



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101931031 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201010233400. 9

CN 101615638 A, 2009. 12. 30,

(22) 申请日 2010. 07. 22

CN 101159294 A, 2008. 04. 09,

(73) 专利权人 西交利物浦大学

审查员 唐跃强

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路  
111 号

(72) 发明人 吴洪才

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有  
限公司 32103

代理人 范晴

(51) Int. Cl.

H01L 31/18(2006. 01)

H01L 31/0224(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20080223430 A1, 2008. 09. 18,

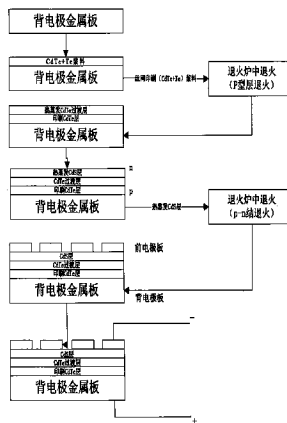
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:(1)采用铜薄板或不锈钢薄板作为碲化镉薄膜太阳能电池的背电极,用丝网印刷方法在金属板上涂覆 p 型碲化镉浆料,制作 p 型碲化镉膜层。涂覆的 P 型层退火温度控制在 600℃,退火时间为 40 分钟,然后升温至 850℃维持 1 小时。(2)在 p 型碲化镉膜层上制作中间过渡层和 n 型硫化镉窗口层,形成 p-n 结。(3)在窗口层硫化镉膜层上蒸镀或印刷梳状前电极;(4)前后电极连线和焊接,完成碲化镉薄膜太阳能电池的制造。该方法简便,易于规模化生产,可以推动规模化生产和较大幅度降低碲化镉薄膜太阳能电池成本和价格,而且能提高电池光电转换效率。



1. 一种碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

(1) 采用金属板作为碲化镉薄膜太阳能电池的背电极,用丝网印刷方法在金属板上涂覆 p 型碲化镉浆料,将涂有浆料的金属板放置到退火炉中,在保护气氛中进行退火处理,退火温度控制在  $600^{\circ}\text{C}$  退火 30 ~ 60 分钟,然后升温至  $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$  维持 1 ~ 2 小时,制作得到 p 型碲化镉膜层;所述 p 型碲化镉浆料包括碲化镉和碲的混合物,所述碲化镉和碲的重量比为 100 : 1;

(2) 在 p 型碲化镉膜层上制备碲化镉纳米层和 n 型硫化镉窗口层,形成 p-n 结;

(3) 在窗口层硫化镉膜层上蒸镀或印刷梳状前电极;焊接和连线前后电极完成碲化镉薄膜太阳能电池的制备。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述 p 型碲化镉浆料的配制方法包括将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合,并采用球磨方法混合 6-8 小时;然后采用无水乙醇或二甲基甲酰胺溶液将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料,搅拌至混合均匀的步骤。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于所述 p 型碲化镉浆料经过在金属板上涂覆,在退火炉中经过焙烧清除在 p 型碲化镉薄膜层中的乙醇或二甲基甲酰胺溶液分子。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述步骤 (1) 中金属板选自铜板、不锈钢板,所述金属板的厚度在 0.05mm 以上。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述保护气氛为惰性气体或氮气。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述步骤 (2) 中所述碲化镉纳米层采用真空蒸发的方法在碲化镉 p 型膜层上蒸镀形成。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述步骤 (2) 中所述 n 型硫化镉窗口层为采用真空镀膜的方法蒸发形成的硫化镉层,所述硫化镉层的厚度控制在 200-250 纳米。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述步骤 (2) 形成 p-n 结后需对 p-n 结退火处理,退火温度控制在  $750 \sim 790^{\circ}\text{C}$ ,退火时间控制在 1 ~ 2 小时。

## 碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于薄膜型太阳能电池的生产技术领域,具体涉及一种碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法。

