



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108701736 A

(43)申请公布日 2018.10.23

(21)申请号 201780012714.6

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

(22)申请日 2017.01.26

代理人 龙淳

(30)优先权数据

2016-031090 2016.02.22 JP

(51)Int.Cl.

H01L 31/0747(2012.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 31/0216(2014.01)

2018.08.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/002736 2017.01.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/145633 JA 2017.08.31

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 藤田和范 藤嶋大介 角村泰史

田口干朗 益子庆一郎

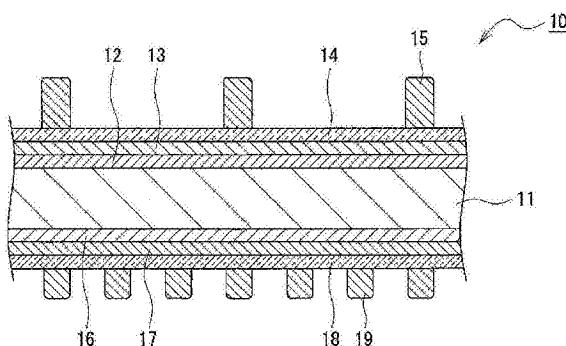
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

太阳能单电池和太阳能单电池的制造方法

(57)摘要

作为实施方式的一例的太阳能单电池(10)包括:n型晶体硅晶片(11);形成于n型晶体硅晶片(11)的受光面上的、以氧化硅、碳化硅或者氮化硅为主要成分的第1钝化层(12);形成于第1钝化层(12)上的n型晶体硅层(13);形成于n型晶体硅晶片(11)的背面上的第2钝化层(16);和形成于第2钝化层(16)上的p型非晶硅层(17)。



1. 一种太阳能单电池，其特征在于，包括：

晶体硅晶片；

形成在所述晶体硅晶片的受光面上的、以氧化硅、碳化硅或者氮化硅为主要成分的第一钝化层；

形成在所述第一钝化层上的n型晶体硅层；

形成在所述晶体硅晶片的背面上的第二钝化层；和

形成在所述第二钝化层上的p型非晶硅层。

2. 如权利要求1所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述第二钝化层实质上包含本征的非晶硅、或者掺杂剂浓度比所述p型非晶硅层低的非晶硅，且比所述第一钝化层厚。

3. 如权利要求1或2所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述p型非晶硅层的结晶率比所述n型晶体硅层的结晶率低，

所述n型晶体硅层的结晶率比所述晶体硅晶片的结晶率低。

4. 如权利要求1～3中任一项所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述晶体硅晶片是n型晶体硅晶片，并且在与所述第一钝化层邻接的界面及其附近具有被掺杂成n型且掺杂剂浓度比其他区域高的n<sup>+</sup>层。

5. 如权利要求4所述的太阳能单电池，其特征在于：

在所述晶体硅晶片中，与所述第一钝化层邻接的界面及其附近的杂质浓度比与所述第二钝化层邻接的界面及其附近的杂质浓度高。

6. 如权利要求1所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述第一钝化层的主要成分是氧化硅，且氧浓度比所述第二钝化层高。

7. 如权利要求6所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述第一钝化层的氧浓度是 $1.0 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以上。

8. 如权利要求7所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述n型晶体硅层的氢浓度比所述p型非晶硅层的氢浓度低。

9. 如权利要求8所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述n型晶体硅层的氢浓度比所述第二钝化层的氢浓度低。

10. 如权利要求1～9中任一项所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述第一钝化层的n型掺杂剂的浓度比所述第二钝化层的p型掺杂剂的浓度高。

11. 如权利要求1所述的太阳能单电池，其特征在于，还包括：

形成在所述n型晶体硅层上的、包含金属氧化物的第一透明导电层；

形成在所述第一透明导电层上的、包含细线状的多个副栅线部的第一集电极；

形成在所述p型非晶硅层上的、包含金属氧化物的第二透明导电层；和

形成在所述第二透明导电层上的第二集电极。

12. 如权利要求11所述的太阳能单电池，其特征在于：

所述n型晶体硅层的折射率是所述第一透明导电层的折射率的2.5倍以上。

13. 如权利要求1所述的太阳能单电池，其特征在于，还包括：

形成在所述n型晶体硅层上的、以绝缘物为主要成分的保护层；

形成在所述p型非晶硅层上的、包含金属氧化物的第二透明导电层；和

形成在所述第2透明导电层上的集电极。

14. 一种太阳能单电池的制造方法,其特征在于,包括:

在晶体硅晶片的一个面上,形成以氧化硅、碳化硅或者氮化硅为主要成分的第1钝化层的工序;

在所述第1钝化层上形成n型晶体硅层的工序;

在形成了所述n型晶体硅层的所述晶体硅晶片的另一个面上形成第2钝化层的工序;和  
在所述第2钝化层上形成p型非晶硅层的工序。

15. 如权利要求14所述的太阳能单电池的制造方法,其特征在于:

所述第2钝化层实质上包含本征的非晶硅、或者掺杂剂浓度比所述p型非晶硅层低的非晶硅,且形成得比所述第1钝化层厚。

16. 如权利要求14或15所述的太阳能单电池的制造方法,其特征在于:

所述n型晶体硅层是在所述第1钝化层上形成非晶硅层后使所述非晶硅层结晶而形成的。

17. 如权利要求14~16中任一项所述的太阳能单电池的制造方法,其特征在于:

在形成所述第1钝化层之后形成所述第2钝化层之前,将所述晶体硅晶片与所述第1钝化层邻接的界面及其附近掺杂成n型,在该界面及其附近形成n<sup>+</sup>层。

## 太阳能单电池和太阳能单电池的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能单电池和太阳能单电池的制造方法。

### 背景技术

[0002] 现有技术中已知有在晶体硅晶片的两面形成非晶硅层的太阳能单电池。例如，在专利文献1中公开了一种太阳能单电池，该单电池在晶体硅晶片的受光面上形成n型非晶硅层，在该晶片的背面上形成p型非晶硅层。专利文献1中所公开的太阳能单电池包括形成于各个非晶硅层上的透明导电层和集电极。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1：日本特开2006-237452号公报

