[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01L 31/02
H01L 31/18

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97119638.9

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1144296C

[22] 申请日 1997.9.19 [21] 申请号 97119638.9
[30] 优先权
[32] 1996. 9.19 [33] JP [31] 248217/1996
[71] 专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 西田彰志
审查员 吴晓达

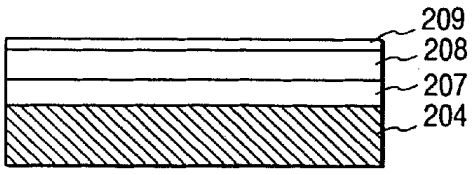
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 付建军

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称 太阳能电池的制造工艺

[57] 摘要

在一个模具中熔化和固化金属级硅以形成一个片状硅层，并在其上形成一个晶体硅层，从而提供一种便宜的太阳能电池，而不需要一个切片步骤。



ISSN1008-4274

1.一种太阳能电池的制造工艺，包括一个采用金属溶剂利用液相生长方法在晶体硅基底上形成硅层的步骤，所述晶体硅基底的一个表面的杂质的总浓度为 10～1000ppm，其特征在于所述在晶体硅基底上形成硅层的步骤包括：用第一金属溶剂溶解所述晶体基底的一个表面，并随后在所述晶体硅衬底的该表面上析出所述第一金属溶剂中的硅以形成第一硅层的步骤；以及以铟作为金属溶剂用液相生长法在所述第一硅层上进一步形成第二硅层的步骤。

2.根据权利要求 1 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述液相生长方法是在氢的环境下进行的。

3.根据权利要求 1 或 2 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述晶体硅基底是由包含 10～1000ppm 杂质的金属级硅构成的。

4.根据权利要求 1 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述第二硅层的厚度为 10～100μm。

5.一种太阳能电池的制造工艺，其特征在于包括：在一个模具中熔化和固化金属级硅颗粒的步骤；用第一金属溶剂溶解所述金属级硅基底的一个表面，并随后在所述金属级硅基底的该表面上析出所述第一金属溶剂中的硅以形成一个第一硅层的步骤；和以铟作为金属溶剂用液相生长方法在所述第一硅层的一个表面进一步形成一个第二硅层的步骤。

6.根据权利要求 5 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述模具的材料是从石墨、碳化硅和氮化硅中选出的。

7.根据权利要求 5 或 6 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述模具的将要与所述金属级硅基底相接触的表面上涂有包含氮化硅的模具释放剂。

8.根据权利要求 5 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述第一硅层是 p 型硅。

9.根据权利要求 5 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述第一金属溶剂是从铟、镓和锡中选出的。

10.根据权利要求 5 的太阳能电池的制造工艺，其特征在于所述第二硅层的厚度为 10～100μm。

太阳能电池的制造工艺

技术领域

本发明涉及一种太阳能电池的制造工艺。更具体地说，本发明涉及一种太阳能电池的制造工艺，该工艺适用于一种在一个便宜的基底上层叠多晶硅薄膜而构成的太阳能电池。

背景技术

太阳能电池得到了广泛的研究，且有些已经进入了实际的应用，用作各种装置的驱动能源或用作与商业电源系统相连的电源。

在成本方面对太阳能电池的一个要求，是能够在象金属的便宜基底上形成元件。另一方面，硅通常被用作制造太阳能电池的半导体材料。其中，从把光能转换成电动势的效率的角度看，即从光电转换效率的角度看，单晶硅是最优异的。但是，据称从面积的增大和成本的降低的观点看，非晶硅是更为有利的。近年来，正在对多晶硅的使用进行研究，以实现比非晶硅更低的成本和比单晶硅更高的效率。在对于这种单晶硅和多晶硅所提出的传统方法中，通过对大块的晶体进行切片而获得片状基底。因而不容易把基底的厚度减小到 0.3mm 以下。因此，基底的厚度大于有效地吸收光通量所需的厚度， 且材料的有效利用是不充分的。即，需要使基底更薄，以进一步降低成本。

通过采用一种将一滴液态熔融硅滴注入到一个模中的回旋方法以制备一个硅片的方法，是作为一种目的在于降低成本的多晶硅生产方法而提出来的。这种方法实现了约 0.1 至 0.2mm 的最小厚度， 但厚度的减小与晶体硅吸收光所需的必要和充分的膜厚度（20 至 50μm）相比是不够的。另外，这种减薄方法有一个问题， 即硅片本身难于保持作为一个基底所需的强度，因而不可避免地需要另一种便宜的基底来支持硅片。

有一篇报告报道了有关制造太阳能电池的尝试，所采用的方法是首先形成一个金属级的硅基片，然后采用液相生长法在硅基底上形成一个具有光吸收所需的必要和充分厚度的硅层。（T.F. Ciszek, T.H. Wang, X.Wu,

R.W.Burrows, J. Alleman, C. R.Schwerdtfeger 和 T.Bekkedahl "Si thin layer growth from metalsolution on single- crystal and cast metallurgical- grade multicystalline Si substrates, " (23rd IEEE Photovoltaicspecialists Conference, (1993) p.65)。

在上述方法中，硅层被制作在采用铜、铝或锡作为金属溶剂而制成的金属级硅的低纯度硅基底上，然而，作为溶剂的金属在两种情况下都主要是被留在晶粒的边界处，因为在生长的起始阶段进行了逆刻蚀以除去原有的氧化膜。因此，太阳能电池的特性是不充分的。为了解决这个问题，报告了另一种方法，它采用了铜和铝合金作为溶剂而不进行逆刻蚀（ T.H.Wang, T.F.Ciszek, C.R.Schwerdtfeger, H.Moutinho, R. Matson."Growth of silicon thin layers on cast MG- Si from metal solutions for solar cells," Solar Energy Materials and SolarCells 41/42(1996), p.19), 但这种方法是有问题的，包括在大批量生产中对合金的复杂组份的控制。