### 背景技术

[0002] 由于人类生存环境的保护要求,发展低碳经济,要求使用无污染或者污染为最小的清洁能源,太阳能的开发和利用就应运而生,目前在世界范围内,太阳能发电技术与应用发展甚为迅速,目前在中国一家较大型的企业生产的产量就相当于十年前当时全世界的总量。太阳能发电技术原理在于:太阳光照在半导体 p-n 结上,形成新的空穴-电子对,在 p-n 结电场的作用下,空穴由 n 区流向 p 区,电子由 p 区流向 n 区,接通电路后就形成电流。利用太阳能发电技术的原理的电池为太阳电池。太阳电池根据不同材料、基板型态与组件的交叉分为不同的种类。目前多数太阳电池主要原料为硅,其中又以单晶硅、多晶硅及非晶硅为最多。单晶硅及多晶硅基本上是以硅晶圆为基础制作 p-n 型的太阳电池,属于晶硅太阳电池,由于材料缺陷较少,光电转换效率较高,但成本也相对的较高;晶硅太阳电池商业化平均转换效率达 16%,而实验室之转换效率则接近 25%。与晶硅太阳电池不同,薄膜型太阳电池仅需要一层极薄的光电材料,因此其所使用材料量也相对较低;另外,薄膜的基板可使用软性或硬性的基材,可选择性高,其制作成本一般低于晶硅太阳电池,约为其 30-40%。薄膜型太阳电池目前已有或正在开发的包括非晶硅、碲化镉薄膜、染料敏化、铜铟硒,铜铟镓硒合金薄膜等薄膜太阳电池。在这几类太阳电池中,硅类太阳电池生产规模最大,技术成熟,而且由于薄膜电池用材省,成本低,现已成为研究的热点。

[0003] 碲化镉薄膜太阳电池属于 II-VI 族化合物半导体,其结构主体由 2 μm 层的 P-型 CdTe 层与仅 0.1 μm 的 N-型窗口 CdS 膜层形成,光子吸收层主要发生于 CdTe 层,吸光效率系数  $> 105\text{cm}^{-1}$ ,故厚度相当薄,并可吸收 90% 以上的光,转换效率以在 8% 以上,成为目前与硅类太阳电池并发齐驱的可能的潜在品种。目前,碲化镉太阳电池在生产工艺上主要采用采用近距蒸发方法 (CSS) 来制作薄膜太阳电池,制作方法复杂,生产效率不高。本发明从生产碲化镉太阳电池的工艺着手进行研究开发,目的在于较大幅度地降低其生产成本,因此可以较大幅度地降低太阳电池的价格。

### 发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法,解决现有技术中近距蒸发方法来制作薄膜太阳电池,制作方法复杂,难以进行大规模生产,生产成本昂贵等问题。

[0005] 为了解决现有技术中的这些问题,本发明提供的技术方案是:

[0006] 一种碲化镉薄膜太阳能电池的制造方法,其特征在于所述方法包括以下步骤:

[0007] (1) 采用金属板作为碲化镉薄膜太阳能电池的背电极,用丝网印刷方法在金属板上涂覆 p 型碲化镉浆料,制作 p 型碲化镉膜层;

[0008] (2) 在 p 型碲化镉膜层上制备中间过渡层和 n 型硫化镉窗口层, 形成 p-n 结;

[0009] (3) 在窗口层硫化镉层上蒸镀或印刷梳状前电极; 焊接和连线前后电极形成碲化镉薄膜太阳能电池。

[0010] 优选的, 所述步骤 (1) 中 p 型碲化镉浆料包括碲化镉和碲的混合物, 所述碲化镉和碲的重量比为 100 : 1。

[0011] 优选的, 所述 p 型碲化镉浆料的配制方法包括将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合, 并采用球磨方法混合 6-8 小时; 然后采用无水乙醇 / 二甲基甲酰胺溶液 (或极性溶液) 将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料, 搅拌至混合均匀的步骤。

[0012] 优选的, 乙醇混合浆料之后, 浆料经过在金属板上涂覆, 在退火炉中经过焙烧易于清除在 p 型碲化镉薄膜层中的乙醇溶液分子。

[0013] 优选的, 所述步骤 (1) 中金属板选自铜板、不锈钢板, 所述金属板的厚度在 0.05mm 以上。

[0014] 优选的, 所述步骤 (1) 中还包括用丝网印刷方法在金属板上涂覆 p 型碲化镉浆料后将涂有浆料的金属板放置到退火炉中, 在保护气氛中进行退火处理, 退火温度控制在 600℃退火 30 ~ 60 分钟, 然后升温至 800 ~ 900℃维持 1 ~ 2 小时。更为优选的, 退火温度控制在 600℃退火 40 分钟, 然后升温至 850℃维持 1 小时。

