

薄膜太阳能电池用绒面TCO发展概况

Development Situation of Textured TCO Films Applied in Thin Film Solar Cells

王杏娟 刘建党

中国南玻集团股份有限公司平板事业部研发中心 广东深圳 518103

摘要 概括阐述了薄膜太阳能电池用绒面TCO（透明导电氧化物薄膜）的发展概况。具有优质绒面结构TCO薄膜为薄膜太阳能电池的快速发展提供最有利的前提条件。常压化学气相沉积技术、磁控溅射技术和金属有机化学气相沉积技术是工业化生产绒面结构TCO（“类金字塔”状表面）主要生产技术。主要论述了这三种技术的原理，着重阐述了这三种技术工业化生产状况和前景。进一步提出快速向工业化转换和实现大面积产业化是薄膜太阳能电池用绒面结构TCO薄膜应用的发展趋势。

Abstract The Development Situation of Textured TCO (transparent conductive oxide) Films Applied in Thin Film Solar Cells is introduced in this paper. The high-quality textured TCO films provide the most favorable preconditions for rapid development of thin film solar cells. Atmospheric pressure chemical vapor deposition, magnetron sputtering and metal organic chemical vapor deposition technology are the industrial production of textured TCO (pyramid-like surface) the main production techniques. The principles of the three techniques mainly are mentioned. The three technical status and prospects of industrial production are focused in detail. Further rapid conversion to the industrialization and the achievement of large area industrialization is the development trend for the textured TCO applied in thin film solar cells.

关键字 透明导电氧化物薄膜 绒面结构 薄膜太阳能电池

Key words transparent conductive oxide film texture structure thin film solar cells

1 引言

面对如何解决日益严峻的能源问题，2009年12月在丹麦的哥本哈根举行联合国气候变化大会，大会倡导的低碳绿色概念已经渐渐的深入世界的各行各业。高效能源利用、清洁能源开发是发展低碳绿色经济的宗旨，利用发展可再生能源是发展低碳经济的必有之路，而太阳能产业是可再生能源和清洁技术行业的最主要的产业之一。太阳能产业广阔的市场前景必将带来太阳能产业的飞速发展。

2000年以后，全球太阳能电池产量年均增长率为40%以上，其中，中国的年增长率则高达100%以上。2008年，中国超过了之前一直居全球市场份额首位的日本，成为全球第一大生产国。中国太阳能产业虽然起步晚，但是近几年基本保持倍增态势，2007年全国太阳能电池产量为1088MW，2008年产量继续提高达到了2000MW，2009年中国太阳能电池产量超过4000MW。薄膜太阳能电池由于其用料少、工艺简单、能耗低，具有低成本的优势而成为国内太阳能电池产业佼佼者。2007年全球薄膜太阳能电池产量达到400MW；2008年全球薄膜太阳能电池产量达到892MW，同比增长123%；2009年全球薄膜太阳能电池产量达3.58GW左右，同比增加200%^{[1][2]}。薄膜电池中硅基薄膜太阳能电池和碲化镉薄膜太阳能电池占市场的80%以上，是最具有市场竞争力的薄膜型太阳能电池。透明导电玻璃的成本基本占到薄膜型太阳能电池成本的1/3左右，很显然，硅基薄膜太阳能电池和碲化镉薄膜太阳能电池的迅猛发展很大程度上推动了透明导电氧化物薄膜（Transparent conductive oxide film）产业的蓬勃发展。