用于制造金属级的硅基底的一种方法与利用熔炼方法形成晶锭并将其切成片以获得片状基底的传统多晶工艺相同。这种方法不能利用金属级的硅作为便宜的材料的优点。

发明内容

本发明就是考虑到以上所述的问题而实现的，且本发明的一个目的就是提供一种用于制造具有良好特性的便宜的晶体太阳能电池的生产工艺。

本发明的另一个目的是提供一种用于制造具有良好特性的薄膜晶体硅太阳能电池的生产工艺。

本发明的另一个目的，是通过在一个模中熔化并固化金属级的硅以形成片状金属级的硅并在其上形成一个晶体硅层，来提供不需要切片步骤的一种便宜太阳能电池。

本发明的又一个目的，是提供一种太阳能电池制造工艺，它包括一个采用金属溶剂利用液相生长方法在一个晶体硅基底上形成一个硅层的步骤，其中晶体硅基底的表面上的杂质的总浓度为 10～1000ppm 且其中的金属溶剂是铟。

本发明的进一步的目的，是提供太阳能电池的一种制造工艺，它包括:

熔化和固化已置于一个模具中的金属级的硅颗粒以形成片状的金属级硅基底的步骤，以及采用铟利用液相生长方法在金属级硅基底的表面上形成一个硅层的步骤。

本发明的再一个目的，是提供太阳能电池的一个制造工艺，该工艺包括：熔化和固化已置于一个模中的金属级硅颗粒以形成片状金属级硅基底的步骤，把该金属级硅基底的一个表面溶解在一种金属溶剂中并随后使金属溶剂中的硅在金属级硅基底的表面上析出以形成一个第一硅层的步骤，以及采用铟利用液相生长方法在第一硅层的表面上形成一个第二硅层的步骤。

附图说明

图 1A、1B、1C、1D、1E 和 1F 是示意的横截面图，用于说明根据本发明的太阳能电池制造工艺的步骤的一个例子。

图 2A、2B、2C、2D、2E、2F、2G 和 2H 是示意的横截面图，用于说明根据本发明的太阳能电池制造工艺的步骤的另一个例子。

具体实施方式

以下参照图 1A 至 1F 和图 2A 至 2H 的示意横截面图，来描述本发明的操作，以便于说明本发明的制造工艺的主要步骤。

在这些图中，101、103、201 和 203 均表示一个模具；102 和 202 均表示金属级硅；104 和 204 均表示硅片；105、205 和 210 均表示碳蒸发器；101 和 211 均表示铟；106 和 206 均表示金属溶剂；207 表示重新析出的硅；107 和 208 均表示硅（有源(active)）层；108 和 209 均表示一个 n^+ 层。

（a-1）首先，散粒的金属级硅被置入具有横向片形槽（图 1A ）的模具中。该硅可以是颗粒、粉末或类似的东西。

（a-2）这种模具被置于电炉中并被保持在高于硅的熔点（约 1415°C）一段时间，从而使金属级硅熔化。随后温度被降低以使硅固化，从而形成片状的基底（图 1B 和 1C）。

（a-3）如此获得的金属级硅基底被置于用石墨或类似的东西制成的蒸发器中，且在氢的环境下采用铟利用液相生长方法在该基底淀积出硅层（图 1D 和 1E）。

（a-4）在硅层的表面上形成一个结， 从而制成一个太阳能电池（图

1F）。

本发明的另一种制造工艺是以如下的方式进行的。

（b-1）把散粒的金属级硅加入具有横向片状槽的模具中（图 2A）。

（b-2）把该模具置于电炉中并将其保持在高于硅的熔点（约 1415°C）一段时间，从而熔化金属级硅。随后降低温度以使硅固化，从而制成片状基底（图 2B 和 2C）。

（b-3 ）把如此获得的金属级硅基底置于用石墨或类似的材料制成的蒸发器中，且该蒸发器与在金属级硅基底之上并与其接触的、例如铟的金属溶剂一起被置于电炉中，从而使金属级硅基底的一个表面层溶解于该溶剂。随后，降低温度以使溶剂中的硅饱和或过饱和且硅重新析出于金属级硅基底的表面上。此时析出的硅是 p 型的（p^+）（图 2D 和 2E）。

（b-4）如此获得的金属级硅基底被置于用石墨或类似的材料制成的蒸发器上，且在氢的环境下采用铟利用液相生长方法在该基底上进一步淀积出一个硅层（图 2F 和 2G）。

（b-5）在此硅层的表面上形成一个结，从而制成太阳能电池（图 2H）。

根据这些方法，可以利用与金属级硅基底的表面相接触的铟，通过进行液相生长而形成具有较小杂质混合物的、适合于太阳能电池的硅层。由于片状的金属级硅基底是利用模具而直接形成的，因而排除了传统的熔炼方法中切割基底的费时又麻烦的步骤。另外，在借助铟的液相生长之前，基底的表面层被溶解在金属溶剂中且随后硅被重新析出，因而能够借助离析作用而从表面层中除去大多数的杂质。因此，可以借助析出层上的液相生长而形成高质量的硅层。此时，包含在基底中的杂质中的硼 B 趋向于留在重新析出层中。因此，重新析出层变成 p 型（p^+）的。这种 p 型（p^+）层在制造太阳能电池时能够被用作 BSF（背表面场）层。