[0015] 优选的, 所述保护气氛为在惰性气体或氮气存在的情况下。

[0016] 优选的, 所述步骤 (2) 中所述中间过渡层为碲化镉纳米层, 所述碲化镉纳米层采用真空蒸发的方法在 p 型碲化镉膜层上蒸镀形成。

[0017] 优选的, 所述步骤 (2) 中所述 n 型硫化镉窗口层为采用真空镀膜的方法蒸发形成的硫化镉层, 所述硫化镉层的厚度控制在 200-250 纳米。

[0018] 优选的, 所述步骤 (2) 形成 p-n 结后需对 p-n 结退火处理, 退火温度控制在 750 ~ 790℃, 退火时间控制在 1 ~ 2 小时。更为优选的, 退火温度控制在 780℃, 退火时间控制在 1 小时。

[0019] 本发明技术方案中采用金属板作为太阳能电池背电极, 采用丝网印刷技术在背电极金属板上制造太阳能电池的 p 型层, 这样既简化了制造工艺, 同时可以制造较厚的 p 型层, 使电池获得较大的光电流。该方法可以应用于制造碲化镉薄膜太阳能电池, 既可以降低太阳能电池的制造成本, 同时还能提高电池光电转换效率。

[0020] 本发明的电池制作方法和程序如下:

[0021] (1) 采用金属板, 如铜板, 不锈钢板等作为薄膜碲化镉太阳能电池的背电极。

[0022] (2) 在金属板上制作 p 型碲化镉膜层。

[0023] (3) 在 p 型碲化镉膜层上制作 n 型硫化镉膜层, 以形成 p-n 结。

[0024] (4) 在窗口层硫化镉层上蒸镀或者印刷梳状前电极。

[0025] (5) 前后电极的焊接和连线, 完成单电池制作。

[0026] 更为具体的, 以金属板作为薄膜碲化镉太阳能电池的背电极, 在金属背电极板上制作碲化镉膜层, 该步骤可以具体按照如下进行:

[0027] 1) 将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合, 并采用球磨方法混合 6-8 小时。

[0028] 2) 采用乙醇溶液将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料, 搅拌 2 小时至混合均匀。

[0029] 3) 采用丝网印刷方法,将碲化镉和碲混合浆料印刷涂敷在金属背电极板上。

[0030] 4) 将涂有浆料的金属板放置到退火炉中,退火 600℃ 约 30 分钟,然后温度升至 850℃ 约 1 小时。

[0031] 5) 在退火过程中通入氮气或惰性气体,其目的在于防止其氧化。

[0032] 而 p-n 结可以按照如下方法制作:

[0033] 1) 在金属板为底的 p 型层上用真空蒸发的方法蒸镀一层纳米量级的碲化镉纳米层,作为制作 p-n 结的过渡层。

[0034] 2) 采用真空镀膜的方法蒸发硫化镉膜层,厚度为 250-350 纳米,形成 p-n 结。

[0035] 3) 对 p-n 结退火,780℃ 退火约 1 小时。

[0036] 4) 完成 p-n 结制作。

[0037] P-N 结制作完毕后,在窗口层硫化镉层上蒸镀或者印刷梳状前电极,连线 and 焊接前后电极,从而完成电池制作。

[0038] 本发明的关键之处在于按一定的比例混合碲化镉和碲粉,并与极性高分子溶液均匀配制成浆料,采用丝网印刷方法将浆料涂覆在作为背电极的金属板上,经过一定退火工艺程序进行退火,制成太阳电池的 p 型层,然后在 p 型层上制作太阳电池。制备形成的碲化镉太阳电池是由前电极、n 型硫化镉窗口层、p 型碲化镉膜层、接触背电极层所组成 n 型硫化镉和 p 型碲化镉形成 p-n 结。

[0039] 相对于现有技术中的方案,本发明的优点是:

[0040] 本发明技术方案提供了一种碲化镉太阳电池规模生产过程制造工艺,使用丝网印刷方法在金属板上涂覆 p 型碲化镉浆料,制作碲化镉 p 型膜层,并配制 p 型碲化镉浆料,控制浆料制作过程,以及控制碲化镉 p 型膜层的退火条件和工艺技术,这些制作方法和技术简便,易于规模生产化,可以推动规模化生产和较大幅度降低碲化镉薄膜太阳电池成本和价格,而且能提高电池光电转换效率。