透明导电氧化物薄膜主要有三种：F掺杂SnO₂薄膜（SnO₂:F）、Sn掺杂In₂O₃薄膜（In₂O₃:Sn）、Al掺杂ZnO（ZnO:Al）^{[3][4]}。其中，F掺杂的SnO₂薄膜由于其高温下的稳定性、低成本、很容易形成绒面结构而在薄膜太阳能电池中得到广泛的应用；Al掺杂ZnO薄膜以其无毒、相对生长温度低、在强H⁺等离子体环境中性能稳定和资源丰富而被誉为是最有前途TCO薄膜。具有绒面结构（textured structure）TCO薄膜可以增强光的散射^[5]，提高陷光作用^{[6][7]}，从而提高薄膜太阳能电池的转换效率和稳定性，薄膜的粗糙度、晶粒形状和晶粒尺寸等参数是决定绒面结构主要因素^[8]。因此，具备薄膜太阳能电池需要的绒面结构的TCO薄膜研发和工业化生产是高性能薄膜太阳能电池产业发展前提条件和必由之路。

2 绒面结构的TCO薄膜生长技术

自从1907年Badeker首次制成了CdO透明导电薄膜，引起世界广泛关注以来，人们对于TCO薄膜的研究和开发从来都没有停止过^[3]。特别是薄膜太阳能电池的飞速发展更加提高了各国专家对于应用于薄膜太阳能电池的绒面TCO薄膜研究开发的热情。应用于薄膜太阳能电池的具有特殊绒面结构的TCO薄膜制备方法^[4]主要是两种：物理方法和化学方法。物理方法主要是利用磁控溅射（magnetron sputtering）制备绒面的ZnO薄膜^{[8][9][10][11]}。化学方法主要包含两种：金属有机物化学气相沉积（metal organic chemical vapour deposition-MOCVD）制备绒面的ZnO薄膜^{[12][13]}；常压化学气相沉积方法（atmospheric chemical vapor deposition-APCVD）制备绒面结构的SnO₂薄膜^{[3][14]}。一般来说，磁控溅射制备薄膜太阳能电池用的ZnO薄膜，首先是溅射得到了类似镜面的ZnO薄膜，然后利用酸等进行刻蚀出具有“弹坑”状或者“陨石坑”状绒面结构^{[7][11]}，但目前在大面积酸刻蚀后电阻的均匀性还没有得到有效的解决，从而限制了其商业化的应用，而APCVD技术可以直接生长出“类金字塔”状绒面结构SnO₂薄膜，MOCVD一般是在低压条件下生长，一般被称为LPCVD，也可以直接生长出“类金字塔”状的绒面结构ZnO薄膜^[15]。

2.1 常压化学气相沉积生长绒面SnO₂薄膜

常压化学气相沉积是在常压下利用化学方式利用气态或者蒸汽状态的前驱体化学物质在气相或者气固界面上通过化学反应沉积固体材料方法。常压化学气相沉积生长绒面SnO₂薄膜主要分为浮法在线常压化学气相沉积和离线常压化学气相沉积两种。

2.1.1 浮法在线化学气相沉积生长绒面SnO₂薄膜

浮法在线常压化学气相沉积生长SnO₂薄膜主要是利用化学气相沉积技术在锡槽或者退火窑内，将含有Sn和F的前驱体气体通入到热的玻璃表面，这样就在热的玻璃表面形成一层掺杂F的SnO₂薄膜。一般来说，都是先沉积约30~60nm的SnO₂和SiO₂，再沉积600~1000nm的SnO₂:F的方法，经过退火窑冷却，生产出掺杂氟的二氧化锡（SnO₂:F）的在线TCO玻璃。SnO₂薄膜是在温度较高的玻璃表面形成的，随着玻璃在退火窑内的逐渐冷却，SnO₂薄膜成为了玻璃的一部分^{[14][16]}。

20世纪80年代英国皮尔金顿公司利用浮法在线常压化学气相沉积技术成功的生产出低辐射镀膜玻璃^[17]。随着太阳能产业的发展，特别是由于薄膜太阳能电池的发展。浮法在线常压化学技术成功生产低辐射玻璃的工艺技术得到了发展，成功地解决了在高速沉积速度下的晶体均匀长大的难题。从浮法在线常压化学气相沉积技术生产的Low-E和TCO样品的扫描电子显微镜（SEM）图片（图1）可以看出：浮法在线常压化学气相沉积技术浮法生产的TCO薄膜颗粒比Low-E大。目前浮法在线TCO产品的雾度值11%~15%，透过率80%左右。目前，为了满足薄膜太阳能电池对于TCO高雾度的要求，如何提高浮法在线常压化学气相沉积技术TCO薄膜的雾度值成为了迫切需要解决的技术难题。