通过重复进行很多实验，本发明人发现通过借助利用铟的液相生长方法在诸如金属级硅的低纯度硅基底的表面上淀积一个硅层，可以制成具有良好特性的薄膜晶体太阳能电池。本发明还发现，借助利用铟的液相生长方法，通过在经过熔化并随后在模具中固化而形成的片状金属级硅的表面上淀积硅层，形成了具有良好特性的薄膜晶体太阳能电池。另外，本发明进一步发现，通过在一个层（该层是在熔化并随后在模具中固化的片状金

属级硅的表面层在金属溶剂中被溶解和重新析出之后获得的）上，借助利用铟的液相生长方法淀积出硅层，形成了更好的太阳能电池。以下详细描述根据本发明的太阳能电池的制造工艺。

在本发明中采用的液相生长方法，是在氢的环境下进行的，以除去硅基底的表面中的原有氧化膜。生长的温度较好地是选择在 500 至 1100°C 的范围内，且更好地是在 700 至 1050°C 的范围内。

本发明中所用的铟具有 99.9%至 99.9999%范围内的高纯度。

应用于本发明中的液相生长方法通常是退火方法或温度差方法，但也可以采用本发明人发明的等温（isothermal）方法（日本专利申请公开第 6-191987 号）。

用于本发明的太阳能电池的基底的金属级硅，是低纯度的，具体地说，是包含 0.1%至 2%杂质元素的，它便宜且容易使用。也可以通过使金属级硅形成颗粒或粉末，并在需要时在熔化其之前预先用诸如盐酸的酸来进行处理，来降低杂质的含量。

本发明中使用的模具具有一个横向或纵向的片状槽，也可以在一个模具中设置多个这样的槽。从加工的容易和价格考虑，模具的材料是石墨，但可以选择能够把熔化并随后固化的硅释放到其上且熔点高于硅的熔点的任何材料。也可以使用碳化硅、氮化硅或氮化硼。当在固化时通过沿着横向槽的纵向方向或沿着纵槽的水平方向使模具反对称地成形从而对热流进行控制时，或通过给模具设置热辐射板，也可以离析金属级硅片的一个表面上的金属级硅中的杂质并增大晶粒的尺寸。

用于本发明中的加在模具的内侧的模具释放剂，是从具有大接触角且不与熔化的硅反应的模具释放剂中选出的。一个具体的例子是包含 Si_3N_4 作为主组分的模具释放剂，且在需要时加入了 SiO_2 或类似的东西。在模具中形成模具释放剂的涂层的方式，是把其中弥散有 Si_3N_4 粉末的硅醇溶液或有机溶液喷涂在模具中并在 400°C 或更高的温度下对其进行热处理，从而形成涂层。

本发明中采用的用于溶解并重新析出金属级硅基底表面的金属溶剂，是从具有较低熔点并能充分地溶解硅基底的表面层的金属溶剂中选出的。作为这种金属溶剂的例子，铟、镓、锡等是较好的。

石墨主要是用于利用铟进行液相生长的蒸发器和用在将本发明中采用的金属溶剂溶解和重新析出金属级硅片的表面的蒸发器。另外，也可以用碳化硅、氮化硅等。用于使金属溶剂与硅片的表面相接触的方法，主要是滑动法或浸渍法。

本发明中使用的炉，考虑到可控制性，较好地是电炉。该炉应该是能够将温度稳定地提高至硅的熔点以上的炉，并较好地是能够以约-30 °C/分钟或更低的速率来降低温度的炉，以保持通过固化而形成的片的结晶度。采用金属溶剂用于对片基底的表面进行溶解/重新析出的炉，也符合于上述对电炉的要求。

以下详细描述本发明人为了实现上述的太阳能电池制造工艺而进行的实验。

（实验 1）

进行该实验是调查单晶基底的表面的杂质浓度与利用在单晶基底上在液相下生长出的硅层作为有源层（电力产生层）而制成的太阳能电池的特性之间的关系。

用 Cu、Fe、Ti 等杂质有意地沾污具有 0.01Ω·cm 的电阻率的 P^+（100）单晶硅基底，以制备出具有四级杂质浓度的基底。在这种基底上，在氢的环境下，借助铟或锡溶剂在液相下生长出一个硅层。在液相生长之后，制成太阳能电池并测量其特性。同时，把如此制成的太阳能电池的特性与在未受到杂质沾污的基底上生长出硅层之后利用铟或锡溶剂以相同的方式制成的太阳能电池的标准特性进行比较。

表 1

		杂质总浓度			
		1ppm	10ppm	100ppm	1000ppm
太阳能电池的特性	铟溶剂	等于标准值	等于标准值	等于标准值	略差
	锡溶剂	略差	差	很差	很差

表 1 中显示的结果表明，当用锡溶剂时，当杂质的总浓度为 10ppm 或更高时，特性（转换效率）恶化得非常严重，而当用铟作为溶剂时即使当

基底的沾污达到1000ppm时特性也没有大的改变。

这澄清了这样的事实，即当采用铟溶剂利用液相生长方法在单晶硅基底上生长一个硅层时，即使当基底的杂质浓度高时，也能够形成呈现良好的太阳能电池特性的硅层。

（实验2）

本实验是调查多晶基底的表面的杂质浓度与利用在多晶基底上在液相下生长出的硅层作为有源层（电力产生层）而制成的太阳能电池的特性之间的关系。

用Cu、Fe、Ti等杂质有意地沾污具有0.01Ω·cm的电阻率的P^+（100）多晶硅基底—该基底是通过对经熔炼制成的晶锭进行切片而获得的，以制备出具有四级杂质浓度的基底。在这种基底上，在氢的环境下，借助铟或锡溶剂在液相下生长出硅层。在液相生长之后，制成太阳能电池并测量其特性。同时，把如此制成的太阳能电池的特性与在未受到杂质沾污的基底上生长出硅层之后利用铟或锡溶剂以相同的方式制成的太阳能电池的标准特性进行比较。

