



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115623833 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 17

(21) 申请号 202210749634.1

H01L 31/18 (2006.01)

(22) 申请日 2022.06.28

(30) 优先权数据

2106914 2021.06.28 FR

(71) 申请人 法国原子能源和替代能源委员会

地址 法国巴黎

(72) 发明人 B·马特尔 T·德斯鲁

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

专利代理师 王珺 李文颖

(51) Int. Cl.

H10K 71/00 (2023.01)

H10K 39/15 (2023.01)

H10K 39/12 (2023.01)

H10K 30/10 (2023.01)

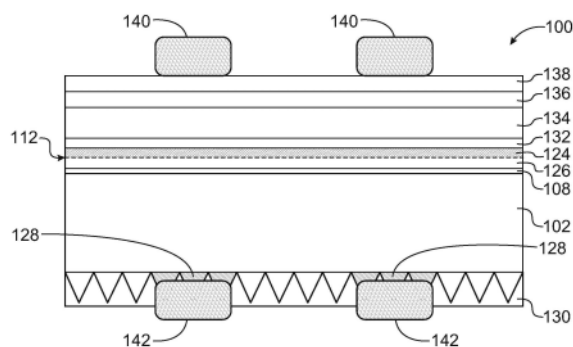
权利要求书2页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

用于制造叠层光伏电池的方法

(57) 摘要

一种用于制造叠层光伏电池(100)的方法，其中通过以下步骤制造第一子电池：-在半导体衬底(102)的第一表面(104)上制造第一氧化物层(108)；-在第一氧化物层上制造p掺杂的多晶半导体层(112)；-在氧化气氛中退火，以在多晶层上形成第二氧化物层；-在第二氧化物层上制造n掺杂的第一掺杂层，以通过第二氧化物层将掺杂剂扩散到多晶层的第一部分(124)；-去除第一掺杂层和第二氧化物层；然后包括在多晶层的第一部分上制造第二子电池。



1. 一种用于制造至少一个叠层光伏电池 (100) 的方法, 其中通过实施以下步骤来制造所述叠层光伏电池 (100) 的第一子电池:

- 在半导体衬底 (102) 的至少第一表面 (104) 上制造第一氧化物层 (108);
 - 在所述第一氧化物层 (108) 上制造p掺杂的多晶半导体层 (112);
 - 在氧化气氛中退火, 扩散并激活存在于所述多晶半导体层 (112) 的掺杂剂, 并且在所述多晶半导体层 (112) 上形成至少第二半导体氧化物层 (116);
 - 至少在所述第二半导体氧化物层 (116) 上制造包括n型掺杂剂的第一掺杂层 (120), 将n型掺杂剂从所述第一掺杂层 (120) 扩散通过所述第二半导体氧化物层 (116) 到所述多晶半导体层 (112) 的第一部分 (124) 中, 所述多晶半导体层 (112) 的所述第一部分 (124) 布置在所述多晶半导体层 (112) 的第二部分 (126) 和所述第二半导体氧化物层 (116) 之间, 所述n型掺杂剂未扩散到所述多晶半导体层 (112) 的所述第二部分 (126) 中;
 - 移除所述第一掺杂层 (120) 和所述第二半导体氧化物层 (116);
- 然后包括在所述多晶半导体层 (112) 的所述第一部分 (124) 上制造所述叠层光伏电池 (110) 的第二子电池。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中通过实施以下步骤来制造所述p掺杂的多晶半导体层 (112):

- 沉积本征多晶半导体层 (112), 然后离子注入p型掺杂剂到所述多晶半导体层 (112) 中; 或
- 沉积以p型掺杂剂原位掺杂的多晶半导体层 (112)。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述第二子电池包括至少一层钙钛矿结构材料 (134)。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中制造所述第二子电池包括至少实施以下步骤:

- 在所述多晶半导体层 (112) 的所述第一部分 (124) 上制造电子传输层 (132);
- 在所述电子传输层 (132) 上制造所述钙钛矿结构材料层 (134);
- 在所述钙钛矿结构材料层 (134) 上制造空穴传输层 (136)。

5. 根据权利要求1所述的方法, 其中用于制造所述第一掺杂层 (120) 的步骤还在所述半导体衬底 (102) 的第二表面 (106) 与所述第一表面 (104) 相对的一侧上制造包括n型掺杂剂的第二掺杂层 (122),

并且进一步包括在制造所述第二掺杂层 (122) 之后, 将存在于所述第二掺杂层 (122) 中的n型掺杂剂局部扩散到位于所述第二掺杂层 (122) 下方的所述半导体衬底 (102) 的一个或多个区域 (128) 中。

6. 根据权利要求4和5所述的方法, 进一步包括:

- 在移除所述第一掺杂层 (120) 和所述第二半导体氧化物层 (116) 之后, 在所述半导体衬底 (102) 的所述第二表面 (106) 上沉积防反射层 (130), 和
- 在制造所述空穴传输层 (136) 之后, 在所述空穴传输层 (136) 上制造导电透明氧化物层 (138), 和
- 在沉积所述防反射层 (130) 之后且在制造所述钙钛矿结构材料层 (134) 之前, 通过所述防反射层 (130) 在所述半导体衬底 (102) 的所述区域 (128) 上制造背接触电极 (142), 和
- 在制造所述透明导电氧化物层 (138) 之后, 在所述透明导电氧化物层 (138) 上制造前

接触电极(140)。

7.根据权利要求6所述的方法,其中制造所述前接触电极(140)和所述背接触电极(142)包括使用丝网印刷膏印刷沉积,然后再对所述丝网印刷膏退火。

8.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述p型掺杂剂是硼原子,和其中所述n型掺杂剂是磷原子。

9.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述在氧化气氛中退火在900℃至950℃的温度范围内并且在20分钟至30分钟的时间范围内进行,和/或制造所述第一掺杂层(120)在780℃至800℃的温度范围内并且在10分钟至20分钟的时间范围内进行。

10.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,其中在制造所述第一掺杂层(120)期间,所述第二半导体氧化物层(116)存在于所述多晶半导体层(112)上。

11.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述第一掺杂层(120)包括PSG,和/或其中所述氧化气氛是分子氧气氛。

12.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述半导体衬底(102)和所述多晶半导体层(112)包括硅。

13.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述多晶半导体层(112)的所述沉积通过PECVD进行。

14.根据前述权利要求1至5中任一项所述的方法,进一步包括在制造所述第一氧化物层(108)之前对所述半导体衬底(102)的所述第二表面(106)进行纹理处理。

用于制造叠层光伏电池的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体上制造叠层光伏电池的领域。本发明特别适用于在硅上制造叠层光伏电池,并且有利地具有钙钛矿硅结构(PK/Si)。

背景技术

[0002] 叠层光伏电池包括两个子电池,这两个子电池相互堆叠。在这样的电池中,两个子电池中的一个子电池被称为顶部电池,而另一个子电池被称为底部电池。

[0003] 一种被称为钙钛矿硅型叠层电池或PK/Si的特别高性能叠层光伏电池(高效电势超过30%)包括包含钙钛矿材料的顶部电池和包含晶体硅(单晶硅或多晶硅)的底部电池。可能与纯硅光伏电池相比,这两个子电池的组合允许捕获太阳光谱中更大范围的波长,从而大幅提高效率。

[0004] 存在以下几种叠层电池配置:

[0005] -四端配置,其中每个子电池都有其自身的两个电极;

[0006] -三端配置,其中一个电极由两个子电池共享,并形成上部电池的下电极和下部电池的上电极;

[0007] -双端配置,其中两个子电池在两个子电池之间的界面处相互连接。

[0008] 对于双端叠层电池,有三种用于连接两个子电池的可能方案:

[0009] -制造硅基隧道结;

[0010] -用透明导电氧化物制造隧道结;

[0011] -不制造隧道结,而是将两个子电池直接相对彼此布置。

[0012] 制造硅基隧道结的第一种可能方案涉及制造两层非晶硅的堆叠,其中一层为n+掺杂的,另一层为p+掺杂的,在这两层之间插入一层本征非晶硅(非有意掺杂的),以最大程度地减少掺杂剂从一层到另一层的反向扩散。

[0013] 制造该隧道结的第二种可能方案涉及依次制造第一层p+掺杂的多晶硅、第一层SiO_x或一层本征多晶硅、第二层n+掺杂的多晶硅和第二层SiO_x。例如,这四层的总厚度为500μm。第一多晶硅层例如通过硼扩散是p+掺杂的,而第二多晶硅层例如通过磷扩散是n+掺杂的。也可以在这些层的沉积过程中进行原位掺杂。

[0014] 在任何情况下,制造隧道结需要制造至少两个单独的层,并且在它们之间还有势垒层。

发明内容

[0015] 本发明的目的是提出一种用于制造双端叠层光伏电池的方法,该方法在制造隧道结时无需对在其之间插入有势垒层的两个单独的掺杂层进行沉积。

[0016] 为了实现这一点,本发明提出了一种用于制造至少一个叠层光伏电池的方法,其中通过实施以下步骤来制造叠层光伏电池的第一子电池:

[0017] -在半导体衬底的至少一个第一表面上制造第一氧化物层;

