



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102709352 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210054850. 0

(22) 申请日 2012. 03. 05

(30) 优先权数据

069149/2011 2011. 03. 28 JP

218681/2011 2011. 09. 30 JP

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 藤本明 中西务 中村健二

益永久美 浅川钢儿

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈松涛 韩宏

(51) Int. Cl.

H01L 31/04(2006. 01)

H01L 31/0352(2006. 01)

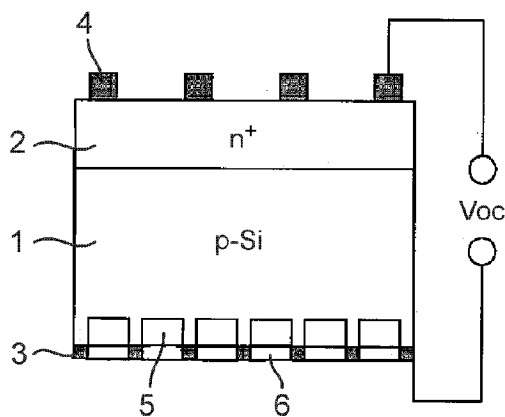
权利要求书 2 页 说明书 32 页 附图 37 页

(54) 发明名称

光电转换元件

(57) 摘要

一种光电转换元件包括光电转换层以包括层叠的第一金属层、半导体层和第二金属层。此外，第一金属层和第二金属层中的至少一个是具有多个通孔的纳米网状金属或者具有多个彼此分开设置于半导体层上的金属点的点状金属。光电转换层包括长波长吸收层，该长波长吸收层包含的杂质不同于用于半导体层的 p 型掺杂和 n 型掺杂的杂质。长波长吸收层位于距离纳米网状金属或者点状金属 5 纳米内的深度。



1. 一种光电转换元件,包括光电转换层以包括层叠的第一金属层、半导体层和第二金属层,其中,所述第一金属层和所述第二金属层中的至少一个是具有多个通孔的纳米网状金属,或者具有多个彼此分开设置于所述半导体层上的金属点的点状金属;

所述光电转换层还包括长波长吸收层,所述长波长吸收层包含的杂质不同于用于所述半导体层的 p 型掺杂和 n 型掺杂的杂质;以及

所述长波长吸收层位于距离所述纳米网状金属或者所述点状金属 5 纳米的深度内。

2. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,包含所述杂质的所述长波长吸收层的极性与所述光电转换层的极性相反。

3. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述纳米网状金属具有不小于 2 纳米且不大于 200 纳米的厚度,并且所述纳米网状金属具有所述通孔,每个所述通孔具有不小于 80 平方纳米且不大于 0.8 平方微米的平均开口面积。

4. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述金属点具有不小于 4 立方纳米且不大于 0.52 立方微米的平均体积,并且当所述平均体积小于 4×10^{-3} 立方微米时具有 1 纳米或者更大的平均间隔,或者当所述平均体积不小于 4×10^{-3} 立方微米时具有不小于 100 纳米且不大于 1 微米的平均间隔。

5. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述第一金属层或者所述第二金属层包括选自自由 Al、Ag、Au、Cu、Pt、Ni、Co、Cr 和 Ti 构成的组中的至少一种元素。

6. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述长波长吸收层包括选自自由 S、In、Se、Be、Cu、Li、Tl、Zn、Cd、O、Ga、Al 和 Mg 构成的组中的至少一种元素。

7. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述长波长吸收层具有不小于 10^{19} 厘米⁻³ 且不大于 10^{21} 厘米⁻³ 的杂质浓度以及不小于 10 纳米且不大于 1000 纳米的厚度。

8. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层是 p 型层或者 n 型层;并且所述半导体层包括单晶硅、多晶硅或者非晶硅。

9. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层是 p 型层或者 n 型层;并且所述半导体层包括化合物半导体。

10. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层包括 GaAs、CdTe 或者 SiC。

11. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层包括中心 p 型掺杂区域和与所述第一金属层相邻的 n 型掺杂区域。

12. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述第二金属层包括具有 2 纳米至 200 纳米的厚度并包括多个通孔的纳米网状铝。

13. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,通孔开口的面积为 80 平方纳米至 0.8 平方微米。

14. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层包括单晶硅,所述第二金属层是纳米网状 Ag,以及所述长波长吸收子区域包括 S。

15. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层包括单晶硅,所述第二金属层是纳米网状 Cu,以及所述长波长吸收子区域包括 S 和 O。

16. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,

所述半导体层包括单晶硅,所述第二金属层是纳米网状 Ag,以及所述长波长吸收子区域包括 Se。

17. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层包括单晶硅,所述第二金属层是纳米网状 Au,以及所述长波长吸收子区域包括 S。

18. 根据权利要求 1 所述的元件,其中,所述半导体层包括单晶硅,所述第二金属层是纳米网状 Au,以及所述长波长吸收子区域包括 In。

19. 根据权利要求 10 所述的元件,其中,在所述半导体层的所述中心 p 型掺杂中的 p 型掺杂剂的浓度是 1×10^{16} 厘米⁻³。

20. 根据权利要求 13 所述的元件,其中,在所述半导体层的所述长波长吸收子区域中的所述 S 的浓度是 1×10^{20} 厘米⁻³。

光电转换元件

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请基于并要求于 2011 年 3 月 28 日提交的在先日本专利申请 No. 2011-069149 和 2011 年 9 月 30 日提交的在先日本专利申请 No. 2011-218681 的优先权, 这些在先申请的全部内容在此通过参考而并入。

技术领域

[0003] 实施例基本上涉及光电转换元件。

背景技术

[0004] 利用半导体的一般光电转换元件由于由半导体的带隙确定的吸收波长带而不能充分吸收太阳光谱。例如, 硅单晶太阳能电池只能吸收 300-1100 纳米的光以提供大约 20% 或者更小的发电效率。因此, 为了提高一般的光电转换元件的发电效率, 有必要将吸收区域引入到光电转换层中以吸收光电转换层本身并不能吸收的长波长的光。此外, 已经提出一种增大载流子激发的方法以提供高效的光电转换元件。所述方法由于金属纳米结构中的等离子体共振而产生增强的电场。

发明内容

[0005] 本发明提供一种也能够吸收长波长范围内的光的光电转换元件。这样的长波长范围内的光是背景技术的光电转换元件已经无法吸收的。

[0006] 根据一实施例, 一种光电转换元件包括光电转换层以包括层叠的第一金属层、半导体层和第二金属层。此外, 第一金属层和第二金属层中的至少一个是具有多个通孔的纳米网状金属或者具有多个彼此分开设置于半导体层上的金属点的点状金属。光电转换层包括长波长吸收层, 该长波长吸收层包含的杂质不同于用于半导体层的 p 型掺杂和 n 型掺杂的杂质。长波长吸收层位于距离纳米网状金属或者点状金属 5 纳米的深度内。这样的光电转换元件能够提供高转换效率。

附图说明

[0007] 本公开的各个方面在阅读了下面的详细描述并参照附图后将变得明显。

[0008] 图 1 是示出背景技术的光电转换元件的太阳光谱 (AM1.5) 的曲线图。

[0009] 图 2 是示出背景技术的光电转换元件的单晶硅太阳能电池的光谱灵敏度特性的曲线图。

[0010] 图 3 是示出根据一实施例的光电转换元件的带隙能级的示意图。

[0011] 图 4 是示出根据所述实施例的光电转换元件在室温下的 ΔE 和热激发比率的表。

[0012] 图 5 是示出根据所述实施例的光电转换元件的太阳光谱的曲线图。

[0013] 图 6A 和 6B 是示出背景技术的光电转换元件的结构示意图。

[0014] 图 7A 和 7B 是示出根据所述实施例的具有长波长吸收层的光电转换元件的结构

示意图。

[0015] 图 8A 和 8B 是示出根据所述实施例的具有长波长吸收层和纳米网状电极的光电转换元件的结构示意图。

[0016] 图 9A 和 9B 是示出在金属纳米结构被光照射的情形下自由电子的运动的示意图。

[0017] 图 10A 和 10B 是纳米网状电极和点状金属的透视图。

[0018] 图 11A 和 11B 是金属纳米结构的示意图。

[0019] 图 12 是示出纳米网状电极的间隔与电场增强之间关系的曲线图。

[0020] 图 13 是示出点状金属的半径与局部电场的扩展之间关系的曲线图。

[0021] 图 14A-14F 是示出根据所述实施例的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0022] 图 15A-15E 是示出根据所述实施例的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0023] 图 16A-16D 是示出根据所述实施例的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0024] 图 17A-17F 是示出根据示例 2 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0025] 图 18A-18E 是示出根据示例 2 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0026] 图 19A-19D 是示出根据示例 2 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0027] 图 20A-20F 是示出根据示例 3 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0028] 图 21A-21E 是示出根据示例 3 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0029] 图 22A-22D 是示出根据示例 3 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0030] 图 23A-23F 是示出根据示例 4 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0031] 图 24A-24E 是示出根据示例 4 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0032] 图 25A-25D 是示出根据示例 4 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0033] 图 26A-26F 是示出根据示例 5 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0034] 图 27A-27E 是示出根据示例 5 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0035] 图 28A-28D 是示出根据示例 5 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0036] 图 29A-29F 是示出根据示例 6 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0037] 图 30A-30E 是示出根据示例 6 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0038] 图 31A-31D 是示出根据示例 6 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0039] 图 32A-32F 是示出根据示例 8 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0040] 图 33A-33E 是示出根据示例 8 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0041] 图 34A-34D 是示出根据示例 8 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0042] 图 35A-35F 是示出根据示例 9 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0043] 图 36A-36E 是示出根据示例 9 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0044] 图 37A-37D 是示出根据示例 9 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0045] 图 38A-38F 是示出根据示例 10 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0046] 图 39A-39E 是示出根据示例 10 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0047] 图 40A-40D 是示出根据示例 10 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0048] 图 41A-41F 是示出根据示例 11 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0049] 图 42A-42E 是示出根据示例 11 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0050] 图 43A-43D 是示出根据示例 11 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0051] 图 44A-44F 是示出根据示例 12 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0052] 图 45A-45E 是示出根据示例 12 的光电转换元件的制造方法的截面图。

