

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B23K 26/06 (2006.01)

C23C 14/28 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780006361.5

[43] 公开日 2009年3月18日

[11] 公开号 CN 101389439A

[22] 申请日 2007.2.23

[21] 申请号 200780006361.5

[30] 优先权

[32] 2006.2.23 [33] FI [31] 20060177

[32] 2006.2.23 [33] FI [31] 20060178

[32] 2006.2.23 [33] FI [31] 20060181

[32] 2006.2.23 [33] FI [31] 20060182

[32] 2006.4.12 [33] FI [31] 20060357

[86] 国际申请 PCT/FI2007/050107 2007.2.23

[87] 国际公布 WO2007/096486 英 2007.8.30

[85] 进入国家阶段日期 2008.8.22

[71] 申请人 皮克迪昂有限公司

地址 芬兰赫尔辛基

[72] 发明人 雷约·拉帕莱宁 韦莎·米吕迈基

拉塞·普利 亚里·鲁图

尤哈·梅基塔洛

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司

代理人 章社杲 张英

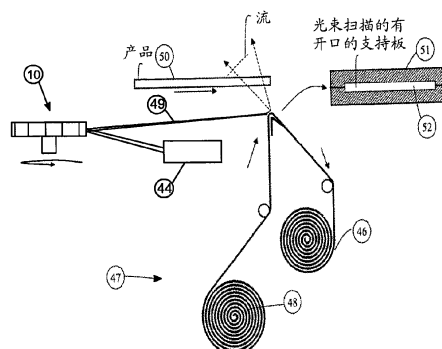
权利要求书6页 说明书22页 附图6页

[54] 发明名称

太阳能电池以及用于生产太阳能电池的设备和方法

[57] 摘要

本发明大体上涉及太阳能电池、太阳能电池中的材料层、太阳能电池的生产方法、以及用于生产太阳能电池的制造设备。根据本发明的太阳能电池包括至少一个具有由激光烧蚀产生的表面的层，其中，产生的均匀表面区域包括至少 0.2dm^2 的面积并且已经通过采用超短脉冲激光沉积而形成该层，其中用包括至少一个用于反射所述激光束的镜的旋转光学扫描器来扫描脉冲激光束。



1. 一种通过激光烧蚀产生至少一个具有表面的层并将其用作太阳能电池的部件的方法，其特征在于，待产生的表面区域包括至少 0.2 dm^2 的面积并且涂敷是通过采用超短脉冲激光沉积来实施的，其中，脉冲激光束是用包括至少一面用于反射所述激光束的镜的旋转光学扫描器来扫描的。
2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述表面区域是均匀表面区域。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，所述表面区域包括至少 0.5 dm^2 的面积。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，所述表面区域包括至少 1.0 dm^2 的面积。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，采用的所述激光沉积的脉冲频率至少为 1 MHz。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，半导体或导电层的表面不包括短路缺陷因素。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，所述激光烧蚀在 10^{-1} 至 10^{-12} 气压的真空下进行，并优选在 10^{-1} 至 10^{-4} 气压的真空中进行。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于，靶材料与待产生的所述均匀表面区域之间的距离小于 25 cm，优选小于 15 cm 并且最优选小于 10 cm。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,靶材料的烧蚀表面可被重复烧蚀以便产生无缺陷涂层。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,当利用原子力显微镜 (AFM) 从 $100\ \mu\text{m}^2$ 的区域扫描时,在所述均匀表面区域上产生的层的平均表面粗糙度小于 100 nm。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,在所述均匀表面区域上产生的层的透光率不小于 88%,优选不小于 90%并且最优选不小于 92%。
12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述层的表面区域以以下方式产生:所述均匀表面区域上的所述涂层的第一个 50%不包含具有的直径超过 1000 nm,优选 100 nm 并且最优选 30 nm 的任何颗粒。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,可透过的导电材料层由氧化铟锡、掺铝氧化锌、氧化锡或掺氟氧化锡制成。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,不可透过的导电材料层由铝或铜制成。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,半导体材料层由硅、锗铟锡氧化物、掺铝氧化锌、氧化锡或掺氟氧化锡制成。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,抗反射涂层由例如氮化硅或氧化钛制成。

17. 根据前述权利要求中任一项的方法,其特征在于,所述层包括至少 80%金属氧化物或其组合物。
18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述层由包括超过 90 原子%的碳的碳材料制成,所述碳原子具有大于 70%的 sp^3 杂化。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述层材料包括不同比率的碳、氮和/或硼。
20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,用多层的涂层来涂敷所述太阳能电池的外表面。
21. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其特征在于,所述层的厚度在 20 nm 到 20 μm 之间,优选在 100 nm 到 5 μm 之间。
22. 一种太阳能电池,包括具有由激光烧蚀产生的表面的至少一个层,其特征在于,待产生的均匀表面区域包括至少 0.2 dm^2 的面积并且所述层是通过采用超短脉冲激光沉积而产生的,其中,脉冲激光束是用包括至少一面用于反射所述激光束的镜的旋转光学扫描器来扫描的。
23. 根据权利要求 22 所述的太阳能电池,其特征在于,所述表面区域是均匀表面区域。
24. 根据权利要求 23 所述的太阳能电池,其特征在于,所述均匀表面区域包括至少 0.5 dm^2 的面积。
25. 根据权利要求 23 所述的太阳能电池,其特征在于,所述均匀表面区域包括至少 1.0 dm^2 的面积。

-
26. 根据权利要求 23-25 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 当用原子力显微镜 (AFM) 从 $100\text{ }\mu\text{m}^2$ 的面积扫描时, 在所述均匀表面区域上产生的涂层的平均表面粗糙度小于 100 nm 。
 27. 根据权利要求 23-27 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 所述均匀表面区域上产生的涂层的透光率不小于 88% , 优选不小于 90% 并且最优选不小于 92% 。
 28. 根据权利要求 23-27 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 所述表面区域以以下方式产生: 其中, 所述均匀表面区域上的所述涂层的第一个 50% 不包含具有的直径超过 1000 nm , 优选 100 nm 并且最优选 30 nm 的任何颗粒。
 29. 根据权利要求 23-28 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 可透过的导电材料层由氧化铟锡、掺铝氧化锌、氧化锡或掺氟氧化锡制成。
 30. 根据权利要求 23-29 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 不可透过的导电材料层由铝、铜或银制成。
 31. 根据权利要求 23-30 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 半导体材料层由硅、锗铟锡氧化物、掺铝氧化锌、氧化锡或掺氟氧化锡制成。
 32. 根据权利要求 23-31 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 抗反射涂层包括氮化硅或氧化钛。

33. 根据权利要求 23-32 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 所述层包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物或它们的混合物。
34. 根据权利要求 23-33 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 所述层包括碳材料, 所述碳材料包括超过 90 原子%的碳, 所述碳原子具有大于 70%的 sp^3 杂化。
35. 根据权利要求 23-34 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 所述层材料包括不同比率的碳、氮和/或硼。
36. 根据权利要求 23-35 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 用多层的涂层来涂敷所述太阳能电池的外表面。
37. 根据权利要求 23-36 中任一项所述的太阳能电池, 其特征在于, 对于太阳能电池, 所述层的厚度在 20 nm 到 20 μm 之间, 优选在 100 nm 到 5 μm 之间。
38. 一种用于生产太阳能电池的至少一个部件的设备, 所述设备包括通过激光烧蚀产生具有表面的至少一个层的装置, 其特征在于, 待产生的表面区域包括至少 0.2 dm^2 的面积并且所述设备包括通过采用超短脉冲激光沉积来提供层的装置, 其中, 所述设备包括用于扫描脉冲激光束的旋转光学扫描器, 所述旋转扫描器包括至少一面用于反射所述激光束的镜。
39. 根据权利要求 38 所述的设备, 其特征在于, 所述表面区域是均匀表面区域。

-
40. 根据权利要求 38 或 39 所述的设备,其特征在于,所述设备包括用于在同一个室中生产同一个太阳能电池的至少两个层的装置。
41. 根据权利要求 38-40 中任一项所述的设备,其特征在于,所述设备包括用于在同一个室中对同一个太阳能电池的层或衬底进行机械加工的装置。

太阳能电池以及用于生产太阳能电池 的设备和方法

技术领域

本发明大体上涉及太阳能电池、太阳能电池中的材料层、太阳能电池的生产方法、以及用于生产太阳能电池的制造设备（arrangement）。更具体地，本发明涉及独立权利要求的前序部分中所披露的内容。