- [0018] -在第一氧化物层上制造p掺杂的多晶半导体层；
- [0019] -在氧化气氛中退火，扩散并激活存在于多晶半导体层的掺杂剂，并且在多晶半导体层上形成至少一个第二半导体氧化物层；
- [0020] -至少在第二半导体氧化物层上制造包括n型掺杂剂的第一掺杂层，将n型掺杂剂从第一掺杂层扩散通过第二半导体氧化物层到多晶半导体层的第一部分中，多晶半导体层的第一部分布置在多晶半导体层的第二部分和第二半导体氧化物层之间，n型掺杂剂未扩散到多晶半导体层的第二部分中；
- [0021] -移除第一掺杂层和第二半导体氧化物层；
- [0022] 然后包括在多晶半导体层的第一部分上制造叠层光伏电池的第二子电池。
- [0023] 在该方法中，第一和第二子电池之间的隧道结由掺杂到两种不同导电类型的多晶半导体层的第一和第二部分形成。
- [0024] 该方法简化了叠层电池隧道结的制造，这是因为隧道结形成在单个多晶半导体层中，而不必将两个单独的层与它们之间的势垒层并置。
- [0025] 在该方法中，借助于在多晶半导体层上形成的第二半导体氧化物层，在氧化气氛中对退火的使用提供了对于n型掺杂剂的部分势垒效应，而在没有该半导体氧化物层的情况下，由于所实施的形成第一掺杂层的步骤，n型掺杂剂可能会扩散到整个多晶半导体层。在该方法中，第二半导体氧化物层的存在允许在多晶半导体层厚度的仅仅一部分（第一部分）中实现n型掺杂剂的扩散，并在多晶半导体层厚度的其余部分（第二部分）中保持初始掺杂。
- [0026] 在制造第一掺杂层期间，第二半导体氧化物层可存在于多晶半导体层上。
- [0027] 为了实现期望的势垒效应，半导体氧化物层的厚度例如在1nm至40nm之间，并且优选地在1nm至30nm之间。
- [0028] 第一掺杂层和第二半导体氧化物层可在制造第一掺杂层之后直接移除，而无需在制造第一掺杂层和这种移除步骤之间进行扩散退火步骤。
- [0029] 可通过沉积本征多晶半导体层，然后通过离子注入（例如通过等离子体浸入）p型掺杂剂到多晶半导体层来制造p掺杂的多晶半导体层中。可选地，可通过沉积以p型掺杂剂原位掺杂（即在沉积的同时进行掺杂）的多晶半导体层来制造p掺杂的多晶半导体层。
- [0030] 第二子电池可包括至少一层钙钛矿结构材料。
- [0031] 制造第二子电池可包括至少实施以下步骤：
- [0032] -在多晶半导体层的第一部分上制造电子传输层；
- [0033] -在电子传输层上制造钙钛矿结构材料层；和
- [0034] -在钙钛矿结构材料层上制造空穴传输层。
- [0035] 用于制造第一掺杂层的步骤还可以在半导体衬底的第二表面与第一表面相对的一侧上制造包括n型掺杂剂的第二掺杂层，并且该方法还可以包括在制造第二掺杂层之后，将存在于第二掺杂层中的n型掺杂剂局部扩散到位于第二掺杂层下方的半导体衬底的一个或多个区域中。
- [0036] 该方法还可包括：
- [0037] -在移除第一掺杂层和第二半导体氧化物层之后，在半导体衬底的第二表面上沉积防反射层，和

- [0038] -在制造空穴传输层之后,在空穴传输层上制造导电透明氧化物层,和
- [0039] -在沉积防反射层之后且在制造钙钛矿结构材料层之前,通过防反射层在半导体衬底的区域上制造背接触电极,和
- [0040] -在制造透明导电氧化物层之后,在透明导电氧化物层上制造前接触电极。
- [0041] 制造前接触电极和背接触电极可包括使用丝网印刷膏印刷沉积,然后再对丝网印刷膏退火。
- [0042] p型掺杂剂可以是硼原子,而n型掺杂剂可以是磷原子。
- [0043] 有利地,可以通过激光进行局部扩散。
- [0044] 在氧化气氛中的退火可在900℃至950℃的温度范围内并且在20分钟至30分钟的时间范围内进行,和/或制造第一掺杂层可在780℃至800℃的温度范围内并且在10分钟至20分钟的时间范围内进行。
- [0045] 在有利的实施方案中,第一掺杂层可包括PSG (Phosphorus Silica Glass,磷硅玻璃,其是一种表面上磷饱和的氧化硅)。
- [0046] 氧化气氛可以是分子氧气氛。
- [0047] 半导体衬底和多晶半导体层可包括硅。
- [0048] 多晶半导体层的沉积可通过PECVD进行。
- [0049] 该方法还可包括在制造第一氧化物层之前对半导体衬底的第二表面进行纹理处理。
- [0050] 有利地,第一氧化物层是第一半导体氧化物层,例如SiO₂。可选地,该第一氧化物层可包括非半导体材料的氧化物,例如氧化铝。
- [0051] 在整个文件中,无论术语所指组件的空间方向为何,均使用术语“上”。例如,在特征“在部件的至少一个第一表面上”中,该第一表面不一定朝上,而是可以面向任何方向的表面。此外,第一组件在第二组件上的布置应理解为可能第一组件直接靠着第二组件进行布置,而在第一组件和第二组件之间没有任何中间组件,或者可能第一组件在第二组件上进行布置,而在第一组件和第二组件之间布置有一个或多个中间组件。此外,第一组件在第二组件上的布置不一定意味着第一组件朝上,第二组件朝下。