表2

		杂质的总浓度			
		1ppm	10ppm	100ppm	1000ppm
太阳能电池的特性	铟溶剂	等于标准值	等于标准值	等于标准值	略差
	锡溶剂	略差	很差	很差	很差

表2中显示的结果表明，当用锡溶剂时，当杂质的总浓度为10ppm或更高时，特性（转换效率）恶化得非常严重，而当用铟作为溶剂时即使当基底的沾污达到1000ppm时特性也没有大的改变。

这澄清了这样的事实，即当采用铟溶剂利用液相生长方法在多晶硅基底上生长一个硅层时，即使当基底的杂质浓度高时，也能够形成呈现良好的太阳能电池特性的硅层。

从实验1和2的结果，可以发现，采用铟溶剂利用液相生长方法，即使是在一个具有10ppm或更高的杂质浓度的晶体硅基底上形成硅层时，也

获得了具有良好质量的硅层。

其原因可能是：（1）由于铟容易与金属元素形成合金，所以渗透到基底外的杂质保留在铟溶剂中，且（2）铟难于在淀积期间进入硅层（例如在950° C下在液相中生长的硅层中铟的浓度为 $5 \times 10^{14}/cm^3$ 或更低）。

（实验3）

本实验是研究用于通过熔化和固化散粒金属级硅而形成片形金属级硅的方法。

如图 1A 所示，模具 101 是用碳制成的，它带有一个横向片形槽，且在该槽的表面上形成了 Si_3N_4 覆膜以便于把固化的硅取出。散粒的金属级硅 102 被加入模具的槽中，且盖上了盖（模具）103 的模具被置于电炉中。随后模具被保持在一个高于硅熔点的固定温度上一定的时间，以熔化散粒金属级硅。随后，电炉的温度被逐渐降低，以使金属级硅固化。固化的片 104 被从模具中取出，且对片的表面附近的区域进行元素分析。表 3 显示了对原料的金属级硅（散粒金属级硅）和所获得的片的杂质分析的结果。

表3

杂质	散粒的金属级的硅	片状的金属级的硅
B	50ppm	60ppm
Al	4500ppm	350ppm
Ni	510ppm	20ppm
Fe	8200ppm	4ppm
Cr	370ppm	2ppm
Mn	130ppm	1ppm
Ti	250ppm	4ppm

杂质在总体上大大地减小，且总浓度减小到约 1/30。

借助 Secco 刻蚀（一种以发明人 Secco 命名的去除晶体缺陷的化学处理方法）而使晶粒边界变得可见，它表明所获得的片的晶粒尺寸增大到了数毫米至数厘米，并与采用传统的熔炼方法获得硅锭的情况下的尺寸相当。

（实验4）

本实验是研究在片形金属级硅基底即硅片上形成杂质更少的 p^+ 硅层

的方法。在实验 3 中获得的片被置于碳蒸发器 205 中，如图 2D 所示，同时使铟金属溶剂 206 与该片相接触， 且该蒸发器被置于电炉中以被保持在 1000°C，从而使金属级硅片的表面层溶解于铟溶剂中。 这种状态被保持一段时间且在充分饱和之后通过控制电炉而使温度降低，从而使溶剂中的硅重新析出到硅片的表面上。在析出进行了固定的时间之后，与片相接触的铟溶剂被除去，以获得所希望的硅析出层 207。

表 4 显示了对包含在所获得的片的表面，即析出在硅片的表面上的硅层中的元素的分析结果。

表 4

杂质	析出硅层
B	10ppm
Al	3ppm
Ni	<5ppm
Fe	2.5ppm
Cr	0.6ppm
Mn	<0.2ppm
Ti	<1ppm

从表 4， 证实了在析出的硅层中的杂质的总浓度被进一步降低到了片形金属级硅的浓度的 1/20 或更低。

pn 的测定是采用热电动势方法来进行的，它显示出析出的硅层 207 是 p 型（p^+）的。

（实验 5）

在本实验中，在实验 3 和 4 中利用铟溶剂通过液相生长方法所得到的金属级硅片上，形成一个硅层，且对其表面构造进行研究。

在实验 3 中制成的片基底 104 如图 1D 所示被置于石墨蒸发器上，且在氢的环境下以 950°C 的生长起始温度和 4°C 的超冷却温度，以-1°C/分钟的温度下降速率，形成厚度 30μm 的硅层 107。带有制备的硅层 107 的硅片将被称为片 1。以相同的方式，在实验 4 中制成的、具有析出的硅层（p^+）207 的片基底如图 2F 所示被置于石墨蒸发器中，且在氢的环境下，以 950°

C 的生长起始温度和 4°C 的超冷却温度以及-1°C/分钟的温度下降速率，在片基底的 p^+层 207 上形成了厚度 30μm 的硅层 208。具有制备的硅层 208 的硅片将被称为片 2。

在形成了硅层 107 和 208 之后，用光学显微镜和扫描电子显微镜观测硅层 107 和 208 的表面。观测的结果显示，在两种情况下都获得了较平坦的硅层 107 和 208 且它们都与硅片 104 或 p^+层 207 的表面相当。另外，硅层 107 和 208 的晶粒尺寸也接近作为底层的硅片 104 和 204 的值。另外，如此生长出的硅层 107 和 208 的表面中的侵蚀坑密度分别约为 1×10^5 坑/厘米^{2}和 2×10^4 坑/厘米^2。

