



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98803569.3

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1139997C

[22] 申请日 1998.3.19 [21] 申请号 98803569.3

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 21 [33] JP [31] 67690/1997

[86] 国际申请 PCT/JP98/01204 1998. 3. 19

[87] 国际公布 WO98/43304 日 1998. 10. 1

[85] 进入国家阶段日期 1999. 9. 21

[71] 专利权人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 中井拓夫 谷口裕幸 家永照彦

門永泰男

审查员 高 伟

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

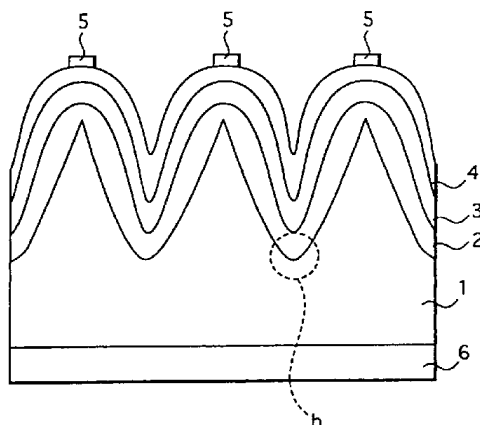
代理人 孙敬国

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 6 页

[54] 发明名称 光电器件及其制造方法

[57] 摘要

本发明揭示一种光电器件及其制造方法，光电器件将太阳光等的光能直接转变成电能。在 n 型单晶硅基板(1)的表面上形成多个凹凸部后，对基板(1)的表面上施行各向同性刻蚀，做成基板(1)表面凹凸部的圆形谷底(b)的部分，通过本征非晶态硅层(2)，在基板(1)的表面上设置 p 型非晶态硅层(3)。各向同性刻蚀后的表面形状为表面凹凸部的谷底的部分略带圆形，并在其上能沉积均匀膜厚的非晶态硅层。



1. 一种光电器件，其特征在于，  
包括利用各向异性刻蚀在表面上形成多个锥状凹凸部的结晶硅基板和利用化学气相生长法设置在这种凹凸部上的非晶态或者微晶硅层，  
设置在所述基板表面上的锥状凹凸部的谷底部分为圆形形状。
2. 如权利要求 1 所述的光电器件，其特征在于，  
所述谷底部分具有比凸起的部分曲率大的曲面。
3. 如权利要求 2 所述的光电器件，其特征在于，  
所述谷底部分是半径大于  $0.005\ \mu\text{m}$  的曲面。
4. 如权利要求 3 所述的光电器件，其特征在于，  
所述谷底部分是半径在  $0.01\ \mu\text{m}$  到  $20\ \mu\text{m}$  的曲面。
5. 一种光电器件，其特征在于，  
包括利用各向异性刻蚀在表面上形成多个锥状凹凸部的一导电型结晶硅基板和利用化学气相生长法设置在这种基板表面上的其它导电型的非晶态或者微晶硅层，  
设置在所述基板表面上的锥状凹凸部的谷底部分为圆形形状。
6. 如权利要求 5 所述的光电器件，其特征在于，  
使利用化学气相生长法形成的本征非晶态或者微晶硅层介于在所述表面上形成多个锥状凹凸部的一导电型的结晶硅基板和其它导电型的非晶态或者微晶硅层之间。
7. 如权利要求 5 或 6 所述的光电器件，其特征在于，  
所述谷底部分具有比凸起的部分曲率大的曲面。
8. 如权利要求 7 所述的光电器件，其特征在于，  
所述谷底部分是半径大于  $0.005\ \mu\text{m}$  的曲面。
9. 如权利要求 8 所述的光电器件，其特征在于，  
所述谷底部分是半径在  $0.01\ \mu\text{m}$  到  $20\ \mu\text{m}$  的曲面。
10. 如权利要求 7 所述的光电器件，其特征在于，  
在所述一导电型结晶硅基板的背面一侧上形成一导电型高掺杂层。

11. 如权利要求 10 所述的光电器件, 其特征在于, 所述谷底部分是半径大于  $0.005\ \mu\text{m}$  的曲面。
12. 如权利要求 10 所述的光电器件, 其特征在于, 所述谷底部分是半径在  $0.01\ \mu\text{m}$  到  $20\ \mu\text{m}$  的曲面。
13. 如权利要求 10 所述的光电器件, 其特征在于, 在所述结晶硅基板的背面一侧上形成由非晶态或者微晶硅组成的一导电型高掺杂层。
14. 如权利要求 13 所述的光电器件, 其特征在于, 使本征非晶态或者微晶硅层介于所述一导电型高掺杂层和结晶硅基板之间。
15. 一种光电器件, 其特征在于, 包括利用各向异性刻蚀在表面和背面上形成多个锥状凹凸部的一导电型结晶硅基板和利用化学气相生长法设置在这种基板表面和背面上的其它导电型的非晶态或者微晶硅层, 设置在所述基板表面和背面上的锥状凹凸部的谷底部分为圆形形状。
16. 如权利要求 15 所述的光电器件, 其特征在于, 使利用化学气相生长法形成的本征非晶态或者微晶硅层介于在所述表面和背面上形成多个锥状凹凸部的一导电型的结晶硅基板和其它导电型的非晶态或者微晶硅层之间。
17. 如权利要求 15 或 16 所述的光电器件, 其特征在于, 所述谷底部分具有比凸起的部分曲率大的曲面。
18. 如权利要求 17 所述的光电器件, 其特征在于, 所述谷底部分是半径大于  $0.005\ \mu\text{m}$  的曲面。
19. 如权利要求 18 所述的光电器件, 其特征在于, 所述谷底部分是半径在  $0.01\ \mu\text{m}$  到  $20\ \mu\text{m}$  的曲面。
20. 如权利要求 17 所述的光电器件, 其特征在于, 在所述其它导电型非晶态或者微晶硅层上设置透明电极, 并在这种透明电极上设置梳型集电极, 同时在所述基板的背面一侧上设置透明电极, 并在这种透明电极上设置梳型集电极。

21. 如权利要求 20 所述的光电器件，其特征在于，所述谷底部分是半径大于  $0.005\ \mu\text{m}$  的曲面。
22. 如权利要求 20 所述的光电器件，其特征在于，所述谷底部分是半径在  $0.01\ \mu\text{m}$  到  $20\ \mu\text{m}$  的曲面。
23. 如权利要求 20 所述的光电器件，其特征在于，在所述一导电型结晶硅基板的背面一侧上形成一导电型高掺杂层。
24. 如权利要求 20 所述的光电器件，其特征在于，在所述结晶硅基板的背面一侧上形成由非晶态或者微晶硅组成的一导电型高掺杂层。
25. 如权利要求 24 所述的光电器件，其特征在于，使本征非晶态或者微晶硅层介于所述一导电型高掺杂层和结晶硅基板之间。
26. 一种光电器件的制造方法，其特征在于，利用各向异性刻蚀在结晶硅基板上形成多个锥状凹凸部后，对所述基板面施行各向同性刻蚀，做成所述基板表面的锥状凹凸部的圆形谷底部分，利用化学气相生长法在所述基板表面上设置本征非晶态或者微晶硅层，并利用化学气相生长法在其上设置非晶态或者微晶硅层。
27. 如权利要求 26 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，用基于氟酸和硝酸的混合溶液的湿式刻蚀法，作为所述各向同性刻蚀。
28. 如权利要求 26 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，利用清洁结晶硅基板表面的第 1 工序，和在碱性溶液中对这种结晶硅基板进行表面处理、在表面上形成锥状凹凸部的第 2 工序，形成结晶硅基板上的多个锥状凹凸部。
29. 如权利要求 28 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，所述第 1 工序使用与第 2 工序的碱性溶液相同种类的碱性溶液。
30. 如权利要求 28 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，在所述第 2 工序中使用的碱性溶液是 0.1 重量%到 8 重量%的 NaOH 水溶液。
31. 如权利要求 28 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