2.1.2 离线常压化学气相沉积生长绒面SnO₂薄膜

离线常压化学气相沉积基本原理与常压化学气相沉积浮法在线生产一样。离线常压化学气相沉积虽然有能耗高、环境控制反应难度大等缺点，但是离线常压化学气相沉积技术有膜层结构易于调整、沉积速度和晶体生长容易匹配等优点。离线常压化学气相沉积必须对合适尺寸的玻璃进行清洗和加热，然后采用同样的常压化学气相沉积原理在玻璃表面形成透明导电氧化物薄膜^[18]。离线常压

化学气相沉积可以根据 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2:\text{F}$ 等不同的TCO产品类型采取相应优化的工艺技术，从而满足不同行业对于TCO薄膜的特殊需要。

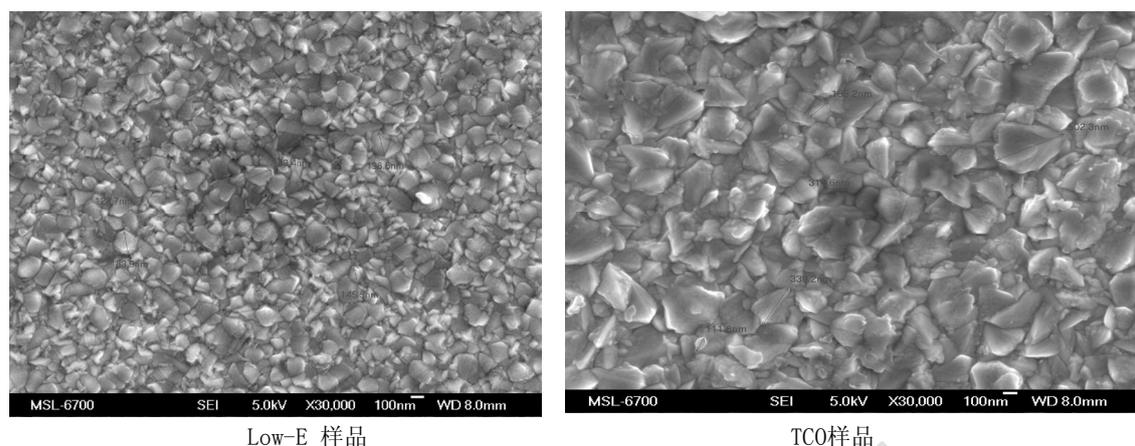


图1 Low-E和TCO样品的SEM图

南玻集团首条年产46万平方米太阳能薄膜电池用TCO导电玻璃生产线已于2010年第一季度量产，这使南玻集团率先成为国内唯一具备薄膜光伏电池用TCO导电玻璃量产能力的企业，并成功打破了少数日美生产厂商在该领域的长期垄断。目前为止南玻集团产品为市场主流的1100mm×1400mm，在光透过率、方块电阻、雾度值、绒面结构等关键性能指标上也已达到国际先进水平。同时，根据薄膜太阳能电池对TCO玻璃特殊要求，以后将紧密结合太阳能薄膜电池技术发展趋势，不断研发推出具有差异化特征的新型产品系列，特别是具有更加绒面优化结构的TCO玻璃。日本Asahi公司在2010年5月初SNEC第四届(2010)国际太阳能光伏大会暨(上海)展览会上展出的“W”型高雾度高透过率的TCO玻璃^[18]吸引了业内人士广泛的目光。“W”型高雾度高透过率的TCO玻璃是目前为止采取离线常压化学气相沉积生产的最好的产品。“W”型TCO玻璃雾度范围35%~90%，“W”型TCO薄膜表面形成了较大的颗粒并具均匀分布，并且在特定的工艺条件^[18]下制备出高雾度高透过率的特有的绒面结构的TCO薄膜，目前这一产品主要应用于高端转换效率更高的叠层薄膜太阳能电池。