附图说明

- [0052] 本文描述了完全通过实例而又不仅限于参考附图所给出的实施方案的示例,在阅读过对其做出描述之后,将会更好地理解本发明,其中:
- [0053] -图1至图9示出了根据特定实施方案的用于制造光伏电池的方法的步骤。
- [0054] 下文所述各图的相同、相似或等效部分具有相同的附图标记,以便于从一图到另一图的过渡。
- [0055] 为了使图更加清晰,图中所示的不同部分不一定以统一的比例呈现。
- [0056] 各种可能方案(变形例和实施例)应理解为并不彼此排斥,而是可以彼此组合的。

具体实施方式

- [0057] 下文中结合图1至图9描述了根据特定实施方案的叠层光伏电池100的制造方法。在该特定实施方案中,电池100是PK/Si型叠层电池。

[0058] 首先,制造电池100的第一子电池。在本文描述的特定实施方案中,第一子电池是包括晶体硅的底部电池。

[0059] 第一子电池由包括半导体的衬底102制成。有利地,该半导体为多晶硅或单晶硅。衬底102的半导体为n掺杂或p掺杂的。衬底102具有彼此相对的第一表面104和第二表面106。在本文描述的实施方案的示例中,衬底102的第二表面106设计成位于电池100的背部表面的侧面处,并且衬底102的第一表面104设计成位于电池100的第二子电池的侧面处,在第一实施方案中,第二子电池是包括钙钛矿材料的顶部电池。

[0060] 实施对衬底102的第二表面106进行纹理处理的步骤。例如通过化学侵蚀或任何其他适当技术来执行该纹理处理步骤,以对适于制造光伏电池的半导体衬底进行纹理处理。在本文描述的实施方案的示例中,衬底102的两个表面104、106经历该纹理处理步骤,但随后对第一表面104进行抛光,以便仅在第二表面106上保留纹理(见图1)。可选地,可以不实施该纹理处理步骤。

[0061] 然后在衬底102的至少一个第一表面104上形成第一氧化物层108。有利地,第一氧化物层108是半导体氧化物层,本文中为 SiO_2 ,这是因为衬底102包含硅。该层108是例如通过进行热氧化而产生的。层108的厚度例如等于1.5nm,或例如在1nm至2nm之间。层108的厚度使得在制造电池100之后,该层形成隧道层,从而允许通过隧道效应使电荷通过。

[0062] 可选地,第一氧化物层108可包括非半导体材料的氧化物,例如氧化铝。

[0063] 在本文描述的实施方案的示例中,由于层108是通过热氧化形成的,因此在衬底102的第二表面106上也形成有类似于层108的薄的氧化物层110。

[0064] 可替代地,可通过化学方法和/或通过氧化剂(例如臭氧)存在下暴露于紫外线辐射来制造第一氧化物层108。然而,由于要在这种情况下赋予该层更好的一致性,因此优选热氧化来制造层108。

[0065] 然后在层108上沉积多晶半导体(在本文描述的示例中为多晶硅)的层112(见图2)。为了使该沉积位于层108的侧面而不是层110上,可以通过PECVD对层112进行沉积。本文中,层112的多晶半导体为本征半导体(非有意掺杂的)。本文中的层112被制造成使其薄得足以避免该层112吸收过多的光。在本文描述的实施方案中,层112具有例如在30nm至150nm之间的厚度。

[0066] 然后,有利地通过等离子体浸没(PIII)在层112中进行p型掺杂剂的离子注入。在本文描述的第一实施方案中,p型掺杂剂为硼原子。此外,注入掺杂剂是通过层112的整个后表面进行的,即与和层108接触的表面相对的表面。在图3中,附图标记114被用于表示层112的最终掺杂部分。注入剂量可在 $5 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ 至 $3 \cdot 10^{16} \text{at/cm}^2$ 之间,并且为该注入施加的加速电压可在2keV至8keV之间。举例来说,该注入以等于 $1.5 \cdot 10^{16} \text{at/cm}^2$ 的剂量和等于4keV的加速电压进行。