在所述第 2 工序中使用的碱性溶液是 3 重量%到 6 重量%的 KOH 水溶液。

32. 一种光电器件的制造方法，其特征在于，

包括清洁结晶硅基板表面的第 1 工序，

在含有界面活性剂的碱性溶液中对这种结晶硅基板进行表面处理、在表面上形成锥状凹凸部的第 2 工序，

对所述基板面施行各向同性刻蚀，做成所述基板表面的锥状凹凸部的圆形谷底部分的工序，

在所述基板表面上设置本征非晶态或者微晶硅层的工序，

在其上设置非晶态或者微晶硅层的工序。

33. 如权利要求 32 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

所述各向同性刻蚀采用氟酸和硝酸的混合溶液的湿法刻蚀。

34. 如权利要求 32 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

所述第 1 工序使用与第 2 工序的碱性溶液相同种类的碱性溶液。

35. 如权利要求 32 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

在所述第 2 工序中使用的碱性溶液是 0.1 重量%到 8 重量%的 NaOH 水溶液。

36. 如权利要求 32 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

在所述第 2 工序中使用的碱性溶液是 3 重量%到 6 重量%的 KOH 水溶液。

37. 如权利要求 32 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

在使所述结晶硅基板振动的状态下，进行所述第 2 工序。

38. 如权利要求 32 所述的光电器件的制造方法，其特征在于，

所述界面活性剂的表面张力小于 47dyn/cm。

## 光电器件及其制造方法

技术领域

本发明涉及将太阳光等的光能直接转变成电能的光电器件及其制造方法。

背景技术

已知有一种在单晶硅基板上沉积非晶态或者微晶硅层的异质结光电器件。在这种异质结中，借助于在非晶态硅层或者微晶硅层中掺入杂质，而具有这种结的功能。

但是，掺入杂质后的非晶态硅层或者微晶硅层，由于掺杂而缺陷增加，导致产生所谓这种异质结界面特性降低的问题。由于这种结界面特性的降低，所以在光电器件中使用时，载流子将再复合，结果不能得到高的变换效率。

因此，提出一种光电器件(参照日本特开平 3-70183 号公报(IPC: H01L 31/04))，是在单晶硅基板和非晶态硅层间夹着实质上本征非晶态硅，以降低在其界面的缺陷，改善异质结界面特性。

此外，在以往的光电器件中，为了增加基于光封闭效果的短路电流，对单晶硅基板用抗蚀剂进行刻蚀处理、或者进行机械切削、或者用氢氧化钾(KOH)和氢氧化钠(NaOH)溶液等碱性水溶液进行各向异性刻蚀等，通过这样在基板表面上形成直线状或者格子状等的多个凹凸部。

图 11 示出了在改善异质结界面特性后的结构(下面，称为 HIT 结构)中，具有光封闭效果的光电器件的结构。如图 11 所示，在表面上形成多个凹凸部的 n 型单晶硅基板 1 上，形成本征非晶态硅层 2，并在其上形成 p 型非晶态硅层 3。并且，在 p 型非晶态硅层 3 的整个面上，设置受光面侧电极 4，并在该受光面侧电极 4 上，形成梳型集电极 5。此外，在基板 1 的背面上形成背面侧电极 6。

此外，在图 11 中所示的仅在锥状凸部的顶点形成梳型集电极 5，但实际的梳型集电极 5 的线宽即使在狭窄的地方也有 100  $\mu$  m 左右的宽度。因此，即使梳型集电极 5 的 1 个电极也有 10 个到 20 个左右锥状凸部的宽度，但为了易于理解所谓梳型集电极 5 的概念，方便起见画成仅在锥状凸部的顶点形成电极

的情况。

但是，在前述以往的基板 1 的表面结构中，在利用等离子体 CVD 法在这种基板 1 上形成本征非晶态硅膜 2 的情况下，会产生下述的问题。即，在利用等离子体 CVD 法形成非晶态硅等的非晶态半导体膜的情况下，由于在表面的凹凸部前端 a 和谷底 b 的部分以及它们之间的平面上，容易使非晶态半导体膜的膜厚产生不均匀，在前端 a 变厚，在谷底 b 变薄，使得在谷底 b 上不能沉积足够厚的非晶态半导体膜。因此，在图 11 中，因在谷底 b 部分本征非晶态硅层 2 和 p 型非晶态硅层 3 的膜厚变薄，所以发生开路电压降低和基板与电极短路，导致光电器件输出特性显著降低。

本发明为解决前述以往的问题，其目的在于提供能改善输出特性和提高合格率的光电器件及其制造方法。

### 发明内容

本发明的光电器件，包括利用各向异性刻蚀在表面上形成多个锥状凹凸部的结晶硅基板和利用化学气相生长法设置在这种凹凸部上的非晶态或者微晶硅层，其特征在于，设置在所述基板表面上的锥状凹凸部的谷底部分为圆形形状。

借助于在所述那样的凹凸部的谷底部分形成圆形，能使其上形成的非晶态或者微晶硅层的膜厚均匀。

此外，本发明的光电器件，包括利用各向异性刻蚀在表面上形成多个锥状凹凸部的一导电型结晶硅基板和利用化学气相生长法设置在这种基板表面上的其它导电型的非晶态或者微晶硅层，其特征在于，设置在所述基板表面上的锥状凹凸部的谷底部分为圆形形状。

也可以使本征非晶态或者微晶硅层介于前述一导电型的结晶硅基板表面和其它导电型的非晶态或者微晶硅层之间。

借助于在所述那样的凹凸部的谷底部分形成圆形，使其上形成的其它导电型的非晶态或者微晶硅层的膜厚均匀。特别是，使本征非晶态或者微晶硅层介于两者之间，能将进行了异质结界面特性的 HIT 结构光电器件的开路电压和曲线因子进一步改善。这种本征非晶态或者微晶硅层，能降低与结晶硅基板的异质结界面缺陷，使异质结界面特性改善，该薄膜即使由于后面工序等使杂质扩散到非晶态或者微晶硅层中，也不会影响异质结界面特性的改善。

前述谷底的部分也可以形成为具有比凸起部分曲率要大的曲面。

此外，前述谷底的部分是半径大于  $0.005\mu\text{m}$  的曲面为佳，最好是半径在  $0.01\mu\text{m}$  到  $20\mu\text{m}$  的曲面。

此外，可以在前述一导电型结晶硅基板的背面一侧上形成一导电型高掺杂层。用设置一导电型高掺杂层，能得到 BSF 型光电器件。

此外，可以在前述结晶硅基板的背面一侧上形成由非晶态或者微晶硅组成的一导电型高掺杂层。最好将非晶态或者微晶硅层介于由前述结晶硅基板和由非晶态或者微晶硅组成的一导电型高掺杂层之间。

用这种结构，能利用低温处理得到 BSF 型光电器件。如前所述，能降低本征非晶态或微晶硅层与结晶硅基板的异质界面缺陷，使异质界面特性改善。

此外，本发明的光电器件，包括利用各向异性刻蚀在表面和背面上形成多个锥状凹凸部的一导电型结晶硅基板和利用化学气相生长法设置在这种基板表面和背面上的其它导电型的非晶态或者微晶硅层，其特征在于，设置在所述基板表面和背面上的锥状凹凸部的谷底部分为圆形形状。

也可以使本征非晶态或者微晶硅层介于前述一导电型的结晶硅基板和其它导电型的非晶态或者微晶硅层之间。

也可以形成前述谷底的部分，使具有比凸起的部分曲率大的曲面。

此外，前述谷底的部分是半径大于  $0.005\mu\text{m}$  的曲面为佳，最好是半径在  $0.01\mu\text{m}$  到  $20\mu\text{m}$  的曲面。

