

生产实习指导书

（电子、微电专业）

编者：封先锋 刘艳涛 臧源

西安理工大学

自动化与信息工程学院电子工程系

2014 年 12 月

太阳能电池工作原理及制造工艺

第一章 太阳能电池工作原理

§ 1.1 太阳能电池简介

§ 1.1.1 太阳能电池的特点

太阳能电池发电具有许多优点，如安全可靠，无噪声，无污染，能量随处可得，不受地域限制，无需消耗燃料，无机械转动部件，故障率低，维护方便，可以无人值守，建设周期短，规模大小随意，无需架设输电线路，可以方便地与建筑物结合等，这些优点都是常规发电和其它发电方式所不及的。

§ 1.1.2 太阳能电池的分类

按用途分：航天用电池、民用电池

按结构分：晶体电池：硅（单晶，多晶）

薄膜电池：非晶硅、多晶硅、化合物（III—V族 GaAs，II—VI族 CdTe）

聚光电池

§ 1.1.3 太阳能电池的现状

在过去的几年里，由于各国政府，尤其是西方国家政府，为推动新能源行业的发展所制定的一系列鼓励政策，人们日益增强的环保意识以及技术水平的不断提高，太阳能电池行业得到迅速发展，全球平均年增长率达 30%。

在太阳能电池行业中，晶体硅太阳能电池占据着主导地位，市场份额超过 90%。近年来，多晶硅太阳能电池的市场份额已高出单晶硅太阳能电池的市场份额，导致这一变化趋势的原因是多晶硅的制备工艺比较简单，其生产能力远远大于单晶硅片的生产能力以及多晶硅太阳能电池转换效率的迅速提高。但是，最新的资料显示，生产多晶硅太阳能电池的原材料成本有所上升，再加上多晶硅太阳能电池的转换效率还是没有单晶硅太阳能电池转换效率高，所以近来单晶硅太阳能电池的生产又日渐上升。由于太阳能电池的成本主要来源于硅片材料，且在短时间内硅材料成本下降速度缓慢，因此不断改进太阳能电池的制造技术、提高转换效率是降低太阳能电池生产成本的重要途径。

§ 1.2 太阳能电池的工作原理

§ 1.2.1 太阳电池的基本原理

太阳电池是将光能转化为电能的半导体光伏元件。光照射在太阳电池上时，太阳电池可以将吸收的光能转化为电能，电流从太阳电池的电极输出，因此太阳电池可以作为各种设备的电源。

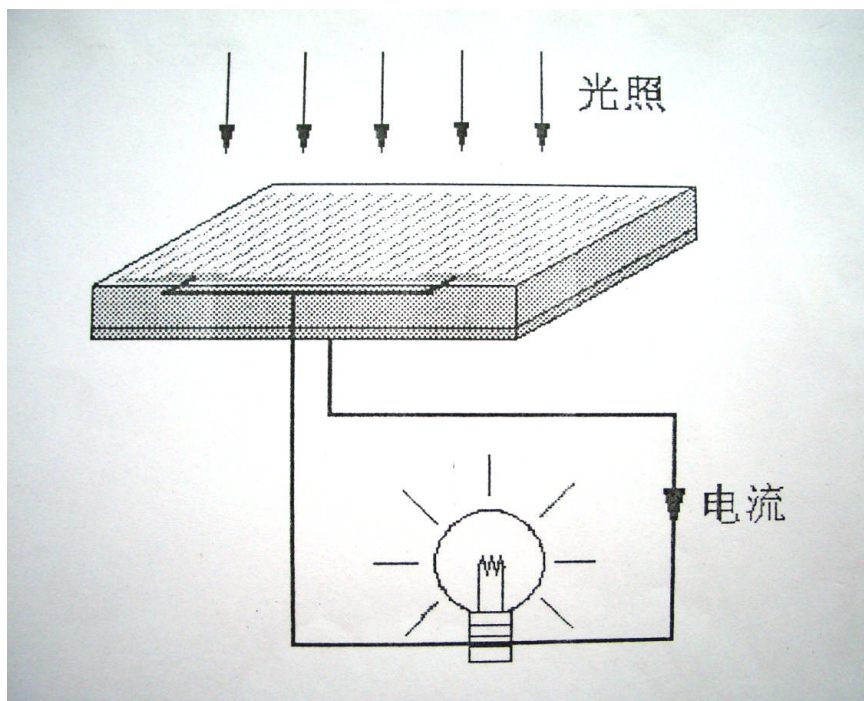


图 1.1 太阳电池工作原理图

§ 1.2.2 太阳电池的光电转换原理

光生伏特效应：就是半导体材料吸收光能后在 PN 结上产生电动势的效应，即光能转换能电能的机制。

光电转换的物理过程：

- 1、光子被吸收，使得在 P-N 结的 P 和 N 两边产生电子—空穴对（图 1.2a）；
- 2、在离开结一个扩散长度以内产生的电子和空穴通过扩散到达空间电荷区（图 1.2b）；
- 3、这时电子—空穴对被电场分离，因此，P 侧的电子从高电位滑落至 N 侧，而空穴沿着相反方向移动（图 1.2c）；
- 4、若 P-N 结是开路的，则在结两边积累的电子和空穴产生一开路电压（图 1.2d）。

若有一负载连接到电池上，在电路中将有电流传导（图 1.2a）。当在电池两端发生短路时，就会形成最大电流，此称短路电流。

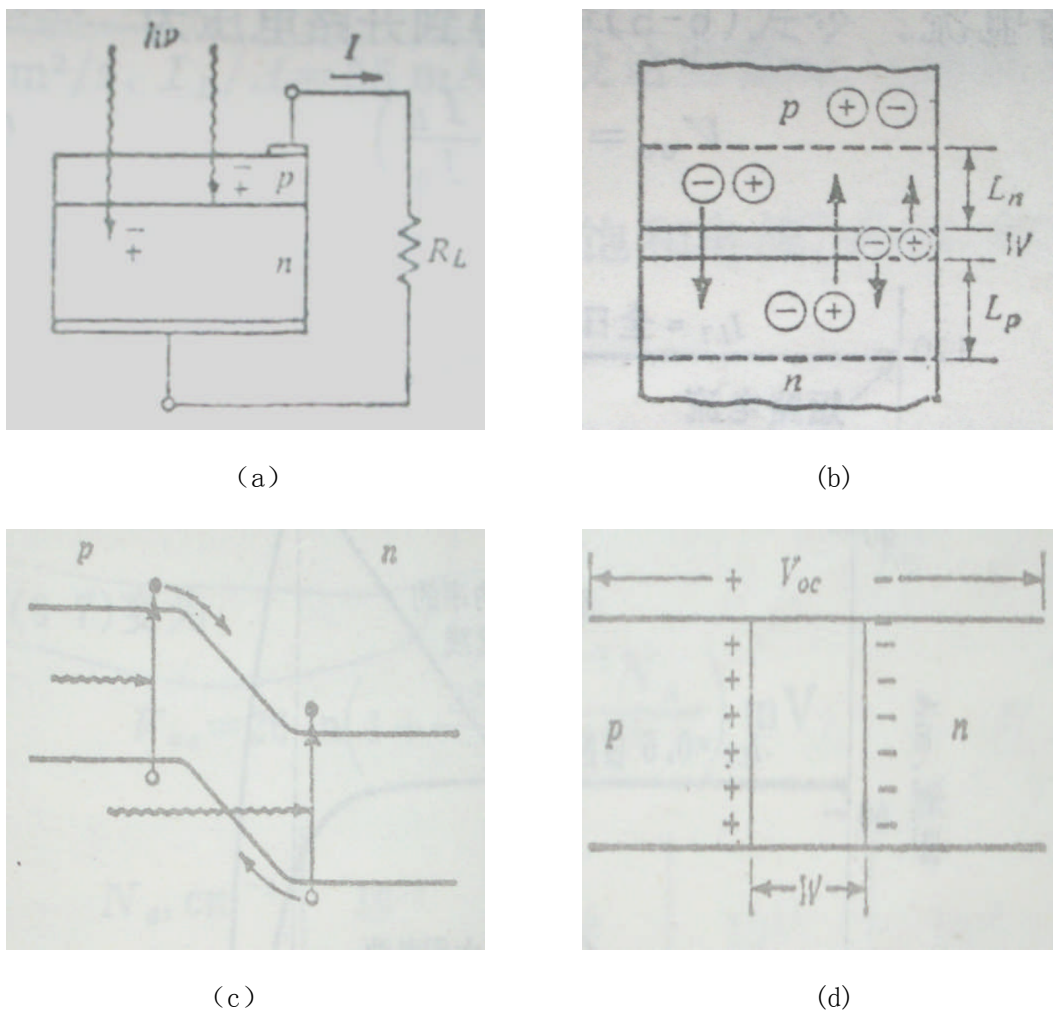


图 1.2 光能到电能的转换 (a) 有负载电阻的太阳电池，(b) 电子和空穴的扩散所产生的电流，(c) (b) 的能带图 (d) 开路电压的建立（示意）

§ 1.2.3 太阳电池的等效电路及光照的电流—电压关系

如果在太阳电池的两端接上一个负载电阻 R ，那么太阳电池在工作状态下的等效电路如图 1.3 所示。它相当于一个电流为 I_{ph} 的恒电流与一只正向二极管并联。流过二极管的正向电流在太阳电池中称为暗电流 I_d 。从负载 R 两端可以看到产生暗电流的正向电压，流过负载的电流为 I 。这是理想太阳电池的等效电路。实际使用的太阳电池等效电路如图 1.4 所示。 R_{sh} 称为旁路电阻，主要由下列几种因素与此有关：如表面沾污而产生的沿着电

池边缘的表面漏电流；沿着位错和晶粒间界的不规则扩散或者在电极金属化处理之后，沿着微观裂缝、晶粒间界和晶体缺陷等形成的细小桥路而产生的漏电流。 R_s 称串联电阻，是由扩散顶区的表面电阻、电池的体电阻和上下电极与太阳电池之间的欧姆电阻及金属导体的电阻三者构成的。