背景技术

太阳能电池提供了一种产生能量的生态方法，因此，其处于快速发展阶段。太阳能电池通常由光伏电池制成。光伏电池具有至少一个其中吸收光的光子的半导体层。光的吸收使电子或空穴传送到更高的传导能量水平，并且这种能量能够被用作电流。

为将形成的电流传导出太阳能电池，在半导体层的两侧必须有导电层。位于太阳能电池辐射表面处的导电层必须允许光进入半导体层。通常将太阳能电池分为串联连接或并联连接的多个小电池。在这种情况下，可对多个导电层以及半导体层进行设计以提供所需电路。

太阳能电池的辐射表面进一步被一层或多层所涂敷以为太阳能电池提供抗反射表面并保护太阳能电池不受环境中的机械、化学以及物理应力。这种表面可以是耐辐射玻璃或塑料制品。例如，玻璃层可包括由溅射、纳米热气雾表面技术（nHALO）以及通过 ALD

技术制成的自净 TiO_2 涂层。可将最外层的保护层整合在太阳能电池中或可将它们与电层 (electrical layer) 隔离。

在提交本专利申请时, 有两种用于生产太阳能电池的主要技术。在第一种技术中, 使用硅或一些其他半导体材料作为衬底, 并在衬底上设置另一些层。到目前为止, 这种技术是最常用的。然而, 硅衬底的生产以及用本制造技术形成另一些层的费用很高。而且, 大的太阳能电池的重量变得很大, 并且大的太阳能电池对机械应变相对敏感。这些缺点阻碍了太阳能电池的使用增加。

用于生产太阳能电池的另一种技术是基于使用一些其他衬底并产生半导体层和其他层作为衬底上的薄膜。该衬底可以是例如玻璃或塑料。在衬底被制成可透过的情况下, 可以将衬底用作太阳能电池的辐射表面。以这种技术制成的太阳能电池具有较轻的重量并且对机械应力不那样敏感。然而, 其在达到足够的效率方面存在问题: 通常仅有少于 10% 的光能够被转化为电能。产生这种情况的一个原因在于产生的多个层的非同质性 (non-homogeneity)。因此辐射层的可透过的度不足。此外, 半导体层的非同质性会导致能量的损失。

导致效率低的一个问题在于这样一个事实: 半导体层的接合处 (junction) 具有特定的电势阈值, 并且光子的能量仅能转化为相应于势能阈值的能量值。太阳光具有宽的波长光谱, 并且因此光子具有宽的能量范围。如果光子的能量低于半导体的接合处的阈值电势, 则光子不能被转化为电能。另一方向, 如果光子的能量高于半导体接合处的阈值电势, 则光子根据势电阈值被转化为能量, 但超过阈值的光子的能量被转化为热。

可通过提供多个连续、可透过的半导体层来解决将宽光谱的射线转化为电能的问题, 其中, 每对半导体层提供用于将光转化为电

的接合处。距辐射表面最近的半导体接合处具有最高的阈值电势，并且当射线进入下一接合处时，该阈值电势下降。通过这种方法可以在具有接近光子能量的阈值电势的结合处将光子转化为电流，并且这种方法具有较高的效率。然而，制造多个连续、可透过的半导体层是很困难的。如果层的表面不够光滑，则光会在每一连接层处被反射，从而降低了效率。此外，由于例如层中的短路点以及电场的不均匀分布，半导体层的非均质性也会导致电能的损失。

另外，生产太阳能电池的辐射表面处的保护层也是困难且昂贵的。该工艺慢且需要与制造太阳能电池的电子部件分开进行。在不同的工艺和/或组装阶段中操作该部件会产生污染的风险，并因此进一步损失最终产品的效率。

由于需要生产大表面的多个层，所以当生产大的太阳能电池时，上述所有问题均变得更加困难。已知技术适用于生产小尺寸的电池（例如，面积最多为几平方厘米），但是在将已知技术应用于生产具有大表面的层的太阳能电池时，表面的质量和材料的非均质性将变得更差。

本申请人对在太阳能电池的生产过程中使用激光冷烧蚀的可能性进行了研究。近年来，激光技术的相当大的发展为生产基于半导体纤维的非常高效的激光系统提供了手段，从而支持了所谓的冷烧蚀方法的发展。冷烧蚀基于形成短宽度（诸如皮秒范围）的高能量激光脉冲，并将该脉冲指向靶材料的表面。因此，从激光束击中靶处的区域，等离子体流（plasma plume）被烧蚀。冷烧蚀的应用包括例如涂敷和机械加工。

当采用新的冷烧蚀时，通过在靶上聚焦激光功率增加的激光束并降低光斑尺寸（spot size）来处理与涂敷、薄膜生产以及切割/开槽/雕刻等有关的质量和生产率的相关问题。然而，功率增加中的大

部分被消耗为噪声。尽管一些激光器制造商解决了与激光功率相关的问题，但仍然存在与质量和生产速率有关问题。只能以超出工业可行性的低重复频率（repetition rate）、窄扫描宽度以及长工作时间来生产涂敷/薄膜以及烧蚀/开槽/雕刻等的典型样品，尤其是大体积的样品。

由于脉冲的能量含量（即，脉冲的功率）随脉冲宽度的减少而增加，所以问题随激光脉冲宽度的减少而显著增加。尽管未如此将其应用于冷烧蚀方法中，但甚至对于纳秒脉冲激光也显著地发生问题。

脉冲宽度进一步减少到飞秒（毫微微秒）级或甚至到阿秒（微微秒，atto-second）级使问题变得几乎不可解决。例如，在脉冲宽度为 10-15 ps 的皮秒的激光系统中，当激光的总功率为 100 W 以及重复频率为 20 MHz 时，10-30 μm 的斑点的脉冲能量为 5 μJ 。根据作者目前为止的知识，在本申请的优先权日之前，没有能够承受这样的脉冲的纤维。

现有技术的激光处理系统大多通常包括基于振动镜的光学扫描器。在例如文件 DE10343080 中披露了这样的光学扫描器。振动镜在相对于平行于该镜的轴的两个确定角度之间振荡。当激光束指向该镜时，其被以一角度反射，该角度取决于镜在该时刻的位置。因此，振动镜将激光束反射或“扫描”到靶材料的表面的线的点中。

在图 1a 中示出了振动扫描器或“电扫描器”的一个实例。其具有两个振动镜，其中之一扫描相对于 X 轴的束而另一个扫描相对于正交的 Y 轴的束。

生产速率直接与重复频率或垂直频率成比例。一方面，已知的镜-膜扫描器（mirror-film scanner）（电扫描器或前后摇摆类型的扫

描器), 其以通过它们向后和向前运动的特殊方式进行工作循环, 镜在工作循环的两个末端的停止以及相对于转折点的加速度和减速度以及相关的瞬时停止这些都限制了镜作为扫描器的可用性, 并且尤其是还限制了扫描宽度。目前的采用电扫描器的涂敷方法能够产生的扫描宽度最大为 10 cm, 优选地为更小宽度。如果尝试通过增加重复频率来提高生产速率, 但加速度和减速度将导致窄的扫描范围或辐射的不均匀分布, 并从而导致当射线通过加速和/或减速的镜击中靶时产生等离子体。

传统地, 电流计扫描器 (galvanometric scanner) 被用于以大约 2-3 m/s 的典型最大速度, 实际上为约 1 m/s 的速度扫描激光束。如果想要通过简单地增加脉冲重复频率来增加涂层/薄膜生产速率, 则可以不可控制的方式使上述已知的扫描器以在 kHz 范围中的低脉冲重复频率使脉冲指向靶区域的重叠斑点。2 MHz 的重复频率时甚至也仅重叠有 40-60 个连续的脉冲。图 1b 示出了这种情况的点 111 的重叠。

最糟糕的是, 这种方法导致来自靶材料的颗粒的释放, 不是释放等离子体, 而是至少是以颗粒的形式形成等离子体。一旦多个连续的激光脉冲指向靶表面的相同位置, 则累积作用将不均匀地侵蚀靶材料, 并会导致靶材料发热, 从而丧失了冷烧蚀的优势。

相同的问题应用于纳秒范围的激光时, 由于高能量的长持续脉冲的原因, 问题自然更严重。这时, 靶材料总是发热, 靶材料的温度被升高到大约 5000K。因此, 即使仅有一个纳秒范围的脉冲强烈侵蚀靶材料, 也将出现上述问题。

在已知技术中, 不仅会使靶被不均匀地损耗, 还易于形成碎片并降低等离子体特性。因此, 涂敷有这种等离子体的表面也将经受等离子体的有害影响。该表面可以包括碎片、不均匀分布以形成这