[0053] 图 46A-46D 是示出根据示例 12 的光电转换元件的制造方法的截面图。

具体实施方式

[0054] 以下,将参照附图描述实施例。

[0055] 将参照附图描述根据一实施例的光电转换元件。只要可能,在整个附图中,相同的附图标记用于表示相同或者类似的部分。

[0056] 首先,将参照图 1 和 2 描述长波长吸收的原理。长波长吸收的原理是由于根据所述实施例的光电转换元件的光电转换层的带隙中的杂质能级。图 1 是示出背景技术的光电转换元件的太阳光谱 (AM1.5, 气团 1.5 作为太阳能光谱辐照度) 的曲线图。图 2 是示出根据背景技术的光电转换元件的单晶硅太阳能电池的光谱灵敏度特性的曲线图。图 1 的横轴和纵轴分别表示光的波长和光谱灵敏度特性。此外,图 2 的横轴和纵轴分别表示光的波长和量子效率。

[0057] 如图 1 所示,太阳光谱是基于太阳的黑体辐射。因此,辐射的光的波长处于 300 纳米至 2500 纳米,即长波长的宽范围。

[0058] 另一方面,如图 2 所示,单晶硅的光吸收光谱由硅的带隙,即 1.12eV,确定。因此,应当注意,光可以仅在 300-1100 纳米的窄范围内被吸收。由于该原因,光吸收电流在背景技术的光电转换元件中仅由太阳光的一部分产生。结果,背景技术的光电转换元件具有 20% 的低发电效率。

[0059] 在此,一般地,窄带隙的半导体,例如锗,在较长的波长范围内用于光电转换元件似乎是有利的。但是,窄带隙扩展了待吸收的光的波长范围,同时降低了光电转换元件的开路电压,从而导致其发电效率没有增加。实际上,发电效率由于低开路电压而降低。

[0060] 因此,光电转换元件必须吸收长波长范围内的光同时保持特定的带隙 (1-2eV)。

[0061] 结果,发明人发现形成在带隙中的杂质能级吸收长波长的光。具体地,光被带隙中的杂质能级吸收以产生电子和空穴。如果电子(空穴)在室温下被热激发到导带(价带),电子(空穴)可以作为光电流取出。

[0062] 图 3 是示出根据所述实施例的光电转换元件的带隙能级的示意图。

[0063] 图 3 示出如果杂质能级和导带(价带)之间的带隙差 ΔE 是 0.1eV,则电子(空穴)通过热激发被取出到导带(价带),从而允许它吸收光。但是,具有这样的 0.1eV 带隙差的杂质能级未必形成。或者,杂质能级可以形成为恰好产生杂质能级和导带(价带)之间的带隙差,如果该带隙差允许电子(空穴)从杂质能级激发到导带(价带)并被取出的话。

[0064] 图 4 是示出根据所述实施例的光电转换元件在室温下的 ΔE 和热激发比率 $\exp(\Delta E/RT)$ 的表。

[0065] 如图 4 所示,小 ΔE 增大了从杂质能级到导带(价带)的热激发比率 $\exp(\Delta E/RT)$,从而允许它取出电子(空穴)作为光电流。另一方面,大 ΔE 减小了热激发比率,从而使得难以取出电子(空穴)作为光电流。因此, ΔE 并不优选太大,而是优选 ΔE 小于 0.1eV。

[0066] 此外,图 5 是示出根据所述实施例的光电转换元件的太阳光谱的曲线图。

[0067] 图 5 示出如果硅的带隙 E_g 是 1.12eV 而 ΔE 是 0.1eV 时在太阳光谱中光吸收区域

延伸到长波长区域大约 100 纳米。

[0068] 在此,用于硅的杂质能级的杂质包括 S、In、Se 和 S-O。用于化合物半导体中的杂质能级的杂质包括 Be、Cu、Li、Tl、Zn、Cd、O、Zn-O。但是,在硅或者化合物半导体中,杂质并不仅限于上述物质。

[0069] 此外,用于电子和空穴的掺杂剂(例如,Ga、Al、Mg)的数种组合允许光在不小于带隙的长波长范围内被吸收。

[0070] 将参照图 6A-7B 描述根据所述实施例的光电转换元件的结构。图 6A 是示出背景技术的光电转换元件的结构示意性视图。图 6B 是示出光的波长和背景技术的光电转换元件的量子效率之间关系的曲线图。图 7A 是示出根据所述实施例的具有长波长吸收层的光电转换元件的结构示意图。图 7B 是示出光的波长和根据所述实施例的具有长波长吸收层的光电转换元件的量子效率的关系的曲线图。

[0071] 如图 6A 所示,在背景技术的光电转换元件中,n+ 层 2 层叠在 p 型硅层 1 上,前电极 4(第一金属层)设置在 n+ 层 2 的表面。此外,后电极 3 设置在 p 型硅层 1 的后表面。在背景技术的光电转换元件中,当外部光入射到 p 型硅层 1 上时,电子和空穴根据带隙中的能级被分开进入导带和价带中,并作为光电流取出到外部电源 Voc。

[0072] 图 6B 示出长波长的光降低背景技术的光电转换元件的量子效率。因此,长波长光降低量子效率,从而使得不可能取出光电流到外部。

[0073] 如图 7A 所示,在根据所述实施例的具有长波长吸收层的光电转换元件中,以与图 6A 中相同的方式,n+ 层 2 层叠在 p 型硅层 1 上,前电极 4(第一金属层)设置在 n+ 层 2。此外,后电极 3 设置在 p 型硅层 1 的后表面。进一步地,长波长吸收层 5 设置在 p 型硅层 1 的后表面以不接触后电极 3。长波长吸收层 5 从 p 型硅层 1 的后表面掺杂杂质。在此,具有长波长吸收层 5 的光电转换元件可以提供对应于带隙的 1.12eV 的电压。

[0074] 在这种情况下,如图 7B 所示,根据所述实施例的光电转换元件具有长波长吸收层 5 以吸收长于如图 6B 所示的波长的光。因此,附加的吸收区域出现在更长的波长范围(在图 7B 中由虚线表示)中。

[0075] 然而,在如图 7B 的虚线所示的更长的波长范围中吸收区域的量子效率较小。这可以如下地进行理解。长波长吸收层 5 中的掺杂浓度至多在从 1×10^{20} 厘米⁻³ 到 1×10^{21} 厘米⁻³ 的范围内。结果,光的吸收系数大,而每单位体积的光吸收量变小,从而降低了实际的光谱灵敏度。

[0076] 因此,对于根据所述实施例的具有长波长吸收层的光电转换元件需要增大每单位体积的光吸收量的方法。

[0077] 本发明人已经发现光电转换元件的以下结构有助于光吸收量。在该结构中,通过由于金属纳米结构而导致的等离子体共振来产生增强的电场,从而增大载流子激发。载流子激发在紧接着金属纳米结构下方几十纳米的深度处产生几到几百倍于正常电场的增强电场。利用具有这样的电场增强效果的金属纳米结构,增强的电场有助于光吸收量。具有上述结构的光电转换元件使得能够明显增大长波长吸收层 5 的光吸收量。

[0078] 图 8A 是示出根据所述实施例的具有长波长吸收层和纳米网状电极的光电转换元件的结构示意图。图 8B 是示出光的波长和根据所述实施例的具有长波长吸收层和纳米网状电极的光电转换元件的量子效率之间关系的曲线图。

[0079] 如图 8A 所示,在根据所述实施例的具有长波长吸收层和纳米网状电极的光电转换元件中,以与图 7A 中相同的方式,将 n+ 层 2 层叠在 p 型硅层 1 上,前电极 4(第一金属层)设置到 n+ 层 2 的表面。此外,后电极 3 设置到 p 型硅层 1 的后表面。此外,长波长吸收层 5 设置到 p 型硅层 1 的后表面以使得长波长吸收层 5 不接触后电极 3。长波长吸收层 5 从 p 型硅层 1 的后表面掺杂杂质。纳米网状电极 6 设置在后电极 3 之间以使得纳米网状电极 6 接触长波长吸收层 5。纳米网状电极 6 在长波长吸收层 5 上形成金属微观结构。

[0080] 在此,如图 8A 所示,以与图 7A 中的相同方式,该实施例的光电转换元件具有长波长吸收层 5 和纳米网状电极 6 以使得长波长吸收层 5 不接触后电极 3,从而允许获得对应于长波长吸收层 5 的带隙的电压。长波长吸收层 5 还在图 8B 的长波长侧增加附加的吸收区域(图 8B 中的虚线)。此外,由于电场的增强效果,长波长吸收层 5 具有其上的纳米网状电极 6 以增大光吸收量。如图 8B 中的粗虚线所示,光吸收量的增大提高了量子效率。

