

鈣鈦礦太陽光電模組之三階段(P1,P2,P3)圖案化製程發展現況

吳世雄 博士 / 工研院 綠能所 太陽光電技術組, 研究員

國際鈣鈦礦太陽光電模組的最大尺寸紀錄仍是 Panasonic 在2018年創下的面積 804 cm^2 ，光電轉換效率達17.9%。但至今尚未有成熟商業化鈣鈦礦太陽光電模組，原因除了效率跟壽命仍有待突破外，製程穩定性更是能否成功商業化的重要因素，其中一體化(monolithic)三階段圖案化製程(P1,P2,P3)扮演模組內部串聯的關鍵，因此本文比較國際 P1,P2,P3製程技術及討論未來發展方向。

一、前言

鈣鈦礦太陽電池最高效率紀錄為 UNIST 在2020年發表的25.7%轉換效率，面積為 0.095 cm^2 ^[1]，相較之下大尺寸鈣鈦礦太陽光電模組的轉換效率遜色不少，目前最大尺寸是 Panasonic 在2018年發表的面積 804 cm^2 鈣鈦礦太陽光電模組，轉換效率17.9%^[1]。當太陽電池的尺寸放大時，均勻性及缺陷等諸多問題隨之顯著，尤其是串聯電阻引起的損耗特別嚴重。對於大尺寸鈣鈦礦太陽電池而言，透明導電前電極因導電性差所造成的電阻損耗更是影響電池串聯電阻的主因。習知的解決方法是使用一體化(monolithic)三階段(P1,P2,P3)圖案化製程，透過在同一基板上將大尺寸鈣鈦礦太陽電池分成數個較小面積電池進行串聯。藉由發電面積劃分改善串聯阻抗引起的損耗，再經串聯提高整體電壓^[2]。

二、三階段(P1,P2,P3)圖案化製程

圖1是一般大尺寸鈣鈦礦太陽光電模組常用的三階段圖案化(P1,P2,P3)結構示意圖。模組分為可發電的有效區(或稱活性區)及不發電的無效區(或稱死區)，每個有效區相當於一個鈣鈦礦太陽電池，再透過無效區的結構來串聯相鄰的兩個太陽電池，其中P1製程目的是將相鄰兩個太陽電池的透明導電前電極(如圖中的TCO1)分開；P3製程目的則是將相鄰兩個太

陽電池的背電極(如圖中的Metal)分開；P2製程目的是製造一個通道連接相鄰兩個太陽電池的電極(此兩個電極極性不同)，形成串聯。

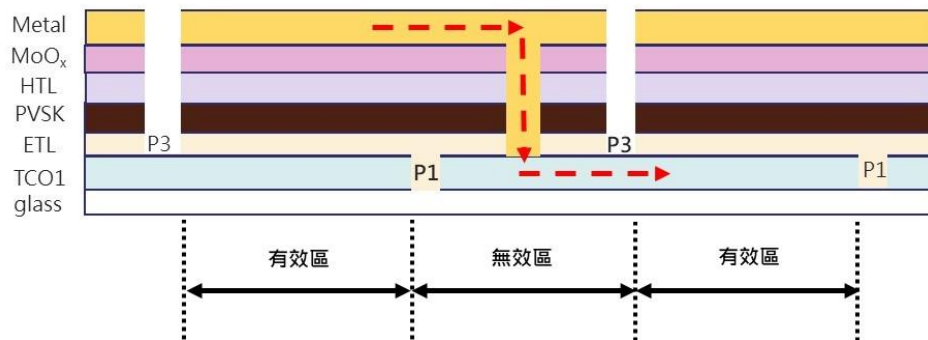


圖1.鈣鈦礦太陽光電模組結構示意圖

模組的幾何配置會影響整體的輸出，最佳化的設計其實就是以下兩個要素的權衡：1.有效區的最小化，可以減少透明導電前電極所造成的電阻損耗。2.最大化有效區對無效區的比例，才能減少因不發電的無效區所引起的損耗。此權衡的關係式如圖2所列^[3]，模組的幾何損耗來源 f 主要來自於無效區損耗(f_d)與有效區透明導電前電極的損耗(f_{TCO})，其中 W_a 與 W_d 分別是有有效區跟無效區寬度。 f_{TCO} 損耗與透明導電前電極的片電阻(R_{sheet})及小面積鈣鈦礦太陽電池最高功率點對應的電流(J_{mpp})及電壓(V_{mpp})有關。透過此關係式可計算最佳的幾何配置，例如當有效區寬度為6 mm 時，無效區寬度為500 μm ，如圖3^[4]。