（实验 6）

在本实验中，利用在实验 5 中形成在片 1 上的硅层 107 和形成在片 2 上的硅层作为有源层，制成了薄膜太阳能电池。

在 80keV 和 1×10^{15}/cm^2 的条件下，采用离子注入法把 P 注入到硅层 107 和 208 的表面中，且这些硅层在 950°C 下退火 30 分钟，从而分别形成了 n^+层 108 和 209。

在此之后，在 n^+层 108 和 209 上分别形成了透明电极（ITO（0.085μm）），且相继地通过真空汽相淀积在各个透明电极上形成了集电极（Cr（0.02μm）/Ag（1μm）/Cr（0.004μm））。

在作为基底的片 1 和片 2 的背表面上，蒸发上铝，从而形成背电极。

对于如此制成的薄膜晶体太阳能电池，在 AM1.5（100mW/cm^2）的照度下测量 I-V 特性。作为测量的结果，采用片 1 并具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.56V 的开路电压、27mA/cm^2 的短路光电流、0.75 的弯曲因子、和 11.3%的转换效率。采用片 2 并具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.57V 的开路电压、28mA/cm^2 的短路光电流、0.78 的弯曲因子、和 12.4%的转换效率。

从上述的实验结果，可以看出，当采用铟溶剂通过液相生长方法在具有 10ppm 或更高的杂质浓度的晶体硅基底上制成硅层时，可以获得一个具有良好质量的硅层，且通过熔化和固化散粒金属级硅以形成硅片、用金属溶剂溶解和重新析出其表面以形成 p 型（p^+）硅层 207、并随后采用铟溶剂利用液相生长方法在其上形成一个硅层，可以制成具有良好特性的薄膜

晶体太阳能电池。

从光的吸收效率的角度看，在本发明中制成的硅层的厚度较好地为 10μm 或更大，更好地是从 10μm 至 100μm，且再好地是从 10μm 至 50μm。

例子

以下结合例子来更为详细地描述根据本发明的太阳能电池的制造工艺，但应该注意的是本发明不应该限于这些例子

（例 1）

在本例中，利用采用铟的液相生长方法，在对一个晶锭进行切片而获得的低纯度硅圆片上淀积出一个硅层，且利用它作为有源层而制成薄膜太阳能电池。

晶锭是从纯度为 98%的金属级硅原料采用 CZ（Czochralski）法拉制出的，且它被切割成厚度为 0.5mm 的圆片以获得金属级硅基底。 对如此制成的金属级硅基底的表面附近的区域进行元素分析，从而获得表 5 的结果。

表 5

杂质	金属级的硅基底
B	8ppm
Al	2ppm
Ni	<5ppm
Fe	1ppm
Cr	0.6ppm
Mn	<0.2ppm
Ti	<1ppm

金属级硅基底的晶粒尺寸为数毫米至数厘米，且其电阻率为 0.05Ω·cm（p 型）。如此制成的金属级硅基底被置于碳蒸发器中，在氢的环境下，借助采用铟溶剂的液相生长方法，以 950°C 的生长起始温度和 7°C 的超冷却温度以及-2°C/分钟的温度下降速率，形成厚度 50μm 的硅层。

P 的热扩散，是在 900°C 的温度下从 $POCl_3$ 扩散源扩散进入硅层的表

面，以形成一个 n^+层，从而获得约 0.5μm 的结深。借助刻蚀除去由此形成的 n^+层的表面中的一个死层，从而获得具有适中的表面浓度的约 0.2μm 的结深。另外，借助电子束汽相淀积在 n^+层上形成约 0.1μm 厚的透明导电膜 ITO，且借助真空汽相淀积在其上进一步形成集电极（Cr（0.02μm）/Ag（1μm）/Cr（0.004μm））。背电极是通过在作为基底的片的背面上蒸发铝而制成的。

对于如此获得的薄膜晶体太阳能电池，在 AM1.5（100mW/cm^2）的照度下测量 I-V 特性，具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.57V 的开路电压、31mA/cm^2 的短路光电流、0. 77 的弯曲因子、和 13.6%的转换效率。

（例 2）

在本例中，散粒金属级硅被熔化和固化，以制造金属级硅片，借助利用铟的液相生长方法在其上淀积出硅层，且利用该硅层作为有源层而制成薄膜太阳能电池。以下按照图 1A 至 1F 所示的制造步骤来描述该制造工艺。

（1）散粒金属级硅（纯度 98%）被浸泡在加热至 120°C 的盐酸与过氧化氢的混合物，以滤出杂质，然后用水清洗并干燥。随后，硅被加入模具中的石墨槽中，如图 1A 所示。此时通过把其中弥散有 Si_3N_4 粉末的硅醇溶液预涂在模具的内部并在 400°C 的温度下对其进行热处理，从而在模具的槽的内表面上形成用于释放模具的涂层。

（2）模具被置于电炉中并被保持在高于硅的熔点的恒定温度（1500°C）。在适当的时间（30 分钟至 1 小时）过去之后，它在-10°C/分钟的温度下降速率下进行退火，以实现固化，从而获得金属级硅（硅片）104。

表 6 显示了对由此制成的硅片 104 的表面附近的区域的元素分析。从表 6 可以确信硅片中的杂质与作为原料的金属级硅相比大大地减小了。硅片的晶粒尺寸为数毫米至数厘米且其电阻率为 0.01Ω·cm（p 型）。

表 6

杂质	硅片
B	12ppm
Al	30ppm
Ni	<5ppm
Fe	1ppm
Cr	0.8ppm
Mn	<0.2ppm
Ti	<1ppm

（3）如此制成的硅片被置于如图 1D 所示的碳蒸发器中，且在氢的环境下，借助采用铟溶剂的液相生长方法，以 950°C 的生长起始温度和 5°C 的超冷却温度以及-1.5°C/分钟的温度下降速率，形成一个厚度 50μm 的硅层。