[0081] 此外,当长波长吸收层 5 掺杂过量的杂质(超过 1×10^{22} 厘米⁻³)时,半导体自身,即基材的固态属性(包括带隙)会完全改变。过量的杂质会防止长波长吸收区域(在图 7 和 8B 中由虚线表示)的形成。

[0082] 并且,通过纳米网状电极 6 产生的增强电场的强度为其正常强度的几到几百倍。在这种情况下,长波长吸收层 5 中的杂质的低掺杂量减少了长波长区域中的吸收量。因此,其中的吸收量优选为大约 1×10^{19} 厘米⁻³。

[0083] 此外,长波长吸收层 5 有必要设置在纳米网状电极 6 的附近。这是因为由于纳米网状电极 6 而产生的增强电场在紧接着纳米网状电极 6 的下方数 10 纳米的深度内产生,并且增强电场在紧接着纳米网状电极 6 下方达到峰值。因此,长波长吸收层 5 优选安置在与纳米网状电极 6 相距 5 纳米的深度内,以便长波长吸收层 5 受益于该增强电场。

[0084] 由于纳米网状电极 6 所致的电场增强的范围是紧挨着纳米网状电极 6 下方的几十纳米的范围内,并且直接在纳米网状电极 6 下方达到峰值,从而允许具有 10 纳米厚度的长波长吸收层 5 受益于电场增强。

[0085] 此外,长波长吸收层 5 掺杂有杂质以允许在与其表面相距大约 1000 纳米的深度处至多大约 1×10^{19} 厘米⁻³ 的高浓度。然而,电场增强是在紧接着纳米网状电极 6 的下方几十纳米的范围内。因此,1000 纳米对于长波长吸收层 5 是一足够厚度。

[0086] 如上面描述的,根据所述实施例的如图 8A 所示的光电转换元件设置有长波长吸收层 5 和纳米网状电极 6,从而提供比背景技术的光电转换元件的发电效率更高的发电效率。

[0087] 接下来,将参照图 9A 和 9B 描述利用由于金属纳米结构而导致的等离子体共振来产生增强电场的原理。图 9A 和 9B 是分别示出在金属纳米结构被光照射的情形下自由电子的运动和局部电场的产生的示意图。

[0088] 图 9A 示出金属纳米结构 10 具有与光 12 的波长相当或者更小的尺寸并且用光 12 照射。已知这样的用光照射的精细金属纳米结构 10 在其中激发表面等离子体。当金属纳米结构 10 由光 12 进行照射时,自由电子 11 垂直于光 12 的行进方向而在金属纳米结构 10 中振动。此时,由于自由电子的振动,在金属纳米结构 10 的上表面(用光 12 照射的一侧)上产生密集部分和稀疏部分。密集部分包括密集的自由电子。稀疏部分包括稀疏的自由电子。

[0089] 如图 9B 所示,局部电场 15 在金属纳米结构 10 的附近激发以平行于光 12 的行进方向振动。在此时激发的局部电场 15 具有高达几百倍于由光 12 产生的电场的强度以增强电子-空穴对的激发。

[0090] 在此,将参照图 10A 和 10B 描述包括纳米网状电极 6 和点状金属 7 的金属纳米结构。图 10A 是示出纳米网状电极 6 的透视图。图 10B 是示出点状金属 7 的透视图。

[0091] 多孔膜可用作金属纳米结构,例如,纳米网状金属 6。在多孔膜结构中,两个或多个开口(通孔)设置于连续的金属膜,如图 10A 所示。开口具有与入射光的波长相当尺寸。

[0092] 或者,在用作金属纳米结构的多孔膜结构中,两个或多个点状金属 7 形成在 p 型硅层 1 上,如图 10B 所示。金属点具有与入射光的波长相当的直径 r 并以规则的距离 l 设置。

[0093] 接下来,将参照图 11A 和 11B 描述通过金属纳米结构激发的强局部电场的情况。

[0094] 图 11A 是金属纳米结构的示意图。图 11B 是示出金属纳米结构通过有限差分域(FDTD)方法的仿真图。

[0095] 如图 11A 所示,如果 A121 的厚度是 30 纳米并且开口 23(通孔)在 A121 中制备,形成 Si₂₀/Al(铝)₂₁/空气 22 的结构。A121 的开口 23 具有 100 纳米的直径和 200 纳米的间距 l 。

[0096] 图 11B 是示出当入射光 24($\lambda = 1000$ 纳米,行进方向)入射在图 11A 的结构上时的电场强度通过有限差分域(FDTD)方法的仿真图。该仿真表明电场在 A121 的端部附近增强,从而产生局部电场 25。

[0097] 此外,将参照图 12 描述纳米网状电极 6,即金属纳米结构的开口间隔与电场增强之间的关系。图 12 是示出纳米网状电极 6 的开口间隔与电场增强之间关系的曲线图。纵轴和横轴分别表示电场强度和纳米网状电极 6 的开口间隔。

[0098] 如图 12 所示,在光的波长不小于大约 1000 纳米的区域中,开口(通孔)23 的间距 l 可以不大于 1 微米以为了 A121 的端部产生电场增强。当间距 l 转换为每一开口 23 的面积时,所述面积可以不大于 0.8 平方微米。此外,开口 23 的间距 l 与开口 23 的间距 l 的工作精度可以为大约几十纳米。当转换为每一开口 23 的面积时,所述面积可以不小于 80 平方纳米。

[0099] 此外,上述仿真表明以下情况。当 A121 的膜厚度不小于 2 纳米时,可以充分地产生电场增强。此外,当 A121 的膜厚度厚于 200 纳米时,电场增强饱和。

[0100] 并且,已经以与对纳米网状电极 6 相同的方式对点状金属 7,即金属纳米结构执行仿真。图 13 是示出点状金属 7 的半径与局部电场的范围之间的关系的曲线图。纵轴和横轴分别表示紧接着点状金属 7 的下方的局部电场的范围和点状金属 7 的半径。

[0101] 如图 13 所示,点状金属 7 的半径在 1 纳米至 1000 纳米的范围。当点状金属 7 假定成球状时,该范围对应于具有不小于 4 立方纳米并且不大于 0.52 立方微米的体积的点状金属 7。具有这样体积的点状金属可以产生高的电场增强效果。

[0102] 以下情形已经被阐明。当电场增强正在 1000 纳米或者更大的范围内产生时,电能移动到点状金属 7 之间的过窄的空间,从而降低电场增强效果。

[0103] 如图 13 所示,小尺寸的点状金属 7 将局部电场的范围限定到大约其尺寸的一半。具体地,具有 1 纳米半径的点状金属 7(体积 4 立方纳米)提供 1 纳米范围(大致等于该半径)的局部电场。但是,大尺寸的点状金属 7 并不必然提供大范围的局部电场。具有大于

特定长度的半径的点状金属 7 可以提供仅 100 纳米或者更小范围的局部电场。具体地,具有 10 纳米或者更大半径的点状金属 7 (体积为 4×10^{-3} 立方微米) 提供大约 100 纳米或者更小范围的局部电场。

[0104] 因此,当点状金属具有小于 4×10^{-3} 立方微米的体积并且两个彼此相邻的点状金属 7 之间的距离是 1 纳米或者更大时,在这两个点状金属 7 之间不发生能量转移。

[0105] 当点状金属具有大于 4×10^{-3} 立方微米的体积并且两个彼此相邻的点状金属 7 之间的距离是 100 纳米或者更大时,在两个点状金属 7 之间不发生能量转移。

[0106] 然而,当两个点状金属 7 之间的距离太长时,点状金属 7 的占有比降低以削弱了电场增强,从而导致彼此相邻的两个点状金属 7 之间不大于 1 微米的优选距离。

[0107] 接下来,将在以下描述从长波长吸收层 5 产生的载流子的情况。

[0108] 如图 7A 所示,载流子,即从长波长吸收层 5 产生的电子扩散通过 p 型层 (P 型硅衬底) 并需要到达 p 型硅层 1 的表面的 n+ 层 2 附近的耗尽层 (未示出)。因此,载流子的寿命必须非常长或者 p 型硅层 1 必须被制造得薄。

[0109] 使 p 型硅层 1 变薄可能使得硅的吸收波长处的量子效率降低,从而产生不期望的结果。当载流子本身具有长的寿命时,载流子即产生的电子完全扩散通过 p 型硅层 1 并可以到达 p 型硅层 1 的表面的 n+ 层 2 附近的耗尽层。因此,载流子的这样的长寿命可以保持量子效率。

[0110] 相反,一些困难,例如载流子的短寿命防止载流子完全扩散通过 p 型硅层 1 以到达 p 型硅层 1 的表面的 n+ 层 2 附近的耗尽层,从而产生量子效率降低的危险。因此,优选实施例采用具有与 p 型硅层 1 的极性相反的极性的 n 型层作为长波长吸收层 5。

[0111] 这样的配置形成 p-n 结以在 n 型长波长吸收层 5 与 p 型硅层 1 之间产生内建电势。少数载流子即空穴在作为 n 型层的长波长吸收层 5 中产生。当空穴到达在包括 n 型长波长吸收层 5 和 p 型硅层 1 的 p-n 结处的耗尽层时,内建电势将空穴带入 p 型硅层 1 (衬底) 中。

[0112] 长波长吸收层 5 即 n 型层薄至几微米或者更小,从而允许空穴容易地到达后电极。因此,使衬底变薄或者关心载流子的寿命不是必须的。这使得能够有效地取出在长波长吸收层 5 中产生的光电流。

