

· 光电器件与材料 ·

硅太阳能电池扩散方阻均匀性研究

谢 卿, 高 华, 杨 乐

(上海超日太阳能科技股份有限公司, 上海 201406)

摘 要: 在规模化生产制作单晶硅太阳能电池过程中, 控制扩散质量是提升电池质量和效率的关键。在分析了设备及工艺方面存在的影响扩散均匀性因素的基础上, 提出了优化扩散均匀性的实验方法, 包括: 在硅片表面上制作二氧化硅薄膜来减缓磷扩散的速度; 在扩散时控制小氮与氧气的流量比例; 减少扩散过程中温度波动对扩散结果的影响; 在炉口区域设置较高的温度进行温度补偿; 调整炉内压强使输入输出达到动态平衡等。试验证明这些方法可以改善电池电性能, 并对工业化生产具有一定的参考价值。

关键词: 硅太阳能电池; 扩散; 方块电阻; 均匀性

中图分类号: TM914.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255-(2012)03-0050-04

Diffusion Uniformity in Sheet Resistance of Silicon Solar Cells

XIE Qing, GAO Hua, YANG Le

(Shanghai Chaori Solar Energy Science & Technology Co., Shanghai 201406, China)

Abstract: In the manufacture of crystalline silicon solar cells, it is important to control the diffusion quality for improving the cell quality and efficiency. On the basis of analyzing the effect of the diffusion uniformity on the equipment and the craftwork, the experimental methods for the optimizing diffusion uniformity are presented, including P diffusion is slowed down using SiO₂ sheet, the flux of N₂ and O₂ is controlled in the diffusion, the effect of the temperature fluctuation on the diffusion result is reduced, the temperature is compensated by setting the high temperature in the throat opening, the pressure is adjusted for achieving the dynamic balance. The experiment shows that these methods are helpful for improving the performance of solar cells and guiding the production of industrialization.

Key words: silicon solar cell; diffusion; sheet resistance; uniformity

当前, 规模化生产制作单晶硅太阳能电池的流程一般为: 清洗制绒—扩散—刻蚀—去磷硅玻璃—镀减反射膜—电极印刷—烧结。其中扩散是最关键的工序之一, 扩散制作的PN结是太阳能电池的心脏, 它决定了太阳能电池PN结的结深、表面杂质浓度等参数^[1]。扩散的不均匀会直接影响电池电性能参数的正态分布, 导致电池低效率比例的增加。对于做发射极高方阻扩散工艺的电池而言, 其对电池性能的影响将会更严重。扩散后方阻均匀性好则有利于后续工艺

的匹配, 整体电性能也更稳定。

方块电阻是衡量扩散质量是否符合工艺要求的重要指标之一。在工业化生产中, 扩散后的硅片需要测试5个方块电阻(即硅片中间和4个角共5个点)来检验扩散质量。与此同时, 通过测试出来的5个方块电阻, 用式(1)来计算方阻的不均匀度

$$M = \frac{(\max - \min)}{(\max + \min)} \times 100\% \quad (1)$$

对于扩散工序, 最大的问题是如何提高扩散的

收稿日期: 2012-03-15

基金项目: 国家863项目(2011AA050502)

作者简介: 谢卿(1986-), 上海人, 工程师, 研究方向为晶体硅太阳能电池。

均匀性。扩散的均匀性直接体现在硅片扩散后PN结结深的差异性上,均匀性好则结深的差异性小,反之亦然^[2]。而不同的结深对应的烧结温度也是不一样的。换个角度来说,同样的烧结条件对于扩散均匀性好的电池片,其欧姆接触就会好,短路电流、填充因子等电性能参数也会比较稳定。这样,电池片的转换效率也就更稳定。并且,电池片与电池片之间的电性能参数一致性好,也有利于组件的稳定性和防衰减性,从而提高了太阳能电池的使用寿命。因此,如何提高扩散的均匀性就显得非常有必要。文中通过理论结合实际,从各个方面讨论了改善方阻均匀性的方法,对于提高生产质量有着重要的指导意义。

1 扩散质量检验

在太阳能电池的生产中,对扩散层的质量有一定的要求。由于考虑到测量扩散层的结深成本较高,一般通过测量方块电阻来检验。

方块电阻的定义是表面为正方形的扩散薄层,在电流方向上所呈现出来的电阻。在平均电导率一定的情况下,方块电阻值越大,则结深就越浅;方块电阻值越小,则结深就越深。生产中,广泛采用四探针测试仪来测量方块电阻^[3,4]。