种涂层的等离子体等，这在要求精确度的应用中是有问题的，但也可能不是问题，以油漆或颜料为例，可将缺陷保持在实际应用的检出限之下。

目前的方法在一次使用中將靶消耗完从而不能从相同表面再次使用相同靶。已经通过仅利用靶的未使用过的表面（virgin surface）（通过相应地移动靶材料和/或束斑）解决了该问题。

在机械加工或相关工作的应用中，包括一些片段的残余物或碎屑也会使切削线不均匀并因此不适用，这种情况可能出现在例如流量控制钻孔中。该表面也可被形成为具有由去除的片段造成的随机起伏的外观，在太阳能电池的制造中是不合适的。

另外，前后移动的镜-膜扫描器产生负载结构本身的惯性力，但也包括镜连接到的轴承和/或使镜移动的轴承的惯性力。这种惯性力会使镜的连接逐渐变松，尤其是如果该镜在可能的操作托架（设置，setting）附近的极限范围处工作时更是如此，并且会导致托架长时间地移动，这可以从产品品质的不均匀重复性中看出。由于运动的停止、以及方向和相关速度的改变，这种镜-膜扫描器具有非常有限的用于烧蚀和产生等离子体的扫描宽度。尽管操作总是十分慢，但有效工作循环与整个循环相比是相对较短的。从使利用镜膜扫描器的系统生产率增加的观点来看，前提是等离子体制造速率低，扫描宽度窄，遂于长时期的操作不稳定，但是产品中仍然有很高的机率出现将不期望的颗粒发射到等离子体中，以及因而发射到通过机械加工和/或涂敷而包括等离子体的产品中。

可持续发展是前提，所以也应该增加太阳能电池的产品寿命并降低其维护费用。具有一个或多个如下特性的大太阳能电池表面层（尤其是均匀的层）的生产仍然存在未解决的问题：优异的光传输

性能、耐化学性和/或耐磨性、抗划伤表面、阻热性、涂敷附着力、自净特性以及从电阻率衍生的特性。

最新的高技术涂敷方法和目前的纳秒或冷烧蚀范围（皮秒、飞秒激光）的激光烧蚀都不能为包括较大表面的玻璃制品的工业化规模涂敷提供任何可行的方法。目前的 CVD 和 PVD 涂敷技术需要在高真空条件下使涂敷工艺分批进行，从而对于太阳能电池的工业化规模生产是不可行的。另外，在待涂敷的材料和待烧蚀的已涂敷材料之间的距离较大（一般超过 50 cm），使得涂敷室变大并且导致真空泵送阶段耗时且耗能。在本身的涂敷过程中，这种大体积的真空室也容易被涂敷材料污染，所以需要连续且耗时的清洁处理。

尽管人们试图在目前的激光辅助涂敷方法中增加生产率，但出现了各种缺陷，诸如：短路缺陷因素、针孔、表面粗糙度增加、光学传输性降低或消失、层表面上的微粒、表面结构中影响腐蚀路径的微粒、表面均匀性降低、附着力降低等。

在图 2a 和 2b 中示出的是具有相关质量问题的等离子体，其表示根据已知技术生产的等离子体。激光脉冲 **214** 击中靶表面 **211**。由于脉冲是长脉冲，所以深度 h 和光束直径 d 具有相同的大小，正如脉冲 **214** 的热也加热了击中点区域处的表面以及表面 **211** 之下深于深度 h 的深度的区域。构建经热冲击和拉伸的结构，一旦将其打破，就会产生如 F 所示的碎片。由于实例中的等离子体质量非常差，所以这也表现出由多个小点 **215** 示出的它们的分子和团簇，同样，对于数字 **215** 相关参考的核或团簇的类似结构，正如由图 2b 示出的由气体 **216** 形成的。字母“o”表示的是能够从气体和/或通过凝聚形成并生长的颗粒。释放出的碎片也可通过凝结和/或凝聚生长，其由从点到 F 以及从多个 o 到 F 的弯曲的箭头表示。弯曲的箭头也可表示从等离子体 **213** 到气体 **216** 以及进一步到颗粒 **215** 的相变以及尺寸增加的颗粒 **217**。由于图 2b 中的烧蚀流可包括碎片 F 以及由

蒸汽和气体构成的颗粒，由于产生较差的等离子，则作为为等离子体区域的等离子体是不连续的，因此质量的变化可在单个脉冲流中得到满足。由于在深度 h 之下以及导致变化的深度（图 2a）的组合和/或结构的缺陷，图 2b 中的靶表面 211 不可再一次进行烧蚀，所以尽管还有一些材料可以用，但靶被浪费掉了。

发明内容

本发明的一个目的在于提供太阳能电池，以及生产它的设备和方法，其中，避免或减少了现有技术中的缺点。

所以本发明的目的是提供用于通过脉冲激光沉积产生具有确定表面的层的技术从而使待涂敷的均匀表面区域包括至少 0.2 dm^2 。

本发明的第二个目的是提供新的太阳能电池产品，其中，层是通过脉冲激光沉积产生的以使待涂敷的该层的均匀表面区域包括至少 0.2 dm^2 的面积。

本发明的第三个目的是解决怎样实际地向将用于太阳能电池产品的靶提供可用的良好等离子体，以使靶材料一点也不形成等离子体的任何颗粒碎片的问题，即，等离子体是纯净的等离子体，或者是碎片，即使碎片存在，也是极少的并且在尺寸上至少小于通过烧蚀所述靶产生的等离子体的烧蚀深度。

本发明的第四个目的是提供至少一种解决怎样提供具有高质量等离子体而没有在尺寸上大于通过烧蚀所述靶产生的等离子体（即，以纯净的等离子体涂敷衬底）的烧蚀深度的颗粒碎片的太阳能电池产品中的层的均匀表面区域的新方法和/或相关设备（means）。

本发明的第五个目的是通过所述纯净等离子体向玻璃产品的均匀表面区域提供涂层的良好附着，以通过限制颗粒碎片的存在或限制其尺寸小于烧蚀深度来抑制颗粒碎片的动能浪费。同时，由于颗粒碎片的以明显的方式不足，其不会形成能够通过成核和凝结相关现象影响等离子体流均质性（homogeneity）的冷表面（cool surface）。

本发明的第六个目的是以工业方式提供以解决怎样在具备良好等离子体质量的同时提供宽的扫描宽度以及宽的涂层宽度甚至大的太阳能电池体的问题的至少一种新方法和/或相关设备。

本发明的第七个目的是根据本发明上述目的提供解决怎样提供高重复频率以用于工业化规模应用的问题的至少一种新方法和/或相关设备。

本发明的第八个目的是根据第一到第七个目的提供解决怎样为均匀玻璃表面的涂敷提供高质量的等离子体以制造太阳能电池产品，并节省在涂敷阶段产生的所需相同质量的涂层/薄膜所使用的靶材料的问题的至少一种新方法和/或相关设备。

本发明的另一个目的是利用根据前述多个目的的这种方法以及设备来解决怎样冷加工和/或产生太阳能电池的层的问题。

本发明基于这样一个惊人发现：通过采用以其中脉冲激光束被包括至少一个用于反射该激光束的镜的旋转光学扫描器扫描的方式的超短脉冲激光沉积来生产包括大表面的太阳能电池产品的层，其具有工业化的生产速率和优异的质量，关于以下的一个或多个技术特征，例如光传输性、耐化学性和/或耐磨性、抗划伤特性、阻热和/或导电性、电阻率、涂敷附着、自净特性、无颗粒涂敷、无针孔涂敷、以及电子传导性。另外，因为以再利用的方式对用过的已残

留高涂敷结果的靶材料进行烧蚀，本方法实现了靶材料的节约利用。本发明还实现了在具有高涂敷特性的同时，在低真空条件下产生产品层。另外，所需的涂敷室体积明显小于竞争方法所采用的涂敷室体积。这种特性显著降低了全部设备的成本，并增加了涂层生产率。在许多优选情况下，可以将涂敷设备以联机（online）的方式安装到生产线中。

更具体地，本发明的目的是通过提供用于通过激光烧蚀至少一个具有表面并被将被用作太阳能电池的部件的层的产生方法来达到的，该太阳能电池的特征在于将产生的表面积至少包括 0.2 dm^2 的面积，并通过采用其中包括至少一个用于反射该激光束的镜的旋转光学扫描器来扫描脉冲激光束的超短脉冲激光沉积而进行涂敷。

本发明还涉及包括至少一个具有表面的层并由激光烧蚀产生的太阳能电池，其特征在于产生的均匀表面区域包括至少 0.2 dm^2 的面积，以及通过采用其中以包括至少一个用于反射该激光束的镜的旋转光学扫描器扫描脉冲激光束的超短脉冲激光沉积来产生该层。