[0113] 包括 P、Sb、B 的元素可以用于使长波长吸收层 5 成为具有与光电转换层即 p 型硅层 1 的极性相反的极性的 n 型层。

[0114] 将参照图 14A-16D 描述根据实施例的光电转换元件的示例性制造方法。图 14A-16D 是示出根据实施例的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0115] 此外,为了形成具有不大于 200 纳米 -300 纳米的开口的金属电极图案,有必要使用用于制造半导体集成电路的最新曝光系统和 EB 光刻系统。然而,利用先进的曝光系统和 EB 光刻系统并不能实现大面积和成本降低。纳米压印是用于实现大面积和成本降低的有前景的方法之一。将描述纳米网状金属 (金属薄膜) 的产生方法。

[0116] 如图 14A 所示,具有 1×10^{16} 厘米⁻³ 掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 制备为衬底,然后通过对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化,形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0117] 如图 14B 所示,利用光刻方法将二氧化硅膜 31 构图为宽度 100 微米且间距 1 毫米的格栅形状图案。

[0118] 进一步,如图 14C 所示,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模,植入 S (硫) 离子以形成

长波长吸收层 33。

[0119] 如图 14D 所示, 去除二氧化硅掩模 32, 然后对所植入的 S 进行激活退火以形成长波长吸收层 33。在距离硅表面 100 纳米内以 S 对长波长吸收层 33 进行掺杂至 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0120] 如图 14E 所示, 在已经掺杂 S 的相对侧面植入 P(磷) 离子。然后进行 P 离子的离子植入、激活退火后, 从而在距离硅表面 200 纳米内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0121] 如图 14F 所示, 利用沉积方法, 在已经掺杂有 S 的该侧面形成具有 30 纳米厚度的 Ag 层, 从而提供 Ag 层 35。

[0122] 此外, 如图 15A 所示, 在形成在 p 型硅单晶衬底 30 的后表面上的 Ag 层 35 上形成抗蚀剂 36。

[0123] 如图 15B 所示, 进行压印如下。在加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36, 以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有尺寸为 200 纳米(该形状形成为具有 9 平方厘米的面积)的凸起形状。

[0124] 如图 15C 所示, 在压印后, 冷却 p 型硅单晶衬底 30 并且随后释放石英压模 37。结果, 具有 200 纳米尺寸的下凹形状形成在抗蚀剂 36 上。

[0125] 此外, 如图 15D 所示, 通过 CF₄ 的反应离子蚀刻 (RIE), 蚀刻具有下凹形状的抗蚀剂 36, 从而暴露抗蚀剂 36 的底部。

[0126] 如图 15E 所示, 在暴露抗蚀剂 36 的底部后, 通过离子铣削 (ion milling) 对 Ag 层 35 进行蚀刻。在蚀刻 Ag 层 35 后, 去除留在其上的抗蚀剂 36, 从而在 Ag 层 35 中形成具有开口(通孔)的纳米网状金属 38(金属薄膜)。

[0127] 如图 16A 所示, 将抗蚀剂 39 涂覆在纳米网状金属 38(金属薄膜)和 p 型硅单晶衬底 30 上。利用光刻方法对没有掺杂 S 的部分, 即长波长吸收层 33 进行曝光和显影, 从而形成抗蚀剂图案。

[0128] 如图 16B 所示, 利用抗蚀剂图案作为掩模, 通过离子铣削蚀刻纳米网状金属 38(金属薄膜), 从而去除纳米网状金属 38(金属薄膜)。然后, 去除在蚀刻后留下的抗蚀剂。结果, 纳米网状电极 38 的除了刚好在长波长吸收层 33 上的部分之外的任何部分被去除。

[0129] 此外, 如图 16C 所示, 将后电极 40 形成在已经通过剥离工序去除纳米网状金属 38(金属薄膜)的部分上。

[0130] 最后, 如图 16D 所示, 在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41(第一金属层), 从而完成光电转换元件。

[0131] 如上所述, 已经描述了基于硅单晶衬底的光电转换元件。除基于上面的光电转换元件之外, 还可以利用与上面描述的方法类似的方法形成基于多晶衬底、非晶硅衬底或者化合物半导体衬底的另一光电转换元件, 其具有长波长吸收层 33 和形成在长波长吸收层 33 上的纳米网状金属 38(金属薄膜)。此外, 化合物半导体衬底的材料示例包括 GaAs、CdTe 和 CIS(由 CuInSe₂ 制成的黄铜矿化合物半导体)系统。

[0132] 示例

[0133] 将通过示例更详细地描述根据实施例的光电转换元件。光电转换元件形成为具有 9 平方厘米大小以评价它们的特性。此外, 在下面的示例中, 针对纳米压印来描述纳米网状金属和点状金属的制造方法, 但是其它方法(例如, 自组织)也能够用于制造纳米网状金属

和点状金属。

[0134] 示例 1-17 的概况在表 1 中列出。

[0135] [表 1]

[0136]

	p 型衬底	用于长波长吸收层的掺杂材料	电极材料	电极的结构	光电转换效率
示例 1	单晶硅	S	Ag	纳米网状电极	12%
示例 2	单晶硅	S	Au	纳米网状电极	11.8%
示例 3	单晶硅	S,O	Cu	纳米网状电极	12.5%
示例 4	单晶硅	Se	Ag	纳米网状电极	13%
示例 5	单晶硅	In	Au	纳米网状电极	11.5%
示例 6	单晶硅	Mg,Ga	Cu	纳米网状电极	11.5%
示例 7	单晶硅(薄)	S	Ag	纳米网状电极	13.6%
示例 8	单晶硅	S	Ag	点状金属	11%
示例 9	单晶硅	Se	Au	点状金属	11.2%
示例 10	单晶硅	In	Cu	点状金属	11.2%
示例 11	多晶硅	S	Ag	纳米网状电极	10.5%
示例 12	多晶硅	S	Ag	点状金属	9.5%
示例 13	单晶硅	S,P	Ag	纳米网状电极	13.5%
示例 14	单晶硅	S,O,P	Cu	纳米网状电极	14%
示例 15	单晶硅	Mg,Ga,P	Cu	纳米网状电极	13%
示例 16	单晶硅	Se,P	Au	点状金属	13%
示例 17	多晶硅	S,P	Ag	纳米网状电极	12%

[0137] 在此,示例 14 示出最高的光电转换效率,即 14%,提供了示例 1-17 中最好的结果。

[0138] 示例 1(单晶硅、S、Ag、纳米网状电极)

[0139] 将参照图 14A-16D 描述根据示例 1 的光电转换元件的制造方法。图 14A-16D 是示出根据所述实施例的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0140] 如图 14A 所示,将 p 型硅单晶衬底 30 制备为具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 立方厘米的掺杂浓度的衬底。通过热氧化,在 p 型硅单晶衬底 30 上形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0141] 如图 14B 所示,通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上之后,将所涂覆的抗蚀剂在加热板上以

110℃加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。然后,利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状。利用抗蚀剂作为掩模,在 30sccm CF_4 、10mTorr 压力和 100WRF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。在 CF_4 RIE 后,通过有机溶剂去除在蚀刻后留下的抗蚀剂,从而形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0142] 进一步,如图 14C 所示,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模,在 20keV 植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下植入 S 离子。

[0143] 如图 14D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000℃下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0144] 如图 14E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,将 P 离子植入在已经掺杂 S 的相对侧面。在离子植入之后,在 800℃下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0145] 如图 14F 所示,利用蒸发法,将具有 30 纳米厚度的 Ag 层 35 形成在已经掺杂 S 的侧面。

[0146] 此外,如图 15A 所示,通过乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 以提供抗蚀剂溶液。通过旋涂,将该溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 的后表面上的 Ag 层 35 上。所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110℃加热 90 秒以蒸发溶剂。

[0147] 如图 15B 所示,在加热在其上具有抗蚀剂 36 的 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,执行压印以使得石英压模 37 在 10MPa 压力下被按压到抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的大小、间距和高度分别为 100 纳米、200 纳米和 150 纳米。当石英压模 37 被按压时,其具有凸起形状的表面接触抗蚀剂 36。

[0148] 如图 15C 所示,在压印后,冷却 p 型硅单晶衬底 30 并且随后释放石英压模 37。结果,在抗蚀剂 36 上形成具有 100 纳米尺寸、200 纳米间距和 100 纳米深度的下凹形状。

[0149] 如图 15D 所示,在 30sccm CF_4 、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,通过 CF_4 的反应离子蚀刻 (RIE) 对具有下凹形状的抗蚀剂 36 蚀刻 30 秒,从而暴露抗蚀剂 36 的底部以露出 Ag 层 35。

[0150] 如图 15E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Ag 层 35 蚀刻 80 秒以形成具有开口 (通孔) 的纳米网状电极 38。通过离子铣削,使 Ag 层 35 具有 100 纳米的开口尺寸和 200 纳米的开口间距的图案。在此,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0151] 如图 16A 所示,通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上后,所涂覆的抗蚀剂在 110℃下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。该格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有 S 掺杂的部分而不是长波长吸收层 33。

[0152] 此外,如图 16B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 80 秒,以去除纳米网状金属

38(金属薄膜)。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,去除长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38。

[0153] 如图 16C 所示,通过剥离方法,在已经去除纳米网状金属 38(金属薄膜)的部分上形成后电极 40。

[0154] 最后,如图 16D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷技术在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41(第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的光电转换元件。

[0155] (太阳能电池的特性)

[0156] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下对于光电转换效率进行评价。结果,具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 12% 的优良值。