### 发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 在太阳能单电池中，特别是通过增加从受光面侧入射到硅晶片的光量从而提高单电池(cell)的输出特性是一个重要的课题。在包括专利文献1的现有技术中，在集电极的形状等方面进行了改进，增加了从受光面侧的入射光量，但需要进一步进行改善。

[0008] 用于解决课题的方法

[0009] 本发明的太阳能单电池，其特征在于，包括：晶体硅晶片；形成在晶体硅晶片的受光面上的、以氧化硅、碳化硅或者氮化硅为主要成分的第1钝化层；形成在第1钝化层上的n型晶体硅层；形成在晶体硅晶片的背面上的第2钝化层；和形成在第2钝化层上的p型非晶硅层。

[0010] 本发明的太阳能单电池的制造方法，其特征在于，包括：在晶体硅晶片的一个面上，形成以氧化硅、碳化硅或者氮化硅为主要成分的第1钝化层的工序；在第1钝化层上形成n型晶体硅层的工序；在形成了n型晶体硅层的晶体硅晶片的另一个面上形成第2钝化层的工序；和在第2钝化层上形成p型非晶硅层的工序。

[0011] 发明效果

[0012] 根据本发明的一个方式的太阳能单电池，入射到晶体硅晶片的光量增加，能够提高输出特性。

### 附图说明

[0013] 图1是作为实施方式的一例的太阳能单电池的截面图。

[0014] 图2是表示作为实施方式的一例的太阳能单电池的制造工序的流程图。

[0015] 图3是作为实施方式的另一例的太阳能单电池的截面图。

[0016] 图4是表示作为实施方式的另一例的太阳能单电池的制造工序的流程图。

[0017] 图5是作为实施方式的另一例的太阳能单电池的截面图。

## 具体实施方式

[0018] 本发明的太阳能单电池包括形成于晶体硅晶片的受光面侧的n型晶体硅层，所以与在受光面侧设置非晶硅层的现有单电池相比，入射到晶片的光量多，能够获得高输出特性。而且，在晶体硅晶片的背面侧形成有用低温工艺成膜的p型非晶硅层，所以能够控制制造成本，提高输出特性。

[0019] 在晶体硅晶片的背面侧形成了p型晶体硅层的情况下，通过硼(B)等p型掺杂剂的扩散，晶片中的氧和硼形成复合缺陷，有可能导致载流子寿命降低。作为抑制形成该复合缺陷的方法，可以考虑使用低氧浓度的晶片，或者在1000℃以上的温度下对晶片实施热处理，但在这种情况下，制造成本会大幅上升。即，在晶体硅晶片的受光面侧设置n型晶体硅层、在背面侧设置p型晶体硅层的本发明的太阳能单电池，制造成本低，且具有高输出特性。另外，色感的均匀性高，具有良好的外观，耐久性也很好。

[0020] 下面，参照附图，对本发明的太阳能单电池的实施方式的一例进行详细的说明。此外，本发明的太阳能单电池并不限于以下将要说明的实施方式。在实施方式的说明中所参照的附图只是示意性的记载，附图中所描绘的构成要素的尺寸比率等应参照以下的说明进行判断。

[0021] 对于本说明书中“大致～”的文字表述是指，以大致整个区域为例进行说明时，除了整个区域以外也包括实质上视为整个区域的情况。另外，n型掺杂剂是指作为供体(donor)发挥作用的杂质，p型掺杂剂是指作为受体(acceptor)发挥作用的杂质。

[0022] 在以下将要说明的实施方式中，作为晶体硅晶片，举掺杂成n型的n型晶体硅晶片为例。但是，晶体硅晶片也能够使用掺杂成p型的p型晶体硅晶片，在这种情况下，也能在第1和第2钝化层、n型晶体硅层、p型非晶硅层等中，适用与使用n型晶体硅晶片时同样的结构。

[0023] 图1是表示作为实施方式的一例的太阳能单电池10的截面图。如图1所示，太阳能单电池10包括：n型晶体硅晶片11；形成于n型晶体硅晶片11的受光面上的第1钝化层12；和形成于第1钝化层12上的n型晶体硅层13。另外，太阳能单电池10还包括：形成于n型晶体硅晶片11的背面上的第2钝化层16；和形成于第2钝化层16上的p型非晶硅层17。此处，n型晶体硅晶片11的“受光面”是指光主要入射(50%以上～100%)的面，“背面”是指受光面相反一侧的面。

[0024] p型非晶硅层17的结晶率比n型晶体硅层13的结晶率低，n型晶体硅层13的结晶率比n型晶体硅晶片11的结晶率低。对于晶片和各层的结晶率，在图1所示的晶片和各层的截面中，通过观察到的Si晶格在使用透射型电子显微镜(TEM)而得的观察区域中所占的区域面积比来测定。即，Si晶格的区域的长度方向的长度越长，晶片和各层的结晶率越高。将在后面进行详细的阐述，n型晶体硅晶片11由单晶硅构成，n型晶体硅层13由多晶硅构成。形成于p型非晶硅层17的Si晶格的区域的长度方向的长度优选小于2nm。

[0025] 太阳能单电池10包括：形成于n型晶体硅层13上的透明导电层14、和形成于透明导电层14上的集电极15。另外，太阳能单电池10还包括：形成于p型非晶硅层17上的透明导电层18、和形成于透明导电层18上的集电极19。透明导电层14和集电极15构成收集在n型晶体硅晶片11中产生的电子的受光面电极，透明导电层18和集电极19构成收集在n型晶体硅晶片11中产生的空穴的背面电极。太阳能单电池10包括形成于n型晶体硅晶片11的受光面侧