在独立权利要求中描述了本发明的一些实施方式。

在本专利申请中，术语“光”是指任意能用于冷烧蚀的电磁辐射以及“激光”是指相干（coherent）的光或产生这种光的光源。因此不以任何方式将“光”或“激光”限制为光谱的可见光部分。

在本专利申请中，术语“超短脉冲激光沉积”是指在靶表面的一个确定点一次被小于 1 ns （优选地，小于 100 ps ）的时间周期的激光束辐射。这种曝光可以在靶的相同位置处重复。

在本专利申请中，术语“涂敷”是指在衬底上形成任意厚度的材料层。因此，涂敷也可指产生具有例如 $< 1\mu\text{m}$ 的厚度的薄膜。

在本专利申请中，术语“表面”是指层、涂层和/或其中该表面可以是外表面或可形成其他层/涂敷/衬底的界面的表面。该表面也可以是半成品的表面，该半成品可以被进一步处理以完成成品。

附图说明

通过下面的详细描述并通过参照附图将使本发明的描述以及其他优点将变得显而易见：

图 1 示出了采用本领域的冷烧蚀涂层/薄膜生产技术以及机械加工和其他相关工作应用的示例性电扫描器装置；

图 1b 示出了其中以 2 MHz 的重复频率在扫描激光束中采用电流计扫描器导致脉冲的严重重叠的情况；

图 2a 示出了已知技术的等离子体相关的问题；

图 2b 示出了已知技术的等离子体相关的另一个问题；

图 3 示出了为太阳能电池生产的示例性层；

图 4 示出了根据本发明的用于利用脉冲激光技术产生一个太阳能电池的层的示例性设备；

图 5 示出了根据本发明的用于使用脉冲激光技术产生太阳能电池的多个层的示例性设备；

图 6a 示出了在根据本发明的方法中采用的一种可能的涡流扫描器镜;

图 6b 示出了图 6a 的实施例中的每个镜实现的烧蚀束的移动;

图 7 示出了根据本发明采用的通过一个可能的旋转扫描器的光束制导;

图 8a 示出了根据本发明采用的通过另一个可能的旋转扫描器的光束制导;

图 8b 示出了根据本发明采用的通过又一个可能的旋转扫描器的光束制导;

图 10a 示出了根据本发明的实施方式, 其中, 通过以旋转扫描器(涡流扫描器)扫描激光束来烧蚀靶材料;

图 10b 示出了图 10a 的靶的示例性部件;

图 10c 示出了图 10b 的靶材料的示例性烧蚀斑;

图 11 示出了根据本发明以旋转扫描器扫描并烧蚀靶材料的示例性方法。

具体实施方式

上述图 1a、图 1b、图 2a 以及图 2b 已经在现有技术中被描述过。

图 3 示出了太阳能电池的示例性层, 其基于薄层技术。衬底 360 可以是例如玻璃或塑料材料。在太阳能电池的辐射表面处有抗反射

层 **362**。也可以是用保持外表面清洁并保护其不受环境压力的其他层或附加的层。在衬底 **360** 的内表面处有导电层 **364**，其可根据电路图以及太阳能电池的划分（partitioning）来设计。优选地，导电层是可透过的和/或导电线由窄导线制成，该窄导线仅覆盖表面的一小部分。接下来，在导电层之上有一个或多个半导体层 **366**。最后，是用于提供太阳能电池的第二电势的布线的另一导电层 **368**。如果在该导电层之后不再有半导体层，则第二导电层不需要是可透过的。在第二导电层的表面处也可有附加的保护层。

如果用半导体衬底生产太阳能电池，则存在类似顺序的类似层，而该生产是以半导体衬底开始并在该衬底上产生其他层来实现的。

图 4 示出了以激光烧蚀处理材料的示例性系统。由激光源 **44** 形成激光束并用旋转光学扫描器 **10** 朝向靶扫描该激光束。靶 **47** 成带状，其从进料辊（feed roll）**48** 缠绕到出料辊（discharge roll）**46**。靶由在烧蚀的位置上具有开口 **52** 的支持板 **51** 支持。但是，可替代地，靶可以不是带状的诸如旋转柱面的其他形状的靶材料。当从扫描器接收到的激光束 **49** 击中靶时，材料被烧蚀，并且提供等离子体流。衬底 **50** 被设置在等离子体流中。从而用靶材料层对衬底进行涂敷。如果在沉积之后对层进行了机械加工，则这可以由激光束来进行。

以许多其他可替代结构以及设备提供激光烧蚀也是可能的。例如，从衬底下方或上方或从下方和上方提供沉积是可能的。也可以使用设置在可透过的片材（sheet）上的靶材料。在这样的设备中，可将靶材料非常靠近衬底设置并通过片材的可透过的部分将激光束提供到靶。如果靶材料是片材处的薄膜，则可朝向衬底进行烧蚀。可通过在可透过的薄板上烧蚀靶材料而首先产生靶片材。

图5示出了用于生产太阳能电池的层的示例性生产线安排。该安排包括位于同一个处理室510中的五个激光处理单元571-575。在处理单元上方的是用于将衬底581-585沿该生产线传送的输送机591。每个处理单元对衬底提供确定的处理。多个处理单元可产生多个层或可向衬底或产生的多个层提供激光机械加工。当然，在生产线中也可以有其他类型的处理单元。本发明的一个重要优点在于能够在同一条生产线上在同一个室中沉积不同材料的多个层。其甚至能够提供可能所需的激光图案。当在同一个室中产生所有或大部分的层时，由于半成品的操作造成的污染或其他缺陷是最小的。

接下来，将对适用的旋转扫描器的物理依据和结构进行描述。

根据本发明，提供了一种用于通过激光烧蚀提供具有确定表面的太阳能电池的层的方法，在该方法中，待涂敷的表面积包括至少 0.2 dm^2 并通过采用超短脉冲激光沉积来实施沉积，其中，以包括至少一个用于反射该激光束的镜的旋转光学扫描器来扫描脉冲激光束。

超短激光脉冲沉积通常简称为USPLD。该沉积也被称为冷烧蚀，其特征之一是例如与竞争纳秒激光相反，实际上没有从露出的靶区域到该区域周边的热传递发生，激光脉冲能量仍然足以超过靶材料的烧蚀阈值。脉冲长度通常在50 ps以下（例如5 ps-30 ps，即，超短的），冷烧蚀现象是通过皮秒以及飞秒和阿秒脉冲激光实现的。通过激光烧蚀从靶蒸发出的材料被沉积到保持在接近室温的衬底上。暴露面积上的靶材料的等离子体温度仍然达到1,000,000K。等离子体速度是优异的，达到100,000 m/s，并因此导致产生了更好的涂层/薄膜的附着。在本发明的一种更优选的实施方式中，所述均匀表面面积包括至少 0.5 dm^2 。在本发明的另一种更优选的实施方式中，该均匀表面面积包括至少 1.0 dm^2 。本发明也容易地实现了包括诸如 1 m^2 及以上的大于 0.5 m^2 的均匀涂敷表面的产品的涂敷。该工

艺对用于具有高质量等离子体的太阳能电池的层的大表面进行涂敷特别有利。

在工业化应用中，达到高效率的激光处理是非常重要的。在冷烧蚀中，为了促进冷烧蚀现象，激光脉冲的密度必须超过预定阈值。该阈值取决于靶材料。为达到高处理效率以及由此带来的高工业生产率，脉冲的重复频率应该是高的，诸如达到 1 MHz，优选大于 2 MHz 以及更优选大于 5 MHz。如前所述，不使多个脉冲指向靶表面的相同位置是有利的，因为伴随者会导致低质量的等离子体、以及由此带来的低质量涂层和薄膜、不期望的对靶材料的侵蚀、可能的对靶材料的加热等的颗粒沉积，这会导致靶材料中的累积效应。所以，为达到高效率的处理，还需要具有高扫描速度的激光束。根据本发明，位于靶表面的光束的速度一般应大于 10 m/s，并优选大于 50 m/s 以及更优选大于 100 m/s，甚至达到 2000 m/s 的速率以进行有效处理。