2.2 磁控溅射技术生长绒面ZnO薄膜

磁控溅射的基本原理是利用Ar和O₂混合气体中的等离子体在电场和交变磁场的作用下，被加速的高能粒子轰击靶材表面。能量交换后，靶材表面的原子脱离原晶格而逸出，转移到基体表面而成膜^{[9][10]}。磁控溅射主要是沉积掺杂Al的ZnO薄膜，磁控溅射技术按照电源的不同可以分为射频、直流和中频三种类型，通常靶材采用的陶瓷靶材和金属合金靶材^[8]。目前一般使用的都是陶瓷靶材，因其形成的ZnO薄膜质量较好，工艺相对成熟，而合金靶材制备ZnO薄膜具有低成本的优势。一般来说影响ZnO导电薄膜性能主要有溅射电压、沉积速率、基片温度、溅射压力、氧分压以及靶材的组分比等因素^[19]，合理控制各个因素可以制备出很好的镜面的ZnO薄膜，然后利用湿法刻蚀技术（一般采用0.5%HCl水溶液进行刻蚀）^[20]可以获得理想的绒面结构，满足薄膜太阳能电池的对于透明导电氧化物薄膜的特殊需求。

目前利用磁控溅射技术进行绒面结构ZnO薄膜主要是德国IPV、Leybold、AM、日本ULVA等公司。但是就我国来说，在ZnO薄膜制备磁控溅射这项技术上不甚成熟，酸刻蚀雾度值和电阻均匀性还不理想，高质量靶材的制备工艺还不成熟，需要从国外进口，生产成本就相应较高。另外，由于磁控溅射法必须在一定的真空条件下进行，因而在一定程度上限制了透明导电玻璃的有效制备面积^[11]。

2.3 金属有机物化学气相沉积技术生长ZnO薄膜

金属有机化学气相沉积技术是利用有机金属热分解反应进行气相外延生长薄膜的化学气相沉积技术^[21]。这种技术以前主要应用于制备化合物半导体薄膜，随着薄膜太阳能电池的发展，利用MOCVD生长绒面结构的ZnO薄膜技术也得到诞生和长足的发展。最早进行MOCVD制备绒面ZnO薄膜研究的是日

本东京工业大学Wilson W. Wenas研发团队^[13]，他们在研发的过程中制备出具有“类金字塔”绒面结构的ZnO薄膜。目前世界领先进行MOCVD制备绒面ZnO薄膜的是瑞士Neuchatel大学微技术研究所（IMT），并对工艺对于绒面结构的影响进行详细的分析，这种具有薄膜太阳能电池需要的特定绒面结构的ZnO薄膜对于提高薄膜太阳能电池的转换效率具有重要的作用。IMT主要采取DEZ、B₂H₆和H₂O气体，基板温度250℃下通过控制DEZ / B₂H₆的比例，可以制备出具有绒面结构的ZnO薄膜。2003年Oerlikon与IMT合作，推出了TCO 1200型^[22]能够规模化进行ZnO薄膜生产设备，已经被行业广泛认知和接受。国内主要是进行一些基础理论的研究，离实际的产业化生产还有很大的距离。

2.4 其它生长绒面TCO薄膜技术

进行薄膜太阳能电池用绒面结构TCO生长的技术还有很多，例如喷雾热解技术^{[23] [24]}、溶胶-凝胶技术和脉冲激光沉积技术等^{[25] [26]}，其中喷雾热解技术主要是应用在在浮法生产线，此项技术目前为止主要进行浮法在线Low-E的生产，由于其成本较低，目前已经研发应用到浮法在线TCO生产上去，但是相关薄膜的性能，特别是TCO绒面结构还需要进一步提高。