[0157] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件展现出 10.0% 的光电转换效率。背景技术的硅单晶光电转换元件既不具有 S 掺杂的长波长吸收层 33,也不具有纳米网状电极 38。

[0158] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。然而,示例 1 的实施例的具有 S 掺杂长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也在 1100 纳米 -1500 纳米范围内具有光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0159] 结果表明,S 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。示例 2(单晶硅、S、Au、纳米网状电极)

[0160] 将参照图 17A-19D 描述根据示例 2 的光电转换元件的制造方法。图 17A-19D 是示出根据示例 2 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0161] 如图 17A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0162] 如图 17B 所示,通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。该格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。随后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0163] 而且,如图 17C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 植入 S 离子。

[0164] 如图 17D 所示,在利用氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0165] 如图 17E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂

S 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0166] 如图 17F 所示,通过蒸发法,在已经掺杂有 S 的侧面上形成具有 30 纳米厚度的 Au 层,从而形成 Au 层 50。

[0167] 此外,如图 18A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂溶液在涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 上的 Au 层 50 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 而获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0168] 如图 18B 所示,执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸、间距和高度分别为 300 纳米、150 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0169] 此外,如图 18C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。该压印在抗蚀剂 36 上形成具有 300 纳米间距、150 纳米尺寸和 100 纳米深度的下凹形状。

[0170] 如图 18D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,将下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄RIE 后,暴露抗蚀剂 36 的底部以露出 Au 层 50。

[0171] 如图 18E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Au 层 50 蚀刻 90 秒以形成具有开口 (通孔) 的纳米网状电极 38。离子铣削使 Au 层 50 上形成图案。该图案具有开口 (通孔),该开口具有 150 纳米的尺寸和 300 纳米的间距。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0172] 如图 19A 所示,通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上后,所涂覆的抗蚀剂以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。该格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露除了没有掺杂 S 的长波长吸收层 33 之外的部分。

[0173] 此外,如图 19B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 90 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,去除除了在长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38。

[0174] 如图 19C 所示,通过剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0175] 最后,如图 19D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41 (第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0176] (太阳能电池的特性)

[0177] 如上所述地制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 11.8% 的优良值。

[0178] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件在没有 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的情形下展现出 10.0% 的光电转换效率。

[0179] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,示例 2 的实施例的具有 S 掺杂长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米 -1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0180] 结果表明, S 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。示例 3(单晶硅、S-O、Cu、纳米网状电极)

[0181] 将参照图 20A-22D 描述根据示例 3 的光电转换元件的制造方法。图 20A-22D 是示出根据示例 3 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0182] 如图 20A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0183] 如图 20B 所示,通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。该格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100WRF 能量的条件下将二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。随后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物,以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的二氧化硅掩模 32。

[0184] 而且,如图 20C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模同时植入 S 和 O 离子。

[0185] 如图 20D 所示,在利用氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,以 1000°C 执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0186] 如图 20E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 S 和 O 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,以 800°C 执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0187] 如图 20F 所示,通过蒸发法,在已经掺杂 S 的侧面上形成具有 30 纳米厚度的 Cu 层,从而形成 Cu 层 51。

[0188] 此外,如图 21A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 上的 Cu 层 51 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.), 获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0189] 如图 21B 所示,执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸、间距和高度分别为 400 纳米、200 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0190] 此外,如图 21C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。该压印在抗蚀剂 36 上形成具有 400 纳米间距、150 纳米尺寸和 100 纳米深度的下凹形状。

[0191] 如图 21D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Cu 层 51。

[0192] 如图 21E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Cu 层 51 蚀刻 90 秒以形成具有开口(通孔)的纳米网状电极 38。离子铣削在 Cu 层 51 上形成图案。该图案具有开口(通孔),该开口具有 150 纳米的尺寸和 300 纳米的间距。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0193] 如图 22A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆到纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上之后,所涂覆的抗蚀剂在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。该格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 S 的部分。

[0194] 此外,如图 22B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 90 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,去除除了在长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38。

[0195] 如图 22C 所示,通过剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0196] 最后,如图 22D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41 (第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0197] (太阳能电池的特性)

[0198] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,具有 S 和 O 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 12.5% 的优良值。

[0199] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件在没有 S 和 O 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的情形下表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0200] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,示例 3 的实施例的具有 S 掺杂长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。S 和 O 可以形成 S-O 吸收对,从而与单 S 掺杂相比提高了吸收量和转换效率。

[0201] 结果表明, S 和 O 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。示例 4 (单晶硅、Se、Ag、纳米网状电极)

[0202] 将参照图 23A-25D 描述根据示例 4 的光电转换元件的制造方法。图 23A-25D 是示出根据示例 4 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0203] 如图 23A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0204] 如图 23B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。随后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0205] 而且,如图 23C 所示,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 Se 离子。

[0206] 如图 23D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0207] 如图 23E 所示,在 20keV 的植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在已经掺杂 Se 的相对侧面离子植入 P。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0208] 如图 23F 所示,将具有 30 纳米的厚度的 Ag 层通过蒸发法形成在已经掺杂 Se 的侧面上,从而形成 Ag 层 35。

[0209] 此外,如图 24A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂溶液在涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 上的 Ag 层 35 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 而获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0210] 如图 24B 所示,执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸、间距和高度分别为 200 纳米、100 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0211] 此外,如图 24C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。该压印在抗蚀剂 36 上形成具有 400 纳米间距、150 纳米尺寸和 100 纳米深度的下凹形状。

[0212] 如图 24D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Ag 层 35。

[0213] 如图 24E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Ag 层 35 蚀刻 90 秒以形成具有开口 (通孔) 的纳米网状电极 38。离子铣削在 Ag 层 35 上形成图案。图案具有开口 (通孔),该开口具有 150 纳米的尺寸和 300 纳米的间距。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0214] 如图 25A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA

KOYO Co., Ltd.) 的溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上后,所涂覆的抗蚀剂以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔,从而暴露没有掺杂 Se 的部分。

[0215] 此外,如图 25B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 90 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,去除除了长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38。

[0216] 如图 25C 所示,通过剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0217] 最后,如图 25D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41(第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0218] (太阳能电池的特性)

[0219] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 4 的具有 Se 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 13% 的优良值。

[0220] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件在没有 Se 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的情形下表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0221] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 Se 掺杂长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0222] 结果表明,Se 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。示例 5(单晶硅、In、Au、纳米网状电极)

[0223] 将参照图 26A-28D 描述根据示例 5 的光电转换元件的制造方法。图 26A-28D 是示出根据示例 5 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0224] 如图 26A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0225] 如图 26B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。随后,利用有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0226] 而且,如图 26C 所示,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 In 离子。

[0227] 如图 26D 所示,在利用氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000℃下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0228] 如图 26E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 In 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800℃下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0229] 如图 26F 所示,将具有 30 纳米厚度的 Au 层通过蒸发法形成在已经掺杂 In 的侧面,从而形成 Au 层 50。

[0230] 此外,如图 27A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 上的 Au 层 50 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110℃加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0231] 如图 27B 所示,执行压印如下。在 120℃下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸、间距和高度分别为 300 纳米、150 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0232] 此外,如图 27C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。该压印在抗蚀剂 36 上形成具有 300 纳米间距、150 纳米大小和 100 纳米深度的下凹形状。

[0233] 如图 27D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Au 层 50。

[0234] 如图 27E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Au 层 50 蚀刻 90 秒以形成具有开口 (通孔) 的纳米网状电极 38。离子铣削使 Au 层 50 形成图案。图案具有开口 (通孔),该开口具有 150 纳米的尺寸和 300 纳米的间距。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0235] 如图 28A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上后,所涂覆的抗蚀剂在 110℃下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 In 的部分。

[0236] 此外,如图 28B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 90 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,去除除了在长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38。

[0237] 如图 28C 所示,通过剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0238] 最后,如图 28D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41 (第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0239] (太阳能电池的特性)

[0240] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 5 的实施例的具有 Se 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 11.5% 的优良值。

[0241] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件在没有 In 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的情形下表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0242] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 In 掺杂长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0243] 结果表明,In 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。示例 6(单晶硅、In、Au、纳米网状电极)

[0244] 将参照图 29A-31D 描述根据示例 6 的光电转换元件的制造方法。图 29A-31D 是示出根据示例 6 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0245] 如图 29A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0246] 如图 29B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后,涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。随后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0247] 而且,如图 29C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模同时植入 Mg 和 Ga 离子。

[0248] 如图 29D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0249] 如图 29E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 Mg 和 Ga 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0250] 如图 29F 所示,将具有 30 纳米厚度的 Cu 层通过蒸发法形成在已经掺杂有 Mg 和 Ga 的侧面上,从而形成 Cu 层 51。

[0251] 此外,如图 30A 所示,在通过以 2000rpm 下旋涂 30 秒将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 上的 Cu 层 51 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0252] 如图 30B 所示,执行压印如下。在 120℃下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸、间距和高度分别为 300 纳米、150 纳米和 150 纳米(该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0253] 此外,如图 30C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上形成具有 400 纳米间距、200 纳米尺寸和 100 纳米深度的下凹形状。

[0254] 如图 30D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Cu 层 51。

[0255] 如图 30E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Cu 层 51 蚀刻 90 秒以形成具有开口(通孔)的纳米网状电极 38。离子铣削在 Cu 层 51 上形成图案。图案具有开口(通孔),该开口具有 200 纳米的尺寸和 400 纳米的间距。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0256] 如图 31A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上后,所涂覆的抗蚀剂在 110℃下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 Mg 和 Ga 的部分。