和背面侧的一对电极。

[0026] n型晶体硅晶片11也可是n型多晶硅晶片，优选是n型单晶硅晶片。n型晶体硅晶片11中的n型掺杂剂浓度例如是 $1\times 10^{14}\sim 1\times 10^{17}$ atoms/cm<sup>3</sup>。n型掺杂剂并无特别的限制，一般使用磷(P)。n型晶体硅晶片11的一边具有120~160mm的大致正方形的表面形状，n型晶体硅晶片11的厚度例如是50~300μm。大致正方形例如包括八角形，具有短边与长边交替连续且相互平行的两组长边。在n型晶体硅晶片11中，一般使用采用柴可拉斯基法(Cz法)制造的晶片，也能够使用通过外延生长法制造的晶片。

[0027] n型晶体硅晶片11实质上不含硼等p型掺杂剂。但有时在n型晶体硅晶片11的端面及其附近含有p型掺杂剂。n型晶体硅晶片11中的p型掺杂剂的浓度是 $1\times 10^{14}$ atoms/cm<sup>3</sup>以下，二次离子质谱(SIMS)的检测极限是 $1\times 10^{15}$ atoms/cm<sup>3</sup>以下。由于p型非晶硅层17是用低温工艺成膜，所以实质上不会发生硼从p型非晶硅层17向n型晶体硅晶片11的扩散。因此，在太阳能单电池10中，没有形成由于硼的扩散而引起的复合缺陷，也不会发生载流子寿命降低。

[0028] n型晶体硅晶片11与第1钝化层12接触的界面及其附近的杂质浓度比与第2钝化层16接触的界面及其附近的杂质浓度高。下面，有时将n型晶体硅晶片11与第1钝化层12接触的界面称作“受光面侧界面”，将与第2钝化层16接触的界面称作“背面侧界面”。作为包含在n型晶体硅晶片11中的杂质，除了磷等n型掺杂剂外，可以列举氧、氮、碳等。n型晶体硅晶片11的受光面侧界面及其附近的氧浓度比背面侧界面及其附近的氧浓度高。包含在n型晶体硅晶片11中的P、O、N、C等的浓度通过SIMS或者TEM-能量分散X射线光谱分析(TEM-EDX)来测定。

[0029] 优选在n型晶体硅晶片11的表面形成纹理结构(未图示)。纹理结构是用于抑制表面反射来增大n型晶体硅晶片11的光吸收量的表面凹凸结构，形成于受光面及背面的其中一面，或者受光面和背面的两面。纹理结构能够通过使用碱性溶液对单晶硅晶片的(100)面进行各向异性蚀刻而形成，在单晶硅晶片的表面形成以(111)面为斜面的金字塔形状的凹凸结构。纹理结构的凹凸的高度例如是1~15μm。

[0030] 第1钝化层12介于n型晶体硅晶片11的受光面与n型晶体硅层13之间，抑制单电池的受光面侧的载流子的复合。在n型晶体硅晶片11的受光面上的大致整个区域形成第1钝化层12。在使用一边为120~160mm的大致正方形的n型晶体硅晶片11的情况下，形成于大致整个区域中的第1钝化层12既可以覆盖大致正方形的整面，也可以覆盖除了距大致正方形的端部2mm以下的外周区域的整面。第1钝化层12优选是即便暴露在高温下钝化性也不会被破坏热稳定性好的层。

[0031] 第1钝化层12最好以氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、碳化硅(SiC)或者氮化硅(SiN)为主要成分而构成。第1钝化层12的厚度例如是0.1~5.0nm。第1钝化层12的厚度通过使用TEM观察单电池的截面来测定(其他的层也采用同样的方法)。

[0032] 在第1钝化层12以氧化硅为主要成分而构成的情况下，层中的氧浓度优选 $1.0\times 10^{21}$ atoms/cm<sup>3</sup>以上。第1钝化层12的氧浓度比第2钝化层16的氧浓度高。另外，第1钝化层12中的磷等n型掺杂剂的浓度比第2钝化层16中的硼等p型掺杂剂的浓度高。n型晶体硅层13的形成工序的温度比p型非晶硅层17的形成工序的温度高。因此，在第1钝化层12中，n型晶体硅层13中的磷容易扩散，而在第2钝化层16中，p型非晶硅层17中的硼不易扩散。

[0033] n型晶体硅层13隔着第1钝化层12形成于n型晶体硅晶片11的受光面上。在n型晶体硅晶片11的受光面上，隔着第1钝化层12在大致整个区域形成n型晶体硅层13。n型晶体硅层13的厚度例如是5~20nm，优选8~15nm。

[0034] n型晶体硅层13由被掺杂成n型的多晶硅或者微晶硅构成。形成于n型晶体硅层13上的Si晶格的区域的长度方向的长度是2nm以上。如果观察到的Si晶格的区域在该范围内，则能够获得高的太阳光透过率。n型晶体硅层13的400~600nm波长范围的吸收系数比p型非晶硅层17的该吸收系数低，例如，在波长420nm时为 $5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。各层的吸收系数通过椭圆偏振术求出。

[0035] n型晶体硅层13中的n型掺杂剂的浓度例如是 $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ ，优选 $3 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 。n型掺杂剂并没有特别的限定，一般使用磷。在n型晶体硅层13中，既可以大体均匀地包含n型掺杂剂，也可以存在n型掺杂剂的浓度梯度。n型晶体硅层13的电阻率比透明导电层14高，例如是 $0.1 \sim 150 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0036] n型晶体硅层13的氢浓度比p型非晶硅层17低。另外，n型晶体硅层13的氢浓度比第2钝化层16低。n型晶体硅层13中的氢浓度例如是 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ ，优选 $7 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 。