3 结束语

综上所述，常压化学气相沉积是生长薄膜太阳能电池绒面结构TCO薄膜主要的技术，其中浮法在线常压化学气相沉积技术是工业化薄膜太阳能电池用绒面结构TCO薄膜最成功的典范，目前也是工业化薄膜太阳能电池用绒面结构TCO薄膜的主流技术。而离线常压化学气相沉积技术能够生长出更加优化的高雾度高透过率的高端薄膜太阳能电池用TCO薄膜，该项技术是浮法在线常压化学气相沉积技术是工业化有力补充。磁控溅射技术生长绒面ZnO薄膜技术由于ZnO薄膜的特有属性，被誉为最有前途的生长薄膜太阳能电池用绒面TCO薄膜技术，但是进一步进行产业化还需努力。金属有机化学气相沉积技术生长薄膜太阳能电池用绒面TCO薄膜也基本实现产业化，但是主要是作为薄膜太阳能电池生产联动附属上游技术，目前还没有完全从薄膜太阳能电池一体化产业链中摆脱出来形成独立的TCO薄膜产业。

可再生能源发展，低碳经济贯穿整个太阳能产业。太阳能技术迅猛的发展，机遇和调整并存。对于我国而言，期望借助低碳经济发展战略的契机，促进核心技术和产业化竞争力，摆脱太阳能产业“制造强国”成为名副其实的太阳能技术强国和制造强国。

参考文献

- [1] 姜 谦，2010-2015年中国薄膜太阳能电池行业投资分析及前景预测报告[DB/OL]，中国投资咨询网
- [2] 三菱太阳能电池产量拟两年增3倍[N]，中国能源报，2010年3月8日，第 10版
- [3] 徐 慢，夏冬林，赵修建，透明导电氧化物薄膜材料及其制备技术研究进展，材料导报，2006，20（2）：312~314, 322
- [4] 孟 扬，沈 杰，蒋益明，孔令柱，沃松涛，透明导电氧化物薄膜的新进展，光 电 子 技 术，2002，22（3）：125~130, 144
- [5] Krc, J., Zeman, M. Smole, V., and Topic, M., Optical modeling of a-Si:H solar cells deposited on textured glass/SnO₂ substrates[J], Journal of Applied Physics, 2002, 92(2): 749~755
- [6] Krc J, Zeman M, Pieters B E, Campa A, Smole F, Topic M, Optical and electrical analysis of tandem micromorph silicon solar cell to achieve record-high efficiency[R], Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, 2006, 2(1):1529~1532
- [7] Müller J, Rech B, Springer J, TCO and light trapping in silicon thin film solar cells[J], Solar Energy, 2004, 77(6) :917~930