（4）P 的热扩散，是在 900°C 的温度下从 $POCl_3$ 扩散源扩散进入硅层的表面，以形成一个 n^+ 层，从而获得约 0.5μm 的结深。借助刻蚀除去由此形成的 n^+ 层的表面中的一个死层，从而获得具有适中的表面浓度的约 0.2μm 的结深。

（5）进一步，借助电子束汽相淀积在 n^+ 层上形成一层作为透明电极的约 0.1μm 厚的 ITO 膜。

（6）借助真空汽相淀积在透明电极上进一步形成集电极（Cr（0.02μm）/Ag（1μm）/Cr（0.004μm））。

（7）在作为基底的硅片的背面上蒸发铝，从而制成背电极。

对于由此制成的薄膜晶体太阳能电池，在 AM1.5（100mW/cm^2）的照度下测量 I-V 特性。作为测量的结果，具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.56V 的开路电压、30mA/cm^2 的短路光电流、0.78 的弯曲因子、和 13.1%的转换效率。

（例 3）

在本例中，通过使硅片与锡金属溶剂 206 相接触形成一个 p^+ 硅层，借助利用铟的液相生长方法在其上淀积出硅层，且利用该硅层作为有源层而

制成薄膜太阳能电池。以下按照图 2A 至 2H 所示的制造步骤来描述该制造工艺。

（1）散粒金属级硅被浸泡在加热至 120°C 的盐酸与过氧化氢的混合溶液中，以滤出杂质，然后用水清洗并干燥。随后，硅被加入石墨模具的槽中，如图 2A 所示。此时通过把其中弥散有 Si_3N_4 粉末的硅醇溶液预涂在模具的内部并在 400°C 的温度下对其进行热处理，从而在模具的槽的内表面上形成用于释放模具的涂层。

（2）模具被置于电炉中并被保持在高于硅的熔点的恒定温度（1460°C）。在适当的时间（30 分钟至 1 小时）过去之后，它在-6°C/分钟的温度下降速率下进行退火以实现固化，从而获得一片金属级硅（硅片）204。

（3）在固化的硅片被取出之后，如此制成的硅片被置于如图 2D 所示的碳蒸发器中。随后，蒸发器被置于电炉中且使金属溶剂与其上的硅片相接触。电炉的内部被保持在 1050°C，以使硅片的表面层溶解在锡溶剂中。这种状态被保持几个小时，以实现充分的饱和，且随后通过控制电炉使温度以-3°C/分钟的速率下降，从而使溶剂中的硅重新析出到硅片的表面上。在一小时的析出之后，使蒸发器滑动以取出锡溶剂，从而获得所希望的硅析出层 207。

表 7 示出了对所获得的片的表面，即在析出在硅片的表面上的硅层 207 中包含的元素的分析结果。

表 7

杂质	析出的硅层
B	6ppm
Al	0.4ppm
Ni	<5ppm
Fe	1.4ppm
Cr	0.03ppm
Mn	<0.2ppm
Ti	<1ppm

从表 7 可见，与散粒金属级硅原料相比，在硅析出层 207 中杂质的含

量大大地下降了。利用 SEM/EDX（扫描电镜/能谱弥散 X 射线探测器）对横截面的观测， 所获得的重新析出硅层的厚度约为 60μm.

利用热电动势法进行的 pn 测定表明析出的硅层是 p 型（p^+）的。

（4）如此制成的硅片被置于如图 2F 所示的碳蒸发器中， 且在氢的环境下，借助采用铟溶剂的液相生长方法，以 930°C 的生长起始温度和 7°C 的超冷却温度以及-25°C/分钟的温度下降速率，进一步形成厚度 40μm 的硅层。

（5）P 的热扩散是在 900°C 的温度下从 $POCl_3$ 扩散源扩散进入硅层的表面以形成一个 n^+层，从而获得约 0.5μm 的结深。借助刻蚀除去由此形成的 n^+层的表面中的一个死层，从而获得具有适中的表面浓度的约 0.2μm 的结深。

（6）另外，借助电子束汽相淀积在 n^+层上形成一层作为一个透明电极的约 0.1μm 厚的 ITO 薄膜。

（7）借助真空汽相淀积在透明电极上进一步形成集电极（Cr（0.02μm）/Ag（1μm）/Cr（0.004μm））。

（8）在作为基底的硅片的背面上蒸发铝，从而制成背电极。

对于如此获得的薄膜晶体太阳能电池，在 AM1.5（100mW/cm^2）的照度下测量 I-V 特性。作为测量的结果，具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.58V 的开路电压、31mA/cm^2 的短路光电流、0.76 的弯曲因子、和 13.7%的转换效率。

（例 4）

本例与例 3 的不同，在于太阳能电池是利用镓金属溶剂和 SiC 模具而制成的。

以下按照图 2A 至 2H 的制造步骤来描述该制造工艺。

（1）制成如图 2A 所示的 SiC 模具，且随后把其中弥散有 Si_3N_4 粉末的硅醇溶液加到模具的槽的内表面上，并随后在 600°C 下进行热处理，从而形成用于释放模具的涂层。

（2）散粒金属级硅被浸泡在加热至 120°C 的盐酸与过氧化氢的混合溶液中，以滤出杂质，然后用水清洗并干燥。随后，硅被加入模具的槽中。

（3）模具被置于电炉中并被保持于恒定温度 1480°C。在 40 分钟过去

之后，它在-7.5°C/分钟的温度下降速率下进行退火以实现固化，从而获得金属级硅（硅片）204.