2 影响扩散均匀性的因素

对于管式扩散炉而言,影响扩散均匀性的因素分两类。第一类是设备方面,主要有恒温区温度的控制、炉门密封性、石英保温挡板、匀流板的设计、石英舟的结构、排风口位置、源瓶恒温水槽的温度稳定性等。第二类是工艺方面,主要有硅片绒面的质量、扩散工艺气体流量、各种反应气体的比例、扩散时间和温度设定、源瓶液位、恒温水槽温度设置、废气排放流量与炉内的平衡压强等。因为这些因素相互影响,使得生产中的工艺优化显得更加困难^[5]。下面从各个方面分别讨论影响扩散均匀性的因素。

(1) 表面氧化层

杂质磷在氧化层中的扩散系数远小于在硅中的扩散系数,因此氧化层具有阻挡杂质磷向硅中扩散的能力^[6]。利用这一性质,在扩散步骤前通入一定量的氧气,在硅片表面上制作出一层二氧化硅薄膜,氧化层能减缓磷扩散的速度,使其扩散更加均匀。因此,可以用对比实验进行验证,使用同一批片源,分别各取400片实验片,同样的前道工序,同一个扩散炉,同样的扩散工艺,A组在扩散前加入通氧步骤,B组则无。扩散完成后,分别取炉口、炉中和炉尾各1片电池片,分别测试每片5点方块电阻并计算其不均匀度,最后结果如表1所示。

表1 扩散前是否通氧对方阻均匀性影响的实验数据

实验编号	扩散方块电阻/(Ω/\square)					平均方阻	不均匀度
	测试点1	测试点2	测试点3	测试点4	测试点5		
A-炉口	56.5	55.2	55.3	54.4	55.8	55.44	1.89%
A-炉中	56.7	56.2	55.8	55.1	54.1	55.58	2.35%
A-炉尾	55.7	55.1	55.3	56.1	55.9	55.62	0.90%
B-炉口	57.4	51.4	52.7	54.2	50.5	53.24	6.39%
B-炉中	56.4	52.4	57.1	52.4	50.9	53.84	5.74%
B-炉尾	53.6	50.9	49.4	53.1	51.8	51.76	4.07%

从表1中可以明显看出,扩散前加入通氧步骤的A组实验片,测试的5个点的方阻值都比较均匀平稳,而扩散前没有通氧的B组,无论是炉口、炉中还是炉尾的方阻值波动性都较大,故证明了理论推测是正确的。

(2) 小氮与氧气的流量比例

在扩散工艺中,一般会在扩散时往石英管内同

时通入小氮和氧气。然后再分别讨论小氮与氧气的流量是否会对扩散方阻的均匀性产生影响。扩散的化学反应方程式为^[7]



根据式(2),从理论上来说小氮和氧气的比例应该是2:1。小氮在扩散工艺中是最重要的一种气源,它的流量大小直接影响着扩散的质量。如果流量过

大,在扩散预淀积时可能造成表面浓度过高,甚至在扩散后硅片表面会出现合金点;如果流量偏小,扩散反应管内杂质源浓度不够,就会导致扩散的不均匀。所以,小氮流量的最佳值应该是兼顾前后两者的平衡点。在生产调试中,由于三氯氧磷是通过氮气携带进入石英管内的。这时,三氯氧磷的流量主要由源温和小氮流量来决定,因此在小氮中实际携带的磷源流量较难计算,一般通过不同流量的实验来寻找一个小氮的最佳流量值。

下面设计一个实验来验证小氮流量偏小的情况下,扩散均匀性是否会发生变化。由于小氮流量的减少,势必会造成方块电阻的增大,这里先不考虑这点,只关注方阻均匀性变化。还是选用同一批片源各400片,同样的前道工序,同一个扩散炉,C组在正常生产工艺的基础上小氮流量减少至600 ml/min来制作;D组实验片用正常生产的工艺制作,小氮流量为1000 ml/min。扩散完成后从炉口到炉尾,每隔20片取1片电池片,然后分别测试5点方块电阻并计算不均匀度,最后结果见图1。横坐标为石英管恒温区相对炉口的位置,定义为每20片电池片间隔为1个单位长度,值越小就是越靠近炉口。