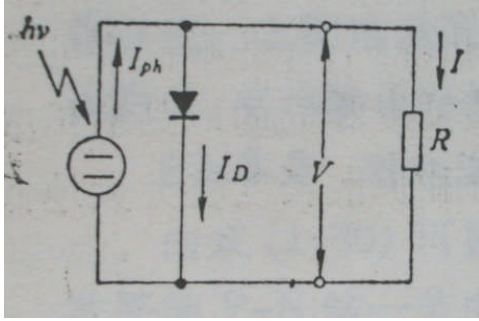


图 1.3 理想的太阳电池等效电路

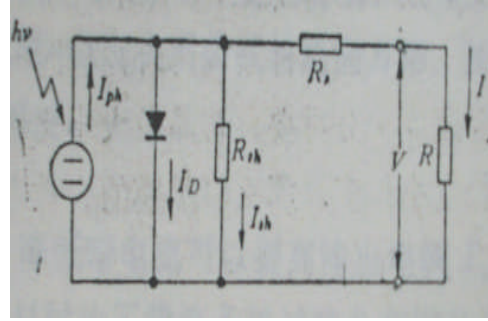


图 1.4 实际的太阳电池等效电路

如图 1.4 所示，负载两端的电压为 V ，因而加在 R_{sh} 两端的电压为 $(V + IR_s)$ ，因此：

$$I_{sh} = (V + IR_s) / R_{sh}$$

流过负载的电流：

$$I = I_{ph} - I_D - I_{sh}$$

变换上式之后，可得：

$$I(1 + R_s/R_{sh}) = I_{ph} - (V + IR_s)/R_{sh} - I_D \quad (1.1)$$

暗电流 I_D 为注入电流，复合电流以及隧道电流三者之和。在一般情况下，可以忽略隧道电流，这样暗电流 I_D 是注入电流及复合电流之和。

加在电池 P-N 结上的外电压 V_j ：

$$V_j = V + IR_s$$

为了用等效电路来预计太阳电池的输出和效率，可将注入电流和复合电流简化为单指数形式：

$$I_D = I_{00} \{ \exp(qV_j/A_0 kT) - 1 \}$$

这里 I_{00} 为新的指数前因子； A_0 为结的结构因子，它反映了 P-N 结的结构完整性对性能的影响。在理想的情况下即 $R_{sh} \rightarrow \infty$ ， $R_s \rightarrow 0$ ，那么由 (1.1) 式可得：

$$I = I_{ph} - I_{00} \{ \exp(qV_j/A_0 kT) - 1 \} \quad (1.2)$$

(1.2)式是光照情况下太阳电池的电流-电压关系。由(1.2)式可知，在负载 R 短路时，即 $V_j=0$ （忽略串联电阻），便得短路电流 I_{sc} ，其值恰好与光电流相等：

$$I_{sc} = I_{ph}$$

在负载 $R \rightarrow \infty$ 时，输出电流 $\rightarrow 0$ ，便得开路电压 V_{oc} ，其值由下式决定：

$$V_{oc} = (A_0 K t / q) \ln(I_{ph} / I_{00} + 1) \quad (1.3)$$

在没有光照时，电池 P-N 结上的电流-电压关系，如图 1.12 中 a 曲线所示。这也是太阳电池的暗电流-电压关系曲线。

光照时产生光生电流 I_{ph} ，使曲线沿着电流轴的负方向位移 I_{ph} ，得到图 1.5 中 b 曲线。为了方便，变换坐标方向，可以得到图 1.5 中 c 曲线。c 曲线给出在光照情况下太阳电池的电流-电压关系曲线，它的关系式是(1.2)式。c 曲线与电流轴的交点，称为短路电流 I_{sc} ，c 曲线与电压轴的交点称为 V_{oc} 。随着负载电阻 R 的变化，电流和电压沿 c 曲线相应变化。达到 c 曲线上 B 点所对应的电阻值称为最佳负载电阻 R_m ，对应的电流称最佳输出电流 I_m ，对应的电压称为最佳输出电压 V_m 。 $I_m \cdot V_m$ 称为电池的最佳输出功率或最大输出功率。 $I_m \cdot V_m / I_{sc} \cdot V_{oc}$ 得到太阳电池的填充因子，用 FF 表示。它是表征太阳电池输出特性的一个重要参数。不难看出，太阳电池的电流-电压关系曲线越趋向方形，其 FF 值越大，电池输出特性越好。

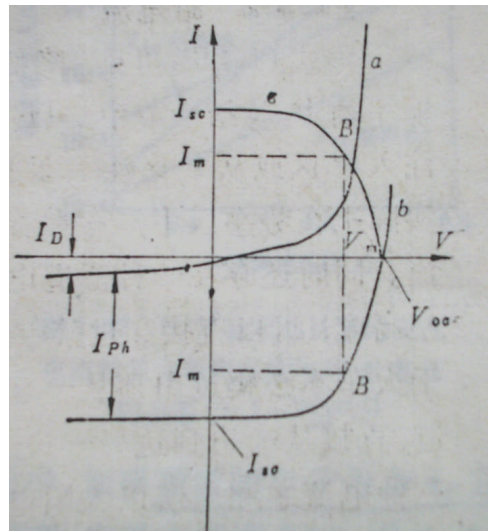


图 1.5 太阳电池的伏安特性
a—暗特性曲线；b—光照下特性曲线；c—变换坐标得到太阳电池特性曲线

§ 1.3 太阳电池的结构

§ 1.3.1 常规电池结构和背场电池结构

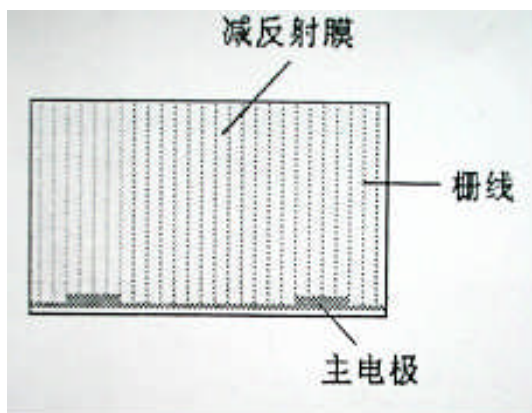


图 1.6 常规电池正面结构图

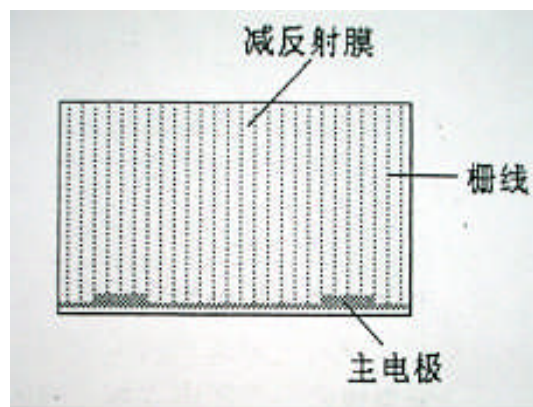


图 1.7 背场电池正面结构图

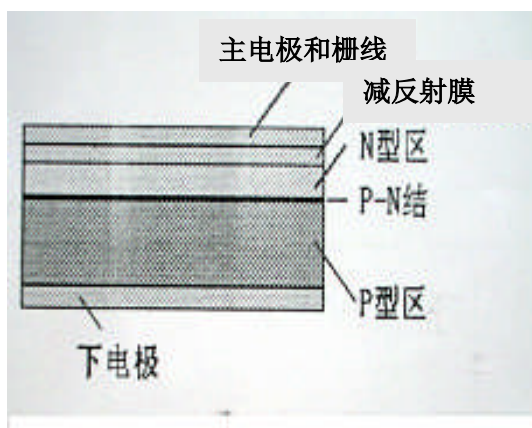


图 1.8 常规电池剖面结构图

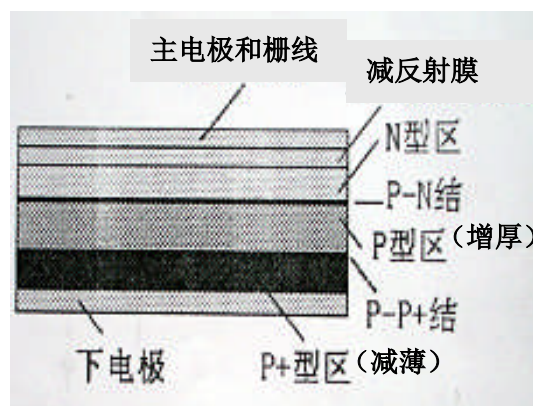


图 1.9 背场电池剖面结构图

§ 1.3.2 提高太阳电池性能的工艺和最新结构概述

自二十世纪六十年代太阳能电池作为能源应用于宇航技术以来，太阳能电池的技术得到非常迅速的发展，单晶硅太阳能电池的转换效率已接近 25%，多晶硅太阳能电池的转换效率已接近 20%。导致电池转换效率提高的原因主要来自于以下几个方面：

材料质量的改善提高了光生载流子在电池体内的扩散长度和收集效率。

电池表面绒面和减反射膜的形成有效地提高了太阳光在电池体内的吸收。

铝背场（BSF）的形成有效地减少了电池背面的表面复合速率。

磷吸杂、铝吸杂和体内的氢钝化有效地提高了多晶硅材料的质量。

二氧化硅和氮化硅对发射层（emitter）的表面进行了有效的钝化，从而减少了电池前表面的复合速率。

选择性扩散，即金属电极下的发射极浓度远远大于其余发射结的浓度，从而有效地抑制了电极区的复合速率，并提高了电池在短波处的光谱响应。

回顾最近的光伏会议，我们可以清楚的看到，硅太阳电池有两大技术发展趋势：（1）更薄的衬底的应用；（2）更高的转换效率。

由于多晶硅具有相对低的材料成本（和单晶硅相比），且材料成本随着硅片的厚度而降低，同时多晶硅片具有跟单晶硅相似的光电转换效率，多晶硅太阳电池将进一步分割单晶硅电池的市场。因此太阳电池的技术发展的主要方向之一是如何采用大规模生产的工艺，进一步提高多晶硅电池的转换效率。针对目前多晶硅电池大规模生产的特点，提高转换效率的主要创新点有以下几方面：

- 1、各向同性表面腐蚀以形成绒面。
- 2、简单、低成本的选择性扩散工艺。
- 3、具有创新的、高产出的扩散和 PECVD SiN 淀积设备。
- 4、降低硅片的厚度。
- 5、背电极的电池结构和组件。