[0257] 此外,如图 31B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 90 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,除了在长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38 被去除。

[0258] 如图 31C 所示,利用剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0259] 最后,如图 31D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41(第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0260] (太阳能电池的特性)

[0261] 如上所述制造的光电转换元件以 AM1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 6 的实施例的具有 Mg 和 Ga 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 11.5% 的优良值。

[0262] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件在没有 Mg 和 Ga 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的情形下表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0263] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 Mg 和 Ga 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1400 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0264] 结果表明, Mg 和 Ga 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0265] 此外, Mg 在导带的一侧具有一能级, Ga 在价带的一侧上具有一能级。光的吸收带通过两个能级之间的吸收产生在光的长波长区域中。如上面描述的, 光的吸收带很少通过一个杂质能级产生在光的长波长区域中。利用两个或多个杂质能级实现在这样的光的长波长区域中的光吸收。示例 7 (薄单晶硅、S、Ag、纳米网状电极)

[0266] 将参照图 14A-16D 描述根据示例 7 的光电转换元件的制造方法。图 14A-16D 是示出根据示例 7 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0267] 如图 14A 所示, 制备具有 100 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。将 p 型硅单晶衬底 30 的表面热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0268] 如图 14B 所示, 在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后, 所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模, 通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模, 在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。随后, 通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0269] 而且, 如图 14C 所示, 在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下, 利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S 离子。

[0270] 如图 14D 所示, 在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后, 在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中, 在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0271] 如图 14E 所示, 在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下, 在与已经掺杂 S 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后, 在 800°C 下执行激活退火 30 分钟, 从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0272] 如图 14F 所示, 将具有 30 纳米厚度的 Ag 层通过蒸发法形成在已经掺杂有 Mg 和 Ga 的侧面上, 从而形成 Ag 层 35。

[0273] 此外, 如图 15A 所示, 在通过以 2000rpm 下旋涂 30 秒, 将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 上的 Ag 层 35 上后, 所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 而获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0274] 如图 15B 所示, 执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下, 以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36, 以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状, 该形状的尺寸、间距和高度分别为 300 纳米、150 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0275] 此外, 如图 15C 所示, 在压印后, 将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温, 然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上形成具有 400 纳米间距、200 纳米尺寸和 100 纳米深度的下凹形状。

[0276] 如图 15D 所示, 在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后, 抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出

Ag 层 35。

[0277] 如图 15E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Ag 层 35 蚀刻 90 秒以形成具有开口(通孔)的纳米网状电极 38。离子铣削在 Ag 层 35 上形成图案。图案具有开口(通孔),该开口具有 200 纳米的尺寸和 400 纳米的间距。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0278] 如图 16A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co.,Ltd.) 溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 30 上后,所涂覆的抗蚀剂在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 S 的部分。

[0279] 此外,如图 16B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 80 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,除了在长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38 被去除。

[0280] 如图 16C 所示,利用剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0281] 最后,如图 16D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41(第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0282] (太阳能电池的特性)

[0283] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 7 的实施例的具有 Mg 和 Ga 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 13.6% 的优良值。

[0284] 另一方面,背景技术的硅单晶光电转换元件在没有 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的情形下表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0285] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 Mg 和 Ga 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0286] 结果表明,S 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0287] 此外,示例 7 与示例 1 的不同之处在于硅衬底的厚度。使硅衬底变薄增大了在 S 掺杂的长波长吸收层 33 中产生的载流子到达耗尽层的比率,从而提高了光电转换效率。因此,应当注意,使硅衬底变薄对于提高光电转换效率同样也是有效的。

[0288] 示例 8(单晶硅、S、Ag、纳米网状电极)

[0289] 将参照图 32A-34D 描述根据示例 8 的光电转换元件的制造方法。图 32A-34D 是示出根据示例 8 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0290] 如图 32A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0291] 如图 32B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。在 CF₄ RIE 后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0292] 而且,如图 32C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S 离子。

[0293] 如图 32D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0294] 如图 32E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 S 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0295] 如图 32F 所示,将具有 30 纳米的厚度的 Ag 层通过蒸发法形成在已经掺杂 S 的侧面,从而形成 Ag 层 35。

[0296] 此外,如图 33A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 的后表面上的 Ag 层 35 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0297] 如图 33B 所示,执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸和高度分别为 150 纳米和 100 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0298] 此外,如图 33C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上提供具有 150 纳米尺寸和 80 纳米深度的下凹形状。

[0299] 如图 33D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Ag 层 35。

[0300] 如图 33E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削将 Ag 层 35 蚀刻 90 秒以形成纳米网状电极 38。离子铣削在 p 型硅层 30 上形成点状金属 52。点状金属形成具有 150 纳米尺寸的点图案。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0301] 如图 34A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在点状金属 52 和 p 型硅层 1 上之后,所涂覆的抗蚀剂在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 S 的部分。

[0302] 此外,如图 34B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀

剂图案作为掩模,通过离子铣削对点状金属 52 蚀刻 80 秒,从而去除点状金属 52。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,除了在长波长吸收层 33 上以外的点状金属 52 被去除。

[0303] 如图 34C 所示,通过剥离方法,在没有点状金属 52 的部分上形成后电极 40。

[0304] 最后,如图 34D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41(金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅光电转换元件。

[0305] (太阳能电池的特性)

[0306] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 8 的具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 11% 的优良值。另一方面,背景技术的没有 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者点状金属 52 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0307] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0308] 结果表明,S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0309] 示例 9(单晶硅、Se、Au、点状金属)

[0310] 将参照图 35A-37D 描述根据示例 9 的光电转换元件的制造方法。图 35A-37D 是示出根据示例 9 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0311] 如图 35A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。将 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0312] 如图 35B 所示,在通过以 2000rpm 下旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。在 CF₄ RIE 后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0313] 而且,如图 35C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 Se 离子。

[0314] 如图 35D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0315] 如图 35E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 Se 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0316] 如图 35F 所示,将具有 30 纳米厚度的 Au 层通过蒸发法形成在已经掺杂 Se 的侧面,

从而形成 Au 层 50。

[0317] 此外,如图 36A 所示,在通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 获得的抗蚀剂溶液,以 2000rpm 旋涂 30 秒而涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 的后表面上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110℃ 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0318] 如图 36B 所示,执行压印如下。在 120℃ 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸和高度分别为 200 纳米和 100 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0319] 此外,如图 36C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上形成具有 200 纳米尺寸和 80 纳米深度的下凹形状。

[0320] 如图 36D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Au 层 50。

[0321] 如图 36E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对 Au 层 50 蚀刻 90 秒以形成纳米网状电极 38。离子铣削在 p 型硅层 30 上形成点状金属 52。点状金属形成具有 200 纳米尺寸的点图案。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0322] 如图 37A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在点状金属 52 和 p 型硅层 30 上之后,所涂覆的抗蚀剂在 110℃ 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 Se 的部分。

[0323] 此外,如图 37B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对点状金属 52 蚀刻 80 秒,从而去除点状金属 52。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,除了在长波长吸收层 33 上以外的点状金属 52 被去除。

[0324] 如图 37C 所示,通过剥离方法,在没有点状金属 52 的部分上形成后电极 40。

[0325] 最后,如图 37D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41 (金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅光电转换元件。

[0326] (太阳能电池的特性)

[0327] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 9 的具有 Se 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 11.2% 的优良值。

[0328] 另一方面,背景技术的没有 Se 掺杂的长波长吸收层 33 或者点状金属 52 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0329] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 Se 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米 -1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0330] 结果表明,Se 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0331] 示例 10(单晶硅、In、Cu、点状金属)

[0332] 将参照图 38A-40D 描述根据示例 10 的光电转换元件的制造方法。图 38A-40D 是示出根据示例 10 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0333] 如图 38A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{16} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。将 p 型硅单晶衬底 30 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0334] 如图 38B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。在 CF₄ RIE 后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0335] 而且,如图 38C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 In 离子。

[0336] 如图 38D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0337] 如图 38E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 In 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0338] 如图 38F 所示,将具有 30 纳米厚度的 Cu 层通过蒸发法形成在已经掺杂 In 的侧面,从而形成 Cu 层 51。

[0339] 此外,如图 39A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒,将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 的后表面上的 Cu 层 51 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0340] 如图 39B 所示,执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸和高度分别为 100 纳米和 100 纳米(该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0341] 此外,如图 39C 所示,在压印后,将 p 型硅单晶衬底 30 冷却到室温,然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上形成具有 100 纳米尺寸和 80 纳米深度的下凹形状。

[0342] 如图 39D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Cu 层 51。

[0343] 如图 39E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,通过离子铣削对

Cu 层 51 蚀刻 90 秒以形成点状金属 52。离子铣削在 p 型硅层 30 上形成点状金属 52。点状金属形成具有 200 纳米尺寸的点图案。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0344] 如图 40A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在点状金属 52 和 p 型硅层 30 上之后,所涂覆的抗蚀剂在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 In 的部分。

[0345] 此外,如图 40B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对点状金属 52 蚀刻 80 秒,从而去除点状金属 52。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,除了在长波长吸收层 33 上以外的点状金属 52 被去除。

[0346] 如图 40C 所示,通过剥离方法,在没有点状金属 52 的部分上形成后电极 40。

[0347] 最后,如图 40D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在 n+ 层 34 上形成梳状电极 41 (第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅光电转换元件。

[0348] (太阳能电池的特性)