[0037] 在波长355~405nm的范围内，n型晶体硅层13的折射率优选是透明导电层14的折射率的2.5倍以上，例如是2.5~3.2倍。各层的折射率通过椭圆偏振装置等求出。如果n型晶体硅层13的折射率在上述范围内，单电池的颜色不均降低，可以获得良好的外观。

[0038] 第2钝化层16介于n型晶体硅晶片11的背面与p型非晶硅层17之间，抑制单电池背面侧的载流子的复合。在n型晶体硅晶片11的背面上，在大体整个区域形成第2钝化层16。在使用一边为120~160mm的大致正方形的n型晶体硅晶片11的情况下，形成于大致整个区域中的第2钝化层16既可以覆盖大致正方形的整面，也可以覆盖除了距大致正方形的端部2mm以下的外周区域的整面。第2钝化层16优选是在200℃左右的温度下能够成膜的层，与第1钝化层12相比热稳定性低。优选的第2钝化层16实质上是包含本征的非晶硅（以下有时称作“i型非晶硅”）或者掺杂剂浓度比p型非晶硅层低的非晶硅的层。第2钝化层16的厚度比第1钝化层12厚，例如是5~10nm。

[0039] 第2钝化层16优选以i型非晶硅为主要成分而构成，实质上也可以是仅由i型非晶硅构成的i型非晶硅层。如上所述，第2钝化层16的氧浓度比第1钝化层12的氧浓度低，第2钝化层16中的硼等p型掺杂剂的浓度比第1钝化层12中的磷等n型掺杂剂的浓度低。

[0040] p型非晶硅层17隔着第2钝化层16形成于n型晶体硅晶片11的背面上。在n型晶体硅晶片11的背面上，隔着第2钝化层16在大致整个区域中形成p型非晶硅层17。与第2钝化层16同样，在大致整个区域中形成的p型非晶硅层17既可以覆盖大致正方形的整面，也可以覆盖除了距大致正方形的端部2mm以下的外周区域的整面。p型非晶硅层17的厚度例如是1~25nm，优选1~10nm。

[0041] p型非晶硅层17中的p型掺杂剂的浓度例如是 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上。p型掺杂剂并没有特别的限定，一般使用硼。在p型非晶硅层17中例如大致均匀地含有硼。此外，p型非晶硅层17的氢浓度比n型晶体硅层13的氢浓度高。

[0042] 透明导电层14形成于n型晶体硅层13的受光面侧表面的大致整个区域。另外，透明导电层18形成于p型非晶硅层17的背面侧表面的大致整个区域。在使用一边为120~160mm

的大致正方形的n型晶体硅晶片11的情况下,形成于大致整个区域中的透明导电层14、18既可以覆盖大致正方形的整面,也可以覆盖除了距大致正方形的端部2mm以下的外周区域的整面。另外,也可以在覆盖大致正方形的整面而形成的n型晶体硅层13、p型非晶硅层17上,分别形成覆盖除了距大致正方形的端部2mm以下的外周区域的整面的透明导电层14、18。透明导电层14、18例如由在氧化铟(IN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化锌(ZnO)等金属氧化物中掺杂了钨(W)、锡(Sn)、锑(Sb)等的透明导电性氧化物(IWO、ITO等)构成。透明导电层14、18的厚度优选30~500nm,尤其优选50~200nm。

[0043] 集电极15、19优选分别包含多个副栅线部和多个主栅线部。副栅线部是形成于透明导电层14、18的大范围内的细线状的电极。主栅线部是从副栅线部收集载流子的细线状的电极,且与各副栅线部大致正交地形成。集电极15、19例如以包括多个副栅线部和2根或3根主栅线部的图案,在透明导电层14、18上分别涂敷导电性膏而形成。形成集电极15、19的导电性膏也可以是在丙烯酸树脂、环氧树脂、酚醛清漆等粘合剂树脂中,使银、铜、镍等构成的直径1~50μm的导电性颗粒分散而形成的导电性膏。

[0044] 优选集电极19的面积比集电极15大,集电极19的副栅线部形成得比集电极15的副栅线部多。因此,被集电极19覆盖的透明导电层18的面积比被集电极15覆盖的透明导电层14的面积大。另外,集电极15形成得比集电极19厚。但是,电极的结构并没有特别的限定,作为背面电极的集电极,也可以在透明导电层18上的大致整个区域形成金属层。

[0045] 图2是表示太阳能单电池10的制造工序的一例的流程图。太阳能单电池10的制造工序包括以下的工序。

[0046] (1) 在n型晶体硅晶片11的一个面上,形成以氧化硅、碳化硅或者氮化硅为主要成分而构成的第1钝化层12的工序。

[0047] (2) 在第1钝化层12上形成n型晶体硅层13的工序。

[0048] (3) 在形成了n型晶体硅层13的n型晶体硅晶片11的另一个面上形成第2钝化层16的工序。

[0049] (4) 在第2钝化层16上形成p型非晶硅层17的工序。

[0050] 在图2的例子中,作为第1钝化层12,形成以氧化硅为主要成分而构成的氧化膜。另外,在形成第2钝化层16的工序中,实质上将本征的i型非晶硅层的厚度形成得比第1钝化层12厚。此外,第2钝化层16也可以是包含p型掺杂剂的浓度比p型非晶硅层17低的非晶硅的层。

[0051] 在太阳能单电池10的制造工序中,首先准备形成了纹理结构的n型晶体硅晶片11,在该晶片的表面形成作为第1钝化层12的氧化硅膜(S1)。n型晶体硅晶片11优选使用n型单晶硅晶片。氧化硅膜形成于n型单晶硅晶片的两面。作为氧化硅膜的形成方法能够列举:在500℃左右的高压水蒸气气氛下对形成了纹理结构的n型单晶硅晶片进行热处理的蒸气氧化法、将晶片浸渍在硝酸中的硝酸氧化法等。