（4）在固化的硅片被取出之后，如此制成的硅片被置于如图 2D 所示的碳蒸发器中。随后，蒸发器被置于电炉中且使锡金属溶剂与其上的硅片相接触。电炉的内部被保持在 650°C，以使硅片的表面层溶解在锡溶剂中。这种状态被保持几个小时，以实现充分的饱和，且随后通过控制电炉使温度以-4°C/分钟的速率下降，从而使溶剂中的硅重新析出到硅片的表面上。在 30 分钟的析出之后，使蒸发器滑动以取出锡溶剂，从而获得所希望的硅析出层 207。

表 8 示出了对所获得的片的表面，即在析出在硅片的表面上的硅层 207 中包含的元素的分析结果。

表 8

杂质	析出的硅层
B	8ppm
Al	<0.1ppm
Ni	<5ppm
Fe	0.2ppm
Cr	<0.01ppm
Mn	<0.2ppm
Ti	<1ppm

从表 8 可见，与散粒金属级硅原料相比，在硅析出层 207 中杂质的含量大大地下降了。从利用 SEM/EDX 对横截面的观测， 所获得的重新析出硅层的厚度约为 40μm.

借助热电动势法进行的 pn 测定，显示出析出的硅层是 p 型（p^+）的。

（5）如此制成的硅片被置于如图 2F 所示的碳蒸发器中， 且在氢的环境下，借助采用铟溶剂的液相生长方法，以 940°C 的生长起始温度和 6°C 的超冷却温度以及-1.0°C/分钟的温度下降速率，进一步形成厚度 40μm 的硅层。

（6）P 的热扩散是在 900°C 的温度下从 $POCl_3$ 扩散源扩散进入硅层的

表面中以形成一个 n^+层，从而获得约 0.5μm 的结深度。借助刻蚀除去由此形成的 n^+层的表面中的一个死层，从而获得具有适中的表面浓度的约 0.2μm 的结深度。

（7）进一步，借助电子束汽相淀积在 n^+层上形成一层作为一个透明电极的约 0.1μm 厚的 ITO 薄膜。

（8）借助真空汽相淀积在透明电极上进一步形成集电极（Cr（0.02μm）/Ag（1μm）/Cr（0.004μm））。

（9）在作为基底的硅片的背面上蒸发铝，从而制成背电极.

对于如此获得的薄膜晶体太阳能电池，在 AM1.5（100mW/cm^2）的照度下测量 I-V 特性。作为测量的结果，具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.56V 的开路电压、30mA/cm^2 的短路光电流、0.76 的弯曲因子、和 12.8%的转换效率。

（例 5）

本例与例 3 的不同，在于太阳能电池是利用铟金属溶剂和 Si_3N_4 模具而制成的。

以下按照图 2A 至 2H 的制造步骤来描述该制造工艺。

（1）制成如图 2A 所示的 Si_3N_4 模具。散粒金属级硅被浸泡在加热至 120°C 的盐酸与过氧化氢的混合溶液中，以滤出杂质，然后用水清洗并干燥。随后，硅被加入模具的槽中．模具被置于电炉中并被保持于 1460°C 的恒定温度。在 1 个小时过去之后，它在-5°C/分钟的温度下降速率下进行退火以实现固化，从而获得金属级硅（硅片）204。

（2）在固化的片状硅片被取出之后，如此制成的硅片被置于如图 2D 所示的碳蒸发器中。随后，蒸发器被置于电炉中且使铟金属溶剂与其上的硅片相接触。电炉的内部被保持在 800°C，以使硅片的表面层溶解在铟溶剂中。这种状态被保持几个小时，以实现充分的饱和，且随后通过控制电炉使温度以-3°C/分钟的速率下降，从而使溶剂中的硅重新析出到硅片的表面上。在 2 小时的析出之后，使蒸发器滑动以取出锡溶剂， 从而获得所希望的硅析出层 207。

表 9 示出了对所获得的片的表面，即在析出在硅片的表面上的硅层 207 中包含的元素的分析结果。

表 9

杂质	析出的硅层
B	5ppm
Al	<0.1ppm
Ni	<5ppm
Fe	0.1ppm
Cr	<0.01ppm
Mn	<0.2ppm
Ti	<1ppm

从表 9 可见，与散粒金属级硅原料相比，在硅析出层 207 中杂质的含量大大地下降了。通过 SEM/EDX 对横截面的观测， 所获得的重新析出硅层的厚度约为 40μm。

借助热电动势法进行的 pn 测定，显示出析出的硅层是 p 型（p^+）的。

（3 ）利用与在前面的溶解和重新析出步骤中所用的溶剂不同的另一铟溶剂，在该硅片的表面上，即在所析出的硅层 207 上， 进行液相生长。即，在氢的环境下，以 950°C 的生长起始温度和 4°C 的超冷却温度以及-1°C/分钟的温度下降速率，进一步形成厚度 40μm 的硅层。

（4）P 的热扩散是在 900°C 的温度下从 $POCl_3$ 扩散源扩散进入硅层的表面中以形成一个 n^+层，从而获得约 0.5μm 的结深。利用刻蚀除去由此形成的 n^+层的表面中的一个死层，从而获得具有适中的表面浓度的约 0.2μm 的结深。