[0041] 用厚度在 0.05mm 以上的金属板既可作为该碲化镉 / 硫化镉薄膜太阳电池背电极,又作为电池支撑,并在其上制作碲化镉 p 型膜层方便,制作的碲化镉 p 型膜层较厚。在 p 型碲化镉膜层上制作碲化镉 / 硫化镉 p-n 结为采用真空蒸发的方法蒸镀来形成,工艺条件成熟,方便进行大规模的生产作业。

[0042] 综上所述,本发明提供一种碲化镉薄膜太阳电池的制造方法,能较大幅度地降低碲化镉薄膜太阳电池的生产成本以及提高生产速度,因此可以较大幅度地降低太阳电池的价格。

#### 附图说明

[0043] 下面结合附图及实施例对本发明作进一步描述:

[0044] 图 1 为本发明实施例碲化镉薄膜太阳电池的工序流程图。

#### 具体实施方式

[0045] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解,这些实施例是用于说明本发明而并不限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家的条件做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0046] 实施例 1 碲化镉薄膜太阳能电池的制备

[0047] 1) P 型碲化镉薄膜层板制作

[0048] (1) 清洗制作电池用的铜薄板或不锈钢薄板用清水冲洗后,再用超声波清洗,然后烘烤至完全干燥。

[0049] (2) 碲化镉浆料制作 :将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合,并采用球磨方法混合 6-8 小时。

[0050] (3) 采用无水乙醇 / 极性高分子溶液 - 二甲基甲酰胺将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料,

[0051] (4) 采用丝网印刷方法,将碲化镉和碲混合浆料印刷涂敷在金属背电极板上。

[0052] (5) 将涂有浆料的金属板放置到退火炉中,退火 600℃ 约 40 分钟,然后温度升至 850℃ 约 1 小时。

[0053] (6) 在退火过程中通入氮气保护。

[0054] (7) 退火后自然降温至室温,完成 P 型碲化镉薄膜板的制作。

[0055] 其中 p 型碲化镉浆料包括碲化镉 100 克 ;碲 1 克,球磨方法混合后将其在乙醇 / 二甲基甲酰胺 30-40ml (视浆料粘稠程度确定) 中混匀配制成浆料。

[0056] 在完成 P 型碲化镉薄膜层板制作之后,采用以下 p-n 结制作方法来制作电池的 p-n 结。

[0057] (1) 在金属板为底的 p 型层上用真空蒸发的方法蒸镀一层纳米量级的碲化镉纳米层,作为制作 p-n 结的过渡层。

[0058] (2) 采用真空镀膜的方法蒸发硫化镉层,150-250 纳米,形成 p-n 结。

[0059] (3) p-n 结退火,780℃ 退火约 1 小时。

[0060] (4) 完成 p-n 结制作。

[0061] 在完成 p-n 结制作的基础上,进行电池的电极和连线制作

[0062] (1) 在窗口层硫化镉层上蒸镀或者印刷梳状前电极。

[0063] (2) 完成背电极,前电极连线焊接。

[0064] (3) 完成电池制作。

[0065] 实施例 2 碲化镉薄膜太阳能电池的制备

[0066] (1) 选择厚度 0.05mm 以上的铜板 (紫铜黄铜均可) 作为电池的支撑和背电极,超声清洗,烘干。

[0067] (2) 将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合,并采用球磨方法混合 6-8 小时。

[0068] (3) 采用无水乙醇 / 极性高分子溶液 - 二甲基甲酰胺将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料,浆料处于中等粘稠度,搅拌至少 1-2 小时。