[0349] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 10 的具有 In 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 11.2% 的优良值。

[0350] 另一方面,背景技术的没有 In 掺杂的长波长吸收层 33 或者点状金属 52 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0351] 此外,当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 In 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0352] 结果表明,In 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0353] 示例 11 (多晶硅、S、Ag、纳米网状电极)

[0354] 将参照图 41A-43D 描述根据示例 11 的光电转换元件的制造方法。图 41A-43D 是示出根据示例 11 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0355] 如图 41A 所示,制备具有 400 微米厚度和 1×10^{17} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅单晶衬底 30 作为衬底。对 p 型硅多晶衬底 53 的表面进行热氧化以形成具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0356] 如图 41B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。在 CF₄ RIE 后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0357] 而且,如图 41C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S 离子。

[0358] 如图 41D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0359] 如图 41E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下,在与已经掺杂 In 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0360] 如图 41F 所示,将具有 30 纳米厚度的 Ag 层通过蒸发法形成在已经掺杂 S 的侧面,从而形成 Ag 层 35。

[0361] 此外,如图 42A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂溶液涂覆在 p 型硅单晶衬底 53 的后表面上的 Ag 层 35 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热 90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 而获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0362] 如图 42B 所示,执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下,以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36,以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状,该形状的尺寸小、间距和高度分别为 200 纳米、100 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0363] 此外,如图 42C 所示,在压印后,将 p 型硅多晶衬底 53 冷却到室温,然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上形成具有 200 纳米间距、100 纳米尺寸和 80 纳米深度的下凹形状。

[0364] 如图 42D 所示,在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下,对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄ RIE 后,抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Ag 层 35。

[0365] 如图 42E 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流下,通过离子铣削对 Ag 层 35 蚀刻 80 秒以在 p 型硅层 53 上形成纳米网状电极 38。Ag 层 35 通过离子铣削处理为具有 200 纳米间距和 100 纳米尺寸的开口 (通孔) 的纳米网状电极 38。此外,通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0366] 如图 43A 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在纳米网状电极 38 和 p 型硅层 53 上后,所涂覆的抗蚀剂在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 S 的部分。

[0367] 此外,如图 43B 所示,在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下,利用抗蚀剂图案作为掩模,通过离子铣削对纳米网状金属电极 38 蚀刻 80 秒,从而去除纳米网状电极 38。然后,去除抗蚀剂 39 的残留物。结果,除了在长波长吸收层 33 上以外的纳米网状电极 38 被去除。

[0368] 如图 43C 所示,利用剥离方法,在没有纳米网状电极 38 的部分上形成后电极 40。

[0369] 最后,如图 43D 所示,利用包括环氧基的热固性树脂的 Ag 胶,通过丝网印刷方法在

n+ 层 34 上形成梳状电极 41(第一金属层),从而实现具有长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅光电转换元件。

[0370] (太阳能电池的特性)

[0371] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,示例 11 的具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 10.5% 的优良值。

[0372] 另一方面,背景技术的没有 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者点状金属 52 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0373] 此外,当评价背景技术的硅多晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅多晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱,尽管其吸收强度不是很高。

[0374] 结果表明,In 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0375] 示例 12(多晶硅、S、Ag、点状金属)

[0376] 将参照图 44A-46D 描述根据示例 12 的光电转换元件的制造方法。图 44A-46D 是示出根据示例 12 的光电转换元件的制造步骤的截面图。

[0377] 如图 44A 所示,制备具有 500 微米厚度和 1×10^{17} 厘米⁻³ 的掺杂浓度的 p 型硅多晶衬底 53 作为衬底。对 p 型硅多晶衬底 53 的表面进行热氧化以提供具有 150 纳米厚度的二氧化硅膜 31。

[0378] 如图 44B 所示,在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在二氧化硅膜 31 上之后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂的膜厚度为 1 微米。利用 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模,通过光刻方法将抗蚀剂构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。利用抗蚀剂作为掩模,在 30-sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对二氧化硅膜 31 蚀刻 10 分钟。在 CF₄ RIE 后,通过有机溶剂去除抗蚀剂的残留物以形成具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状二氧化硅掩模 32。

[0379] 而且,如图 44C 所示,在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下,利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S 离子。

[0380] 如图 44D 所示,在通过氢氟酸去除二氧化硅掩模 32 后,在 1000°C 下执行激活退火 30 分钟以形成长波长吸收层 33。在长波长吸收层 33 中,在距离硅表面 100 纳米的深度内获得 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0381] 如图 44E 所示,在 20keV 植入能量和 5×10^{15} 厘米⁻² 剂量的条件下在已经掺杂 S 的相对侧面植入 P 离子。在离子植入之后,在 800°C 下执行激活退火 30 分钟,从而在距离硅表面 200 纳米深度内使 n+ 层 34 具有 1×10^{20} 厘米⁻³ 的浓度。

[0382] 如图 44F 所示,将具有 30 纳米的厚度的 Ag 层通过蒸发法形成在已经掺杂 S 的侧面上,从而形成 Ag 层 35。

[0383] 此外,如图 45A 所示,在通过以 2000rpm 下旋涂 30 秒将抗蚀剂溶液涂覆在形成在 p 型硅单晶衬底 30 的后表面上的 Ag 层 35 上后,所涂覆的抗蚀剂在加热板上以 110°C 加热

90 秒以蒸发溶剂。通过使用乳酸乙酯 (EL) 以 1 : 2 稀释抗蚀剂 36 (THMR IP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 获得抗蚀剂溶液。抗蚀剂 36 的膜厚度是 150 纳米。

[0384] 如图 45B 所示, 执行压印如下。在 120°C 下加热 p 型硅单晶衬底 30 的情况下, 以 10MPa 压力将石英压模 37 按压到抗蚀剂 36, 以使得具有凸起形状的石英压模 37 的表面接触抗蚀剂 36。石英压模 37 设置有凸起形状, 该形状的尺寸和高度分别为 100 纳米和 150 纳米 (该形状形成 9 平方厘米的面积)。

[0385] 此外, 如图 45C 所示, 在压印后, 将 p 型硅多晶衬底 53 冷却到室温, 然后释放石英压模 37。压印在抗蚀剂 36 上形成具有 150 纳米尺寸和 80 纳米深度的下凹形状。

[0386] 如图 45D 所示, 在 30sccm CF₄、10mTorr 压力和 100W RF 能量的条件下对下凹图案已经形成在其上的抗蚀剂图案蚀刻 30 秒。在 CF₄RIE 后, 抗蚀剂 36 的底部被暴露以露出 Ag 层 35。

[0387] 如图 45E 所示, 在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下, 通过离子铣削对 Ag 层 35 蚀刻 80 秒以在 p 型硅层 53 上形成点状金属 52。Ag 层 35 通过离子铣削处理为具有 150 纳米尺寸的点状金属 52。此外, 通过有机溶剂去除抗蚀剂 36 的残留物。

[0388] 如图 46A 所示, 在通过以 2000rpm 旋涂 30 秒将抗蚀剂 39 (THMRIP3250, TOKYO OHKA KOGYO Co., Ltd.) 溶液涂覆在点状金属 52 和 p 型硅层 53 上之后, 所涂覆的抗蚀剂在 110°C 下加热 90 秒以蒸发溶剂。抗蚀剂 39 的膜厚度是 1 微米。利用具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔的格栅形状的掩模, 通过光刻方法将抗蚀剂 39 构图为格栅形状。格栅形状具有 100 微米宽度和 1 毫米间隔。该构图暴露没有掺杂 S 的部分。

[0389] 此外, 如图 46B 所示, 在 500V 的加速电压和 40mA 的离子电流的条件下, 利用抗蚀剂图案作为掩模, 通过离子铣削对点状金属 52 蚀刻 80 秒, 从而去除点状金属 52。然后, 去除抗蚀剂 39 的残留物。结果, 除了在长波长吸收层 33 上以外的点状金属 52 被去除。

[0390] 如图 46C 所示, 利用剥离方法, 在没有点状金属 38 的部分上形成后电极 40。

[0391] 最后, 如图 46D 所示, 利用包括环氧基热固性树脂的 Ag 胶, 通过丝网印刷方法在 n⁺ 层 34 上形成梳状电极 41 (第一金属层), 从而实现具有长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅光电转换元件。

[0392] (太阳能电池的特性)

[0393] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果, 示例 12 的实施例的具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅多晶光电转换元件的光电转换效率表现出 9.5% 的优良值。

[0394] 另一方面, 背景技术的没有 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者点状金属 52 的硅多晶光电转换元件表现出 8.0% 的光电转换效率。

[0395] 此外, 当评价背景技术的硅多晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时, 光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是, 具有 S 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅多晶光电转换元件也具有在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱, 尽管其吸收强度不是很高。

[0396] 结果表明, In 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0397] 根据上述实施例的至少一个的光电转换元件采用在光电转换元件的光电转换层

上的金属纳米结构,通过以杂质对光电转换层进行掺杂而在光电转换层的带隙内引入杂质能级。这样的光电转换元件能够提供高转换效率。

[0398] 示例 13(单晶硅、S、P、Ag、纳米网状电极)

[0399] 除了在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S 和 P 离子之外,以与示例 1 的图 14C 中相同的方式制造硅光电转换元件作为示例 13。

[0400] (太阳能电池的特性)

[0401] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,具有 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 13.5% 的优良值。

[0402] 另一方面,背景技术的没有如示例 1 中描述的 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0403] 当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件比在长波长吸收层仅掺杂 S 时表现出更高的吸收。此外,具有 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出也在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱。