能形成前述谷底的部分，使具有比凸起的部分曲率大的曲面。

此外，也可以采用下面的结构，即在前述其它导电型非晶态或者微晶硅层上设置透明电极，并在这种透明电极上设置梳型集电极，同时在前述基板的背面一侧上设置透明电极，并在这种透明电极上设置梳型集电极。

采用这种结构，即使基板是薄膜，也能防止基板弯曲。

本发明的光电器件的制造方法，其特征在于，利用各向异性刻蚀在结晶硅基板上形成多个凹凸部后，对所述基板面施行各向同性刻蚀，做成所述基板表面的锥状凹凸部的圆形谷底部分，利用化学气相生长法在所述基板表面上设置本征非晶态或者微晶硅层，并利用化学的气相生长法在其上设置非晶态或者微晶硅层。

这里，本征非晶态或者微晶硅层在成膜时不与掺杂气体混合，而用硅烷气体等的原料气体并利用等离子分解等沉积本征非晶态或者微晶硅层而形成。有时利用后面的工序，会在本征非晶态或者微晶硅层内扩散杂质。但是，这种本征非晶态或者微晶硅层，是为了消除与单晶硅基板的异质结界面缺陷而设置的，并在成膜时不含掺杂气体而形成，来改善界面特性，即使在成膜后扩散杂质，也不会影响界面特性。

前述各向同性刻蚀也可以用氟酸和硝酸的混合溶液的湿法刻蚀。

此外，也可以利用清洁结晶硅基板表面的第1工序，和在碱性溶液中对这种结晶硅基板进行表面处理、在表面上形成凹凸部的第2工序，形成结晶硅基板上的多个凹凸部。

前述第1工序也可以使用与第2工序的碱性溶液相同种类的碱性溶液。

进行前述第2工序最好用含有界面活性剂的碱性溶液。采用前述的结构，则因各向同性刻蚀后的表面形状是表面凹凸部的谷底的部分为略带圆形的形状，所以不会影响光电器件的短路电路的大小。并且，因能降低非晶态或者微晶硅膜的膜厚不均匀性，所以能防止开路电压的降低和基板与电极间的短路，能改善光电器件的输出特性和提高生产效率。

#### 附图说明

图1表示与本发明实施例1相关的光电器件的剖视图。

图2是表示根据本发明的各向同性刻蚀状态的示意图。

图3是设置在基板上的凹凸部的谷底形状与变换效率的关系图。

图4表示与本发明实施例2相关的光电器件的剖视图。

图5是表示根据本发明在基板上施行刻蚀后的状态的剖视图。

图6表示与本发明实施例3相关的光电器件的剖视图。

图7表示与本发明实施例4相关的光电器件的剖视图。

图8表示与本发明实施例5相关的光电器件的剖视图。

图9是表示本发明中使用的基板凹凸部形成用的第2工序中使用的NaOH浓度与光电器件的光电变换特性的关系的特性图。

图10是表示本发明中使用的基板凹凸部形成用的第2工序中使用的界面活性剂的表面张力与光电器件的光电变换特性的关系的特性图。

图 11 是表示以往的具有光封闭效果的 HIT 结构的光电器件剖视图。

### 具体实施方式

为了进一步详细地说明本发明，下面，参照附图对实施本发明的实施例进行说明。

#### 实施例 1

图 1 表示根据本发明制造的单晶硅光电器件的剖视图。与前述的图 11 相同，为了形象化容易理解梳型集电极 5，为方便起见画成仅在锥形形状凸部的顶点上形成电极的情况的情况。对于后述的实施例的剖视图也相同。

本发明的光电器件在表面具有多个锥状凹凸部的 n 型单晶硅基板 1 上设置本征非晶态硅层 2，并在其上设置 p 型非晶态硅层 3。在该 p 型非晶态硅层 3 的整个面上，形成由 ITO 构成的受光面侧电极 4，并在该受光面侧电极 4 上，形成由银 (Ag) 制成的梳型集电极 5。此外，在单晶硅基板 1 的背面上形成由铝 (Al) 制成的背面侧电极 6。

本发明的特征在于，形成单晶硅基板 1 表面的凹凸部的圆形谷底 b。如前所述，在以往的光电器件中，沉积在硅基板 1 表面上的非晶态硅层在凹凸部的锥状的前端 a 部分变厚，在谷底 b 的部分变薄，发生膜厚的不均匀。对此，在本发明中，借助于形成圆形谷底 b 的部分，能使在基板 1 上形成的非晶态硅层 2、3 的膜厚相等。

在本发明中，在单晶硅基板 1 上沉积非晶态硅层 2 之前，在基板 1 上进行凹凸部的形成和谷底形成圆形的处理。即，在基板 1 上，在利用等离子体 CVD 法沉积非晶态硅层 2、3 之前，在基板 1 的表面上形成锥状的凹凸部后，对形成的谷底的部分进行处理，使其成为圆形。下面，对这种处理进行说明。

首先，对在基板 1 上形成最适合于光封闭用的凹凸部的方法进行说明。

在本发明中，第 1 工序是清洁基板表面，以便去除结晶半导体基板表面的加工变形和表面的附着物，接着，第 2 工序是进行形成凹凸结构的各向异性刻蚀。这里，所谓的加工变形，指的是将单晶硅晶锭进行切片切成基板时，在基板表面的深度几十  $\mu\text{m}$  的区域内生成的结晶结构的变形。

因前述第 1 工序目的是去除在基板表面的深度几十  $\mu\text{m}$  的区域内形成的加工变形和表面的附着物，所以最好是采用在基板表面深度几十  $\mu\text{m}$  的区域内进

进行刻蚀去除的工序。

此外，因考虑到批量生产，故要尽可能减少工序时间，所以希望用浓度高的刻蚀溶液，以便加速结晶半导体的刻蚀速度。

再加上，在本发明中，因在本工序中使用的刻蚀溶液中混入基板表面的附着物会影响刻蚀特性，也为了增加刻蚀溶液的重复使用次数，所以最好使用浓度高的刻蚀溶液。

另一方面，在第2工序中，因目的是形成光电器件的凹凸结构，所以必须以较好的精度形成作为光电器件的最佳凹凸结构，即最好是从凹凸的凸起开始凸起的长度在 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内、且凸起的顶角小于 $90^\circ$ 的凹凸结构。因此，如果过于加速各向异性的刻蚀速度，则难于得到精度好而且再现性好的最佳凹凸结构，所以使用的刻蚀浓度必须比较小。

此外，因前述第2工序中使用的刻蚀溶液必须进行结晶半导体基板的各向异性刻蚀，所以使用NaOH或者KOH的碱性溶液。在使用这些化学药品时，必须注意在化学药品的保存管理或者在刻蚀中使用的器材的耐药性，若使用化学药品数增加，则为解决保存管理或者器材的耐药性问题所要的时间和成本就增加。

因此，作为前述第1工序中使用的刻蚀溶液最好也采用与第2工序相同种类的碱性溶液。

此外，在前述第2工序中，如前所述各向异性刻蚀中产生的小硅片或者反应生成物会再次附着在基板上，会在基板的表面上产生微细的凹凸。为了防止这种现象，必须将界面活性剂和异丙醇(IPA)混合在碱性水溶液中。

具体地说，在利用碱性溶液的结晶半导体基板的刻蚀工序中，在基板表面会产生很多的气泡。而认为由于IPA和界面活性剂会使这种气泡变小，或者促进气泡从基板表面脱离，所以能防止存在于气泡中的小硅片或者反应生成物再次附着在基板上。

此外，借助于使表面张力小于规定值，能进一步增加界面活性剂产生的这种促进脱离的效果。

再加上，在第2工序中，采用例如使基板上下振动、利用超声波使基板振动、或者利用超声波使刻蚀溶液振动、或者利用氮气( $\text{N}_2$ )或氩气(Ar)等惰性气体使刻蚀溶液起泡等方法，直接或者间接使基板振动，就能进一步增加IPA