表面绒面对提高电池的转换效率起着重要的作用，它不但降低了表面反射，并且增加了光陷阱以及光生载流子的收集。由于各向异性化学腐蚀不能在多晶硅表面形成有效的绒面，人们采用了各种方法试图有效地减少多晶硅电池表面的反射。如机械刻槽、离子反应腐蚀、多孔硅、低成本选择性干腐或各向同性化学腐蚀等。其中各向同性酸腐蚀是最为简单，且在不增加任何工艺步骤的情况下形成有效的低成本绒面，比较适合大规模工业生产的要求。

对于丝网印刷电池，发射结表面的扩散浓度至少达到 $10^{20}/\text{cm}^2$ ，发射结的深度至少为 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ ，这两个参数是保证丝网印刷烧结可靠工作的主要因素。降低发射结的扩散浓度能提高电池在短波段的光谱响应，但是，由于接触电阻可能增大，从而导致电池转换效率一致性的下降，为此，选择性扩散也许不能增加电池的转换效率，但是会降低电池的接触电阻，从而保证产品有较好的一致性。

多晶硅材料随着其供应商的不同而差异很大，这对电池生产工艺的优化和产品质量的控制带来很多不便。减少电池表面的复合率和改善体内质量是提高电池转换效率的重要手段。等离子体化学气相沉积（PECVD）的氮化硅薄膜是很理想的电池表面减反射膜，

同时也提供了较为理想的电池表面和体内钝化。目前，有两种等离子体化学沉积技术被广泛用于氮化硅的淀积工艺，一种是远程 PECVD，另外一种是直接 PECVD。前者在淀积氮化硅的过程中，电池表面的损伤几乎可以忽略。因此对电池表面的钝化效果较为理想，而直接 PECVD 对电池表面的损伤较大，所以对表面的钝化效果不佳，但是电池表面损伤层能增强氢原子在硅材料体内的扩散，从而增强了电池体内钝化效果，然而直接 PECVD 对电池表面的损伤在高温处理中（700℃）能得到恢复。

电池铝背场已被很多电池制造商应用于丝网印刷太阳能电池制造技术。大约 20 μm 厚的铝浆通过丝网印刷方法沉积到电池的背面，在高温烧结过程中，铝和硅形成共晶合金，如果烧结温度高于 800℃，铝在硅内的掺杂浓度会高达 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ，而硅片衬底的掺杂浓度只在 $2 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 左右，从而在铝背场和衬底之间形成高/低结，有效地阻止了少数载流子向电池的背面扩散，降低了电池背表面的复合速率。铝背场可将电池背面的复合速率降低到 200cm/s 以下，此外，硅铝合金能对硅片进行有效地吸杂。

基于以上提高电池转换效率的途径，派生了多种高效晶体硅太阳能电池的设计和制造工艺，其中包括 PESc 电池（发射结钝化太阳电池）；表面刻槽绒面 PESc 电池；背面点接触电池（前后表面钝化电池）和 PERL 电池（发射结钝化和背面点接触电池）。由这些电池设计和工艺制造出的电池的转换效率均高于 20%。

§ 1.3.2.1 前表面接触和发射结

如果使用丝网印刷技术，则磷表面浓度必须非常高从而形成足够低的接触电阻。然而，这样也导致了在发射区的高复合，并且表面钝化不能显著的降低该复合。这样，短波响应被大大地降低，同时也降低了开路电压。

通过二次发射层，扩散或是用镀金属与低掺杂的发射极接触的高效电池可以解决以上问题。

图 1.10 为激光掩埋接触单晶硅太阳能电池的结构图，这里的接触掩埋在凹槽中，并表现出较强的磷扩散。表面的其余部分由一个可以通过氮化硅有效钝化的低掺杂发射极层覆盖。由于这个发射层有较低的阴影损耗和良好的电学性能，这个电池结构的短波响应和总体性能都非常好。

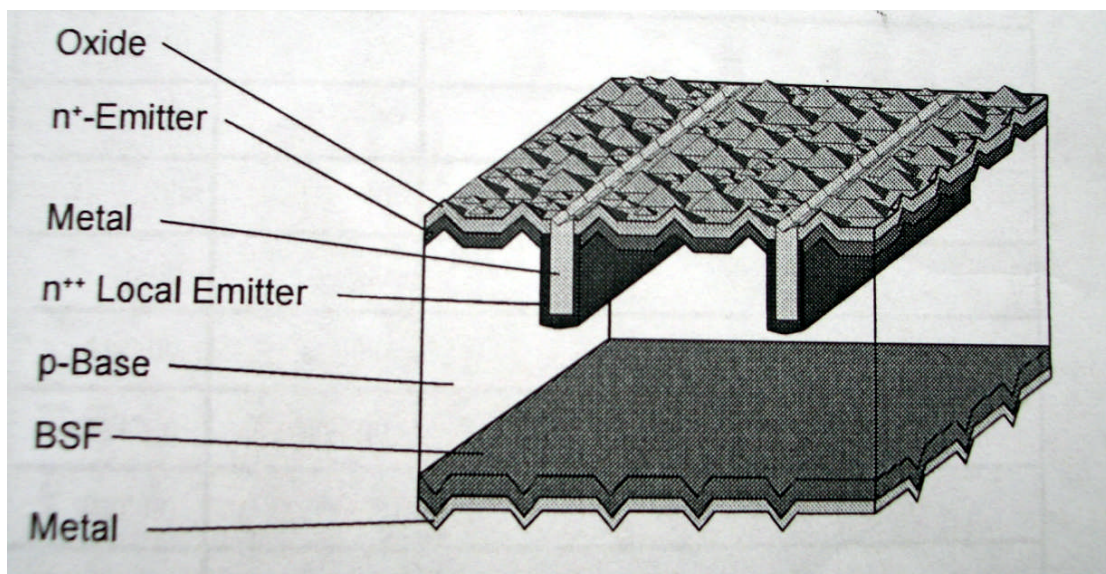


图 1.10 激光刻槽掩埋接触太阳电池

§ 1.3.2.2 衬底

大多数的单晶硅太阳电池生产商都采用掺硼的直拉单晶（CZ）硅材料作为原材料，这种材料在光照下会使少数寿命严重的衰退，原因是硼和氧的存在。为了降低这种衰减，有两种可行的方法：（1）改变电池厚度来增加扩散长度；（2）降低硼的浓度来降低光照引起的衰退。

实际上，用掺镓的 CZ 硅材料制得的太阳电池少数寿命在光照下无衰退的现象。

另一方面，将氧的浓度降至 1ppm 以下也可对光引起的衰退起到极好的抑制作用，磁性 CZ 硅已经显示出高效率的潜力。

还有一种氧含量几乎可忽略的材料甚至会更有希望，那就是区熔单晶硅：float-zone (FZ) 硅。很长一段时间以来，区熔单晶硅只应用于实验室中。最近资料显示，用 FZ 法的生产成本并不比 CZ 法高很多。最新的 PV-FZ 法对于 P 型掺杂和 N 型掺杂都表现出很高和稳定的载流子寿命，并且还有提高效率的潜能。

以下为以 N 型硅材料作为衬底的单晶硅太阳电池的结构图，它的特点是在内部薄层中形成了非晶硅与单晶硅的异质结。这种电池的转换效率超过了 20%，而且它对表面复合有很好的限制。

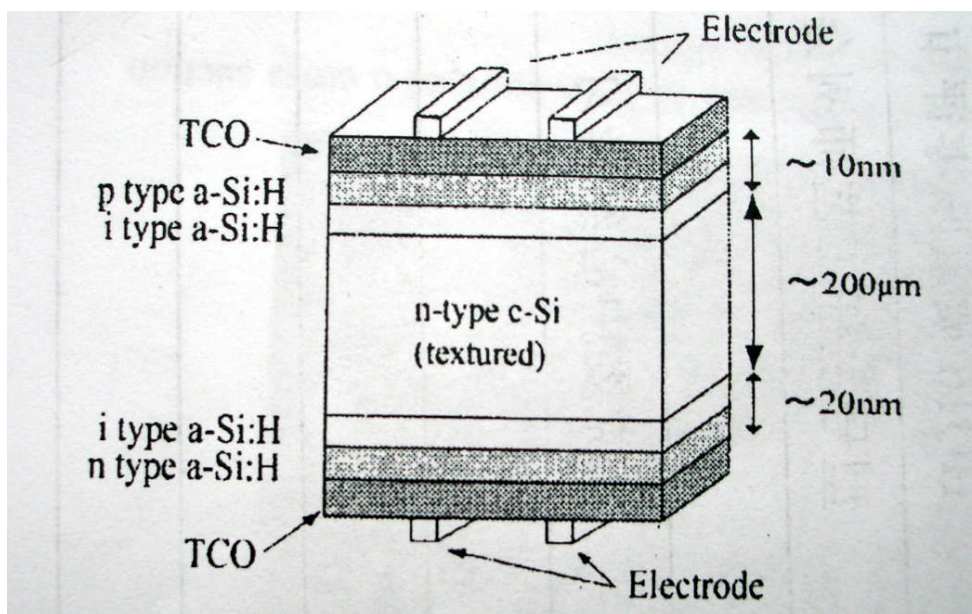


图 1.11 有内在薄层的非晶硅/单晶硅异质结电池

§ 1.3.2.3 表面钝化

现在工业生产中一般通过烧结铝/银丝网印刷来制得铝背场。然而，铝背场电池的电气性能和光学性能只能算中等水平。况且，随着晶片厚度的减薄，电池的转换效率也随之降低。另外，晶片在烧结过程中发生翘曲对生产来说也是一个严重的问题。

硼背场在这方面显示出一个较好的潜能。即使把电池厚度降至 100 μm，其效率也可以保持不变。然而，要发挥其最大的潜能，我们还应归功于利用如 SiO_2 或 SiN 的介电层所形成的表面钝化。

最近，点接触电池已经投入工业生产，其转换效率已超过 20%。

以下为点接触电池的结构图。这种大规模生产电池的主要特征是在前表面没有任何金属接触，因为电极都在背面做成交叉梳状的栅线。这样，几乎所有的载流子必须从其光生的前表面扩散到背表面的 PN 结收集。因此，其体扩散长度必须大，同时表面的复合速度必须很低，尤其是前表面。这个目标可以通过在低掺杂的 n 前表面场上钝化 SiO_2 层来达到。一种理想的可以取代热生长 SiO_2 的材料是 SiN_x ，因为 SiN_x 的生成温度较低。事实上，就是成功用在点接触电池中的非晶硅也有优异的表面钝化特性。