图 6a 示出了旋转涡流扫描器的一个实例，其可用于实施本发明。根据该实施方式，旋转光学扫描器包括至少三面用于反射激光束的镜。在本发明的一种实施方式中，在涂敷方法中采用了图 5 所示的多边形棱镜。此处，多边形棱镜具有多个面 **21**、**22**、**23**、**24**、**25**、**26**、**27** 以及 **28**。箭头 **20** 指示该棱镜能够沿其轴 **19** 旋转，该轴是棱镜的对称轴。当图 6a 的棱镜的面是镜面时，为达到扫描线进行有利的倾斜，由于棱镜沿其轴旋转，可通过反射的方法，使每个面按其顺序的排列使入射到棱镜的镜表面的射线的方向改变，在其射线传输线中，该棱镜可应用在根据本发明实施方式的方法中作为旋转扫描器（即，涡流扫描器）的一个部件。图 6a 示出了 8 个面，但可明显地多于这些面，甚至是数十倍或数百倍。图 6a 还示出了镜对于轴是相同倾斜角度，但尤其是在包括多个镜的实施方式中，该角度可逐步（in steps）发生改变，可通过在确定范围内以步

进 (stepping) 的方式在靶上实现工作位置 (work spot) 上的确定步进偏移 (stepped shift), 如图 6b 所示。关于例如涡流扫描器镜的各种设备的尺寸、形状、以及激光束反射镜的数量, 不限于本发明的不同实施方式。

图 6a 的涡流扫描器的结构包括沿中心轴 19 对称布置的至少 2 面镜, 优选多于 6 面镜, 例如 8 面镜 (21 到 28)。由于涡流扫描器中的棱镜 21 使 20 绕中心轴 19 旋转, 所以这些镜将从点 29 反射的射线 (例如激光束) 精确地导向至线形区域上, 该射线通常起始于一个方向和相同方向 (图 6b)。涡流扫描器的镜结构可以是不倾斜 (图 7) 的或以所需角度倾斜, 例如图 8a 和图 8b。可以自由选择涡流扫描器的尺寸和比例。在涂敷方法的一种有利的实施方式中, 其周长为 30 cm、直径为 12 cm, 并且高为 5 cm。

在本发明的一种实施方式中, 涡流扫描器的镜 21-28 优选位于与中心轴 19 具有倾斜角度的位置是有利的, 因为接下来可将激光束容易地导入扫描器系统中。

在根据本发明的实施方式将采用的涡流扫描器 (图 6a) 中, 镜 21-28 可以这样的方式彼此偏离: 在旋转运动一圈期间, 其扫描与镜 21-28 一样多的线形区域 (图 6b) 29。

根据本发明的一种实施方式, 此处的旋转光的意指包括至少一个用于反射激光束的镜的扫描器。在专利申请 FI20065867 中描述了这种扫描器以及其应用。图 9 示出了具有一个旋转镜的扫描器 910。镜 914 被安排为以沿转轴 916 的轴旋转。图 9 还示出了镜的侧视图和端视图。该镜为圆柱形, 略向转轴 916 的轴偏斜。镜被示作倾斜的圆柱是为了更好的使镜的形状完全可见, 以及因此镜的末端 (end) 也是倾斜的。但是, 也可具有垂直于旋转轴的边缘。光学

扫描器具有位于转轴处的连接镜的轴心棒。可用例如末端板或轮辐 (spoke) (图中未示出) 将镜连接到旋转轴。

图 10a 示出了采用快速旋转扫描器的皮秒范围脉冲激光烧蚀靶材料来实现与相邻脉冲略微重叠的靶材料的烧蚀, 其可避免与现有技术的电扫描器相关的问题。图 10b 示出了被烧蚀的材料的一部分的放大图, 清楚地示出了在 x 轴和 y 轴上材料是平滑的并受控烧蚀, 因此产生高质量、无颗粒等离子体以及进一步高质量薄膜和涂层。图 10c 示出了由一个或几个脉冲实现的单个烧蚀斑的可能的 x 和 y 维度的一个实例。此处, 可以清楚地看到, 本发明以其中烧蚀斑的宽度总是比烧蚀斑区域的深度大得多的方式实现材料的烧蚀。理论上, 可能的颗粒 (如果其能够被产生) 可具有最大尺寸的斑深度。现在旋转扫描器实现了高质量的具有高生产速率的无颗粒、同时具有大的扫描宽度的等离子体的生产, 这对包括大表面积的待涂敷的衬底尤其有利。另外, 图 10a、图 10b 以及图 10c 清楚地示出了: 与现有技术相反, 已被烧蚀过的靶材料区域可再次被烧蚀以产生新的高级等离子体 (high class plasma), 因此从根本上降低了所有涂层/薄膜的生产成本。

图 11 示出了其中通过采用皮秒 USPLD 激光实施涂敷以及以涡流扫描器扫描激光脉冲的实施例。此处, 扫描速度是 30 m/s, 激光光斑宽度是 30 μm 。在本实施例中, 在相邻脉冲之间有 1/3 的重叠。

接下来, 将对适合用作太阳能电池的层的靶材料进行描述。可透过的导电材料层可由例如氧化铟锡、掺铝氧化锌、氧化锡或掺氟氧化锡制成。非可透过的导电材料层可由例如铝、铜或银制成。半导体材料层可由例如硅、锗铟锡氧化物、掺铝氧化锌、氧化锡或掺氟氧化锡制成。抗反射涂层可由例如氮化硅或氧化钛制成。但是, 这些仅是常用材料的一些实例。接下来, 将对另一些可替代的材料进行更详细的讨论。

有利的金属氧化物包括例如氧化铝以及其不同复合物，例如铝钛氧化物（ATO）。由于其电阻率，具有高质量的高光传输氧化铟锡（ITO）尤其适合用于其中可采用涂层以使涂敷的表面变暖的应用中。其也可被用于阳光控制（solar-control）。钇稳定化的氧化锆是具有优异的光学特性、耐磨性的不同氧化物的另一个实例。

一些其他的金属也可被用于太阳能电池应用中。此处，来源于金属的薄膜的光特性与块金属的光特性有些不同。在超薄膜（厚度 $< 100 \text{ \AA}$ ）中，变量会使光学常数的概念出现问题，从而使涂层（薄膜）的质量和表面粗糙度成为关键技术特征。用本发明的方法能够容易地生产出这样的涂层。

本申请中采用的介电材料包括氟化物（例如， MgF_2 、 CeF_3 ）、氧化物（例如， Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 ）、硫化物（例如， ZnS 、 CdS ）以及诸如 ZnSe 和 ZnTe 的混合物（复合物）。介电光材料的一个重要的共同特点在于其在光谱的一些相关部分具有非常低的吸收率（ $\alpha < 10^3/\text{cm}$ ）；在该区域，它们必须是可透过的（例如，氟化物和氧化物可见光和红外线区域，硫化物在红外线区域）。用本发明的方法能够有利地产生介电涂层。

在太阳能电池的前电极中，可透过的导电膜可包括非常薄的金属或半导体氧化物和/或最近常用的甚至是诸如氮化铟镓的氮化物。

传统上用作可透过导体的金属包括 Au 、 Pt 、 Rh 、 Ag 、 Cu 、 Fe 以及 Ni 。导电率和透明度的同时优化对薄膜沉积提出了相当大的挑战。一个极端是具有非常高透明度和非常高电阻率的不连续的岛；另一极端是过早聚结（凝结，coalesce）并连续的膜具有高导电率而具有低透明度。因为这些原因，通常使用诸如 SnO_2 、 In_2O_3 、 CdO ，以及更普遍地，使用它们的合金（例如，ITO），掺杂的 In_2O_3 （与 Sn 、 Sb ）以及掺杂的 SnO_2 （与 F 、 Cl 等）。

可通过在活性氧气氛中烧蚀一种或多种金属或通过烧蚀氧化材料来产生金属氧化物涂层。甚至在后一个可能性中可通过在活性氧中进行烧蚀以增加涂层的质量和/或生产速率。当产生氮化物时,根据本发明可以使用氮气气氛或液氮以增加涂层质量。本发明的一个典型实例是氮化碳(C_3N_4 膜)的产生。

根据本发明的另一实施方式,以包括超过 90 原子%的碳的碳材料来产生太阳能电池层的该均匀表面区域,所述碳原子具有多于 70%的 sp^3 杂化(sp^3 -键, sp^3 -bonding)。这样的材料包括例如非晶金刚石、纳米晶体金刚石或甚至拟单晶金刚石。各种金刚石涂层使玻璃制品具有优异的摩擦特性(tribological)、耐磨性以及耐划伤特性,但是也增加了热导性和电阻。玻璃上的金刚石涂层(如果其具有高质量,即,晶体形式)可专门用于太阳能电池中。

在本发明的又一实施方式中,该均匀表面区域可由包括不同比率的碳、氮化物和/或硼的材料制成。这样的材料包括硼碳氮化物、碳氮化物(C_2N_2 和 C_3N_4)、氮化硼、碳化硼或 B-N、B-C 以及 C-N 相的不同杂化的相。该材料是低密度的类金刚石(diamond-like)材料,是非常耐磨的并通常是化学惰性的。例如在太阳能电池中碳氮化物也用作涂层以在腐蚀环境中保护玻璃制品。