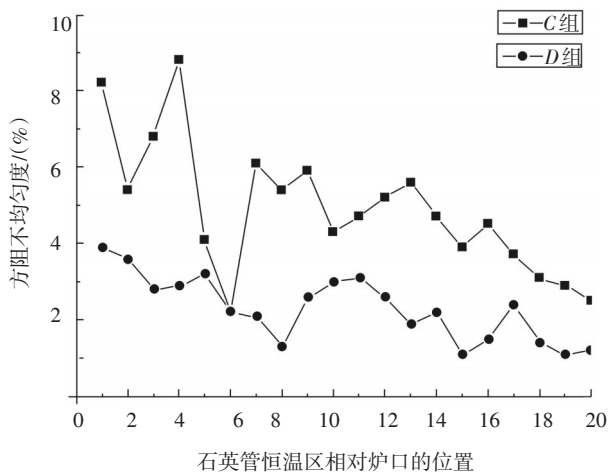


图1 石英管恒温区相对于炉口的不同位置对应的方阻不均匀度数据

从图1的实验数据中可以看出,正常工艺制作的D组实验片,检验的20片片内均匀性都明显好于C组,并且整体均匀性曲线也更加平滑稳定。而C组的20片单片片内均匀性较差,整体波动也大,特别是炉口位置更明显,说明炉管内杂质源气体不够,导致扩散源气体与硅片反应不均匀。

从另外一个角度来看,如果氧气的比例太小,三

氯氧磷热分解产生的五氯化磷就不能充分分解,对硅片和石英管都有腐蚀性。如果氧气比例过大,就会造成硅片表面的磷硅玻璃过厚,对后面的扩散再分布影响就大。因此,氧气的流量决定了三氯氧磷的反应程度以及磷硅玻璃产生的厚度,这两者都对方块电阻有影响。所以,小氮与氧气的流量比例也会关系到扩散均匀性。

(3) 扩散温度

扩散系数是描述杂质在硅中扩散速度的一个重要参量,用字母 D 表示^[8]

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

式中, D_0 为本征扩散系数; E 为扩散激活能; k 为波尔兹曼常数; T 为温度。从数学表达式上来看,扩散系数主要由温度决定。扩散温度越高,扩散系数就越大,扩散速率就越快,而扩散速率越快,扩散均匀性和重复性也就越难以得到控制。但是扩散温度又不能太低,因为三氯氧磷热分解需要大于600℃的温度,温度越高,化学反应就越完全,而且扩散温度低了,扩散时间相对就得更长,生产周期就要延长,扩散的均匀性和重复性就差。所以,扩散温度的设定需要考虑温度的变化对杂质的固溶度、扩散系数和杂质源的热分解速度的影响,尽量减少在扩散过程中温度波动对扩散结果的影响^[9]。

(4) 各区温度分布

通常,管式扩散炉的恒温区会按炉口到炉尾被等分为5个区。在生产进片时,炉尾的硅片总是比炉口的先进入到炉管内;而在出片时,炉口的硅片则比炉尾的先被运出炉管。这就导致了同一炉的硅片,扩散反应时间的不一致。另外,在进出炉炉门打开的时候,炉口区域由于受到外界温度的影响,其损失的热量是最多的,所以炉口区域需要的升温时间也就相对较长。因此,虽然是同一炉生产的硅片,其扩散时间和温度都是不一样的,从而导致了片与片之间的方阻不均匀。在炉口区域设置较高的温度对其进行温度补偿可以改善炉口到炉尾的片间方阻均匀性。

(5) 炉内压强

扩散炉内的压强主要由大氮流量和排风量的大小决定,而炉内压强会影响到炉内温度和气氛的稳定性,从而影响扩散的均匀性。小氮携带的磷源从炉尾进气管进入炉内,然后保护气体大氮把磷源从炉尾输送到炉口。这样就不难理解,如果大氮流量太小,可能会导致输送到炉口的氮气中,磷源的浓度太低了,最后就会

造成整炉硅片的片间不均匀。另外一方面,由于炉口的电池片靠近排风口,所以炉口位置的工艺气体相对更不稳定,因此电池片的均匀性也就更难以得到保障。一般来说,如果炉口的电池片均匀性较差,也有可能是因为炉口的排风量过大引起的。因此对于生产调试而言,大氮流量和排风量要配合着调,炉内压强的最佳值应该是能够使输入输出达到动态平衡,这样才能使炉管内的气体浓度更加平衡和均匀,硅片上的掺杂浓度也就更加均匀。