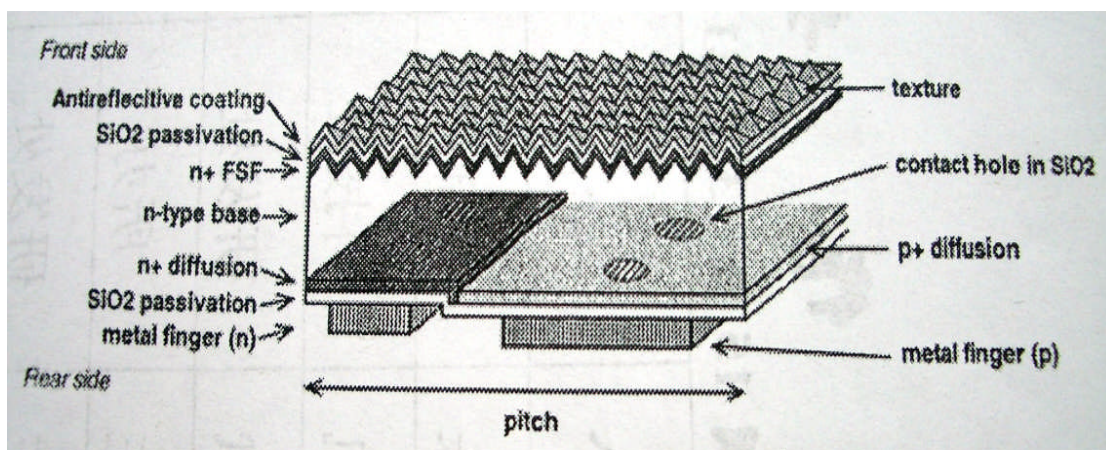


图 1.12 点接触太阳能电池

§ 1.4 太阳能电池的光电参数

§ 1.4.1 太阳电池的主要光电参数及其含义

太阳电池的主要光电参数有：开路电压 V_{oc} ，短路电流 I_{sc} ，最佳工作电压 V_m ，最佳工作电流 I_m ，填充因子 FF，转换效率 η 。

太阳电池的输入功率（P 输入）是指太阳电池吸收的光能，它和光强 Q 以及太阳电池的面积 S 有关，地面 AM1.5 标准条件下的光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，输入功率的表达式为：

$$P_{\text{输入}} = Q \times S = 100 \times S$$

太阳电池的输出功率（P 输出）是指太阳电池可以提供的功率，表达式为：

$$P_{\text{输出}} = V_m \times I_m$$

转换效率 η 是指太阳电池将光能转化为电能的能力，它和太阳电池的输入功率（P 输入）和输出功率（P 输出）有关，表达式为：

$$\eta = \frac{P_{\text{输出}}}{P_{\text{输入}}} \times 100 \% = \frac{V_m \times I_m}{Q \times S} \times 100 \%$$

填充因子 FF 的表达式为：

$$FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100\%$$

§ 1.4.2 各参数与工艺间的关系

§ 1.4.2.1 串联电阻、旁路电阻对电池 I-V 特性的影响

太阳电池中实际存在着串联电阻和旁路电阻，这些因素往往不可忽略。并联电阻的作用相当于电池的旁路电阻的作用。串联电阻和并联电阻与光照 I-V 特性分别如图 1.13 和图 1.14 所示。串联电阻减小了短路电流和填充因子。光电流在串联电阻上的电压降使器件两端产生正向偏压。这种正向偏压引起相当大的暗电流，从而抵消一部分光电流。即使小的串联电阻，如 2 平方厘米电池中为 0.5~1.0 欧，也会导致严重的影响。

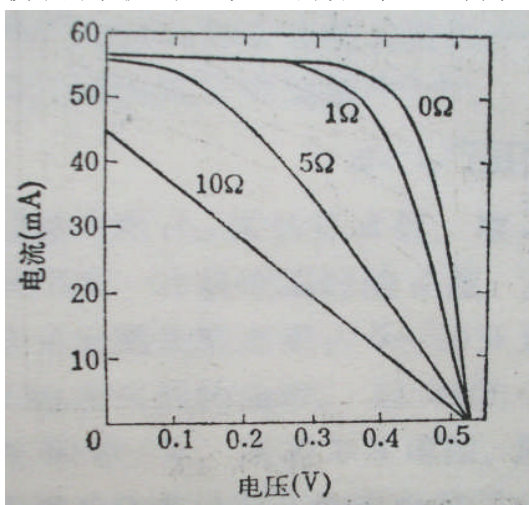


图 1.13 串联电阻对硅太阳电池所测量的曲线的影响（钨灯光照， $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，电池面积 2 cm^2 ）

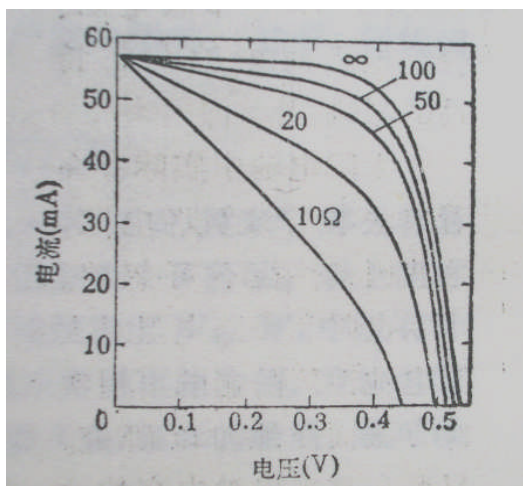


图 1.14 旁路电阻对硅太阳电池所测量的曲线的影响（条件同图 1.13）

图 1.14 表示太阳电池的旁路电阻对 I-V 特性的影响。旁路电阻增加，降低了填充因子和开路电压，而对短路电流没有影响。

在实际器件中，在 1 个或者略大于 1 个太阳强度情况下，电池的旁路电阻是很大的，一般对 I-V 特性的影响可以忽略。但在高的太阳光强度照射下，光生电流增大，串联电阻影响将会增强。减小串联电阻的方法有二种：一是增加掺杂浓度；另一个是增加结深，但这两种方法会降低电池的收集效率。较为妥善的方法，一般采用浅结且掺杂浓度大的工艺，而且为了尽可能减少电极掩蔽面积、减小串联电阻，可采用欧姆接触的密栅电极。

§ 1.4.2.2 开路电压

理论上最大的开路电压极限应当由 PN 结的内建势垒所决定。内建势垒电压 V_d 与半

导体的禁带宽度 E_g 、导带能级 E_c 、价带能级 E_v 、及费米能级 E_f 之间的关系为：

$$V_d = E_g - (E_c - E_f) - (E_f - E_v) = (kT/q) \ln(N_A N_D / n_i^2)$$

如果费米能级越接近导带底和满带顶，则内建电压越高。似乎掺杂浓度越大，电池的开路电压越大，但实际上 V_{oc} 有一个峰值。通过实验表明，如采用低电阻率的基区制备太阳电池，发现这种电池在电阻率小于 0.1 欧厘米左右时，开路电压反而随着掺杂浓度的增加而降低。在基区电阻率低于 0.1 欧厘米时，那么顶区的杂质浓度将高于 1×10^{19} 个/厘米³，在这样高的浓度下，顶区便会在结区引起重掺杂效应。重掺杂效应的结果，导致开路电压的降低，这是由于重掺杂会产生导带尾引起禁带宽度减小，影响本征载流子浓度，掺杂浓度过高将降低少子寿命。

常规电池的厚度减小，增大了表体比，表面损伤和表面态的影响增大，开路电压及填充因子下降。在背面场的情况下，开路电压明显增加，填充因子略有提高，这是背面场靠近 P-N 结的缘故。

§ 1.4.2.3 短路电流

短路电流密度，常用 J_{sc} 表示。 J_{sc} 乘以电池片表面积，得到短路电流，用 I_{sc} 表示。已知 $J_{sc} = J_{ph}$ 。太阳电池的特性极大地受顶区和基区性能的影响。硅是一种非竖直跃迁的材料，它的吸收系数随着波长的变化较为缓慢。在光子能量达到硅的禁带宽度时，吸收系数 α 在 10^2 /厘米之内，因此光谱中有很大大一部分的光子将透过 P-N 结，在基区内被吸收。由此可见，硅太阳电池的性能较大程度上取决于基区情况。显然这一情况与竖直跃迁材料（如砷化镓）太阳电池有很大的差别。砷化镓电池的性能在更大的程度上取决于顶区的特性。

实际器件中，由于存在着体内复合和表面复合，所得到的光电流都小于理想值。提高短路电流的工艺：一是减小器件结深，在电池背面设置漂移场。当结深减小时，由于降低了复合损失，另外，基区提供的光电流比顶区提供的光电流所占的百分比大，因此顶区中的高的表面复合速度和低的少子寿命对光电流的影响显得不那么重要了。二是增加基区的电阻率，减少电离杂质的散射，有利于增大扩散长度和少子寿命，从而改善了光电流。在实际情况中，当电池厚度小于基区少子扩散长度的 2 倍左右时，短路电流才开始减小。

§ 1.4.2.4 填充因子

填充因子越大，输出功率越接近极限功率。填充因子是表征太阳能电池性能优劣的一个重要参数。串联电阻、旁路电阻对填充因子有直接的影响。串联电阻减小了填充因子；旁路电阻增加了填充因子。电池基区的掺杂浓度影响电池的填充因子。当掺杂浓度增加时，少子寿命就会衰减，填充因子也减小。在条件相同的情况下，在一定光照强度范围内，随着光强的减小，填充因子相应增加。

§ 1.4.2.5 转换效率

太阳电池是直接将太阳能转换成电能的器件，无疑转换效率是衡量器件质量的最重要参数之一。太阳电池中，大的短路电流、开路电压和填充因子可以获得最高的转换效率。从理论上讲，材料禁带宽度大，填充因子和开路电压就大；而禁带宽度小的材料，可获得较大的光电流。推算结果表明，禁带宽度 1.5 电子伏特的材料转换效率最高。

防止死层、减小结深、加入漂移场、改善寿命、降低接触电阻损失是改善太阳电池转换效率的重要途径。

在工艺上，可选择最佳的栅线设计来减小串联电阻，在接触烧结期间，通过边缘的钝化以及金属一半导体的互扩散来增加旁路电阻，用适当的减反射膜可减少入射光的反射。近年来，采用了许多新技术改善常规电池工艺，其中包括减少表面反射，浅结电池改善太阳光谱相应及增加漂移，使收集效率提高，硅太阳电池的实际转换效率已接近 25 %。