[0069] (4) 采用丝网印刷方法,将碲化镉和碲混合浆料印刷涂敷在金属背电极板上,然后在 350℃ 炉中烘烤一小时。

[0070] 用真空蒸镀的方法在涂有碲化镉层膜的金属板上蒸镀一层纳米量级的碲化镉纳米层,作为制作 p-n 结的过渡层。

[0071] (1) 采用真空镀膜的方法蒸镀硫化镉层,200-250 纳米,形成 p-n 结。

[0072] (2) p-n 结退火,850℃ 退火约 1 小时。

- [0073] (3) 完成 p-n 结制作。
- [0074] 其中 p 型碲化镉浆料包括碲化镉 100 克 ; 碲 1 克, 球磨方法混合后将其在乙醇 / 二甲基甲酰胺 30-40ml ( 视浆料粘稠程度确定 ) 中混匀配制成浆料。
- [0075] 在完成 p-n 结制作的基础上, 进行电池的电极和连线制作
- [0076] (1) 在窗口层硫化镉层上蒸镀或者印刷梳状前电极。
- [0077] (2) 完成前电极和背电极连线的焊接。
- [0078] (3) 完成电池制作。
- [0079] 实施例 3 碲化镉薄膜太阳能电池的制备
- [0080] p 型碲化镉薄膜层板和 p-n 结的制作
- [0081] (1) 清洗制作电池支撑和背电极的金属板, 不锈钢薄板, 铜薄板。用超声波清洗, 烘烤至完全干燥。
- [0082] (2) 将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合, 并采用球磨方法研磨和混合 6-8 小时。
- [0083] (3) 采用无水乙醇溶液 / 极性溶液 - 二甲基甲酰胺将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料, 浆料粘稠度适中。
- [0084] (4) 采用丝网印刷方法, 将碲化镉和碲混合浆料印刷涂敷在金属背电极板上。
- [0085] (5) 将涂有浆料的金属板放置到退火炉中, 退火 600℃ 约 40 分钟, 然后温度升至 900℃ 约 30 分钟。
- [0086] (6) 在退火过程中通入氮气保护。
- [0087] (7) 退火后自然降温至室温, 完成 P 型碲化镉薄膜板的制作。
- [0088] (8) 在金属板为底的 p 型层上用真空蒸发的方法蒸镀一层纳米量级的碲化镉纳米层, 作为制作 p-n 结的过渡层。
- [0089] (9) 采用真空镀膜的方法蒸发硫化镉层, 200-250 纳米, 形成 p-n 结。
- [0090] (10) p-n 结退火, 800℃ 退火 1.5 小时。
- [0091] (11) 完成 p-n 结制作。
- [0092] 在完成 p-n 结制作的基础上, 进行电池的电极和连线制作 :
- [0093] (1) 在窗口层硫化镉层上蒸镀或者印刷梳状前电极。
- [0094] (2) 完成前、背电极连线焊接。
- [0095] (3) 完成电池制作。
- [0096] 实施例 4P 型碲化镉薄膜层板制作及碲化镉薄膜太阳能电池的制备
- [0097] 在金属板上制作优质 p 型碲化镉薄膜是碲化镉薄膜太阳能电池制作的关键, p 型碲化镉膜层厚度控制在 2-8 微米之间, 电导率要达到或将近达到导体的水准。
- [0098] (1) 清洗制作电池支撑和背电极的金属板, 不锈钢板, 铜板。用超声波清洗, 烘烤至完全干燥。
- [0099] (2) 将碲化镉粉和碲粉按重量比 100 : 1 的比例混合, 并采用球磨方法研磨和混合 6-8 小时。
- [0100] (3) 采用乙醇溶液将碲化镉和碲混合粉末调和成浆料, 浆料粘稠度适中。
- [0101] (4) 采用丝网印刷方法, 将碲化镉和碲混合浆料印刷涂敷在金属背电极板上。
- [0102] (5) 将涂有浆料的金属板放置到退火炉中, 退火 600℃ 约 40 分钟, 然后温度升至

950℃约 30 分钟。

[0103] (6) 在退火过程中通入氮气保护。

[0104] (7) 退火后自然降温至室温,完成 P 型碲化镉薄膜板的制作。

[0105] (8) 在金属板为衬底的 p 型层上,采用真空热蒸发的方法蒸镀一层纳米量级的碲化镉纳米层,作为 p 型层的过渡层。

[0106] (9) 使用所制备的 p 型层薄膜板通过制造 p-n 结实现薄膜太阳能电池的制造。

[0107] 实施例 5 优质 p-n 结的制备,碲化镉薄膜太阳能电池的制备

[0108] (1) 以铜薄板作为太阳能电池背电机,在该背电极板上制作优质 p 型碲化镉薄膜, p 型碲化镉膜层厚度控制在 2-8 微米之间,电导率要达到或将近达到导体的水准。