$$f = f_d + f_{TCO}$$

$$f_d = \frac{W_d}{W_a + W_d}$$

$$f_{TCO} = \frac{1}{3} \cdot R_{sh} \cdot \frac{J_{mpp}}{V_{mpp}} \cdot \frac{W_a^3}{W_a + W_d}$$

圖2.模組幾何損耗關係式^[3]

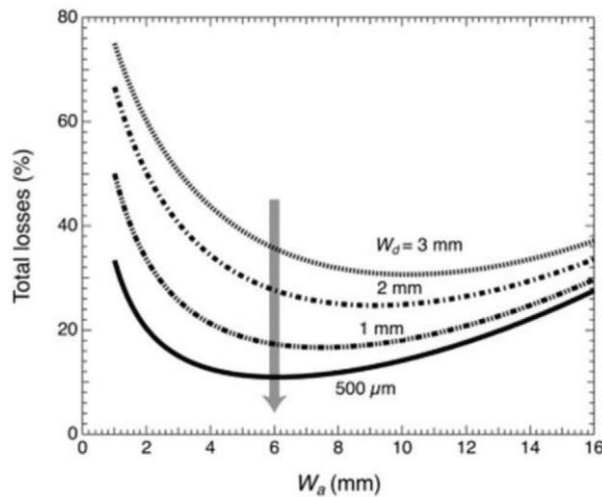


圖3. 幾何損耗模擬圖^[4]

從幾何損耗模擬可知，無效區的寬度是越小越好。同時無效區寬度等於 P1至 P3的距離，因此以下分別對 P1,P2,P3的規格要求進行整理。

1.P1製程

P1的目的是要絕緣相鄰電池的透明導電前電極，定義模組內每個電池的前電極位置，如圖1。一般透過量測 P1兩側前電極間的電阻，確認電阻值 $>10 \text{ M}$ 歐姆，來確保相鄰的前電極足夠絕緣。因在 P1加工的樣品，其結構只有基板及前電極，製程較簡單，所以為了減少無效區寬度，一般會使用雷射燒蝕製程來達到高絕緣且窄線寬的目標。

2.P2製程

P2的目的是要串聯相鄰電池，製程步驟包含：1.在樣品上開通一個凹槽，使前電極露出；2.填充背電極材料於凹槽內，使其與前電極接觸，如圖1。在實作上容易遇到當凹槽通道不夠深時，前電極之上的傳輸層仍有部分殘留，導致背電極與前電極的接觸電阻增加，損耗也隨之增加。同時為了維持低損耗，當接觸電阻越大，通道線寬也必須變寬，如圖4^[5]。因此 P2的關鍵在建立一個低接觸電阻的串聯接面，一般透過傳輸線模型(Transmission Line Model, TLM)來量測接觸電阻^[5]，再搭配製程改善，進一步最佳化 P2製程。文獻報導的 P2製程一般都是使用機械式切割或雷射燒蝕。

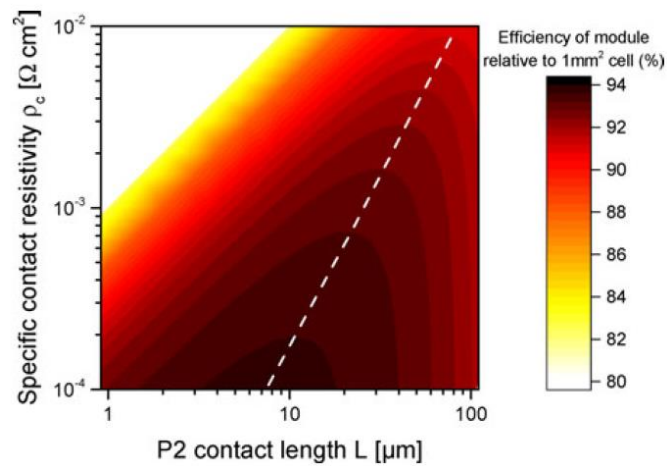


圖4. 模擬 P2線寬與接觸電阻的關係圖^[5]