[0052] 氧化硅膜也能有选择地仅形成于n型晶体硅晶片11的其中一个面上。在这种情况下,能够省略后述的氧化膜除去工序(S4)。作为这种氧化法,能够列举等离子体自由基氧化法、通过CVD、溅射等在n型晶体硅晶片11的一个面上形成氧化硅膜(SiO<sub>x</sub>膜)的方法等。SiO<sub>x</sub>膜的氧浓度能够通过变更成膜条件进行调整。

[0053] 例如,通过形成氧浓度设定得低的SiO<sub>x</sub>膜,将SiO<sub>x</sub>膜的表面和表面附近掺杂成n型,

也能够形成第1钝化层12和n型晶体硅层13。另外，也可以在n型晶体硅晶片11的一个面上形成i型非晶硅层，对i型非晶硅层进行氧化处理来形成第1钝化层12。

[0054] 接着，在氧化硅膜上形成n型晶体硅层13(S2)。n型晶体硅层13例如是在400～900℃高温条件下通过CVD、溅射等方法形成的。采用CVD方法形成n型非晶硅层时例如使用在硅烷气体( $\text{SiH}_4$ )中添加磷化氢( $\text{PH}_3$ )并且用氢气稀释后的原料气体。通过改变磷化氢的混合浓度，能够调整n型非晶硅层的掺杂剂浓度。n型晶体硅层13形成为被掺杂成n型的微晶或者多晶硅层。

[0055] 接下来，对形成有n型晶体硅层13的n型晶体硅晶片11进行氢气( $\text{H}_2$ )烧结(S3)。氢气烧结例如是通过利用氮气等惰性气体稀释了氢气的合成气体中，在350～450℃左右的温度下对n型晶体硅晶片11进行热处理来进行的。根据该工序，特别是能够补充n型晶体硅层13成膜时从暴露在高温下的n型晶体硅晶片11的一个面及其附近流出的氢气。此外，在n型晶体硅层13的氢气浓度足够高无需补充的情况下，也可以省略S3的氢气烧结工序。

[0056] 接着，在除去形成于n型晶体硅晶片11的另一个面上的氧化硅膜后(S4)，在该晶片的另一个面上依次形成作为第2钝化层16的i型硅层、和p型非晶硅层17(S5、S6)。通过将在一个面上形成n型晶体硅层13的n型晶体硅晶片11浸渍在氢氟酸(HF)中，除去n型晶体硅晶片11的另一个面上的氧化硅膜。在S4中，例如形成于n型晶体硅层13的表面的自然氧化膜也被除去。

[0057] 将清洁的n型晶体硅晶片11设置在真空腔室内，采用CVD或者溅射法形成i型非晶硅层和p型非晶硅层17。采用CVD法形成i型非晶硅层时，例如使用将硅烷气体用氢气( $\text{H}_2$ )稀释而得的原料气体。另外，在p型非晶硅层17的情况下，例如，使用在硅烷气体中添加乙硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )且用氢气稀释而得的原料气体。通过改变乙硼烷的混合浓度，能够调整p型非晶硅层17的掺杂剂浓度。

[0058] 接着，在n型晶体硅层13上和p型非晶硅层17上分别形成透明导电层14、18(S7)。然后，在透明导电层14、18上分别形成集电极15、19(S8)。透明导电层14、18例如通过溅射法形成。集电极15、19例如通过丝网印刷等方法在各个透明导电层上涂敷含有银(Ag)颗粒的导电性膏而形成。

[0059] 如上所述，太阳能电池10在晶体硅晶片11的受光面侧和背面侧分别设置n型晶体硅层13和p型晶体硅层17的太阳能单电池10，制造成本低并且具有高输出特性。另外，太阳能单电池10没有颜色不均，具有良好的外观，耐久性也很好。

[0060] 下面，参照图3～图5，对作为实施方式的其他一例的太阳能单电池10A、30进行说明。以下主要对与太阳能单电池10的不同点进行说明。

[0061] 图3是表示作为实施方式的另一例的太阳能单电池10A的截面图。如图3所示，太阳能单电池10A在n型晶体硅晶片11A与第1钝化层12接触的界面及其附近，具有掺杂成n型的 $n^+$ 层11a，这一点与太阳能单电池10不同。 $n^+$ 层11a通过磷等n型掺杂剂从n型晶体硅晶片11A的受光面侧扩散而形成，与晶片的其他区域相比，n型掺杂剂的浓度高。通过设置 $n^+$ 层11a，单电池的输出特性进一步提高。此外，与太阳能单电池10同样，在n型晶体硅晶片11A中实质上不存在硼等p型掺杂剂。

[0062]  $n^+$ 层11a中的n型掺杂剂的浓度例如是 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ ，以距n型晶体硅晶片11A的受光面侧界面 $1\mu\text{m}$ 以下的厚度形成。换言之，在n型晶体硅晶片11A上，仅在距受光

面 $1\mu\text{m}$ 以下的厚度范围中存在掺杂剂浓度为n型晶体硅晶片11A的厚度方向中央部的掺杂剂浓度以上的区域。 $n^+$ 层11a一般具有深度越深,即,离n型晶体硅晶片11A的受光面越远n型掺杂剂浓度越低的浓度梯度。

[0063] 在太阳能单电池10A中,在n型晶体硅层13也存在n型掺杂剂的浓度梯度。n型晶体硅层13例如具有越接近第1钝化层12,n型掺杂剂的浓度越高的浓度梯度。或者,具有越接近第1钝化层12,n型掺杂剂的浓度越低的浓度梯度。

[0064] 图4是表示太阳能单电池10A的制造工序的一例的流程的流程图。如图4所示,在太阳能单电池10A的制造工序中,在氧化硅膜上形成n型非晶硅层后(S2),进行N<sub>2</sub>退火处理(S3),这一点与太阳能单电池10的制造工序不同。通过N<sub>2</sub>退火处理,n型非晶硅层结晶,形成作为n型晶体硅层13的n型多晶硅。