第二章 太阳能电池制造工艺

太阳能电池片的生产工艺流程分为硅片检测——表面制绒——扩散制结——去磷硅玻璃——等离子刻蚀——镀减反射膜——丝网印刷——烘干、快速烧结等。具体介绍如下。

§ 2.1 硅片检测

硅片是太阳能电池片的载体，硅片质量的好坏直接决定了太阳能电池片转换效率的高低，因此需要对来料硅片进行检测。该工序主要用来对硅片的一些技术参数进行在线测量，这些参数主要包括硅片表面不平整度、少子寿命、电阻率、P/N型和微裂纹等。该组设备分自动上下料、硅片传输、系统整合部分和四个检测模块。其中，光伏硅片检测仪对硅片表面不平整度进行检测，同时检测硅片的尺寸和对角线等外观参数；微裂纹检测模块用来检测硅片的内部微裂纹；另外还有两个检测模组，其中一个在线测试模组主要测试硅片电阻率和硅片类型，另一个模块用于检测硅片的少子寿命。在进行少子寿命和电阻率检测之前，需要先对硅片的对角线、微裂纹进行检测，并自动剔除破损硅片。硅片检测设备能够自动装片和卸片，并且能够将不合格品放到固定位置，从而提高检测精度和效率。

§ 2.2 表面制绒

单晶硅绒面的制备是利用硅的各向异性腐蚀，在每平方厘米硅表面形成几百万个四面方锥体也即金字塔结构。由于入射光在表面的多次反射和折射，增加了光的吸收，提高了电池的短路电流和转换效率。硅的各向异性腐蚀液通常用热的碱性溶液，可用的碱有氢氧化钠，氢氧化钾、氢氧化锂和乙二胺等。大多使用廉价的浓度约为1%的氢氧化钠稀溶液来制备绒面硅，腐蚀温度为70-85℃。为了获得均匀的绒面，还应在溶液中酌量添加醇类如乙醇和异丙醇等作为络合剂，以加快硅的腐蚀。制备绒面前，硅片须先进行初步表面腐蚀，用碱性或酸性腐蚀液蚀去约20~25μm，在腐蚀绒面后，进行一般的化学清洗。经过表面准备的硅片都不宜在水中久存，以防沾污，应尽快扩散制结。

自20世纪70年代中期开始，太阳能电池得到迅猛的发展，高效率、低成本是太阳能电池发展的主要趋势，在材料方面，目前主要集中研究以硅材料为基础的各种太阳电池，

如单晶硅、多晶硅、多晶硅薄膜及非晶硅等。工艺方面主要致力于降低电池表面的反射，一般采用沉积减反射膜和表面织构工艺，以增加多晶硅电池的陷光效应。通过表面织构在硅片表面形成绒面，产生二次甚至多次反射，对不同波长的光都有较好的减反射作用，而将绒面与适宜的单层或多层减反膜结合起来是减少反射损失的切实可行而又有效的方法。

§ 2.2.1 腐蚀的工艺

硅片表面织构化方法较多，主要有刻槽、化学腐蚀等。其中化学腐蚀方法工艺简单，成本低廉，适用于大规模工业生产，是当前研究热点之一。

化学腐蚀也称为湿法腐蚀，就是将晶片置于液态的化学腐蚀液中进行腐蚀。其腐蚀过程与一般化学反应相同。在腐蚀过程中，腐蚀液将把它所接触到的材料浸蚀溶掉。其腐蚀速度可用阿累尼斯（Arrhenius）方程描述，即

$$v_e = A_0 \exp(-E_a / kT) \quad (2.1)$$

式中： A_0 是与腐蚀剂浓度有关的常数； E_a 是化学反应的激活能，它与被腐蚀物种类、杂质含量有关。从上式可见，腐蚀速度与绝对温度的倒数成负指数关系。实际工作中，为了控制腐蚀速度，通常是使腐蚀在恒温下进行。

§ 2.2.2 腐蚀的原理

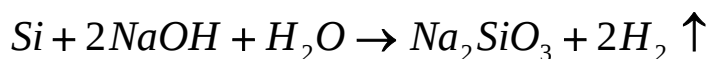
硅的化学腐蚀分为择优腐蚀和非择优腐蚀。理想的非择优腐蚀的速率与结晶学特性无关，在实验的基础上，认为从反应动力学的角度看，反应最先开始处应该是反应激活能最低处，如在晶体缺陷处，或是表面损伤处，都是反应进行的初始点，此时腐蚀可视作点腐蚀，在某些点处最先腐蚀，然后呈辐射状向各个方向推进，此时的腐蚀若是理想的非择优腐蚀，则会形成完美的球面形腐蚀坑，但由于晶体的结晶学特性（如某些区域有应变等）和必然存在的化学不均匀性，都会影响反应速率。如在腐蚀坑的边缘或尖角处，相对于其它表面，更易于被腐蚀掉，因此较快地再次被腐蚀，逐渐形成较为钝化的腐蚀坑边缘，最终得到的表面形貌为平底腐蚀坑或是接近于平面；择优腐蚀则受结晶特性影响，这种腐蚀方法是基于各个晶向的腐蚀速度不同，从而使晶格中的某些平面暴露出来。绒面除了能使入射光多次反射从而达到增加电池表面的光吸收外，另一个特点是光射入硅中的角度确保光线在更靠近电池表面的地方被吸收，这将增加电池对光的收集率，特别是对于较弱的长波部分。绒面电池的缺点是使电池吸收的红外线增加，而这种

光不能产生载流子，只能使电池的温度升高。此外，由于表面腐蚀成绒面，加大了电池的表面积，经绒面的多次反射，使入射光在电池表面分布不均，这些都会对电池的开路电压有影响。

§ 2.2.3 单晶硅的腐蚀

单晶硅的绒面制作是采用择优腐蚀的方法来完成的。根据密勒指数，绒面电池的硅表面通常平行于（100）面，故而在硅片表面会形成以（111）晶面围成的金字塔所组成的织构。一般用稀释的碱溶液作为择优腐蚀液，金字塔的角度由晶面的取向确定，用络合剂控制金字塔的大小。这些尖塔使入射光至少有两次机会进入电池，因而增加了电池表面的光吸收。

所用到的碱液一般分为 KOH 和 NaOH 两种。硅片都为<100>晶向的直拉单晶硅。硅片在碱溶液中会发生的化学反应（以 NaOH 为例）为：



单晶硅腐蚀的一般步骤为：

- 1、碱 10-25%煮沸（NaOH、KOH）5-10 分钟。去除表面损伤层，减薄硅片厚度，腐蚀深度 20-30 μm /单面。
- 2、稀碱 1-2%+乙醇煮沸（80℃）30-60 分钟。
- 3、冷热去离子水清洗。
- 4、甩干或烘干（保持在超净环境中）。

其中会影响到最终绒面结果的几个重要因素有：所加化学试剂的浓度、腐蚀的时间和腐蚀的温度以及乙醇的量，需要特别注意。

在这里所加的乙醇为表面活性添加剂，有时也加异丙醇（IPA），起同样的作用。如果只用碱溶液来腐蚀单晶硅表面，做出的金字塔型绒面并不均匀，原因是硅表面的可沾性较差，所以通常加入表面活性添加剂来增加单晶硅表面的可沾性，同时也能提供 OH⁻，促进单晶硅表面织构化的充分进行。但为了降低单晶硅织构化的成本，现也有有一种方法是加入胍的水化物（ $N_2H_4 \cdot 2H_2O$ ）^[13]或其它添加剂，它同样能起到增加硅表面的可沾性且提供 OH⁻的作用，这样就能起到在不损耗任何金字塔型绒面的基础上削减乙醇或异丙醇的消耗量，从而降低了批量化生产的工艺成本。选择不同的添加剂不仅可降低成本，

而且保证制得均匀的“金字塔”，反射率小于 10%。

§ 2.2.4 多晶硅的腐蚀

提高多晶硅太阳能电池转换效率的一个重要任务是减小硅片表面的光损失。由于多晶硅含有大量晶粒和晶界,且晶粒晶向各不相同,绒面制作较困难。工业上,多晶硅太阳能电池缺少有效的表面织构,因此不能产生有效的光吸收。单晶硅太阳能电池表面的(100)晶向上通过碱溶液的各向异性腐蚀可以形成随机分布的金字塔,增加了光的吸收。对于多晶硅,只有极少部分小晶粒是(100)晶向,所以利用各向异性腐蚀方法进行表面织构产生的光吸收是非常有限的。故多晶硅一般采用酸性腐蚀液。腐蚀液由 40%浓度的 HF、70%浓度的 HNO_3 和 CH_3COOH , 以适当比例混合而成, 其腐蚀反应机理为: HNO_3 给硅表面提供空穴, 打破了硅表面的 Si-H 键, 使 Si 氧化为 SiO_2 , 然后 HF 溶解 SiO_2 , 并生成络合物 H_2SiF_6 。从而导致硅表面发生各向同性非均匀性腐蚀, 形成的粗糙的多孔硅层, 有利于减少光反射, 增强光吸收。

§ 2.3 扩散制结

太阳能电池需要一个大面积的 PN 结以实现光能到电能的转换, 而扩散炉即为制造太阳能电池 PN 结的专用设备。管式扩散炉主要由石英舟的上下载部分、废气室、炉体部分和气柜部分等四大部分组成。扩散一般用三氯氧磷液态源作为扩散源。把 P 型硅片放在管式扩散炉的石英容器内, 在 850---900 摄氏度高温下使用氮气将三氯氧磷带入石英容器, 通过三氯氧磷和硅片进行反应, 得到磷原子。经过一定时间, 磷原子从四周进入硅片的表面层, 并且通过硅原子之间的空隙向硅片内部渗透扩散, 形成了 N 型半导体和 P 型半导体的交界面, 也就是 PN 结。这种方法制出的 PN 结均匀性好, 方块电阻的不均匀性小于百分之十, 少子寿命可大于 10ms。制造 PN 结是太阳能电池生产最基本也是最关键的工序。因为正是 PN 结的形成, 才使电子和空穴在流动后不再回到原处, 这样就形成了电流, 用导线将电流引出, 就是直流电。