[0067] 可选地,该离子注入可通过离子束进行。

[0068] 最终结构随后在氧化气氛中进行退火(见图4)。该退火将允许先前注入层112的部分114中的掺杂剂扩散到该层112中,以激活这些掺杂剂,并且还允许在该层112上形成至少一个第二层半导体氧化物116。在本文描述的实施方案的示例中,由于层112包含硅,因此层116包含 SiO_2 。层116的厚度例如在1nm至30nm之间。此外,在本文描述的实施方案的示例中,在氧化气氛中的退火还在层110上形成另一半导体氧化物层118。该退火例如在氧气气氛中

进行。退火例如在900℃至950℃之间的温度范围内并且例如在20nm至30分钟之间的时间范围内进行。可以根据进行退火的温度来调整退火时间：退火温度越低，退火时间越长，以获得具有指定特性的层116。

[0069] 然后在第二半导体氧化物层116上制造包括n型掺杂剂的第一掺杂层120(见图5)。n型掺杂剂例如为磷原子。此外，在本文描述的实施方案的示例中，第一掺杂层120是例如通过实施低压热扩散获得的PSG层，其具有包含磷(例如三氯化磷， POCl_3)和分子氧的前体。用于制造第一掺杂层120的步骤还在衬底102的第二表面106的侧面上形成有类似于第一掺杂层120的第二掺杂层122。在本文描述的实施方案的示例中，由于在衬底102的第二表面106上存在氧化物层110和118，因此在氧化物层118上制造掺杂层120。这些步骤例如在780℃至800℃的温度范围内并且例如在10分钟至20分钟的时间范围内进行。与在氧化气氛中退火一样，这些步骤的时间可根据所用温度进行调整：温度越低，获得具有指定特性的第一和第二掺杂层120、122的时间越长。

[0070] 在形成第一掺杂层120(以及在本文描述的示例中的第二掺杂层122)期间，n型掺杂剂通过第二半导体氧化物层116扩散到层112的第一部分124中。层112的该第一部分124布置在层112的第二部分126和第二半导体氧化物层116之间，其中存在于第一掺杂层120中的掺杂剂未扩散到层112的第二部分126中。当制造第一掺杂层120时，第二半导体氧化物层116的存在允许最大程度地减少掺杂剂从第一掺杂层120的扩散，使得这些掺杂剂不会扩散到层112的整个厚度中，而是仅扩散到该层112的第一部分124中，从而允许层112的第二部分126保留其p掺杂。

[0071] 第一掺杂层120一经制成，层112的第一和第二部分124、126中的掺杂程度便例如在 $1.10^{19}\text{at}/\text{cm}^3$ 至 $1.10^{20}\text{at}/\text{cm}^3$ 之间。

[0072] 然后进行的步骤是将存在于第二掺杂层122中的n型掺杂剂局部扩散或过量掺杂到衬底102的一个或多个区域128中(见图6)。一个或多个区域128位于第二掺杂层122下(以及在本文描述的实施方案的示例中在层110和118下)。在本文描述的实施方案的示例中，通过将完成结构的前表面的某些区域暴露于激光束中来进行该局部扩散步骤，从而将暴露于该激光束的那些区域中的第二掺杂层122的部分中的原子大量扩散到衬底102的区域128中。

[0073] 如图7所示，然后例如通过化学蚀刻(如使用HF溶液)去除存在于层112上的第一掺杂层120和第二半导体氧化物层116。存在于衬底102的第二表面106上的层110、118和122也通过这种蚀刻而被去除。

[0074] 然后在完成结构上制造在衬底102的第二表面106的侧面的抗反射层130，其包括例如SiN:H(见图8)。防反射层130例如通过PECVD沉积而制成。

[0075] 然后将背接触电极142制成穿过防反射层130并与衬底102的区域128接触。这些背接触电极142是例如通过印刷金属丝网印刷膏然后再对丝网印刷膏进行退火而制成的。

[0076] 在该方法的这个阶段，所采用的步骤已使得制成电池100的第一子电池，即包含晶体硅的下部电池。

[0077] 然后在第一子电池上制造电池100的第二子电池，其是在本文所述特定实施方案中包含钙钛矿结构材料的上部电池。

[0078] 在层112的第一部分124上制造电子传输层132或ETL。电子传输层132包括例如以

下材料中的至少一种： TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 。该电子传输层132例如通过ALD(原子层沉积,Atomic Layer Deposition)形成。电子传输层132的厚度例如在5nm至30nm之间。

