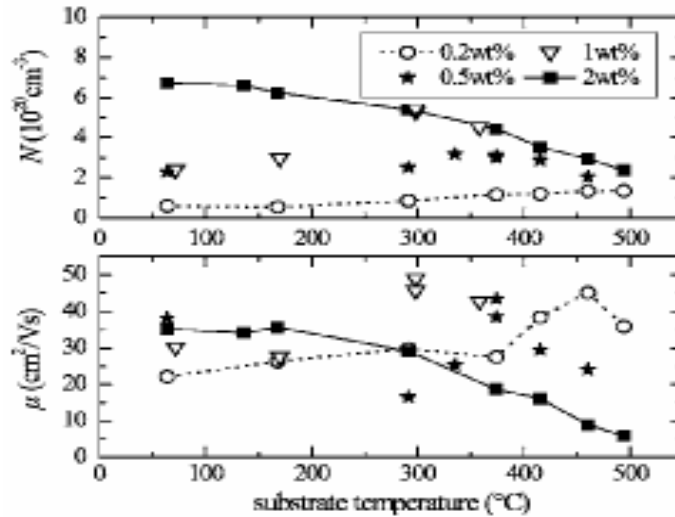


图6 载流子浓度  $N$  和活度  $\mu$  与温度的关系

### 3.2.2 反应气压和基片温度对薄膜性能的影响

研究表明,为产生等离子体和使等离子体连续形成,磁控溅射的合适压力范围在 $1.33 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 数量级.压力太低,单位体积内气体分子数量少,分子相互碰撞机会少,无法维持持续电离;压力太高,单位体积内气体分子数量多,分子相互碰撞机会多,造成分子的平均自由程太短,会对膜层质量和工艺过程产生负面影响.对一特定的磁控溅射设备而言,要获得好的AZO透明导电薄膜质量指标,存在一个合适的工作压力点,与基片的温度有密切的关系,需要根据实际经验来确定.一般来说,对腐蚀后的形貌而言,随着气氛压力的增加,薄膜的晶粒度变细,腐蚀后的形貌由“弹坑”状转变为“颗粒状”;对电阻率影响方面,低于某一压力点,电阻率较低且较平稳,高于某一压力点,电阻率随压力的升高而上升;而表现于刻蚀速度方面,低于某一压力点,刻蚀速度基本上是稳定的,到某一压力点时,刻蚀速度突然升高,且随压力的增大而增大.尤其需要说明的是,在某一压力下,有时候尽管薄膜的光学性能和电学性能电性能相似,经腐蚀后的形貌却相差甚大.

### 3.2.3 掺杂量和基板温度对腐蚀后的形貌的影响

要获得良好的腐蚀后形貌,须依据不同的靶材掺杂量(TAC)来调整基板温度.图7可以看出,掺杂量和基片温度的良好配合,腐蚀后表面有相同尺寸的坑均匀分布的形貌可在宽的TAC和基片温度范围内获得<sup>[7]</sup>

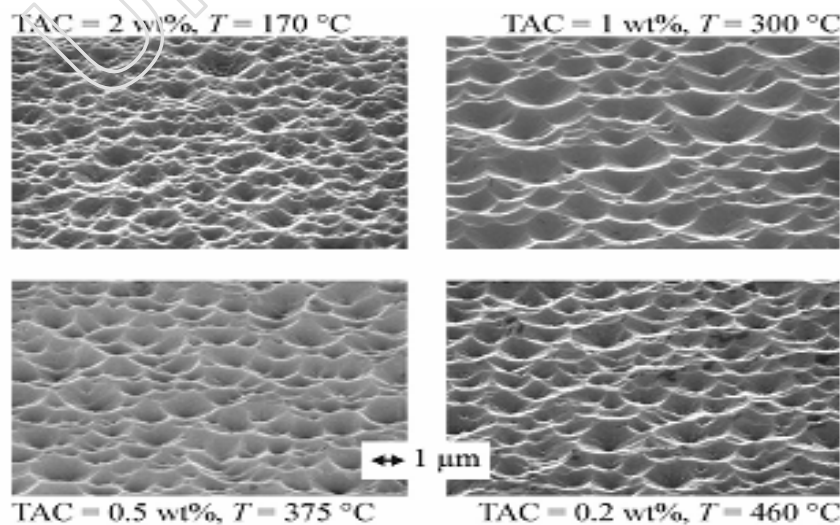


图7 腐蚀后的AZO膜SEM图

### 3.3 平滑膜和绒面膜在电池中的应用对比<sup>[8]</sup>

如图8所示,虚线表示采用平滑的膜,实线表示采用绒面膜制作的薄膜太阳能电池的  $Q_e$  (量子效率) 和  $1-R$  ( $R$  表示太阳能电池总的反射率) 值。