根据本发明的一种实施方式,仅以一层单一涂层涂敷太阳能电池产品的外表面。根据本发明的另一实施方式,以多层涂层涂敷太阳能电池的该均匀表面。多个涂层是由不同原因而产生的。一个原因是为了增加确定涂层到玻璃制品表面的附着力,可通过制造第一层涂层来实现,其具有到玻璃表面的更好附着力并具有其后的涂层到该层具有比所述第一层涂层到玻璃表面本身更好的附着力的这种特性。另外,多层涂层可具有不具有该结构就无法实现的多种功能。本发明在一个单独的涂敷室或在相邻的涂敷室中实现了多个涂层的生产。

本发明还通过同时烧蚀一个复合材料靶或包括一种或多种物质的两种或多种靶材料实现了太阳能电池的复合层/涂层的产生。

烧蚀层的合适厚度是例如在 20 nm 到 20 μm 之间, 优选在 100 nm 到 5 μm 之间。涂层厚度不必限于此, 因为另一方面本发明实现了分子级涂层以及另一方面诸如 100 μm 及以上的非常厚涂层的制备。

根据本发明, 还通过激光烧蚀提供了包括被涂敷的确定表面的太阳能电池产品, 其中, 该被涂敷的均匀表面区域包括至少 0.2 dm^2 并且该涂敷是通过采用其中以旋转光学扫描器扫描脉冲激光束的超短脉冲激光沉积来进行的, 该旋转光学扫描器包括至少一面用以反射该激光束的镜。这些产品带来的具体优势已在前述该方法中进行了描述。

在本发明的一种更优选的实施方式中, 该均匀表面面积包括至少 0.5 dm^2 。在本发明的另一更优选的实施方式中, 该均匀表面面积包括至少 1.0 dm^2 。本发明也容易地实现了包括诸如 1 m^2 及以上的大于 0.5 m^2 的均匀涂敷表面面积的产品。

根据本发明的一种实施方式, 当利用原子力显微镜 (AFM) 从 100 μm^2 的面积扫描时, 涂敷在该均匀表面面积上的涂层的平均表面粗糙度小于 10 nm。

根据本发明的另一实施方式, 该均匀表面区域上产生的涂层的光透射率不小于 88%, 优选不小于 90% 并且最优选不小于 92%。在一些情况下, 光透射率可超过 98%。

根据本发明的又一实施方式，以其中该均匀表面区域以这样的方式进行涂敷：该均匀表面区域上的该涂层的第一个 50% 不包括直径超过 1000 nm 的任何颗粒，优选 100 nm 并且最优选 30 nm。

根据本发明的一种实施方式，该层包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、或它们的混合物。已经在前面的发明的涂敷方法的描述中对可能的金属进行过描述。

根据本发明的另一种实施方式，也将玻璃制品的该均匀表面区域用超过 90 原子%的碳的碳材料来涂敷，所述碳原子包含多于 70% 的 sp^3 杂化。已经在对本发明的涂敷方法的描述中描述了可能的碳材料。

根据本发明的另一种实施方式，该均匀表面区域包括不同比率的碳、氮和/或硼。已经在前面的发明的涂敷方法的描述中描述了对这种材料。

根据本发明的另一实施方式，以有机聚合物材料涂敷该产品的均匀表面区域。已经在前面的发明的涂敷方法的描述中描述了这种材料。

根据本发明的一种优选实施方式，在玻璃制品的均匀表面上的涂层的厚度在 20 nm 到 20 μm 之间，优选地在 100 nm 到 5 μm 之间。本发明还实现了包括一个或多个原子层涂层以及诸如超过 100 μm ，例如 1 mm 的厚涂层的涂敷的玻璃制品。

在本专利说明书中，由于其能够使用上述以及本领域的技术人员的一般知识实现，所以没有对其他激光烧蚀设备的各种组件结构进行更详细的描述。

在上文中，仅对有根据本发明的一些解决办法的实施例进行了描述。在由权利要求限定的范围框架内，根据本发明的原则可被自然地修改，例如，对实现的细节以及使用范围的修改。

例如，仅对太阳能电池的少数结构作为实例进行了讨论。还有许多其他可替代结构的其他类型，其中，该结构包括一个或多个通常是半导体、导电、绝缘以及可透过材料的不同材料的层。当然，也可以将本发明应用到其他类型的结构的太阳能电池中。

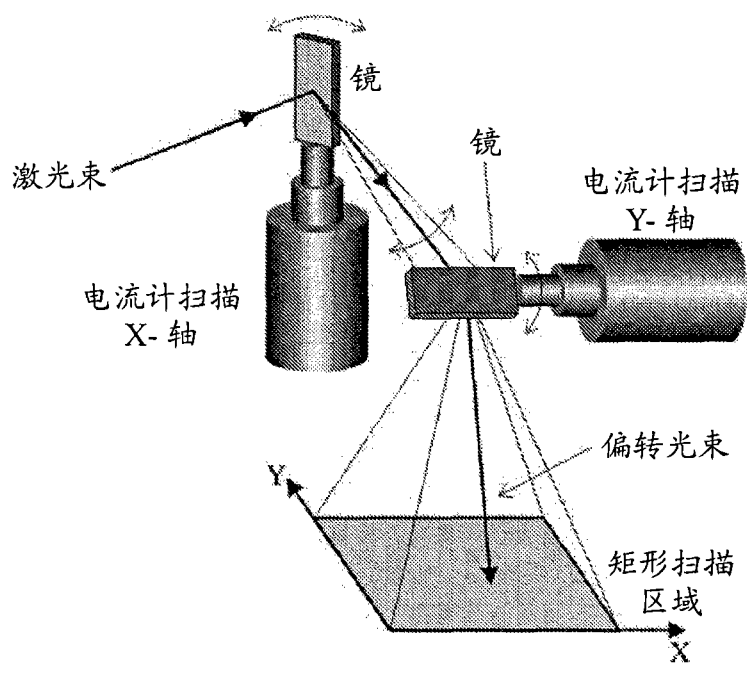
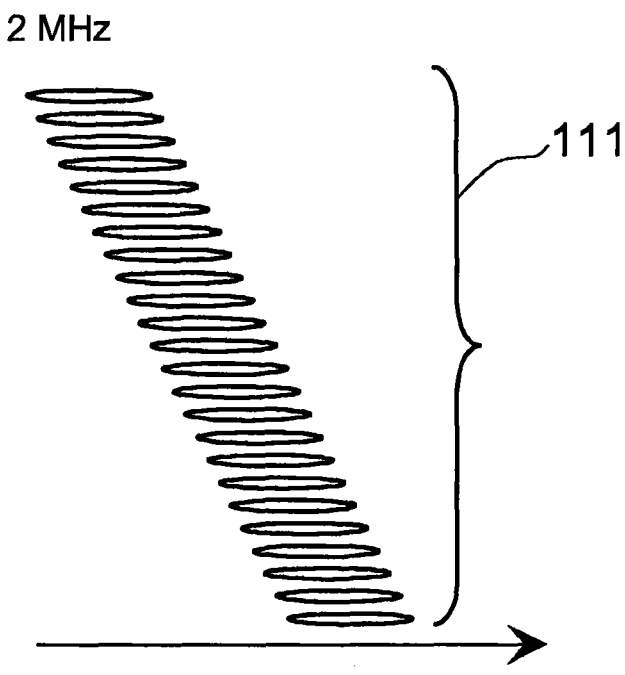


图 1a



约 1m/s 的激光光斑扫描速度

图 1b

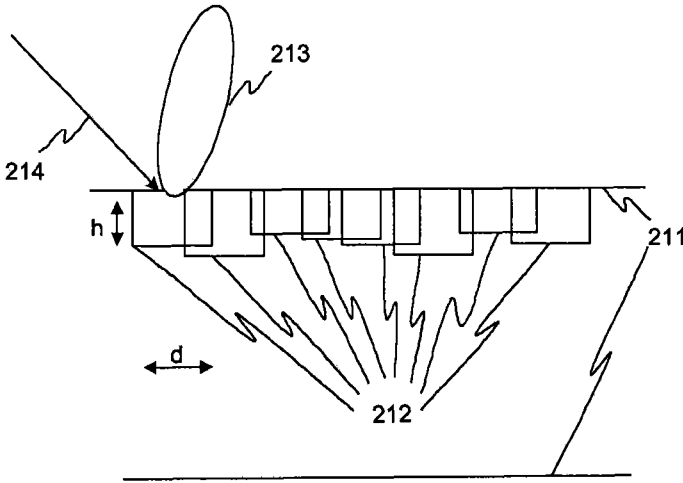


图 2a
(现有技术)