（5）进一步，利用电子束汽相淀积在步骤（4）中制成的 n^+层上形成一层作为一个透明电极的约 0.1μm 厚的 ITO 薄膜。

（6）借助真空汽相淀积在透明电极上进一步形成集电极（Cr（0.02μm）/Ag（1μm）/Cr（0.004μm））。

（7）在作为基底的硅片的背面上蒸发铝，从而制成背电极。

对于如此获得的薄膜晶体太阳能电池，在 AM1.5（100mW/cm^2）的照度下测量 I-V 特性。作为测量的结果，具有 2cm^2 的电池面积的太阳能电池呈现出 0.58V 的开路电压、31mA/cm^2 的短路光电流、0.78 的弯曲因子、和

14.0%的转换效率。

如上所述，本发明能够在不需要对晶锭切片的情况下，以简单的步骤制造具有良好特性的薄膜晶体太阳能电池。因此，它使得能够商业化地大规模生产便宜、质量良好的薄膜太阳能电池。

图 1A

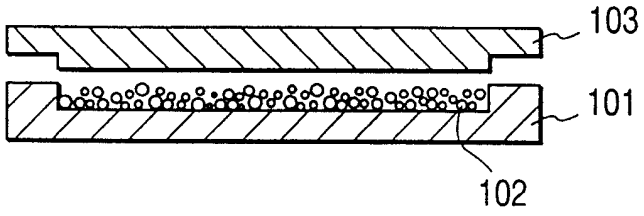


图 1B

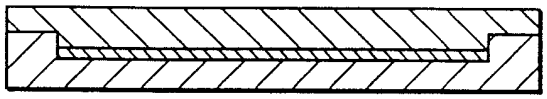


图 1C

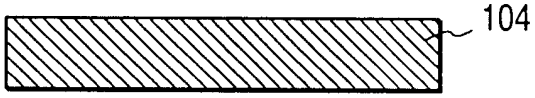


图 1D

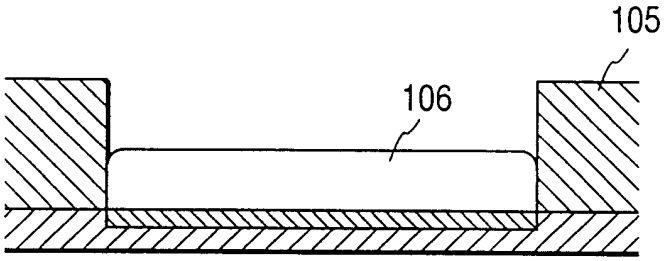


图 1G

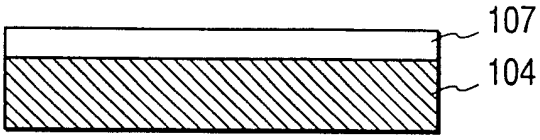


图 1F

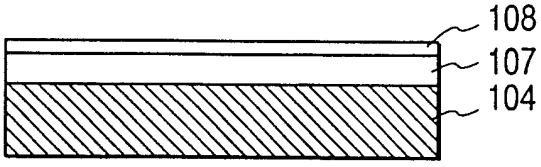


图 2A

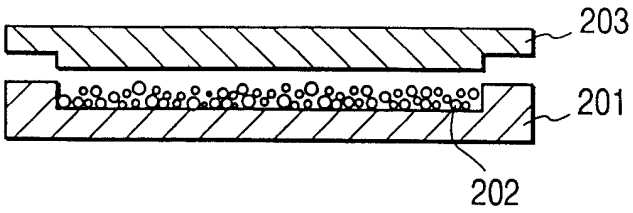


图 2B

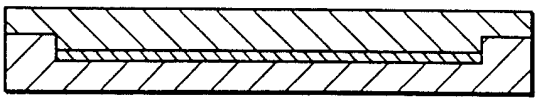


图 2C

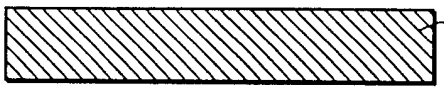


图 2D

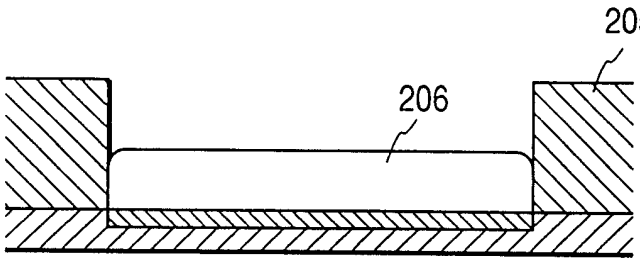


图 2E

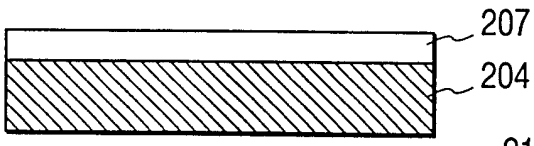


图 2F

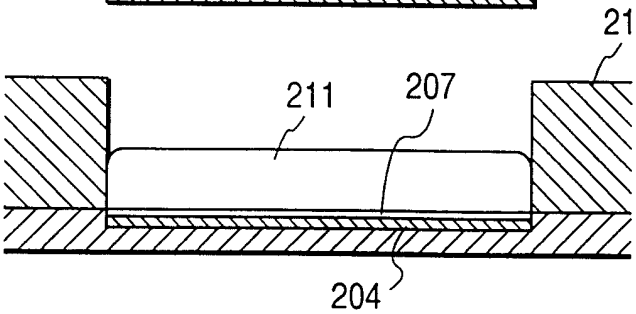


图 2G

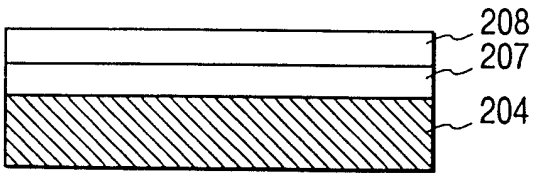


图 2H