3.P3製程

P3的目的是要絕緣相鄰電池的背電極，定義模組內每個電池的背電極位置，如圖1。P3製程實作時，必須確保相鄰電池的背電極絕緣，同時要避免破壞前電極。由於背電極之下存在數層材料，無法直接量測 P3兩側背電極間的電阻，來確保相鄰的背電極足夠絕緣，因此會透過比較模組的整體開路電壓及內部各小電池的開路電壓總合來做為評判。理想的 P3製程，各小電池的開路電壓總合會等同於串聯後的開路電壓，依照此特性來最佳化 P3製程。文獻的 P3製程常使用機械式切割、光學遮罩或雷射燒蝕。

三、國際上鈣鈦礦太陽光電模組三階段(P1,P2,P3)圖案化製程的整理

表1整理文獻關於三階段(P1,P2,P3)圖案化的發展趨勢，其中幾何填充因子為活性面積對照光面積的比例，而照光面積等同於活性面積加上無效區面積，故當幾何填充因子越大時，表示無效區面積越小，無效區寬度(P1至 P3)距離也越短。從表格內容可知，因受惠於雷射燒蝕技術，幾何填充因子比早期使用光罩製程得到大幅改善，顯示三階段(P1,P2,P3)圖案化製程逐漸成熟。

表1.三階段(P1,P2,P3)圖案化發展

模組結構	P1製程	P2製程	P3製程	活性面積 (cm ²)	活性面積 效率 (%)	幾何填充 因子 (%)	年份	參考 文獻
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	IR 雷射	光罩	光罩	16.8	5.1	65	2014	[6]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /P3HT/Au	IR 雷射	IR 雷射	光罩	100	4.3	73	2015	[7]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /nanorods TiO ₂ /MAPbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Au	IR 雷射	Green 雷射	光罩	10.8	10.5	73	2015	[8]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	UV 雷射	Green 雷射	Green 雷射	5.1	6.6	84	2015	[4]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	IR 雷射	IR 雷射	光罩	10.1	13	70	2016	[9]
Glass/ITO/PCBM/ZnO//PEI/MAPbI ₃ /NiO/Ag	Green 雷射	Green 雷射	Green 雷射	0.3	9.75	91	2016	[10]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	IR 雷射	UV 雷射	UV 雷射	14.5	9.3	95	2017	[11]
PET/ITO/SnO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	IR 雷射	Green 雷射	Green 雷射	12	8.8	NA	2018	[5]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/MoS ₂ /Au	Green 雷射	機械切割	機械切割	9	17.9	87.3	2018	[13]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /MAPbI ₃ /Spiro-OMeTAD/Au	UV 雷射	機械切割	機械切割	269.4	12.6	92.4	2018	[14]
Glass/FTO/compact TiO ₂ /mesoporous TiO ₂ /Graphene/CsFAMAPbI _{3-x} Br _x /Spiro-OMeTAD/MoS ₂ /Au	IR 雷射	Green 雷射	Green 雷射	108	13.3	NA	2019	[15]
Glass/ITO/C60/SnO ₂ /CsFAMAPbI _{3-x} Br _x /2PACz/Cu	IR 雷射	Green 雷射	Green 雷射	2.2	19.4	NA	2021	[16]