- [8] Zeman, M., van Swaaij R., Metxelaar J., Optical modeling of a-Si:H solar cells with rough interfaces: Effect of back contact and interface roughness[J], 2000, 88(11): 6436~6443
- [8] 王银玲, 徐雪青, 徐 刚, 何新华. 掺铝氧化锌(ZAO) 透明导电薄膜的研究进展[J], 材料导报, 2008, 22(Z2):297~300
- [9] 刘玉萍, 陈 枫, 郭爱波, 李 斌, 但 敏, 刘明海, 胡希伟. AZO透明导电薄膜的制备技术及应用进展, 真空与低温, 2007, 13(1) :1~5
- [10] 陈新亮, 薛俊明, 赵 颖, 耿新华. 太阳能电池用绒面ZnO-TCO 薄膜制备技术及特性的研究进展, 材料导报, 2009, 23 (5):98~112
- [11] Hüpkes J, Rech B, Kluth O, Surface textured MF-sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells[J], Solar Energy Mater Solar Cells , 2006 , 90(18-19) :3054~3060
- [12] 谢春燕, 张跃, 金属有机化学气相沉积法制备Al掺杂ZnO透明导电膜[J], 硅酸盐学报, 2010, 38(1):21~24
- [13] Wilson W Wenas, Akira Yamada, Kiyoshi Takahashi, Masahiro Yoshino, Makoto Konagai, Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition[J], Journal of Applied Physics, 1991, 70 (11): 7119~7123
- [14] Thomas Jesn-Francois, Terneu Robert, Van Cauter Albert, Van Laethem Robert, Coated flat glass[P], U.S. Patent No. 4880698 (1989)
- [15] Fay S , Feitknecht L , Schluchter R , Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells [J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2006 , 90(18-19) :2960~2967
- [16] Jenkinson, Timothy, Method for coating a hot glass ribbon [P], U.S. Patent No. 5505989 (1993)
- [17] Varanasi Srikanth, Strickler David A, Sanderson Kevin, Method of forming niobium doped tin oxide coatings on glass and coated glass formed thereby[P], U.S. Patent No. 6827970 (2003)
- [18] Kazuo Ssto, Naoki Taneda, Makoto Fukawa, Nobutaka Aomine, Mika Kambe, Substrate with transparent conductive oxide film, process for its production and photoelectric conversion element[P], Patent Application No. PCT/JP02/10801(2002)
- [19] Michael Liehr, Transparent Conductive Oxides (TCO) for Thin Film Solar cells by magnetron sputter technology[R], 2nd PV production Equipment Conference Shenzhen, 16 January 2008:1-25,
- [20] Kluth O, Rech B, Houben L , Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells[J], Thin Solid Films , 1999 , 351(1-2) :247~253
- [21] X.L. Chen, B.H. Xua, J.M. Xuea, B.Y. Zhao, C.C. Wei, J. Sun, Y. Wang, X.D. Zhang, X.H. Geng, Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition[J], Thin Solid Films, 2007, 515(7-8) : 3753~3759
- [22] 世界材料网, Oerlikon Solar发展薄膜太阳能电池透明导电层之设备[EB/ OL] , 2007年07月02日.
- [23] Seeber W T, Abou-Helal M O, Barth S, Transparent semi conducting ZnO: Al thin films prepared by spray pyrolysis[J], Materials Science in Semiconductor Processing, 1999, 2(1): 45~55
- [24] Gómez H, Maldonado A, Castaneda-Pérez R, Properties of Al-doped ZnO thin films

deposited by a chemical spray process[J], Materials Characterization, 2007 , 58(8-9) :708~714

[25] Ma Jin, Ji Feng, Zhang DeHeng, Optical and electronic properties of transparent conducting ZnO and ZnO:Al films prepared by evaporating method[J], Thin Solid Films, 1999, 357(2): 98~101

[26] Deng H, Russell J J, Lamb R N, Microstructure control of ZnO thin films prepared by single source chemical vapor deposition [J], Thin Solid Films, 2004, 458(1-2): 43~46.

作者简介

王杏娟(WangXingJuan)1966年7月出生，女，籍贯江苏省，高级工程师，本科，毕业于武汉工业大学材料学院，现任职于中国南玻集团有限股份公司平板事业部研发中心，从事颜色玻璃、超白玻璃、功能玻璃和镀膜玻璃等产品研究开发工作。作者单位：中国南玻集团有限股份公司平板事业部研发中心，CSG Float glass division R&D center 通信地址：深圳市宝安区福永镇塘尾村南玻工业城，邮政编码：518103

E-mail: wangxj@csgholding.com

刘建党 (LiuJianDang)1978年7月出生，工程师，男，籍贯：河南省，硕士，2005年毕业于武汉理工大学材料学院，现任职于南玻集团平板事业部研发中心，从事颜色玻璃、节能玻璃和玻璃镀膜产品研究与开发工作。作者单位：中国南玻集团有限股份公司平板事业部研发中心，CSG Float glass division R&D center 通信地址：深圳市宝安区福永镇塘尾村南玻工业城，邮政编码：518103

E-mail: liujd@csgholding.com