§ 2.3.1 扩散技术

磷扩散 以 p 型硅片为例, 用扩磷的方法来制太阳能电池的 P—N 结。

扩磷一般使用恒定表面浓度扩散, 即硅片在扩散过程中, 表面外的杂质浓度始终保

持不变。扩散方法通常为液态源扩散，液态源扩散的优点是可以得到较高的表面浓度，适合于高浓度扩散。

液态源扩散时，用气体将杂质源带到系统中，在一定的温度下，杂质源分解并与硅反应产生杂质原子。磷扩散的液态源常用三氯氧磷（ POCl_3 ），扩散温度在 840°C — 930°C 之间，时间为 20min 左右。

硼扩散

在电池的背表面建立一个掺杂区，形成背面的高低结，可使电池性能有重要改进，这就是背表面场太阳电池。背场电池的主要特点是 V_{oc} 有明显的增加，同时 I_{sc} 和 FF 也有所增加，从而大大提高了电池的效率。短路电流 I_{sc} 的增加是由于背面高低结对 P 区少子有阻挡和反射作用，一方面使背表面的复合作用减少，同时还使 PN 结对光生载流子的收集效率得以提高。填充因子 FF 的提高是由于背面 P+ 区的存在使背面电极的接触电阻大为降低，从而使总的串联电阻减少造成的。

扩硼一般使用有限表面源扩散，扩散方法通常为涂层扩散。涂层扩散是将含杂质的化合物溶液涂布在待扩散的硅片表面，然后在通有适当气氛的扩散炉内进行高温扩散，含杂质化合物在高温下化学反应后析出的杂质原子便向硅中扩散，形成一定的杂质浓度分布。

涂层扩散的优点是只有一次高温扩散，减少了硅片热处理次数，有利于保持晶格完整性和减少钠离子沾污的机会，大大提高了产品的成品率、稳定性和可靠性。

基于工艺为在电池背面（p 型层）涂硼源，扩散温度在 1050°C — 1150°C 之间，时间为 15min—40min 之间。

§ 2.3.2 相关扩散参数的测量方法

1、扩散薄层电阻：

也可称为方块电阻，即如果一扩散薄层长宽相等，且厚度恰等于扩散深度，那么在这一单位方块中，电流从一侧面流向另一侧面时呈现出的阻值称为方块电阻，其数值可反映处扩入硅的杂质总量。方块电阻与扩散时间，扩散温度，气流量大小密切相关，一

一般而言，扩散杂质浓度越高，导电能力越强，方块电阻越小。方块电阻的测量采用四探针测试法，如图 3.7 所示。方块电阻的数学表达式为：

$$R_s = C \frac{U}{I} \quad (2.1)$$

其中， I 为通过外探针的电流值， U 为内探针的电压差，即电位读数， C 为修正因子，和样品的形状，大小及单面扩散或双面扩散有关（通常探针间距 $S=1\text{mm}$ ， $X/S<0.5$ 时， C 取 4.5324）。

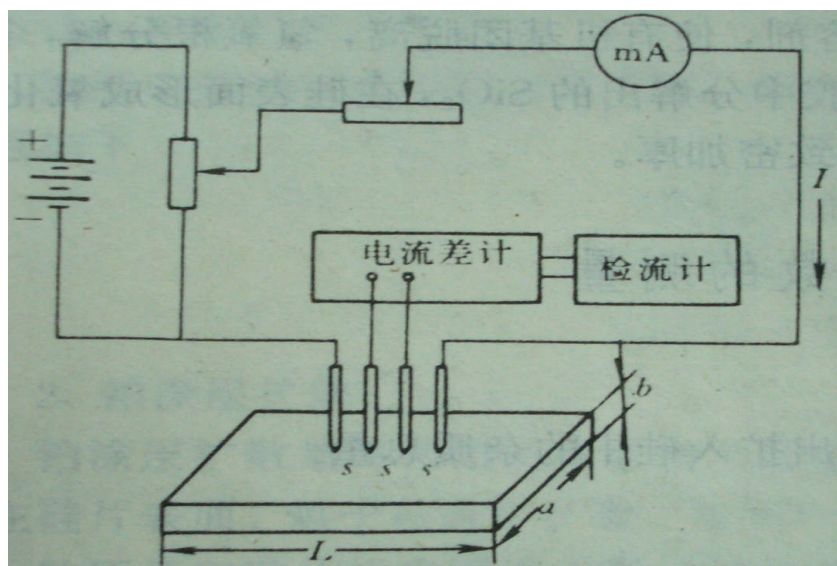


图 2-1 方块电阻测量电路

在测量过程中应注意以下几点：1) 扩散薄层厚度应远小于探针间距；2) 样品表面应洁净无氧化层；3) 四探针必须在同一直线上，间距相等；4) 探针尖应有适当锥度；5) 测试电流应限制在产生有影响的自热效应以下。

2、杂质分布的测量：

扩展电阻法因具有较高的空间分辨率而被越来越多应用于集成电路及晶体管工艺质量检测监控。扩展电阻法是利用金属探针与半导体材料相接触，从 $I-V$ 曲线的原点附近

的特性定出材料电阻率的一种方法。探针接触半径比硅片线度小很多时，硅片可视为无穷大，从探针注入到硅片的电流为 I ，探针与无穷远处的电位差为 U ，扩展电阻可表示为： $R_{sp} = \frac{U}{I}$ 。但在实际测量时需要校正： $R_s = K \frac{U}{I}$ ，其中 K 为校正因子，可以根据校正曲线来求得。

校正曲线的绘制是用四探针测出电阻率未 $10^{-8} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 的不同标准样片的电阻率，再测扩展电阻，并把测出的扩展电阻和与之对应的电阻率再双对数坐标纸上作图。

用扩展电阻法配合磨角法可以再斜面上逐点测量扩展电阻，通过计算机系统可以换算成电阻率和杂质分布，并自动绘制分布曲线。

3、确定 PN 结位置的方法：

当半导体中原来添加的杂质所形成的导电类型和扩散杂质所形成的导电类型不同时，经杂质扩散会形成 PN 结，一般确定半导体中 PN 结位置的方法有以下几种：

热探针法：

用加热器加热探针，然后使探针在斜面上滑动来测量温差电电压，热探针通过 PN 结时，电压符号会发生反转，以此来确定 PN 结位置。

染色法：

在稀硫酸铜溶液中滴入几滴氢氟酸，这种液体在强光下可以将铜沉积在 N 型层上，HF 和 HNO₃ 的 100: 0.1 的溶液可以把 P 型层染成黑色。

3) 整流法：

使探针在样品表面轻轻滑动，观察示波器上样品的整流特性，探针通过结位置时，整流特性反转。

4) 光电法：

在样品的电极与探针之间接一高阻电压表，用强光照射样品，探针在样品表面移动，经过结位置时，光电电压将发生变化。

5) 电压分布法：

对 PN 结通以反向电流，用探针测量样品表面的电压分布，电压分布显示不连续的地方是结的位置。

6) 扩散电阻法:

不仅能测试杂质分布，也能利用 PN 结区两侧浓度高于结区浓度，确定结深，但精度不高。目前研究、生产领域主要采用扩散电阻法。

以上几种方法中，热探针法和染色法较简单。

§ 2.4 去磷硅玻璃

该工艺用于太阳能电池片生产制造过程中，通过化学腐蚀法也即把硅片放在氢氟酸溶液中浸泡，使其产生化学反应生成可溶性的络合物六氟硅酸，以去除扩散制结后在硅片表面形成的一层磷硅玻璃。在扩散过程中， POCl_3 与 O_2 反应生成 P_2O_5 淀积在硅片表面。 P_2O_5 与 Si 反应又生成 SiO_2 和磷原子。

这样就在硅片表面形成一层含有磷元素的 SiO_2 ，称之为磷硅玻璃。去磷硅玻璃的设备一般由本体、清洗槽、伺服驱动系统、机械臂、电气控制系统和自动配酸系统等部分组成，主要动力源有氢氟酸、氮气、压缩空气、纯水，热排风和废水。氢氟酸能够溶解二氧化硅是因为氢氟酸与二氧化硅反应生成易挥发的四氟化硅气体。若氢氟酸过量，反应生成的四氟化硅会进一步与氢氟酸反应生成可溶性的络合物六氟硅酸。

§ 2.5 等离子刻蚀

由于在扩散过程中，即使采用背靠背扩散，硅片的所有表面包括边缘都将不可避免地扩散上磷。PN 结的正面所收集到的光生电子会沿着边缘扩散有磷的区域流到 PN 结的背面，而造成短路。因此，必须对太阳能电池周边的掺杂硅进行刻蚀，以去除电池边缘的 PN 结。通常采用等离子刻蚀技术完成这一工艺。等离子刻蚀是在低压状态下，反应气体 CF_4 的母体分子在射频功率的激发下，产生电离并形成等离子体。等离子体是由带电的电子和离子组成，反应腔体中的气体在电子的撞击下，除了转变成离子外，还能吸收能量并形成大量的活性基团。活性反应基团由于扩散或者在电场作用下到达 SiO_2 表面，

在那里与被刻蚀材料表面发生化学反应，并形成挥发性的反应生成物脱离被刻蚀物质表面，被真空系统抽出腔体。

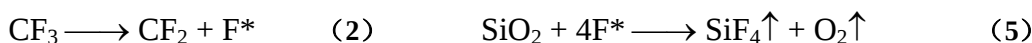
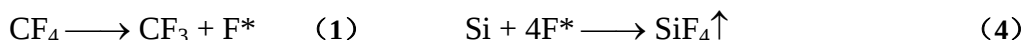
等离子体腐蚀是依靠高频辉光放电形成的化学活性游离基与被腐蚀材料发生化学反应的一种选择性腐蚀方法。它可以用常用的光刻胶做掩膜，对抗蚀剂的粘附性也没有严格的要求。与湿化学腐蚀法相比，它具有干燥，清洁，工艺简单，分辨率高和尺寸公差小等优点。此外，腐蚀后可立即在同一设备内用氧离子体进行去胶，提高了工作效率和器件的加工质量。

§ 2.5.1 气体等离子体的产生及其腐蚀作用

气体中总存在微量的自由气体，在外电场的作用下，这些电子便加速运动。当电子在外电场中获得足够的能量后与气体分子发生碰撞时，可使气体分子电离而发射出二次电子。二次电子可进一步与气体分子发生碰撞电离，产生更多的电子与离子。由于存在电子与离子相复合的逆过程，电离与复合过程最终必将达到一种平衡状态，出现稳定的辉光放电现象，形成稳定的等离子体。在放电过程中，除了形成电子与离子外，还可产生激发态的分子，原子及各种原子团，称为游离基。具有高度化学活性的游离基与被蚀材料的表面发生化学反应，形成挥发性的产物，使材料不断被腐蚀。