或者界面活性剂产生的前述气泡脱离的效果。

下面，说明前述第1工序和第2工序的具体的实施例。

准备沿着(100)面切片、阻抗比 $0.1 \sim 10\Omega\text{cm}$ 、厚度 $200 \sim 400 \mu\text{m}$ 的n型硅单晶基板1。然后，将这种基板1在温度 $85^\circ\text{C}$ 左右的约5重量%的氢氧化钠(NaOH)水溶液中浸泡10分钟，进行去除基板1表面的加工变形的第1工序。利用这种工序，能去除在基板表面的 $10 \mu\text{m}$ 左右深度范围内生成的加工变形，得到结晶性良好的单晶硅基板。此外，在本实施例中，是用NaOH水溶液作为第1工序的刻蚀溶液，但如前所述，因提高浓度以加快刻蚀速度，所以成为过刻蚀状态，在基板表面会形成比较平坦的凹凸结构。

接着，用比第1工序浓度低的2重量%左右的氢氧化钠(NaOH)和异丙醇(IPA)水溶液的混合水溶液，进行对基板1的表面施行各向异性刻蚀的第2工序。利用这种第2工序，在基板1的表面上形成锥状的凹凸部。利用碱性水溶液，对单晶硅进行各向异性刻蚀。也就是说，与其它结晶方向相比，因(111)面的刻蚀速度显著地小，所以借助于用2%左右的氢氧化钠和异丙醇(IPA)水溶液的混合水溶液、对在(100)面被切片的单晶硅基板1进行刻蚀，则沿着(111)面对硅进行各向异性刻蚀，在基板1的表面上均匀地全面形成深度 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 左右的锥状的凸部。也就是说，由指向(111)面的4个壁形成的剖面全面地形成V字型的凹部。

在前述第2工序中，刻蚀溶液中所含的碱和硅基板进行反应，产生氢气，这种氢气作为气泡附着在基板表面上。如果附着了气泡，则该部分就不能与碱反应，不能形成均匀的凹凸部分。因此，在碱水溶液中混合IPA水溶液，以防止附着气泡。

此外，因IPA是挥发性的，所以必须在第2工序中严格地进行IPA的补充及浓度等的管理。

为了防止在第2工序中产生的氢气附着在基板表面上，可以用界面活性剂代替前述的IPA。这种情况下，第2工序采用例如在1.5重量%左右的NaOH水溶液中以1重量%左右的比例添加界面活性剂后的刻蚀溶液，借助于在温度为 $85^\circ\text{C}$ 的该溶液中浸泡30分钟，与前述的IPA相同，进行凹凸刻蚀。界面活性剂与IPA不同，没有挥发性，不必严格地进行工序中的界面活性剂的补充及浓度管理，所以工序比较简单。

此外, 在前述实施例中, 是采用日本油脂株式会社制造的新妥列克斯作为界面活性剂, 但不限于此, 也可以用其它的界面活性剂。

在本实施例中, 利用前述的第 1 和第 2 工序, 能在基板表面形成宽度  $5 \mu\text{m}$ 、深度(高度) $5 \mu\text{m}$  的光封闭效果最佳的锥状凹凸部。

在本发明中, 在用前述的方法制造 100 块凹凸基板时, 第 1 工序和第 2 工序中使用的刻蚀溶液都不必更换。

接着, 在基板 1 上形成凹凸部后, 对形成的谷底 b 的部分进行处理, 使其成为圆形。在用纯净水洗净形成前述凹凸部的基板 1 后, 将基板 1 浸泡在用 1: 100 比例混合氟酸(HF)和纯净水( $\text{H}_2\text{O}$ )的氟酸水溶液中, 去除基板表面的氧化膜, 并用纯净水洗净。

然后, 将基板 1 浸泡在用 1: 1: 5 的比例混合氨( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、纯净水( $\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液中, 摄取基板表面的粒子和有机物, 使硅表面氧化, 并用纯净水洗净。再将基板 1 浸泡在用 1: 100 比例混合氟酸和纯净水的氟酸水溶液中, 去除基板表面的氧化膜, 并用纯净水洗净。通过去除这种氧化膜, 来去除基板表面的粒子及有机物。

接着, 借助于将基板 1 浸泡在用 1: 1: 6 的比例混合 35% 的盐酸(HCl)、30%的过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、纯净水( $\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液中, 摄取附着在基板 1 表面上的铝、铁、镁等对太阳能电池特性产生不好影响的贵金属和钠等碱性成分, 使基板表面氧化。然后, 将基板 1 浸泡在用 1: 100 比例混合氟酸和纯净水的氟酸水溶液中, 去除基板表面的氧化膜, 并用纯净水洗净。通过去除这种氧化膜, 来去除基板表面的贵金属等。

然后, 借助于将基板 1 浸泡在用 1: 20 比例混合氟酸和硝酸( $\text{HNO}_3$ )的水溶液约 30 秒钟, 用各向同性刻蚀去除基板表面约  $2 \mu\text{m}$ 。用这种各向同性刻蚀, 在基板表面的凹凸部的谷底 b 的部分形成圆形。在各向同性刻蚀结束后, 用纯净水洗净, 将基板 1 浸泡在用 1: 100 比例混合氟酸和纯净水的氟酸水溶液中, 去除基板表面的氧化膜, 并用纯净水洗净。

这样, 在基板 1 的表面处理结束后, 用氢气( $\text{H}_2$ )等离子处理基板 1 的表面, 再利用等离子体 CVD 法, 用硅烷气体( $\text{SiH}_4$ ), 沉积膜厚  $50 \sim 200 \text{ \AA}$  的本征非晶态硅层 2, 再在其上用硅烷气体( $\text{SiH}_4$ )和作为掺杂气体的乙硼烷气体( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), 沉积膜厚  $50 \sim 200 \text{ \AA}$  的 p 型非晶态硅层 3, 形成 pn 结。

然后，利用溅射法形成由膜厚 1000 Å 的 ITO 构成的受光面侧电极 4，并利用溅射法在其上形成由膜厚 1 μm 的银构成的梳型集电极 5。此外，利用真空蒸镀法在基板 1 的背面侧形成由膜厚 2 μm 的铝构成的背面侧电极 6，从而形成本发明的光电器件。

但是，在前述的光电器件中，为了改善单晶硅基板 1 和 p 型非晶态硅层 3 的异质界面特性，其中隔有本征非晶态硅层 2。但由于 p 型非晶态硅层 3 生成时和其后的热处理工序，有时会将 p 型杂质扩散到本征非晶态硅层 2 中。这种本征非晶态硅层 2 是为了降低在异质界面的缺陷而设置的，即使由于后面的工序使 p 型杂质被扩散，也不会影响到界面特性。

如图 2 所示，在前述的各向同性刻蚀的情况下，假如从形成凹凸部的基板 1 的表面 1a 开始，对于某个刻蚀时间，仅 r 被刻蚀，其表面成为 1b，则在谷底 b 中形成以刻蚀前的谷底为中心的半径 r 的曲面。

此外，前述 HIT 结构的光电器件中本征非晶态硅层 2 的膜厚必须大于 50 Å (0.005 μm)。因此，若考虑能均匀形成这种膜厚的非晶态硅层所需要的形状，则必须在谷底有 50 Å 的曲面。此外，如果半径小于 50 Å，则如图 11 所示，非晶态硅层 2、3 的膜厚渐渐地成为不均匀。因此，谷底 b 的曲面半径要大于 50 Å。

此外，如果继续进行各向同性刻蚀，则对基板 1 表面进行刻蚀不是形成锥状而是最终变得平坦。若改变各向同性刻蚀的时间，改变谷底 b 的曲率半径，则会制成不同的光电器件，在图 3 中示出了测定其变换效率的结果。由图 3 可见，谷底的圆形形状以其曲率半径 0.01 ~ 20 μm 的范围为最佳。