[0079] 然后在电子传输层132上制造钙钛矿结构材料134层。层134包括例如 MAPbI_3 。层134例如通过离心法或平模涂覆形成。层134具有例如在500nm至1 μm 之间的厚度。

[0080] 在钙钛矿结构材料层134上制造空穴传输层136或HTL。层136包括例如PTAA(聚苯基三甲胺)。层136例如通过离心法形成。层136具有例如在20nm至50nm之间的厚度。

[0081] 在空穴传输层136上形成透明导电氧化物层138或TCO。例如,层138包括ITO。层138例如通过物理气相沉积(PVD)形成。层138具有例如在100nm至130nm之间的厚度。

[0082] 然后在上部电池的导电透明氧化物层138上制造前接触电极140。前接触电极140是例如通过印刷金属丝网印刷膏然后再对丝网印刷膏进行退火而制成的。

[0083] 完成的电池100在图9中示意性地示出。

[0084] 在上文描述的实施方案的示例中,多晶半导体层112是通过沉积本征多晶半导体然后再在该层中进行离子注入而制成的。可选地,可通过对原位掺杂有第一导电类型的掺杂剂的多晶半导体层进行沉积来制造多晶半导体层112。

[0085] 上文描述的实施方案的示例描述了如何制造单个光伏电池100。然而,该方法可用于同时制造几个光伏电池。

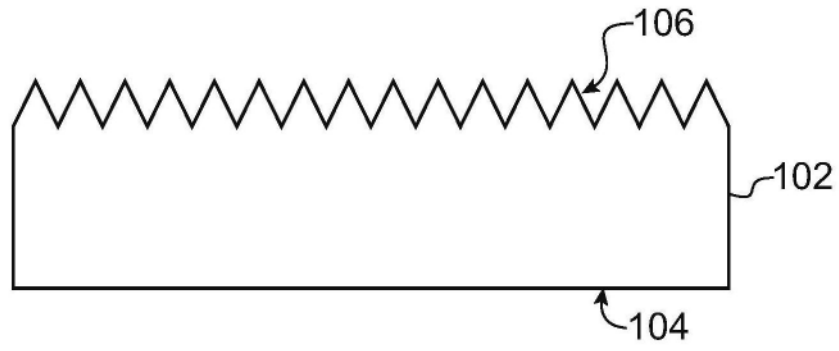


图1

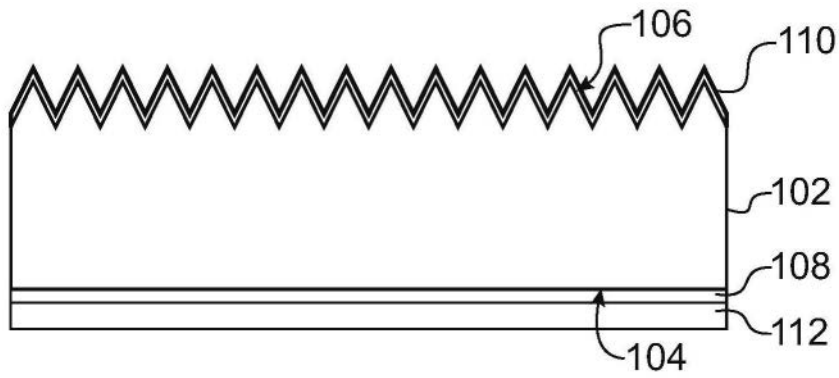