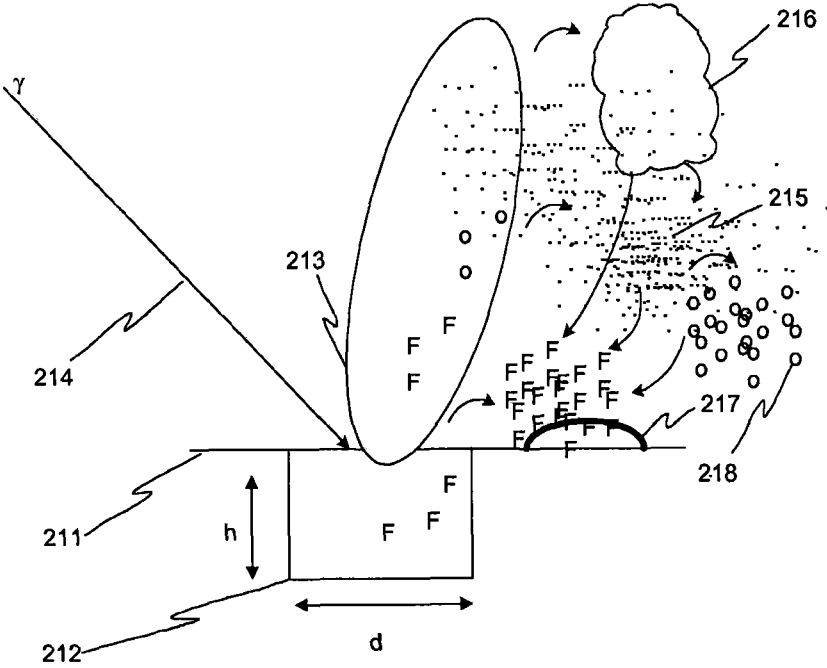


图 2b
(现有技术)