下面准备两种光电器件，一种是由前述的本发明方法形成的光电器件，另一种是仅在基板 1 上形成锥状的凹凸部、并除了不施行各向同性刻蚀外在与本发明相同的条件下制成的光电器件，然后使两者在 AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup> 照度的太阳模拟器下，测定太阳能电池特性，表 1 所述为该测定的结果。

|       | Voc(V) | Isc(A) | F.F. | η (%) |
|-------|--------|--------|------|-------|
| 本发明装置 | 0.65   | 3.49   | 0.75 | 17.0  |
| 以往的装置 | 0.62   | 3.52   | 0.72 | 15.7  |

表 1

由表 1 可见, 采用本发明的光电器件与以往结构的光电器件相比, 开路电压( $V_{oc}$ )改善了约 5%, 曲线因子(F.F.)改善了 4%, 变换效率( $\eta$ )提高了 8%。这是因为本发明的光电器件, 因利用各向同性刻蚀处理使其锥状结构的谷底带圆形的形状, 所以能降低沉积在硅基板上的非晶态硅层膜厚的不均匀性, 并且不会发生电场强度的不均匀和受光面侧集电极与硅基板的短路的缘故。

此外, 在将基板 1 的表面形状做成直线状或者格子状的凹凸结构情况下, 也能得到相同的效果。

在前述的实施形态中, 各向同性刻蚀方法是用氟酸和硝酸的混合液, 但除此之外, 也能利用  $HF/HNO_3/CH_3COOH$  混合液的湿法刻蚀或利用  $CF_3/O_2$  气体的干法刻蚀, 来进行各向同性刻蚀。

此外, 在前述实施例中, 利用溅射法形成梳型集电极 5 以及利用真空蒸镀法形成背面侧电极 6, 但也能使用银(Ag)糊的网印法形成梳型集电极 5, 使用铝(Al)糊的网印法形成背面侧电极 6。

此外, 因银糊的烧结温度是 200 °C 左右, 所以能在基板 1 上形成非晶态硅层 2、3 和受光面侧电极 4 后, 将银糊进行丝网印刷, 然后进行烧结, 形成梳型集电极 5。但是, 在烧结温度 700 °C 左右的 Al 糊的情况下, 在形成非晶态硅层 2、3 后, 由于热处理的关系不能进行 Al 糊的烧结。因此, 在使用 Al 糊作为背面侧电极 6 的情况下, 是在形成非晶态硅层前, 在基板 1 的背面侧整个面上印刷 Al 糊, 并进行烧结, 形成背面侧电极 6。然后, 再形成非晶态硅层 2、3, 受光面侧电极 4 和梳型集电极 5 即可。

## 实施例 2

图 4 表示本发明实施例 2 的光电器件剖视图。本实施例是为了防止在接近基板 1 背面的载流子再复合产生的效果, 而在基板 1 的背面引入内部电场的所谓 BSF(Back Surface Field)型光电器件。如图 4 所示, 在 n 型基板 1 的背面设置 n 型高浓度掺杂层 7。

这种图 4 所示的光电器件例如能采用下面的方法形成。如前所述, 准备有沿着(100)面切片的电阻比  $0.1 \sim 10 \Omega \text{ cm}$ 、厚度  $200 \sim 400 \mu \text{ m}$  的 n 型硅单晶基板 1。然后, 将这种基板 1 在温度约 85 °C 的大约 5 重量% 的氢氧化钠(NaOH)水溶液中浸泡 10 分钟, 进行除去基板 1 的加工变形的第 1 工序。接着, 在比

第1工序浓度低的约1.5重量%的氢氧化钠(NaOH)水溶液中用约1重量%的比例添加表面活性剂,制得混合水溶液并使其达到约85℃,再施行浸泡基板1的第2工序。利用这种工序对基板1的表面施行各向异性刻蚀,形成锥状的凹凸部。

接着,用 $\text{POCl}_3$ 气体在大约550℃的温度下扩散磷(P)15~20分钟,在基板的周围形成约0.5 $\mu\text{m}$ 深度的n型层。

然后,用纯净水洗净后,将基板1浸泡在用1:100的比例混合氟酸(HF)和纯净水( $\text{H}_2\text{O}$ )后的氟酸水溶液中,除去基板表面的氧化膜,并用纯净水洗净。

接着,将基板1浸泡在用1:1:5的比例混合氨( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、纯净水( $\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液中,摄取基板表面的粒子和有机物,使硅表面氧化,并用纯净水洗净。再将基板1浸泡在用1:100比例混合氟酸和纯净水的氟酸水溶液中,去除基板表面的氧化膜,并用纯净水洗净。通过去除这种氧化膜,来去除基板表面的粒子及有机物。

接着,借助于将基板1浸泡在用1:1:6的比例混合35%的盐酸(HCL)、30%的过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、纯净水( $\text{H}_2\text{O}$ )的水溶液中,摄取附着在基板1表面上的铝、铁、镁等对太阳能电池产生不好影响的贵金属和钠等碱性成分,使基板表面氧化。然后,将基板1浸泡在用1:100比例混合氟酸和纯净水的氟酸水溶液中,去除基板表面的氧化膜,并用纯净水洗净。通过去除这种氧化膜,来去除基板表面的贵金属等。

然后,用光刻胶等被覆基板1的背面,再将基板1浸泡在用1:20比例混合氟酸和硝酸( $\text{HNO}_3$ )的水溶液约30秒钟,通过这样用各向同性刻蚀去除基板表面约2 $\mu\text{m}$ 。用这种各向同性刻蚀,在基板表面凹凸部的谷底b的部分生成圆形,同时去除基板表面和侧面的n层,仅在基板1的背面形成n型高浓度掺杂层7。

在各向同性刻蚀结束后,用纯净水洗净,将基板1浸泡在用1:100比例混合氟酸和纯净水的氟酸水溶液中,去除基板表面的氧化膜,并用纯净水洗净。

这样,在基板1的表面处理结束后,与前述实施例相同,利用等离子体CVD法,沉积本征非晶态硅层2和p型非晶态硅层3,形成pn结。然后,利用溅射法形成由膜厚1000 $\text{\AA}$ 的ITO构成的受光面侧电极4,并利用Ag糊的网

印法在其上形成由银构成的梳型集电极 5。此外,利用真空蒸镀法在基板 1 背面的 n 型高浓度掺杂层 7 侧形成由膜厚  $2\ \mu\text{m}$  的铝构成的背面侧电极 6,从而形成 BSF 型的光电器件。

与前述的实施例相同,在使用 Al 糊的网印法形成背面侧电极 6 的情况下,在非晶态硅层等形成前,在基板 1 的背面侧形成背面侧电极 6。

在所述的实施形态中,是说明了仅在基板 1 的表面侧形成凹凸,但若不采用在基板 1 的背面侧施加掩模等以不形成由于刻蚀造成的凹凸形状的手段时,则如图 5 所示,实际上利用刻蚀,在基板 1 的表面和背面上形成圆形谷底的部分的凹凸形状。

### 实施例 3

图 6 所示的实施例 3,是利用等离子体 CVD 法在形成凹凸形状的基板 1 的表面侧形成本征非晶态硅层 2 和 p 型非晶态硅层 3,利用溅射法在 p 型非晶态硅层 3 上形成由膜厚  $1000\ \text{\AA}$  的 ITO 构成的受光面侧电极 4,并使用银糊的网印法在其上形成由银构成的梳型集电极 5。此外,在基板 1 的背面侧用 Al 糊形成膜厚  $20\sim 25\ \mu\text{m}$  左右的背面侧电极 6。