四、雷射燒蝕技術在三階段(P1,P2,P3)圖案化遇到的問題

雖然雷射燒蝕可以大幅降低無效區寬度，但同時也必須面臨以下四種問題，如圖5示意圖^[16]。1.如圖5的 A 情況，因雷射燒蝕過程產生的熱也會影響燒蝕邊緣，在 P2製程會造成邊緣的少部分鈣鈦礦吸收層降解成碘化鉛，進而以此擴散至整個鈣鈦礦吸收層。因此降低雷射參數中的脈衝持續時間來減少燒蝕的影響區域，是提高鈣鈦礦太陽光電模組穩定性的重要參數之一^[17]；2.如圖5的 B 情況，當部分傳輸層在 P2雷射燒蝕後仍有殘留，將會導致模組的串聯電阻增加，如先前所述，一般透過量測接觸電阻來確認製程^[5]。3.如圖5的 C 情況，負責將各小電池串聯的金屬，在 P2通道內會與旁邊的鈣鈦礦吸收層直接接觸，導致鈣鈦礦吸收層降解成碘化鉛，所以目前文獻發表壽命較長的鈣鈦礦太陽光電模組都不是使用金屬電極，而是使用石墨烯基電極^[18]。4. 如圖5的 D 情況，原本在鈣鈦礦之上的傳輸層及電極能夠幫忙阻擋水氣、氧氣或任何會破壞鈣鈦礦吸收層的物質，但因為 P3製程往往會深入到前電極，導致 P3通道的剖面直接暴露無任何保護，水氣及氧氣可以從通道內直接接觸鈣鈦礦吸收層。另一方面，在進行封裝時，封裝膠材也會直接接觸鈣鈦礦吸收層，因此必須針對鈣鈦礦太陽光電模組重新設計適合的封裝方式。

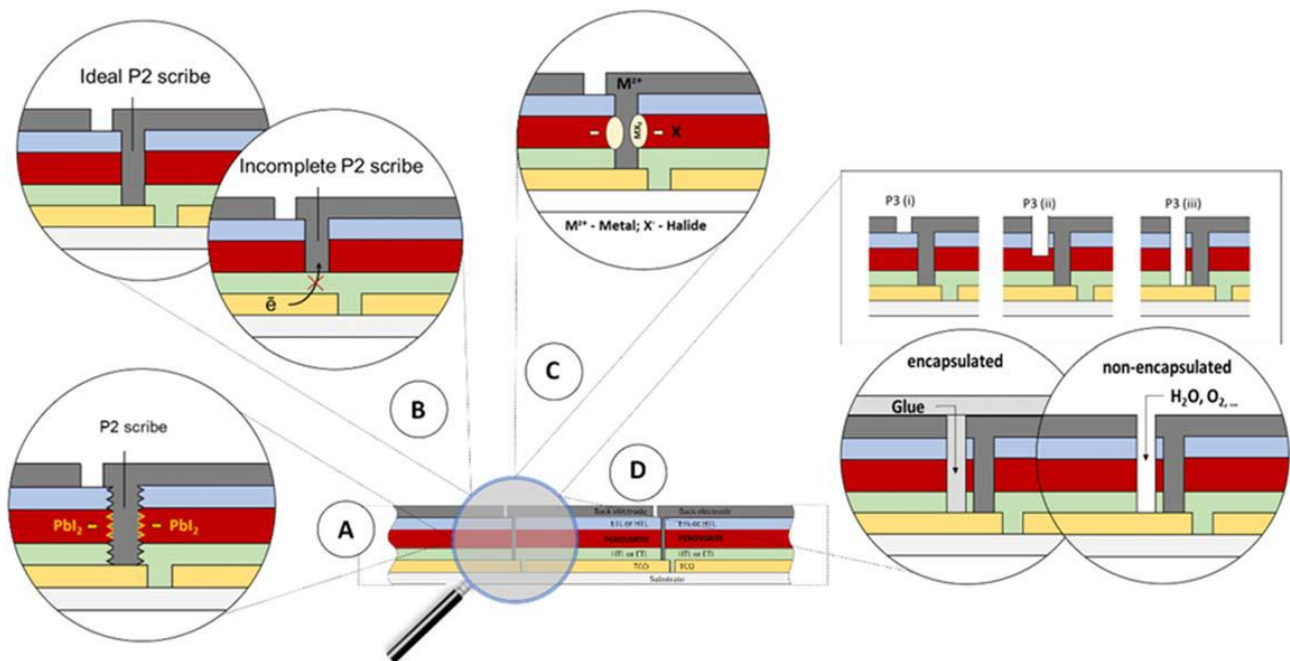


圖5. 鈣鈦礦太陽光電模組進行三階段(P1,P2,P3)圖案化時可能劣化的機制示意圖^[16]