[0065] 即,在太阳能单电池10A的制造工序中,在形成非晶硅层后,使该非晶硅层结晶从而形成n型晶体硅层13。另外,在形成第1钝化层12后,形成第2钝化层16之前,将n型晶体硅晶片11的受光面侧界面及其附近掺杂成n型从而形成 $n^+$ 层11a。在图4所示的例子中,通过N<sub>2</sub>退火处理,n型非晶硅层中的n型掺杂剂扩散从而形成 $n^+$ 层11a。S2、S3以外的工序与太阳能单电池10的制造工序相同。

[0066] 在S2中,将形成了氧化硅膜的n型晶体硅晶片11设置在真空腔室内,采用CVD或者溅射法形成n型非晶硅层。采用CVD方法形成n型非晶硅层时,例如使用在硅烷气体中添加磷化氢且用氢气稀释而得的原料气体。

[0067] S3是在氮气气氛下,在800~900℃左右的高温条件下,对形成了n型非晶硅层的n型晶体硅晶片11实施热处理的工序。在S3中,也能够使用氮气以外的惰性气体进行高温、低氧气氛下的退火处理,或者进行激光退火。根据该工序,n型非晶硅层的结晶加快,形成作为n型晶体硅层13的n型多晶硅层。另外,包含在n型非晶硅层中的磷等n型掺杂剂在n型晶体硅晶片11中扩散,在受光面侧界面及其附近形成 $n^+$ 层11a。

[0068] 也能够通过使用磷酰氯(POCl<sub>3</sub>)等的蒸气的热扩散法形成 $n^+$ 层11a。例如,也可以在n型晶体硅晶片11的一个面上形成氧浓度设定得低的SiO<sub>x</sub>膜或者i型非晶硅层,使磷在800~900℃左右的高温条件下热扩散,从而形成 $n^+$ 层11a和n型晶体硅层13。另外,也能够在n型晶体硅晶片11的一个面上形成SiO<sub>x</sub>膜,在其上涂敷液体硅后,进行N<sub>2</sub>退火处理,从而形成n型晶体硅层13。

[0069] 图5是表示作为实施方式的其它一例的太阳能单电池30的截面图。如图5所示,太阳能单电池30仅在n型晶体硅晶片31的背面侧设置电极这一点,与在n型晶体硅晶片的受光面侧和背面侧分别设置电极的太阳能单电池10、10A不同。n型晶体硅晶片31与n型晶体硅晶片11A同样,在与第1钝化层32接触的界面及其附近具有掺杂成n型的 $n^+$ 层31a。

[0070] 太阳能单电池30包括:形成于n型晶体硅晶片31的受光面上的第1钝化层32、和形成于第1钝化层32上的n型晶体硅层33。在第1钝化层32和n型晶体硅层33中能够适用与太阳能单电池10、10A同样的结构。太阳能单电池30在n型晶体硅层33上具有保护层34。保护层34例如保护n型晶体硅层33,或者抑制单电池表面的太阳光的反射。保护层34优选由透光性高的材料构成,例如,以氧化硅、氮化硅或者氧氮化硅等绝缘物为主要成分而构成。

[0071] 太阳能单电池30包括:形成于n型晶体硅晶片31的背面侧的第2钝化层35、37、p型非晶硅层36、和n型非晶硅层38。第2钝化层35形成于n型晶体硅晶片31的背面上,介于n型晶

体硅晶片31与p型非晶硅层36之间。第2钝化层37形成于n型晶体硅晶片31的背面上,介于n型晶体硅晶片31与n型非晶硅层38之间。p型非晶硅层36和n型非晶硅层38在n型晶体硅晶片31的背面侧分别形成p型区域和n型区域。下面,分别对第2钝化层35和p型非晶硅层36构成p型区域,第2钝化层37和n型非晶硅层38构成n型区域进行说明。

[0072] 形成于n型晶体硅晶片31的背面上的p型区域的面积优选比n型区域的面积大。p型区域与n型区域例如在一个方向上交替配置且以相互咬合的俯视呈梳齿状的图案形成。在太阳能单电池30中,p型区域的一部分与n型区域的一部分重叠,在n型晶体硅晶片31的背面上无间隙地形成p型区域和n型区域。在p型区域与n型区域重叠的部分,在各个区域之间设置有绝缘层39。绝缘层39例如以氧化硅、氮化硅或者氧氮化硅等为主要成分而构成。绝缘层39也可以由与保护层34相同的材料构成。

[0073] 在第2钝化层35、37中能够适用与太阳能单电池10、10A的p型非晶硅层17同样的结构。另外,在p型非晶硅层36中也能适用与太阳能单电池10、10A的p型非晶硅层17同样的结构。n型非晶硅层38是被掺杂成n型的非晶硅层。n型非晶硅层38中的n型掺杂剂的浓度例如是 $1 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^3$ 以上。n型非晶硅层38中一般大致均匀地含有n型掺杂剂。n型掺杂剂并没有特别的限定,一般使用磷。p型非晶硅层36和n型非晶硅层38的氢浓度比n型晶体硅层33的氢浓度高,且密度低。

[0074] 太阳能单电池30包括:形成于p型非晶硅层36上的透明导电层40和集电极41、以及形成于n型非晶硅层38上的透明导电层42和集电极43。透明导电层40和集电极41是形成于p型区域上的p侧电极,透明导电层42和集电极43是形成于n型区域上的n侧电极。透明导电层40、42在与绝缘层39对应的位置相互分离。集电极41、43分别形成于透明导电层40、42上。集电极41、43也可以使用导电性膏形成,优选通过电解镀形成。集电极41、43例如由镍(Ni)、铜(Cu)、银(Ag)等金属构成,既可以是Ni层和Cu层的层叠结构,为了提高耐腐蚀性也可以在最表面具有锡(Sn)层。