这种背面侧电极 6 是用 Al 糊并利用网印法在基板 1 的整个背面上形成的,有利于批量生产。

这种方法例如利用网印法在基板 1 的整个背面上涂敷 Al 糊后,利用约  $700\ ^\circ\text{C}$  热处理,对 Al 糊进行烧结,形成由 Al 构成的约  $20\ \mu\text{m}$  膜厚的背面侧电极 6。

但是,近年来,为了减少材料费,正在采用薄膜构成基板 1。因此,在 Al 糊烧结热处理时,由于 Al 和硅的热膨胀系数不同,使基板 1 发生弯曲,由于这种弯曲,常常会产生使基板 1 在后面工序中产生裂缝、导致成品率降低的问题。

### 实施例 4

图 7 所示的实施例 4,是即使基板 1 采用薄膜也不会发生弯曲的光电器件。也就是说,与基板 1 的表面侧相同,在基板 1 的背面侧设置由 ITO 构成的透明电极 8,用 Ag 糊并用网印法在这种透明电极 8 上形成梳型集电极 9。在表面侧也在由 ITO 构成的透明电极 4 上形成梳型集电极 5。

这样,通过由 ITO 构成的透明电极 4、8,对基板 1 的表面和背面设置相同形状的梳型集电极 5、9,使得应力不会集中在一个方向上,能防止基板 1

的弯曲。

#### 实施例 5

图 8 所示的实施例 5 是不用热扩散而用低温处理制成 BSF 型光电器件的实施例。也就是说，在基板 1 背面侧利用基板温度 170 °C 左右的低温处理的等离子体 CVD 法，用硅烷气体( $\text{SiH}_4$ )，沉积膜厚 50 ~ 100 Å 的本征非晶态硅层 10，并在其上用硅烷气体( $\text{SiH}_4$ )和作为掺杂气体的磷化氢气体( $\text{PH}_3$ )，沉积膜厚 50 ~ 500 Å 的高掺杂 n 型非晶态硅层 11。然后，利用溅射法形成膜厚 1000 Å 的由 ITO 构成的背面侧透明电极 12，并用 Ag 糊在其上形成梳型集电极 9。这样，在背面侧也将实质上本征非晶态硅夹在结晶硅基板和非晶态硅层之间，从降低在其界面的缺陷，改善异质结界面的特性，通过这样能不用扩散法而利用低温处理得到 BSF 结构。

在本实施例中，也常常由于后工序会向本征非晶态硅层 10 扩散 n 型杂质，但与前述的实施例相同，这种本征非晶态硅层 10 是用于改善异质结界面特性的，所以即使在后工序中扩散杂质，也不会影响界面特性。

下面，对改变第 2 工序使用的刻蚀溶液中的碱性溶液浓度的实施例进行说明。

在本实施例中，在前述第 1 工序结束后，使第 2 工序中使用的 NaOH 的浓度在 0.1 重量% ~ 10 重量% 的范围变化，制造凹凸基板，然后用这种基板并用与实施例 1 相同的工序，形成光电器件，比较其光电变换特性。

图 9 是表示第 2 工序中使用的 NaOH 的浓度与光电器件的光电变换特性的关系，在图 9 中表示的是相对值，以制成的光电器件的变换效率最高为 1。由图可见，在 NaOH 的浓度为 0.1 ~ 8 重量% 时得到高的光电变换特性，在 1.5 ~ 3 重量% 时得到特别高的光电变换特性。

此外，用 KOH 代替 NaOH 进行相同的研究，结果可知在 KOH 浓度为 3 ~ 6 重量% 时得到高的光电变换特性。

下面，对改变本发明第 2 工序中使用的界面活性剂表面张力的实施例进行说明。

图 10 是表示界面活性剂的表面张力与光电器件的光电变换特性之关系的特性图，在图 10 中表示的是相对值，以制成的光电器件的变换效率最高为 1。由图可见，使用表面张力在 47dyn/cm 以下的界面活性剂能得到具有高的光电

变换特性的太阳能电池，特别在 40dyn/cm 以下时得到特别高的光电变换特性。

这样，借助于减小界面活性的表面张力来改善光电变换特性的理由可考虑如下。

在第 2 工序中，刻蚀溶液中所含的碱与硅基板反应，产生氢气，这种氢气成为气泡附着在基板表面上。这里，因界面活性剂的表面张力一减小，刻蚀溶液对于基板的湿润性就增大，所以气泡变小，就从基板表面脱离。

相反地，因界面活性剂的表面张力一增大，刻蚀溶液对于基板的湿润性就减小，所以气泡变大，以致不能从基板表面脱离。并且，如果气泡变大以致附着在基板表面上，则气泡附着的部分不能与碱反应，不能得到均匀的凹凸形状。

因此，如果界面活性剂的表面张力在 47dyn/cm 以下，则因能促进气泡从基板脱离，并能在基板整个面上形成均匀的组织结构，所以可以认为能够得到高的光电变换特性。

在本实施例中，表面张力的控制是通过改变界面活性剂的浓度来进行的。表 2 是界面活性剂的浓度和表面张力的对应表，由表 2 可见，使界面活性剂的浓度在 1 重量% 以下，就能得到 47dyn/cm 以下的表面张力。此外，在这次研究中，没能得到 20dyn/cm 以下的表面张力。

|              |     |     |    |    |    |    |
|--------------|-----|-----|----|----|----|----|
| 界面活性剂的浓度(%)  | 0.1 | 0.5 | 2  | 5  | 20 | 40 |
| 表面张力(dyn/cm) | 56  | 50  | 46 | 40 | 30 | 20 |

表 2

由前可见，采用本发明，因在第 2 工序之前进行用于基板表面清洁的第 1 工序，所以能可靠地除去在从晶锭切片的基板表面上生成的加工变形，同时也能去除基板表面的附着物，因此能制造重复性好、结晶性好并具有最佳凹凸的凹凸基板。因而，用本发明制造的基板，能得到重复性好、光电变换特性高的光电器件。

此外，在前述的实施例中虽然没有特别提到，但在第 2 工序中，若采用例如使基板上下振动、利用超声波使基板振动、或者利用超声波使刻蚀溶液振

动、或者用  $N_2$  或 Ar 等惰性气体使刻蚀溶液起泡等方法，直接或者间接使基板振动，就能进一步增加界面活性剂产生的上述气泡脱离的效果。

此外，在前述的实施例中，是对单晶硅基板进行了说明，但本发明不限于此，对多晶硅基板也能适用。此外，前述的第 1 工序和第 2 工序，能适用于单晶或者多晶的锗基板等全部结晶性半导体基板。

此外，在前述的实施例中，是使本征非晶态硅层介于单晶硅基板和 p 型或者 n 型非晶态硅层之间，但本发明也能适用于将 p 型或者 n 型非晶态硅层直接设置在单晶硅基板上的情况。在将 p 型或者 n 型非晶态硅层直接设置在单晶硅基板上时，将基板凹凸的谷底做成圆形，那么在其上形成的非晶态硅层的膜厚也能得到均匀的膜厚。

如前所述，采用本发明，则利用各向同性刻蚀，在基板表面上刻蚀形成多个凹凸部的谷底的部分，并形成带圆形的形状，通过这样能降低在这些部分上沉积的非晶态硅层膜厚的不均匀性，改善光电器件的开路电压和曲线因子，并增加输出。