图2

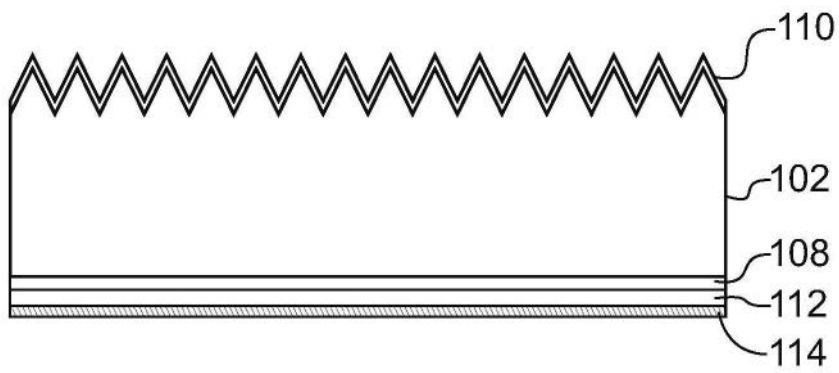


图3

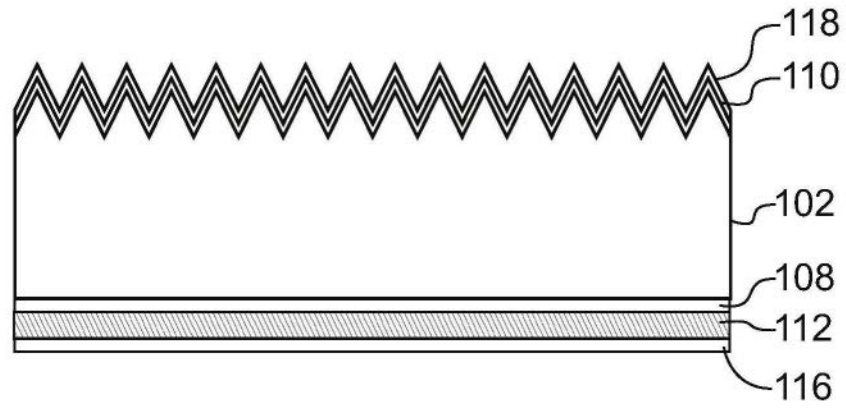


图4

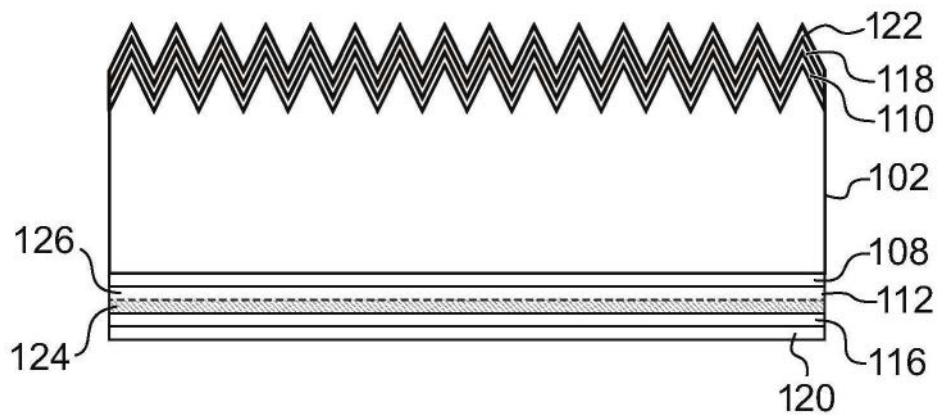


图5

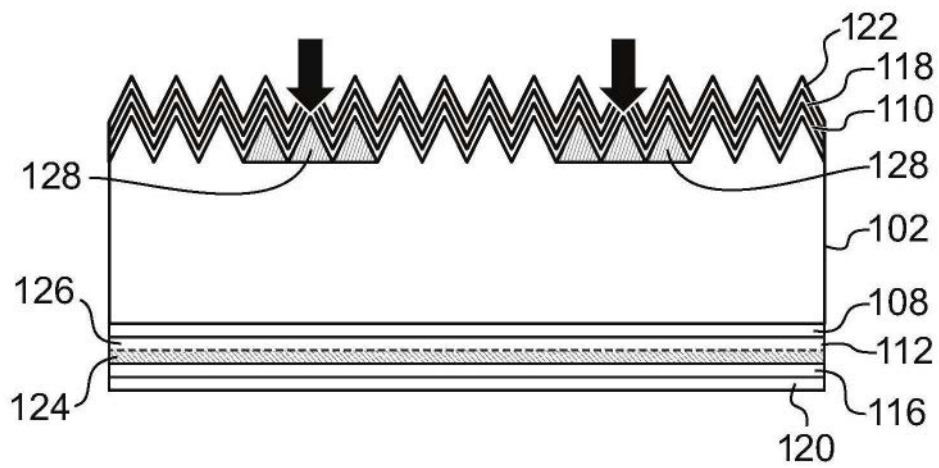


图6

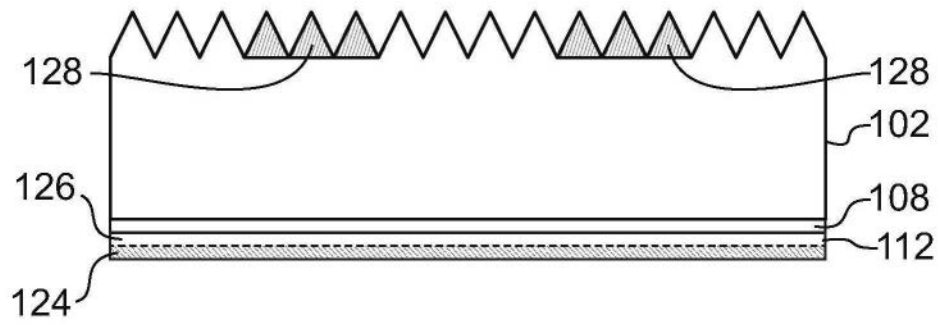


图7

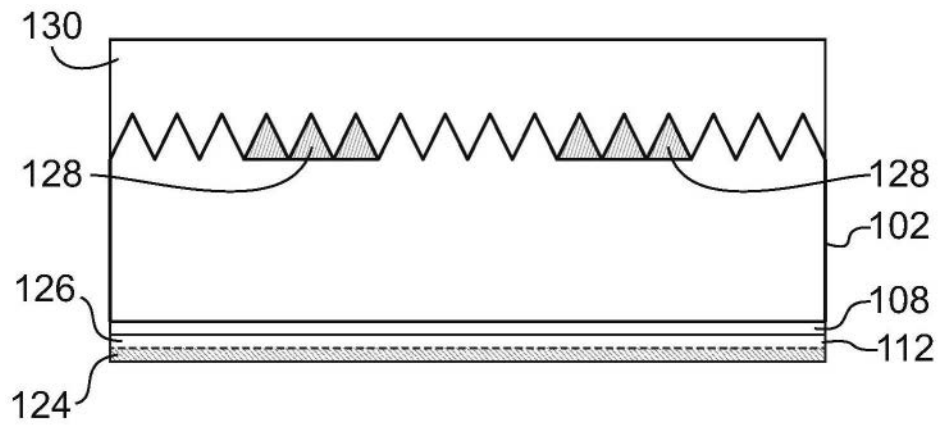


图8

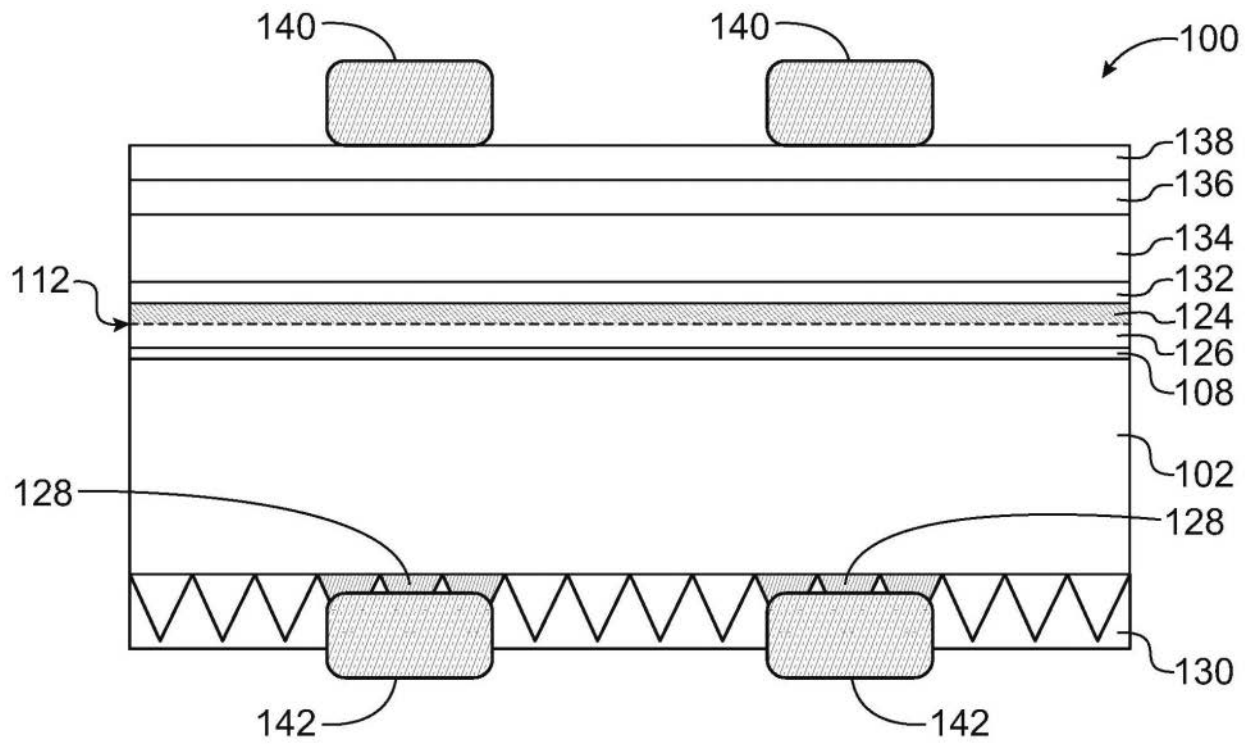


图9