五、結論

提升鈣鈦礦太陽光電模組的效率及穩定性，是實現商業化的必要條件之一。其中三階段圖案化製程(P1,P2,P3)扮演模組內部串聯的關鍵，未來除了進行P1,P2,P3製程的最佳化，也要避免所有可能劣化的機制，思考最佳的封裝策略，才能進一步解決鈣鈦礦太陽光電模組壽命問題。

六、參考資料

1. M. A. Green, et al., "Solar cell efficiency tables (Version 61)", Prog. Photovolt.: Res. Appl. **31**, 3-16 (2023)
2. 吳世雄, "面積大於2cm²鈣鈦礦-矽晶堆疊太陽光電模組之發展現況", 工業材料雜誌, 第429期, 151-160 (2022)
3. Y. Gupta, et al., "Optimization of a-Si solar cell current collection", paper presented at the 16th Photovoltaic Specialists Conference, California. (1982)
4. S. J. Moon, et al., "Laser-Scribing patterning for the production of organometallic halide perovskite solar modules", IEEE J. Photovoltaics **5**, 1087 (2015)
5. L. Rakocevic, "Interconnection optimization for highly efficient perovskite modules", IEEE Journal of Photovoltaics **7**, 404 (2017)
6. F. Matteocci, et al., "Solid-state solar modules based on mesoscopic organometal halide perovskite: a route towards the up-scaling process", Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 3918-3923 (2014)
7. S. Razza, et al., "Perovskite solar cells and large area modules (100 cm²) based on an air flow-assisted PbI₂ blade coating deposition process", J. Power Sources **277**, 286-291 (2015)

8. A. Fakharuddin, et al., "Vertical TiO₂ nanorods as a medium for stable and high-efficiency perovskite solar modules", *ACS Nano*. **25**, 8420 (2015)
9. F. Matteocci, et al., "High efficiency photovoltaic module based on mesoscopic organometal halide perovskite", *Prog. Photovolt.: Res. Appl.* **24**, 4 (2014)
10. G. D. Spyropoulos, et al., "Organic and perovskite solar modules innovated by adhesive top electrode and depth-resolved laser patterning", *Energy Environ. Sci.* **9**, 2302 (2016)
11. A. L. Palma, et al., "Laser-patterning engineering for perovskite solar modules with 95% aperture Ratio", *IEEE J. Photovoltaics* **7**, 1674 (2017)
12. J. Dagar, et al., "Efficient fully laser-patterned flexible perovskite modules and solar cells based on low-temperature solution-processed SnO₂/mesoporous-TiO₂ electron transport layers", *Nano Res.* **11**, 2669 (2018)
13. H. Higuchi, et al., "Largest highly efficient 203 x 203 mm² CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar modules", *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 08RE11 (2018)
14. A. Agresti, et al., "Two-dimensional material interface engineering for efficient perovskite large-area modules", *ACS Energy Lett.* **4**, 1862 (2019)
15. J. Dagar, et al., "A compositional and interfacial engineering yield high-performance and stable p-i-n perovskite solar cells and mini-modules", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 13022 (2021)
16. Y. Galagan, et al., "Stability of perovskite PV modules", *J. Phys.: Energy* **2**, 021004 (2020)
17. Z. Li, et al., "Scalable fabrication of perovskite solar cells", *Nat. Rev. Mater.* **3**, 18017 (2018)
18. L. Fagiolar, et al., "Carbon-based materials for stable, cheaper and large-scale processable perovskite solar cells", *Energy Environ. Sci.* **12**, 3437–3472 (2019)