[0109] (2) 在 p 型碲化镉膜层上蒸镀碲化镉薄膜过渡层,目的是使碲化镉膜层和硫化镉膜层形成晶格匹配和内建场均匀的质量优良的 p-n 结。

[0110] (3) 在完成 p-n 结制备以后,按照上述退火数据对所制备的 p-n 结进行退火处理。

[0111] (4) 在窗口层面上蒸镀梳状电极。

[0112] (5) 在背电极和面电极上焊接连线,

[0113] (6) 完成硫化镉 / 碲化镉 (CdS/CdTe) 薄膜太阳能电池的制造。

[0114] 上述实例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。



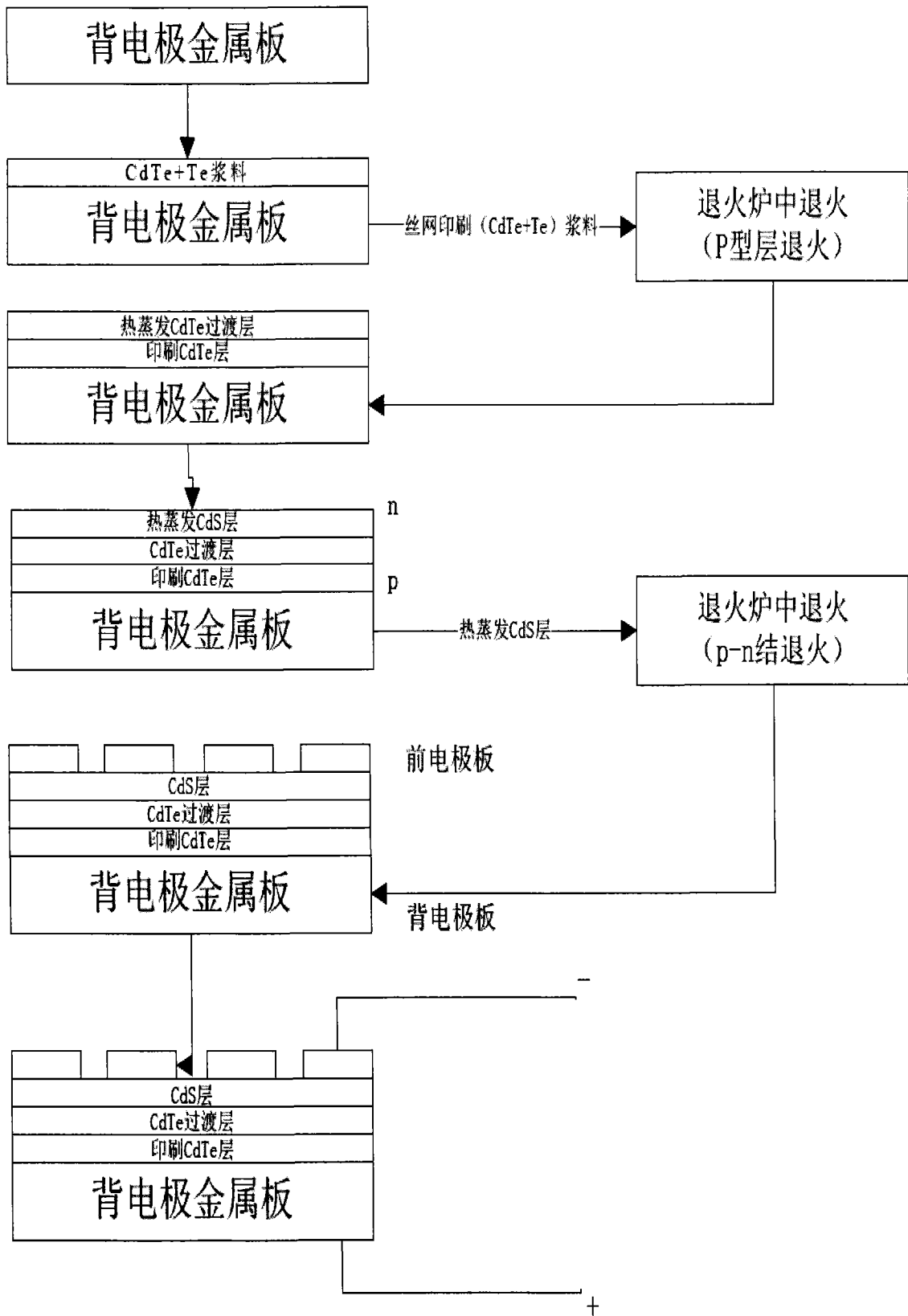


图 1