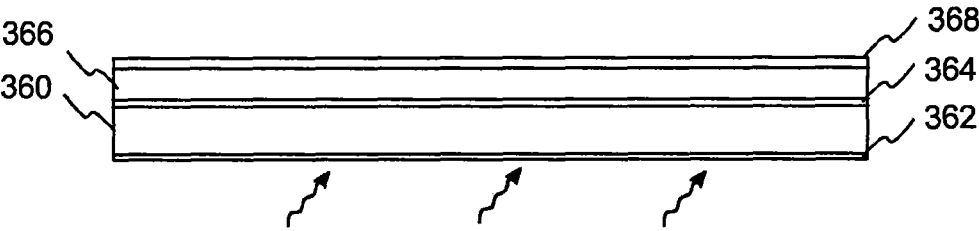


图 3

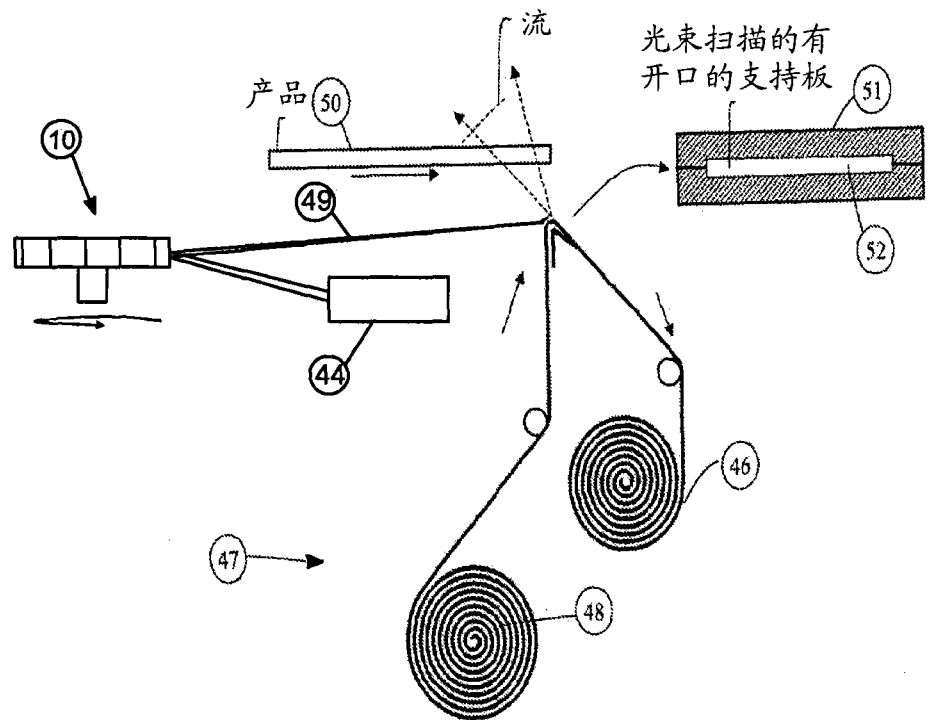


图 4

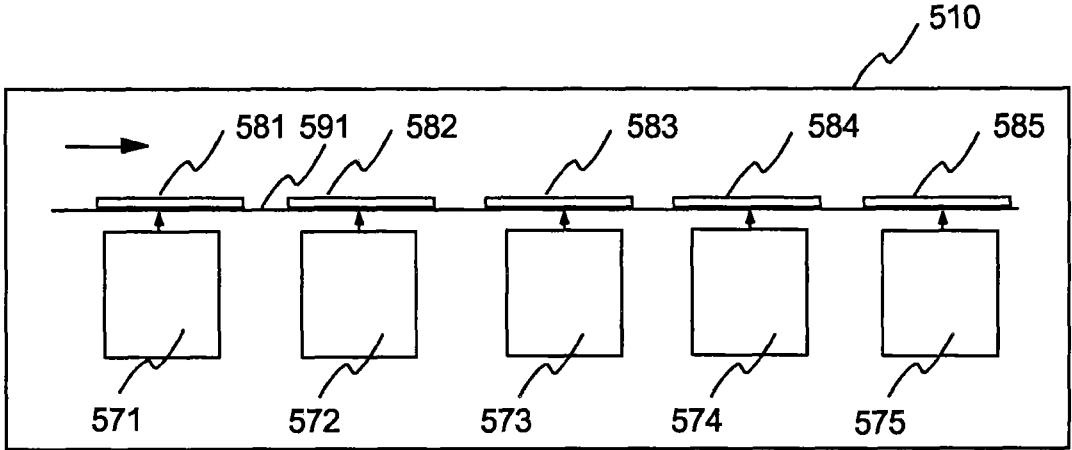


图 5

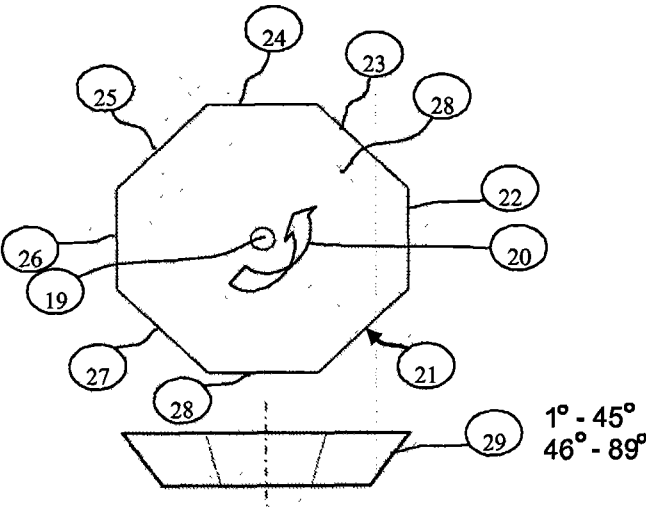


图 6a

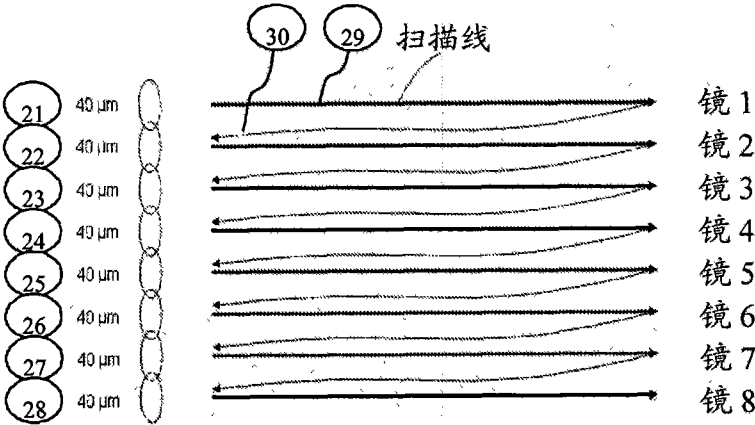


图 6b

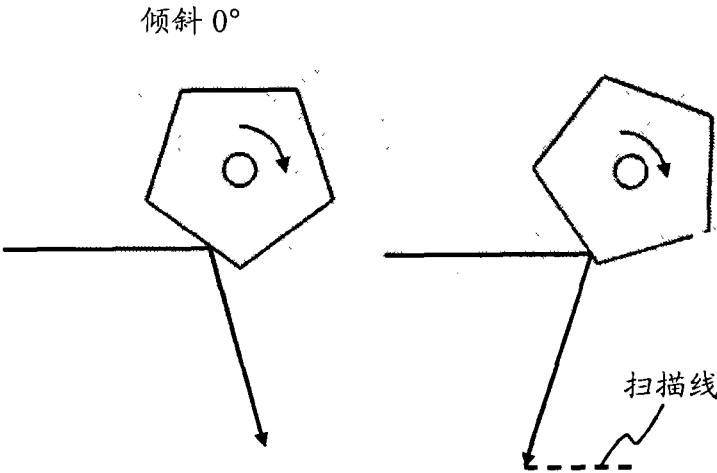


图 7

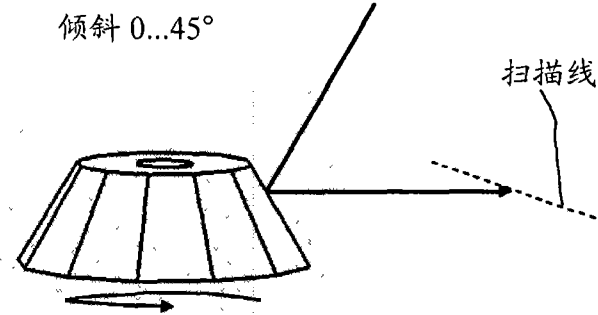


图 8a

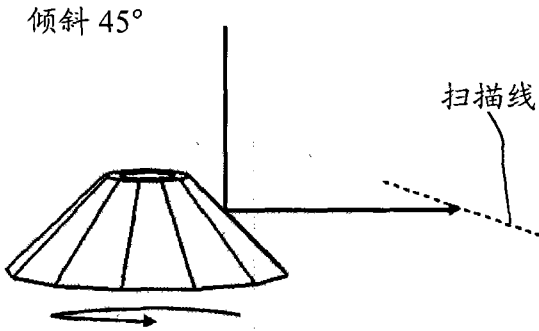


图 8b

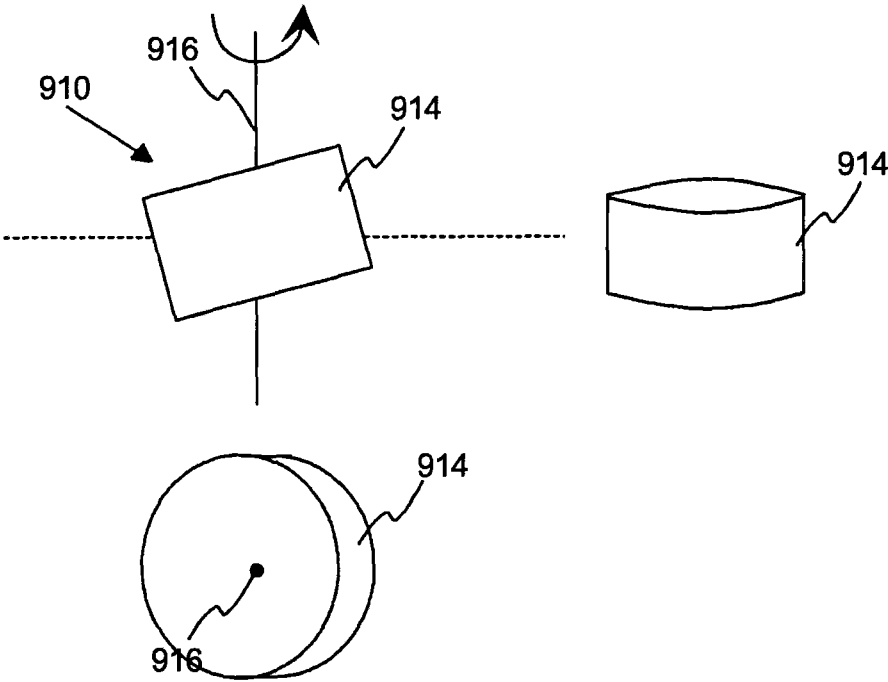


图 9

图 10a

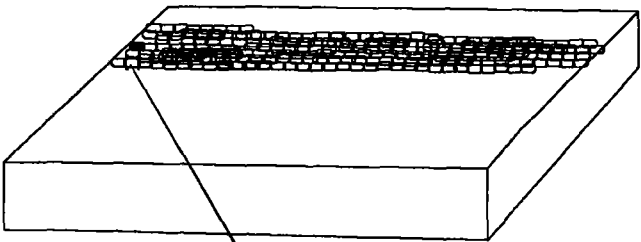


图 10b

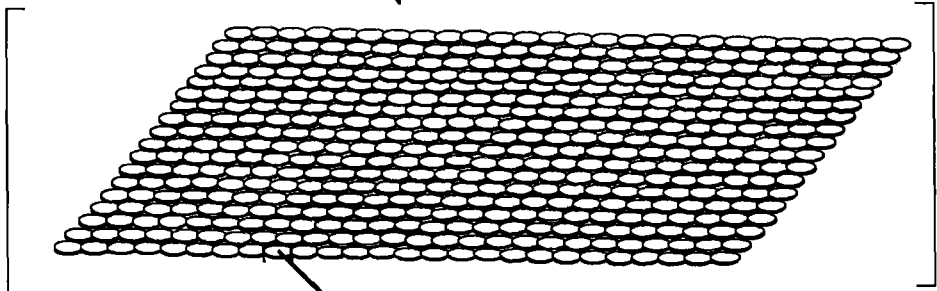


图 10c

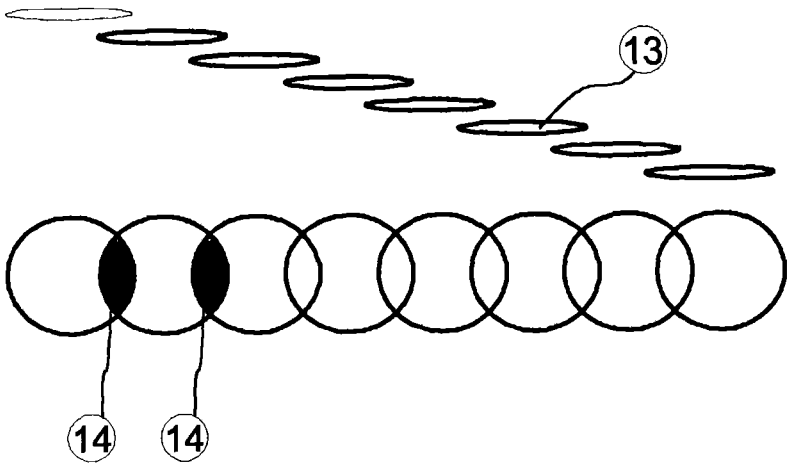
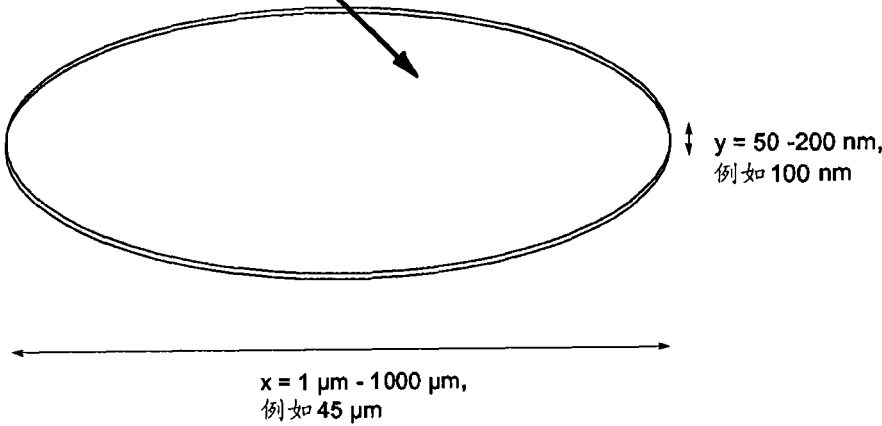


图 11