§ 2.5.2 常用材料的等离子腐蚀原理与工艺

多晶硅， Si_3N_4 和 SiO_2 的等离子腐蚀一般用 CF_4 作为腐蚀气体。在放电过程中， CF_4 解离成 F^* 和 CF_3 ， CF_2 和 CF 等，氟游离基 F^* 的化学活性最高，很容易与多晶硅， Si_3N_4 和 SiO_2 等物质发生化学反应，其反应过程如下：



CF_x ($x \leq 3$) 与 SiO_2 及 Si_3N_4 的反应速率比与 Si 的反应速率快，在 CF_4 中加入少量 H_2 可以使 $\text{CF}_x : \text{F}^*$ 的浓度比增加，从而使 SiO_2 和 Si 及 Si_3N_4 和 Si 的腐蚀速率比增大。在 CF_4 中添加少量 O_2 可增加 Si ， SiO_2 和 Si_3N_4 的腐蚀速率。

对一定的待蚀材料和腐蚀气体来说，腐蚀速率与衬底温度，射频功率以及气体的

压力和流量均有关。

铝的等离子腐蚀通常采用氧化物（如 CCl_4 , BCl_3 等）作为腐蚀剂。因为 AlF_3 是一种低级挥发性物质，因而不能采用 CF_4 作为铝的腐蚀剂。未被 Al_2O_3 覆盖的铝表面可以自发地与 Cl 或 Cl_2 反应，形成准挥发性的 AlCl_3 。但在通常情况下，铝表面总有一层约 3nm 的自然氧化层，在腐蚀铝之前，可用溅射或化学反应去掉这层氧化层。

§ 2.5.3 等离子体腐蚀设备

等离子体腐蚀设备可分为筒式和平板式两种。适量的腐蚀气体流进真空反应室，其流速由针阀控制，而压力有机械泵上的节制阀调节。一般采用压力为 27—400 Pa，流量为 50—500 cm^3/min 。射频功率（ $f = 13.56 \text{ Mhz}$ ）通过阻抗匹配网络耦合到反应室内，功率一般为 50—600 W。

§ 2.5.4 等离子刻蚀流程

- 1、工艺目的：对 P 区与 N 区进行隔断；
- 2、适用范围：100—155mm 扩散硅片；
- 3、设备工装：等离子体刻蚀机，真空泵、氧气/氮气/四氟化碳各一瓶；
- 4、工艺参数：

真空度	氧流量	四氟化碳 流量	匀气时间 (分钟)	放电时间 (分钟)	排气时间 (分钟)
18	12	150	2	30	2

§ 2.6 镀减反射膜

抛光硅表面的反射率为 35%，为了减少表面反射，提高电池的转换效率，需要沉积一层氮化硅减反射膜。现在工业生产中常采用 PECVD 设备制备减反射膜。PECVD 即等离子增强型化学气相沉积。它的技术原理是利用低温等离子体作能量源，样品置于低气压下辉光放电的阴极上，利用辉光放电使样品升温到预定的温度，然后通入适量的反应气体 SiH_4 和 NH_3 ，气体经一系列化学反应和等离子体反应，在样品表面形成固态薄膜即氮化硅薄膜。一般情况下，使用这种等离子增强型化学气相沉积的方法沉积的薄膜厚度在

70nm 左右。这样厚度的薄膜具有光学功能性。利用薄膜干涉原理，可以使光的反射大为减少，电池的短路电流和输出就有很大增加，效率也有相当的提高。

§ 2.6.1 PECVD 法(等离子增强化学气相沉积)

PECVD 是英文 Plasma enhanced CVD 的缩写。PECVD 是在低压气体上施加一个射频电场，使气体电离，产生光子、电子、离子、受激分子和原子构成等离子体。电子和离子由于带电而在等离子体中不断旋转和运行，在电场中获得能量而被加速。这些高能粒子与反应气体分子，原子碰撞，使反应气体电离或激活成为化学性质十分活泼的活性基团。等离子体分子，原子，离子或活性基团与周围环境温度相同，而其非平衡电子由于质量很小，而且具有较高的能量，其平均温度可以比其它粒子大 1—2 个数量级。因此通常要在高温条件下才能实现的很多反应，就能在低温（甚至室温）下实现。例如 LPCVD 淀积氮化硅通常要在 750—900°C 下才能生长，而使用 PECVD 技术在 400°C 就能生长出质量较好的薄膜。在 PECVD 的表面反应中，高能粒子流碰击到吸附在晶片表面上的反应气体，使反应气体获得能量，导致结合键破裂而成为活性物质（激活），这些活性物质反应形成薄膜于晶片表面。PECVD 具有衬底温度低和淀积速率高的优点，因此有可能在热稳定性差而不能进行高温淀积的衬底上淀积薄膜。

工艺中常用的 PECVD 设备有平板式[8]和热壁式两种，分别如图-2 和图 2-3 所示。

平板式 PECVD 反应器中电极由两块直径 660mm，间隔 50mm 的平行金属圆板构成。上电极经匹配网络与 1kw，50kHz 的高频电源相接，下电极接地并作为衬底基底。为改善淀积膜厚度均匀性，下电极由磁性旋转机构驱动旋转。反应气体通过旋转轴的中心孔进入扁圆的反应腔，沿径向流向四周后由底部的四根排气管抽走。腔内压力约为 100—

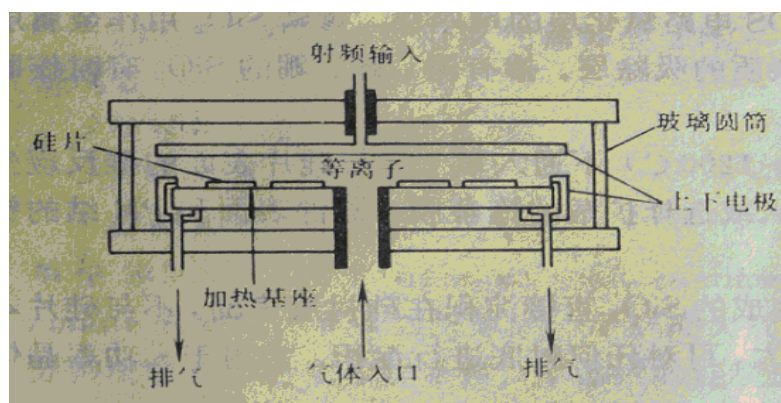


图 2-2 平板式 PECVD 反应器示意图

300Pa，工作时的功率密度约为 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 。样品通过衬底下的电阻加热器升温，视淀积材料的不同，温度为 $250\text{--}400^\circ\text{C}$ 。为改善温度分布的均匀性与可控性，加热器可作为同心圆状的三温区加热器。这种反应器常用于淀积 SiO_2 和 SiN 。其主要优点是淀积温度低，缺点是一次装片量小而且片子水平放置，易受腔壁上酥松淀积物的污染。现在已用这一原理进行样品室连续移动至反应室进行不间断地对不同批的样品制膜，适合大规模生产。

热壁式 PECVD 系统的淀积反应在电阻炉加热的石英管内进行。两组平行的不锈钢板作装片支架，并分别连到高频电源的两极，故装片支架可兼作电极，极板两面均可装圆片，圆片平行于气流垂直放置。装片后，将支架推入石英管内，使之与电极组件相接。淀积时在面对面置于电极上的圆片之间产生等离子体。此系统的优点是载片量大，淀积温度低，缺点是插入电极组件时易产生微粒，污染硅片。PECVD 主要用于生长钝化与多层布线介质用的氮化硅与二氧化硅等。

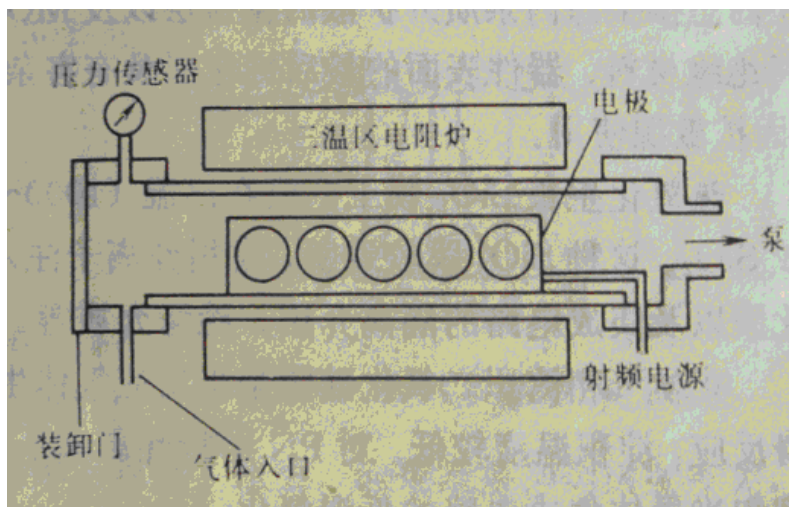


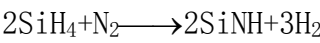
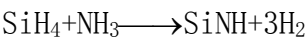
图 2-3 热壁式 PECVD 反应器示意图

§ 2.6.2 PECVD 法制备 Si_3N_4 减反射膜

Si_3N_4 薄膜作为一种新型的太阳能电池减反射膜已被工业界认识和应用。应用 PECVD(等离子体增强化学气相沉积) 系统，以硅烷、氨气和氮气为气源在多晶硅片上制备了具有减反射作用的氮化硅薄膜。PECVD 法沉积氮化硅薄膜，沉积温度低、沉积速度快、薄膜质量好、工艺简单、易于工人掌握操作技术。

用 PECVD 法淀积氮化硅膜此时淀积温度能降到 400°C 。可利用 SiH_4 与 NH_3 在 Ar

等离子体中的反应，或 SiH_4 在氮放电中的反应进行淀积。通常假定反应按下式进行：



但是，反应产物与淀积条件有极大的关系。反应装置可采用平板式反应器或热壁式反应器。当采用平板式反应器时，典型的工艺条件为：

SiH_4	170SCCM
NH_3	410SCMM
N_2	720SCCM
淀积温度	300°C
功率	500W
总压力	33Pa
频 率	50kHz
淀积速率	30nm/min