[0075] 太阳能单电池30例如能够以与太阳能单电池10A同样的方法,在n型晶体硅晶片31的受光面侧形成第1钝化层32、n型晶体硅层33和n<sup>+</sup>层31a。保护层34、p型区域、n型区域、绝缘层39、透明导电层40、42和集电极41、43能够以与仅在背面侧设置电极的现有公知的太阳能单电池同样的方法形成。太阳能单电池30与太阳能单电池10、10A同样,制造成本低且具有高输出特性,而且外观漂亮,耐久性也好。

[0076] 附图标记的说明

- [0077] 10、10A、30 太阳能单电池
- [0078] 11、11A、31 n型晶体硅晶片
- [0079] 11a、31a n<sup>+</sup>层
- [0080] 12、32 第1钝化层
- [0081] 13、33 n型晶体硅层
- [0082] 14、18、40、42 透明导电层
- [0083] 15、19、41、43 集电极
- [0084] 16、35、37 第2钝化层
- [0085] 17、36 p型非晶硅层
- [0086] 34 保护层

[0087] 39 绝缘层。

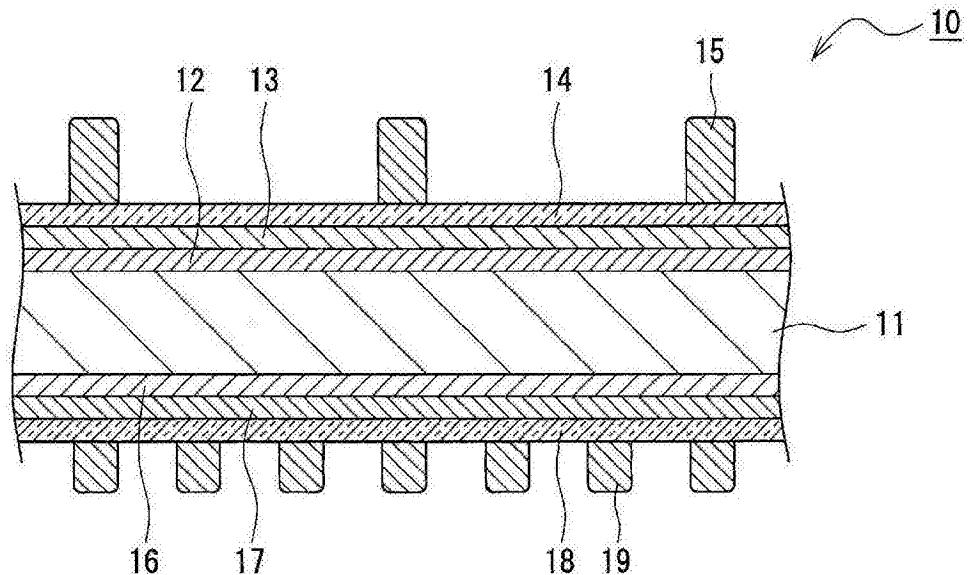


图1

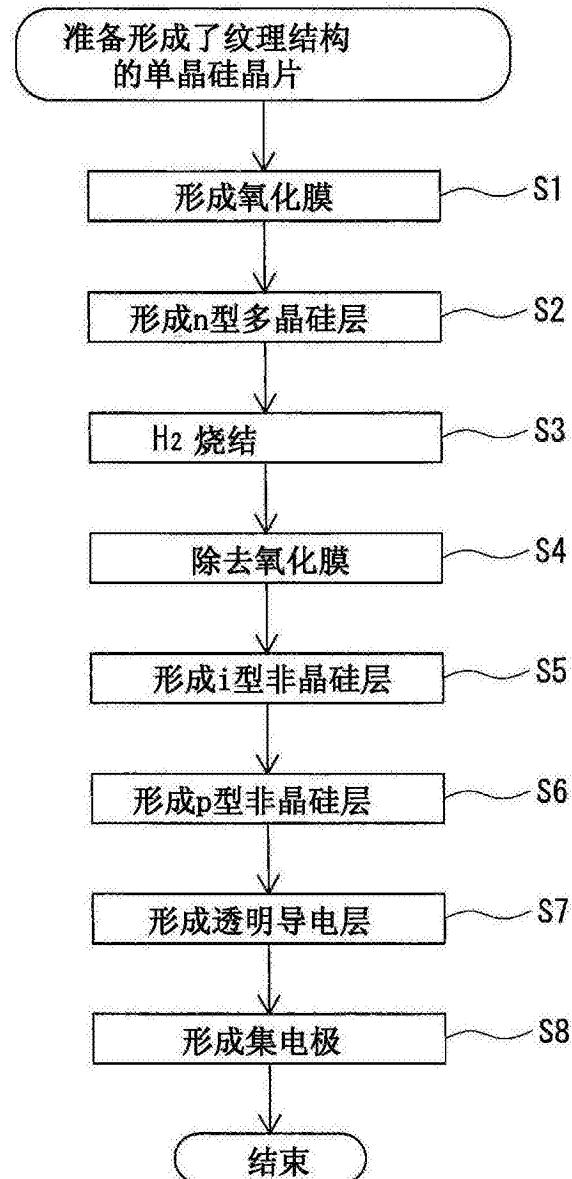


图2

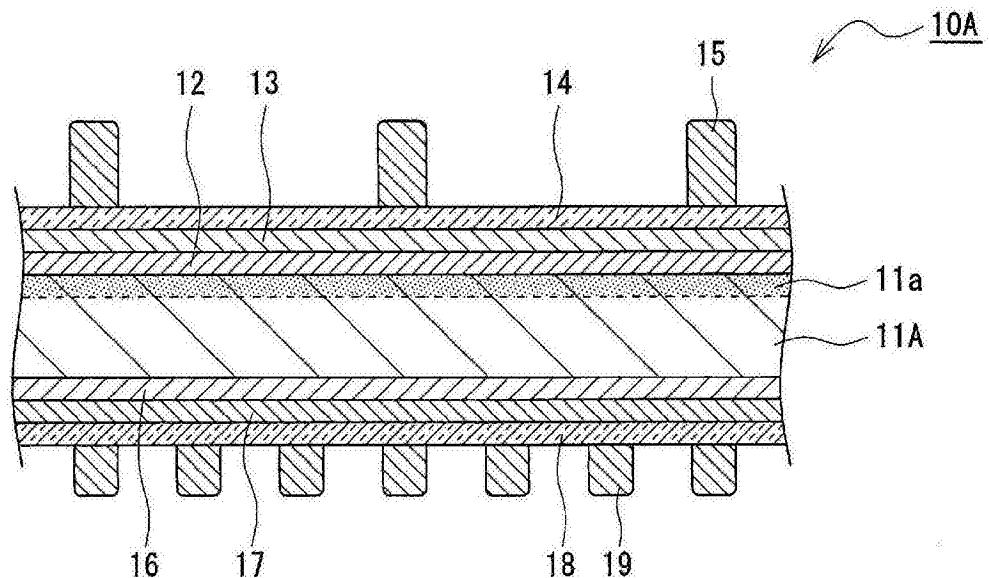


图3

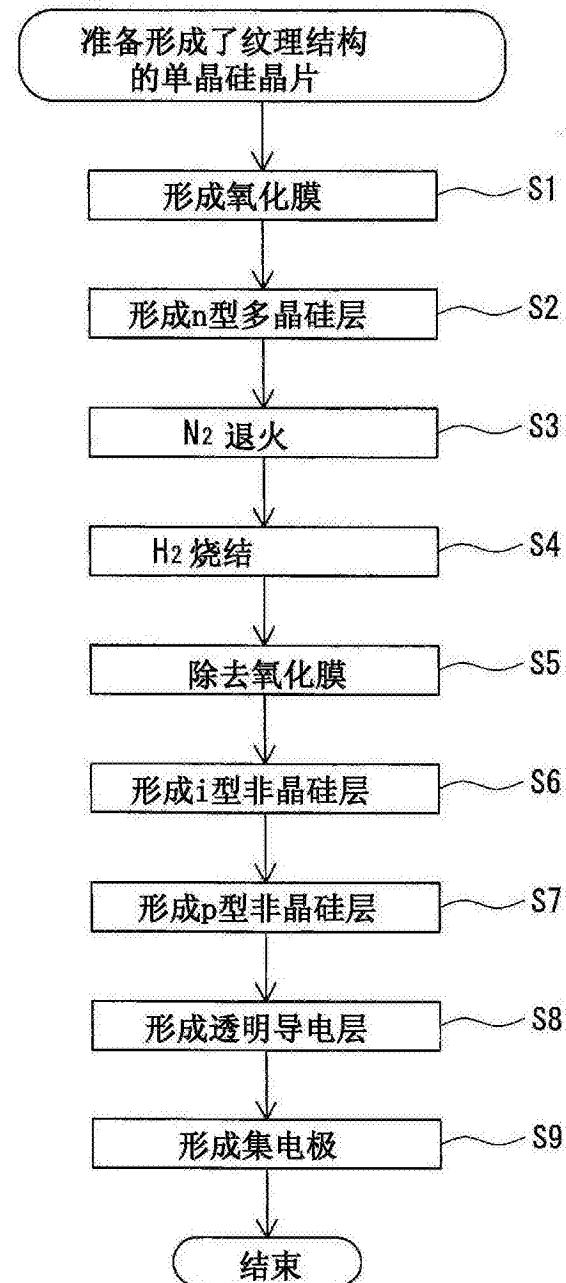


图4

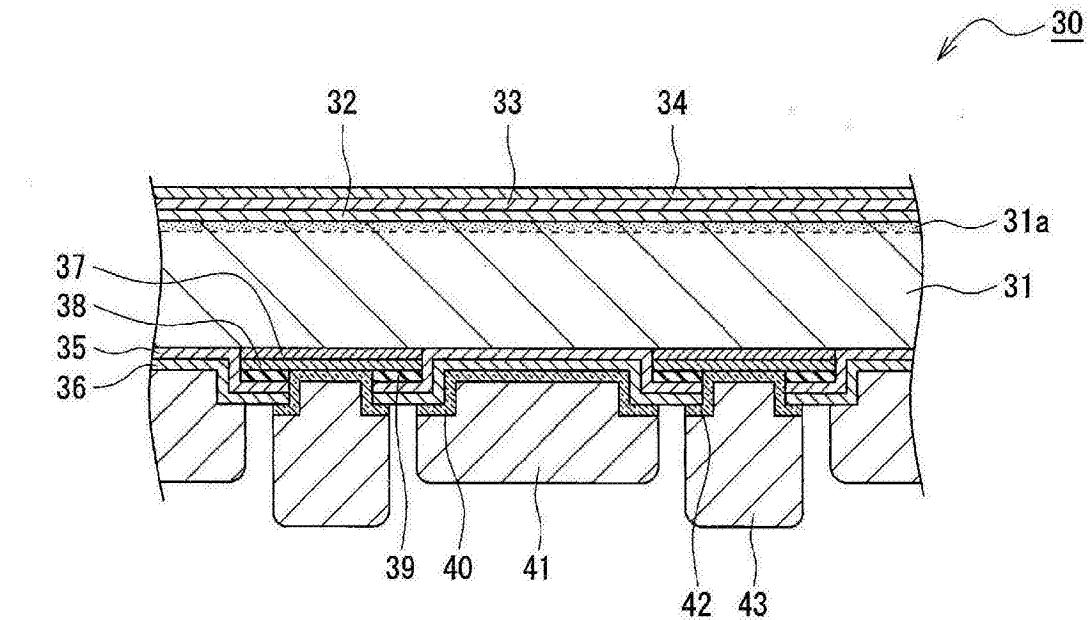


图5