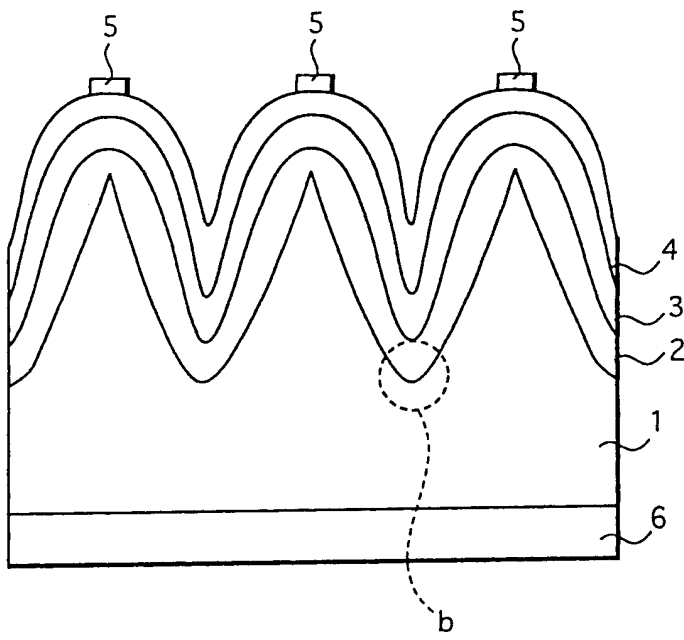


图 1

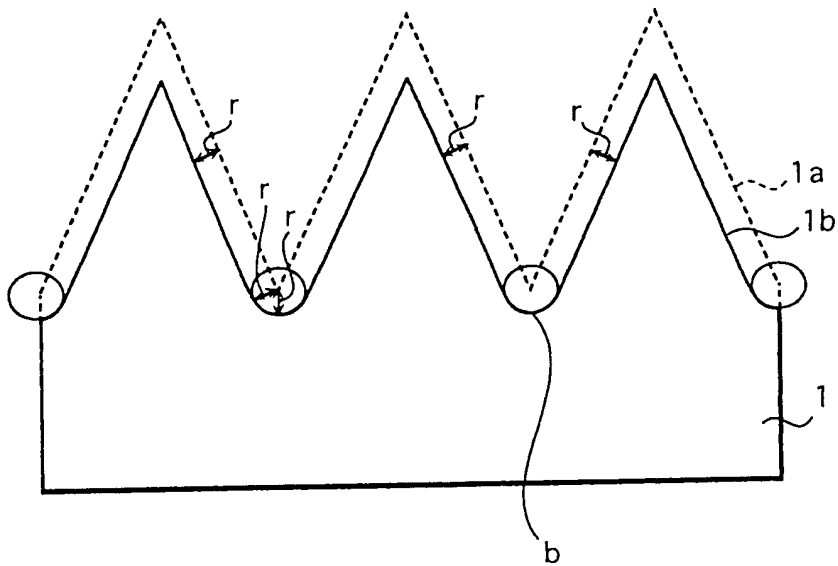


图 2

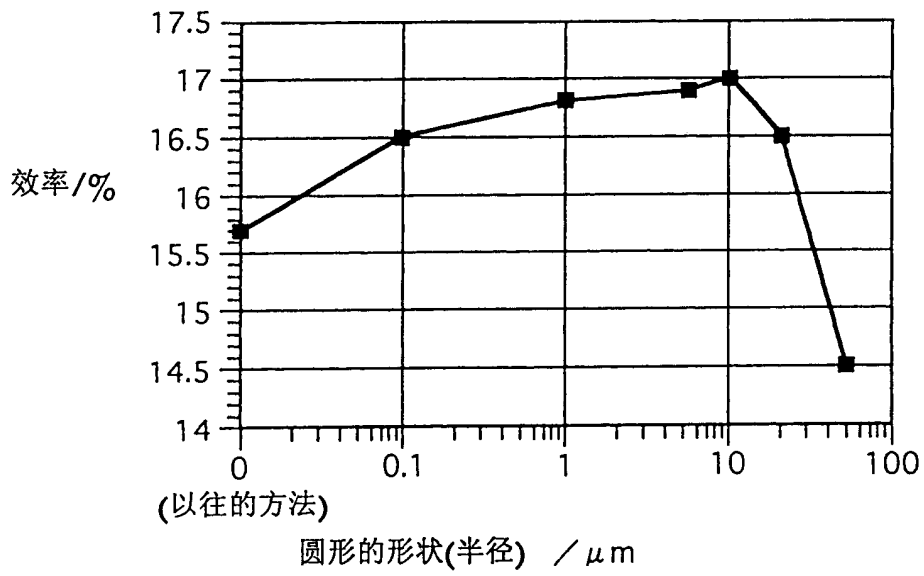


图 3

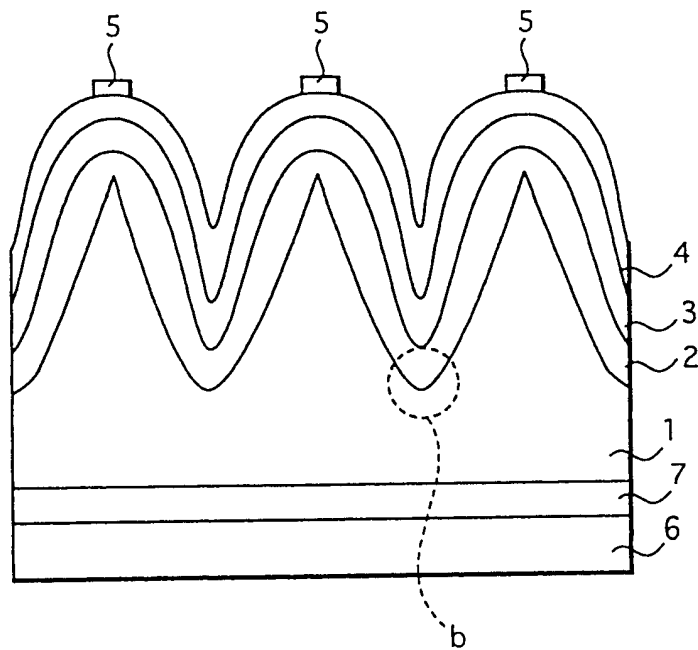


图 4

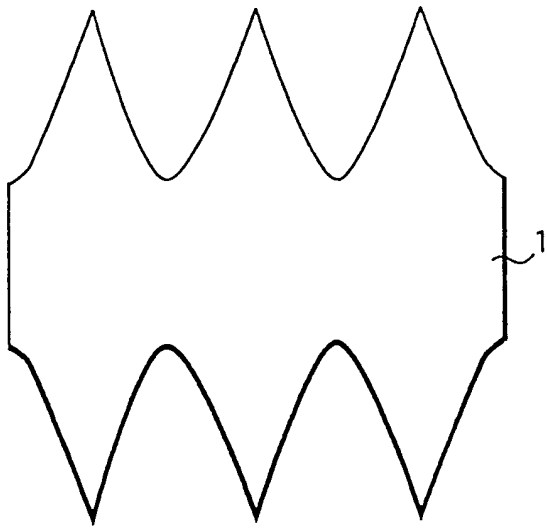


图 5

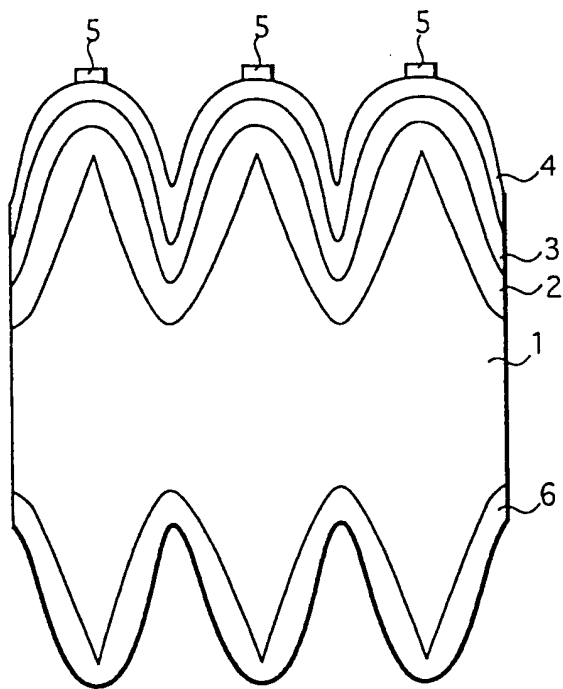