由此所得的淀积膜含氢量可高达 20% 以上。这种 SiN_xH_y 膜对水与钠有极强的阻挡能力，并有较高的电阻率与合适的应力，因而可作为器件的最终钝化层与多层布线介质使用。

§ 2.7 丝网印刷

太阳电池经过制绒、扩散及 PECVD 等工序后，已经制成 PN 结，可以在光照下产生电流，为了将产生的电流导出，需要在电池表面上制作正、负两个电极。制造电极的方法很多，而丝网印刷是目前制作太阳电池电极最普遍的一种生产工艺。丝网印刷是采用压印的方式将预定的图形印刷在基板上，该设备由电池背面银铝浆印刷、电池背面铝浆印刷和电池正面银浆印刷三部分组成。其工作原理为：利用丝网图形部分网孔透过浆料，用刮刀在丝网的浆料部位施加一定压力，同时朝丝网另一端移动。油墨在移动中被刮刀从图形部分的网孔中挤压到基片上。由于浆料的粘性作用使印迹固着在一定范围内，印刷中刮板始终与丝网印版和基片呈线性接触，接触线随刮刀移动而移动，从而完成印刷行程。

§ 2.8 烘干、烧结

经过丝网印刷后的硅片，不能直接使用，需经烧结炉快速烧结，将有机树脂粘合剂燃烧掉，剩下几乎纯粹的、由于玻璃质作用而密合在硅片上的银电极。当银电极和晶体硅在温度达到共晶温度时，晶体硅原子以一定的比例融入到熔融的银电极材料中去，从而形成上下电极的欧姆接触，提高电池片的开路电压和填充因子两个关键参数，使其具有电阻特性，以提高电池片的转换效率

烧结炉分为预烧结、烧结、降温冷却三个阶段。预烧结阶段目的是使浆料中的高分子粘合剂分解、燃烧掉，此阶段温度慢慢上升；烧结阶段中烧结体内完成各种物理化学反应，形成电阻膜结构，使其真正具有电阻特性，该阶段温度达到峰值；降温冷却阶段，玻璃冷却硬化并凝固，使电阻膜结构固定地粘附于基片上。

附录：注意事项

半导体器件制造是一门综合性技术，既要接触电，又要接触各种化学药品和气体。电、化学药品、气体在未掌握其特性之前，很容易发生人身和生产事故。学习、了解相关安全常识之后，可以避免不必要的损失。

1、有机溶液的安全使用

半导体器件制造中，去油、清洗及作为溶解液等，经常接触有机溶液。最常用的有机溶剂有乙醇、甲醇、丙酮、四氯化碳、三氯乙烯、甲苯等，它们除四氯化碳能作灭火材料外，其它的着火点都较低，遇高温及明火即会引起燃烧。所以，在使用及存放有机溶剂时，必须远离高温及明火，以免燃烧。另外这些有机溶剂在不同程度上都具有毒性，如长期不恰当的操作，就会引起中毒。因而，在使用有机溶剂时，要尽量少触及皮肤，并在通风厨内进行或加强室内排气通风，以免中毒。若发生燃烧事故时按如下方法处理：凡是难溶于水的易燃物，如甲苯、苯、二甲苯、乙醚、汽油等物燃烧时，不能用水（用水反而会使火随水流蔓延），只能用砂、泡沫灭火器、四氯化碳灭火器、二氧化碳灭火器等灭火。凡是能溶于水的有机溶剂，如甲醇、乙醇、丙酮、丁酮燃烧时，可用水，也可用砂和各种灭火器灭火。

2、酸和碱的安全使用及急救

(1)酸和碱的安全使用：在半导体器件制造中，清洗半导体和金属材料及各种容器都需要经常接触强酸和强碱。强酸如氢氟酸、硝酸、盐酸、硫酸、王水等；强碱如氢氧化钠、氢氧化钾等。 在进行强酸、强碱操作时，必须注意下列事项：

- ①凡有酸、碱气或酸、碱雾的地方，必须有良好的通风排气设备。
- ②搬运强酸时要注意输送工具的安全。
- ③直接从事强酸强碱的操作者，应穿防护服(包括橡皮手套、围裙及靴等)。根据试验，12层普通纱布口罩，对硫酸雾有90%的过滤效率。在必要时，为防止皮肤受酸雾的刺激，在暴露部分可涂皮肤防酸膏。防酸膏可以自制，其配方为：

碳酸氢钠	10%
滑石粉	30%
甘 油	80 升
淀 粉	60%
薄 荷	(酌加)

- ④在倒强酸和强碱时，必须戴好橡皮手套及防护眼镜，并须和身体保持一定距离缓慢倾倒。
- ⑤在稀释硫酸时，必须一面搅拌，一面把硫酸慢慢注入水中。严禁将水加到浓硫酸内。
- ⑥在中和浓酸时(特别是浓硫酸)，必须预先用蒸馏水把它们稀释，然后再用碱溶液中和。中和碱也用同样操作方法。
- ⑦严禁用嘴将酸、碱和其他苛性液体吸入移液管内，应用带球的特殊安全管。
- ⑧取碱金属和其他氧化物及氢氧化物时，必须用镊子或磁匙。
- ⑨在起封强酸强碱时，必须将瓶口对着无人的地方。
- ⑩盛过强酸强碱的容器，在使用后用水冲洗至中性，然后再清洁处理。

(2)急救：在操作中，受强酸或强碱烫伤、灼伤时，首先脱去被酸碱沾污的衣物，用大量水冲洗受伤处，然后根据不同情况作以下处理：

- ①硫酸、盐酸、硝酸烫伤皮肤时，用10%碳酸铵或碳酸氢钠溶液洗涤，然后再用1%苦味酸液湿敷。
- ②氢氟酸灼伤皮肤时，用10%碳酸氢钠溶液洗涤，然后再用由两份液状石蜡(或甘油)

与一份氧化镁制成的糊剂敷包，同时在灼伤的皮下注入 10%葡萄糖酸钙液。如果灼伤已起泡，则先切开水泡，并使患部浸入 1%鲸蜡基三甲基溴氨液中。

③碱烫伤皮肤时，用弱醋酸溶液(3~6%体积)或是弱盐酸溶液(1~2%体积)洗涤。

④苛性物质烫伤，使皮肤发红时，在用(1)、(2)、(3)所指出的物质洗涤后，并使用 5%高锰酸钾溶液洗涤烫伤处，或用等分的油(亚麻仁油或橄榄油)和石灰水混合物浸润的纱布覆盖伤处。

⑤当苛性物质以液体和气体的形式落入眼中时，速用水冲洗，是酸时可用 3%醋酸溶液或 2%硼酸溶液处理。

⑥当苛性物质以液体的形式落入口腔时，是酸时可用 5%碳酸氢钠溶液漱口；是碱时可用 3%的醋酸溶液或 2%的硼酸溶液漱口。

⑦玻璃割伤，同时又受酸或碱侵蚀时，首先除去玻璃碎片，迅速用适当的溶液洗涤，然后用碘溶液涂伤口周围，最后用消毒棉和绷带包好伤处。如情况严重，急救后，应立即送医院治疗。

3、气体的安全使用

在半导体器件制造中，常用气体有氢气、氧气、氮气、氩气等。这些气体可以由气体发生站通过管道输送到使用场所，也可装在气瓶内提供使用。下面主要介绍一下气瓶存放和使用时应注意的事项。

(1) **气瓶标记：**由于气体之间相互作用，如氢气与氧气混合遇火就会爆炸，所以，氢气瓶和氧气瓶不能放在一起。为了能很快识别是何气体，气瓶和输送气体的管道的颜色是不同的，字样颜色也是不同的。气瓶与输送管道颜色、字样和字样颜色如表 1 所示。

表一 气瓶与输送气体管道颜色、字样和字样颜色

气 体	气瓶与输送气体管道 颜色	字样	字样颜色
氧 气	天 蓝	氧	黑
氢 气	深 绿	氢	红
氮 气	黑	氮	黄
工业氩气	黑	工业氩	天 蓝
纯氩气	灰	纯 氩	绿
氦 气	棕	氦	白

(2) **氢气的安全使用：**氢气是一种最轻、无色、无味、无臭的气体，它在空气中 510℃ 就能自燃，在氧气中 450℃ 能自燃。它与不同气体混合的爆炸极限(与氢气的体积比)如表 2 所示。

表二 氢气与其它气体混合的爆炸极限（体积比）

极 限	空 气	氧 气	一氧化碳	一氧化氮
爆炸下限	4	4	5.2	13.5
爆炸上限	75	95	80	49

混合物燃烧所需氧气的最低量为 5～5.9% (根据混合物的成分而定)。含有 31.6 % 氢气的空气—氢气混合物燃烧时，火焰温度达 2045℃；含有 73% 氢气的空气—氢气混合物燃烧时，火焰温度达 2525℃。

氢气与氯气 1：1 混合物一遇光即行爆炸，当温度达到 240℃ 时能自燃。氢气与氧气 2：1 混合物能形成爆鸣气。氢与氟化合时能发生爆炸，甚至在阴暗处也会发生爆炸。因此，在使用氢气时，必须注意：

① 氢气瓶与使用设备之间需装防回火装置。

② 在通氢气之前，必须先用惰性气体(如氮气)赶净设备内空气，并检查系统是否漏气，保证无漏气时方能通氢气。

③ 操作完后，关闭氢气之前，先通惰性气体(如氮气)，然后关闭氢气，待设备内无氢气后，方能关闭氮气。

④ 氢气和氧气需同时使用时，氢气瓶和氧气瓶必须分放两处。

(3) 气瓶的安全使用：

① 开或关气瓶的气阀时，应该站在气阀接管的侧面，使用专用扳手开或关。

② 由气瓶送气到较低压力的容器时，必须经过减压器(即氢气表、氧气表)。减压器的安全阀应调节到容器能承受的最大压力以下。

③ 气体瓶的瓶嘴、瓶身严禁沾染油脂。

④ 气瓶内的气体不能全部用完，应留有不小于 0.5 公斤 / 厘米² 的剩余压力。用到剩

余压力的气瓶，应该拧上安全帽，标上“已用完”的记号，以待运走。

(4) 存放气瓶的注意事项：

- ①夏季不能放在日光曝晒的地方，一般温度不宜超过 35℃。
- ②存放气瓶的地方，禁止堆放任何易燃物品和使用明火。
- ③对装有相互接触能引起燃烧或爆炸的气瓶，必须分放两处。
- ④存放地点不应有大的振动。