(6) 绒面质量

制作单晶硅太阳能电池的第一道工序是清洗制绒,绒面的质量同样也可以影响到扩散的均匀性。制绒的方向是改善绒面的均匀性。如果硅片表面的金字塔绒面细小而均匀,在扩散炉内硅片表面与工艺气体的接触反应也就会更加均匀,扩散出来的方阻均匀性也就更好。

(7) 其他因素

影响到扩散均匀性的因素还有很多,譬如说在炉口和炉尾放置匀流板,对于扩散反应气体的均匀分流也会有积极的作用,使进入到扩散管内的化学反应气体更加均匀,有效提高扩散的均匀性。另外还需定期清洗石英管,然后重新升温饱和后生产的电池片均匀性一般都会有好转。总之,影响扩散均匀性的因素错综复杂,任何一个细节的变化,都有可能影响到扩散杂质的分布,想要提高均匀性必须要全方面的考虑。

3 结 论

提出了方阻均匀性对于电池片效率的影响,从

理论角度出发,讨论了如何提高扩散均匀性的各种方法,以对比实验证明了方法的有效性。好的扩散均匀性能使后道烧结工艺更有可控性,单片的效率更高,而且整体的电性能也更稳定。因此,提高扩散均匀性对于生产太阳能电池是非常有必要的,上述方法对于优化工业生产中的扩散工艺具有一定的指导作用。

参考文献

- [1] 杨德仁. 太阳能电池材料[M]. 北京:化学工业出版社,2006: 57-61.
- [2] R B Fair. Concentration Profiles of Diffused Dopants in Silicon[C]/F F Y Wang Ed., Impurity Doping Process in Silicon. North-Holland, New York,1981.
- [3] 刘玉玲,檀柏梅,张楷亮,等. 微电子技术工程—材料、工艺与测试[M]. 北京:电子工业出版社, 2004:323-353.
- [4] 李乃平. 半导体器件工艺原理[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1985.
- [5] 何堂贵,唐广. 晶体硅太阳能电池制作中扩散气氛场均匀性研究[J]. 电子设计工程,2009, 17(9):55-60.
- [6] 陈学金. 晶体硅太阳能电池材料的磷吸杂研究[D]. 浙江:浙江大学,2005.
- [7] Gray S May, 施敏. 半导体制造基础[M]. 代永平. 北京:人民邮电出版社,2007.
- [8] M A Green. Solar Cells Operating Principles[C]// Technology and System Applications. N. J. Inc. Englewood Cliffs, 1982.
- [9] 梁学勤. 晶体硅太阳能电池新工艺实验研究和理论分析[D]. 广东:中山大学,2010.
- [2] 王生怀,杨旭东,谢铁邦,等. 双衍射光栅位移传感器原理及应用[J]. 计量技术, 2008(6): 7-10.
- [3] 廖延.物理光学[M]. 北京:电子工业出版社, 1986 .
- [4] 刘玉圣,范光照,陈叶金. 高精度衍射光栅干涉仪的研制[J]. 工业计量, 2006, 16(2): 1-3.
- [5] 张琢.激光干涉测试技术及应用[M]. 北京:机械工业出版社,1998 .
- [6] Su Shaojing, Liu Hui, Lu Haibao, et al. Doppler analysis for double-grating displacement measurement system with nanometer resolution[J]. Optics and Precision Engineering, 2003, 11(1): 17-21.
- [7] 戴斌飞,武文远,任建锋. 用ZEMAX软件辅助迈克耳孙干涉仪实验教学[J]. 大学物理, 2008.
- [8] 周俊.光栅干涉仪在高精度测量中的技术与应用[J]. 精密工程,1992,3(1):44-51.
- [9] 沈为民.双光栅干涉仪[J]. 苏州大学学报(自然科学), 1992, 8(1):72-75.
- [10] 沈为民.部分相干照明双光栅干涉仪[J]. 苏州大学学报, 1992,8(4):458-460.
- [11] 郝德阜.光栅干涉仪的运动误差原理[J]. 光学机械,1990, 5:46-50.

(上接第45页)