图 6

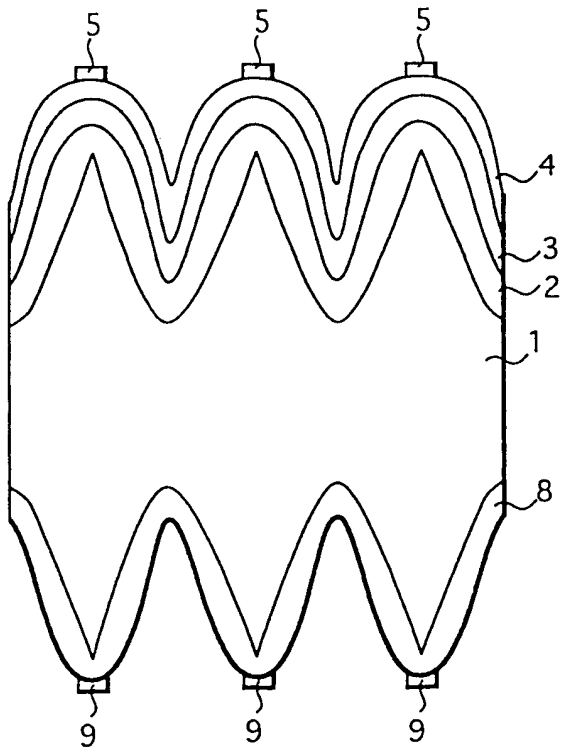


图 7

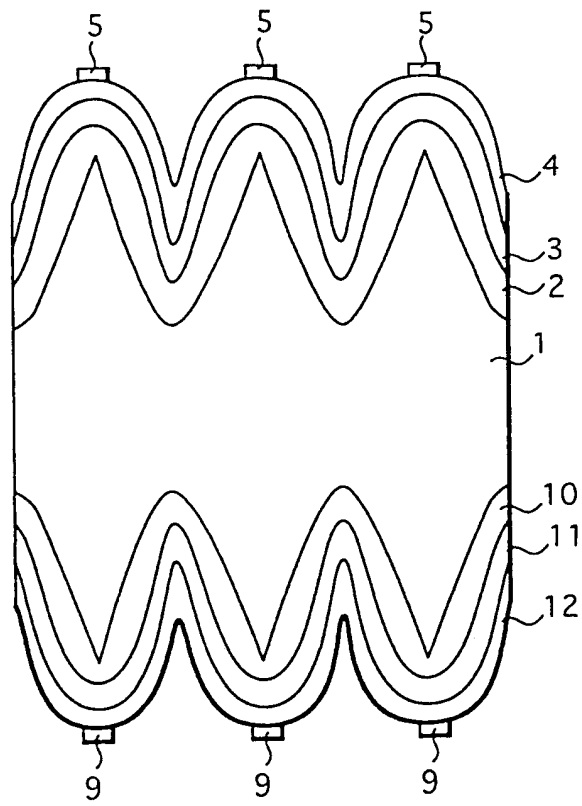


图 8

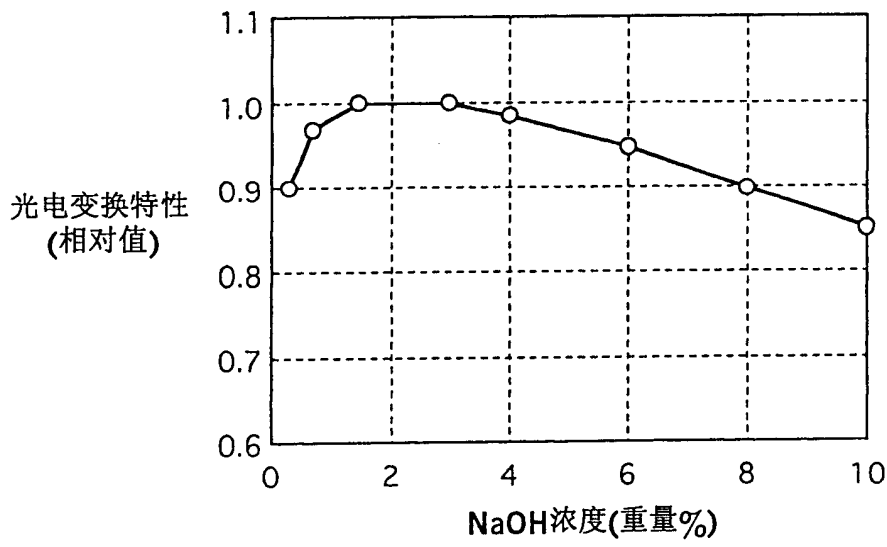


图 9

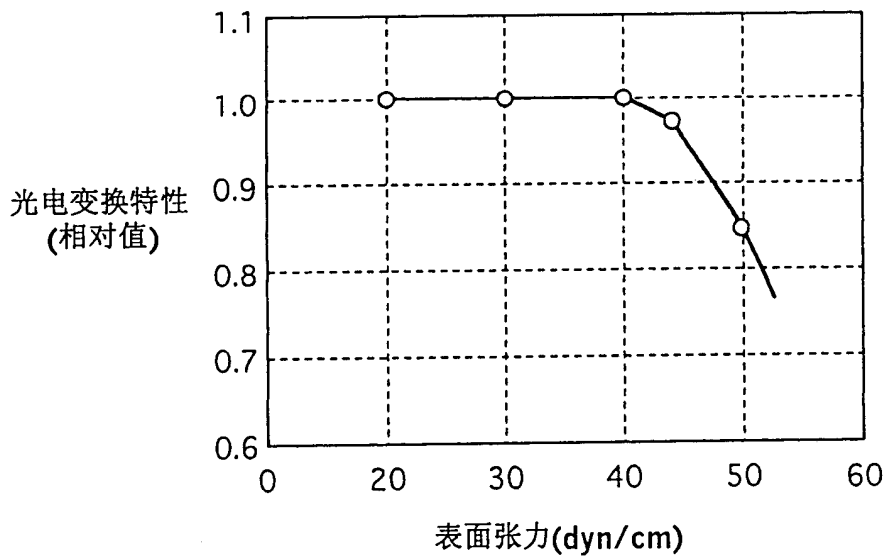


图 10

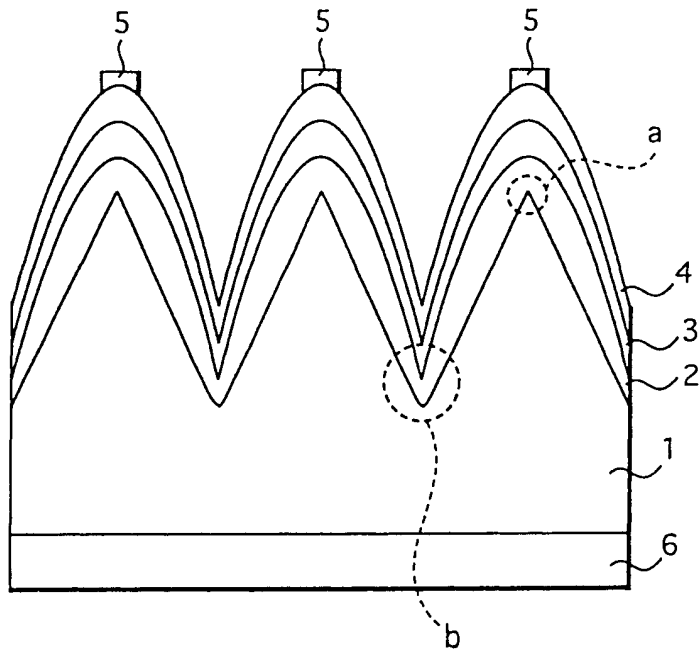


图 11