量子效率的定义是在太阳能电池中一定的入射波段中的光子数与电池产生的电子-空穴对的比值。在太阳能电池中,提高量子效率,开路电压和短路电流会增加。

$1-R$  值表示了太阳能电池对太阳光总的吸收能力。

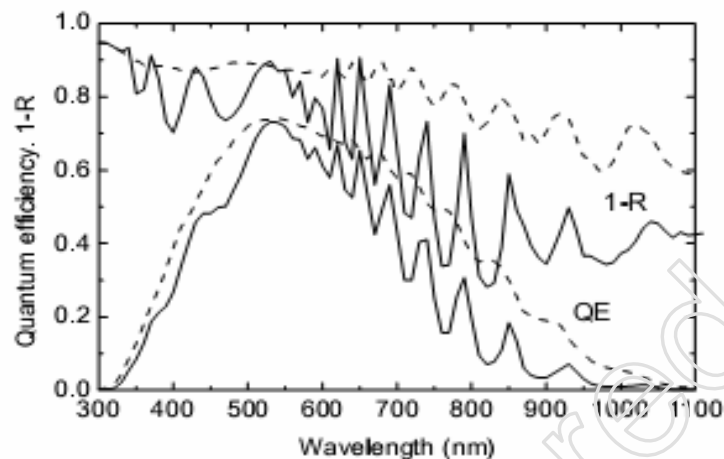


图8 平滑膜和绒面膜应用于薄膜电池对比

## 4 FTO 和 AZO 对薄膜太阳能电池的适用性

未来建材一体型太阳能电池板 (BIPV) 需要电池可透光性,而晶硅太阳能电池无法透光,促使薄膜太阳能电池飞速发展.非晶硅薄膜太阳能电池成本低,原材料取得容易,其弱光下也可发电(晶硅太阳能电池只能在强光下发电);但非晶硅薄膜太阳能电池目前的转换效率只有5%~8%,与晶硅太阳能电池16%相比有较大的差异,同时非晶硅薄膜太阳能电池长期强光照射下,转换效率会降低(光劣化效应)。因此微晶硅薄膜太阳能电池开始发展,微晶硅光谱吸收范围广大,更具有不易出现光劣化效应的优点,可与非晶硅薄膜太阳能电池形成二层或多层接合的太阳能电池 (Tandem),转换效率可提升到10%~12%。Tandem 型薄膜太阳能比晶硅太阳能电池有更好的性价比,为未来几年发展的主流。

目前量产的单层非晶硅薄膜太阳能电池中用 FTO 和 AZO 玻璃作为前电极,在性能上 AZO 玻璃尚无法体现其优势。但在 Tandem 薄膜太阳能电池中,FTO 玻璃作为前电极时,发挥不了微晶硅光谱吸收范围广大的优势 (FTO 膜在波长400 - 750 nm 范围内透光率较高,在750-1100nm 范围透光率并不好);同时在同样的设备、工艺下,薄膜太阳能电池转换效率每提升1%,其效益可提升12%,AZO 膜因其在750-1100nm 范围透光率都比较高,在 Tandem 薄膜太阳能电池上,AZO 玻璃的成本劣势可有效得到弥补。所以 Tandem 薄膜太阳能电池应以使用 AZO 玻璃为首选。

## 5 结论

我国目前最高只能开发出可见光平均透光率达到80%左右的透明导电膜,还没有超过90%。在高透光率低方阻透明导电膜的研究领域里,将是机遇与挑战并存,需要我们做更深入的研究。目前我国需要进一步从材料选择、工艺参数制定、多层膜光学设计等方面来提高透明导电膜的综合性能,使其可见光平均透光率达到92%以上,从而满足高尖端技术的需要。目前作为薄膜太阳能电池用的 TCO 玻璃我国还是依赖于进口 FTO,随着薄膜太阳能电池的进一步发展及 AZO 玻璃的研发和生产技术的不断优化,AZO 玻璃的性价比会逐渐体现出来,并逐步取代 FTO。AZO 玻璃的发展前景广阔,是未来 TCO 玻璃的主流。在玻璃材料和成本控制上,浮法玻璃生产厂家生产 TCO 玻璃具有最大的优势。

## 参考文献

- [1] 王长贵, 太阳能电池的发展趋势 (J), 太阳能, 2008, (1): 14
- [2] Michael Berginski, The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells (J), APPLIED PHYSICS; 2007, (101): 074903-2
- [3] J. Muller, Upscaling of texture-etched zinc oxide substrates for silicon thinfilm solar cells (J), Thin Solid Films, 2001, (392): 328
- [4] Till Wallendorf, Optical investigations in a PEM controlled reactive magnetron sputter process for aluminium doped zinc oxide layers using metallic alloy targets (J), Surface and Coatings Technology, 2003, (174-175): 222~228
- [5] J. Muller, Upscaling of texture-etched zinc oxide substrates for silicon thin film solar cells (J), Thin Solid Films, 2001, (392): 332
- [6] Michael Berginski, The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells (J), APPLIED PHYSICS; 2007, (101): 074903-3
- [7] Michael Berginski, The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells (J), APPLIED PHYSICS; 2007, (101): 074903-4
- [8] Joachim Muller, TCO and light trapping in silicon thin film solar cells (J), Solar Energy, 2004, (77): 921

## 作者简介

谢军(XieJun), 男, 出生于1966年12月, 河南南阳人, 工学博士, 教授级高工, 现任洛玻集团总工程师, 国家科技进步一等奖获得者, 主要从事浮法玻璃新技术的研究与开发工作。工作单位: 中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司(China Luoyang Float Glass Group Co., LTD.) 河南省洛阳市西工区唐宫中路9号, 邮编: 471009。  
E-mail: xiejunlyg@163.com

郭卫(GuoWei), 男, 出生于1967年, 工程硕士, 高级工程师, 供职于中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司, 目前主要从事电子显示用平板玻璃制品、新型环保玻璃和节能玻璃产品的开发研究。  
白留森(BaiLiuSen), 男, 出生于1964年, 工学学士, 工程师, 供职于中国洛阳浮法玻璃集团有限责任公司, 从事镀膜玻璃生产技术管理工作已有17年时间, 目前主要从事TCO玻璃研发工作。