[0404] 结果表明, S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0405] 示例 14(单晶硅、S-O、P、Cu、纳米网状电极)

[0406] 除了在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S、O 和 P 离子之外,以与示例 3 的图 20C 中的相同的方式制造硅光电转换元件作为示例 14。

[0407] (太阳能电池的特性)

[0408] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,具有 S、O 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 14% 的优良值。

[0409] 另一方面,背景技术的没有如示例 3 中描述的 S 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0410] 当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 S、O 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出比在长波长吸收层仅掺杂 S 和 O 时更高的吸收。此外,具有 S、O 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出也在 1100 纳米-1500 纳米范围内的光吸收光谱。S 和 O 可以形成吸收对 S-O。该吸收对提供比仅 S 更高的吸收量。

[0411] 结果表明, S、O 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0412] 示例 15(单晶硅、Mg、Ga、P、Cu、纳米网状电极)

[0413] 除了在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下利用二氧化硅掩模 32

作为掩模植入 Mg、Ga 和 P 离子之外, 以与示例 6 的图 29C 中的相同的方式制造硅光电转换元件作为示例 15。

[0414] (太阳能电池的特性)

[0415] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果, 具有 Mg、Ga 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 13% 的优良值。

[0416] 另一方面, 背景技术的没有如示例 6 中描述的 Mg、Ga 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0417] 当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时, 光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是, 具有 Mg、Ga 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件比在长波长吸收层仅掺杂 Mg 和 Ga 时表现出更高的吸收。此外, 具有 Mg、Ga 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出也在 1100 纳米 -1400 纳米范围内的光吸收光谱。

[0418] 结果表明: Mg、Ga 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域中的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域中增大。而且, Mg 和 Ga 具有分别在导带和价带附近的能级。由于电子跃迁所导致的吸收产生在光的长波长区域中的吸收带。

[0419] 如上所述, 单个杂质能级提供在光的长波长区域中的很少的吸收带。但是, 两个或多个杂质能级能够明显提供在光的长波长区域中的吸收带。

[0420] 示例 16 (单晶硅、Se、P、Au、点状金属)

[0421] 除了在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 Se 和 P 离子之外, 以与示例 9 的图 35C 中相同的方式制造硅光电转换元件作为示例 16。

[0422] (太阳能电池的特性)

[0423] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果, 具有 Se 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 13% 的优良值。

[0424] 另一方面, 背景技术的没有如示例 9 中描述的 Se 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 或者点状金属 52 的硅单晶光电转换元件表现出 10.0% 的光电转换效率。

[0425] 当评价背景技术的硅单晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时, 光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是, 具有 Se 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件表现出比在长波长吸收层仅掺杂 Se 时更高的吸收。此外, 具有 Mg、Ga 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和点状金属 52 的硅单晶光电转换元件表现出也在 1100 纳米 -1400 纳米范围内的光吸收光谱。

[0426] 结果表明, Se 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0427] 示例 17 (多晶硅、S、P、Ag、纳米网状电极)

[0428] 除了在 20keV 的植入能量和 1×10^{15} 厘米⁻² 的剂量的条件下利用二氧化硅掩模 32 作为掩模植入 S 离子之外, 以与示例 11 的图 41C 中相同的方式制造硅光电转换元件作为示

例 17。

[0429] (太阳能电池的特性)

[0430] 如上所述制造的光电转换元件以 AM 1.5 的伪阳光照射并在室温下评价光电转换效率。结果,具有 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅单晶光电转换元件的光电转换效率表现出 12% 的优良值。

[0431] 另一方面,背景技术的没有如示例 11 中描述的 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 或者纳米网状电极 38 的硅多晶光电转换元件表现出 8.0% 的光电转换效率。

[0432] 当评价背景技术的硅多晶光电转换元件的光谱灵敏度特性时,光在高达大约 1100 纳米的范围内被吸收。但是,具有 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅多晶光电转换元件表现出比在长波长吸收层仅掺杂 S 时更高的吸收。此外,具有 S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 的硅多晶光电转换元件表现出也在 1100 纳米-1400 纳米范围内的光吸收光谱。

[0433] 结果表明, S 和 P 掺杂的长波长吸收层 33 和纳米网状电极 38 由于在光的长波长区域的光吸收而实现光电转换效率在光的长波长区域增大。

[0434] 尽管已经描述特定实施例,但是这些实施例仅通过示例的形式给出,并不意在限制本发明的范围。事实上,在此描述的新的实施例可以以各种其它形式实施;而且,在不偏离本发明的精神的情况下,可以进行在此描述的实施例形式的省略、替换和改变。所附权利要求及其等同物意在覆盖落在本发明的范围和精神内这样的形式或者修改。

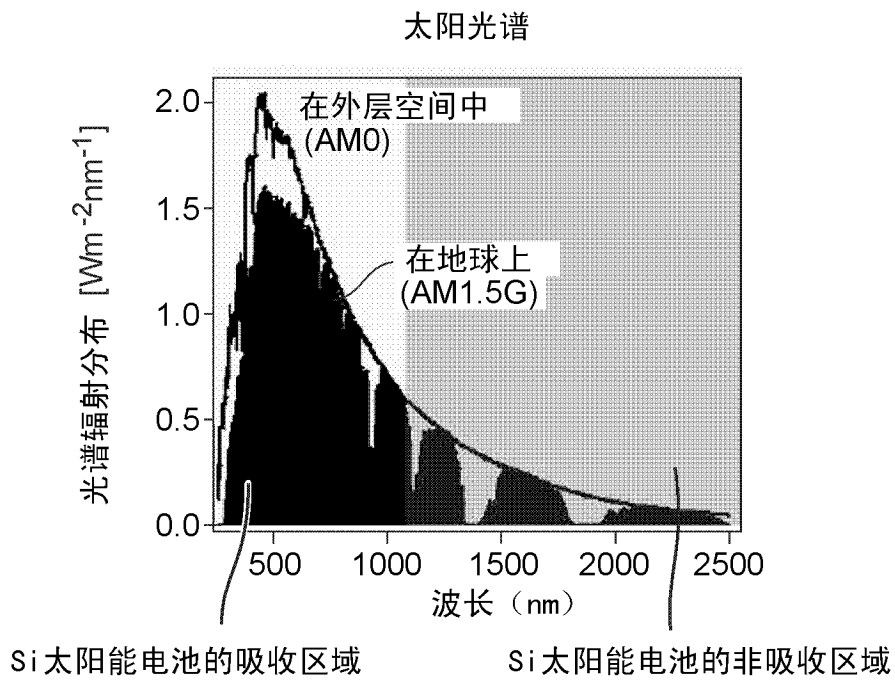


图 1

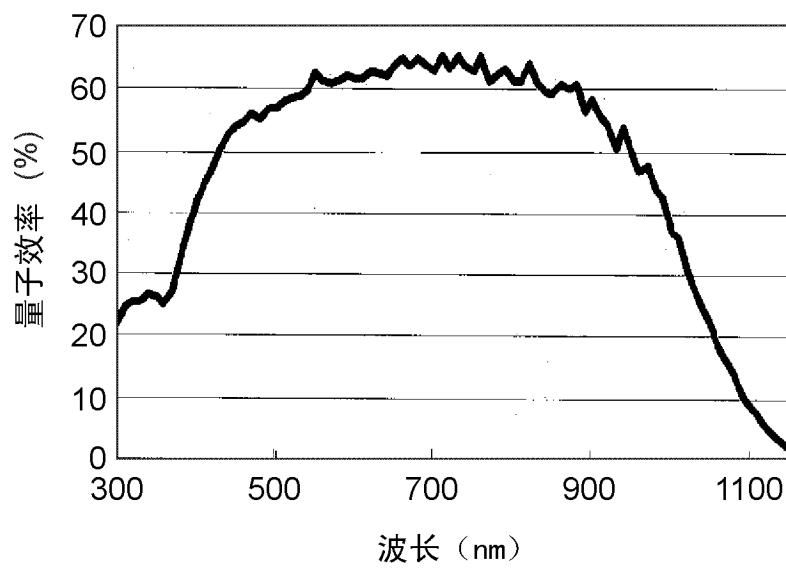


图 2

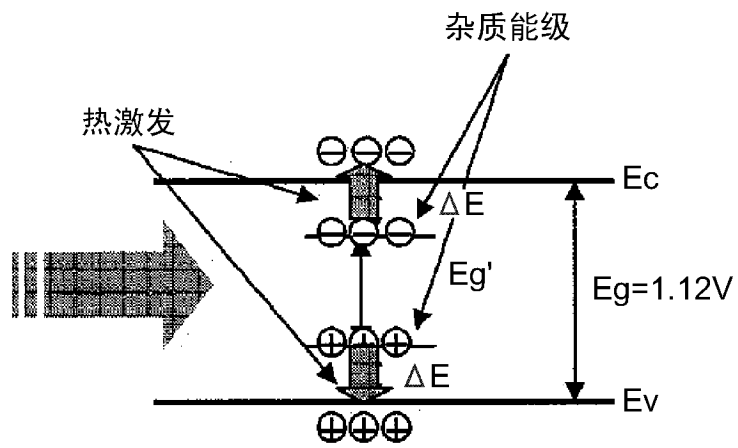


图 3

ΔE	$\exp(\Delta E/RT)$
0.01	0.67868587
0.05	0.14399388
0.1	0.02073424
0.15	0.0029856
0.2	0.00042991

图 4

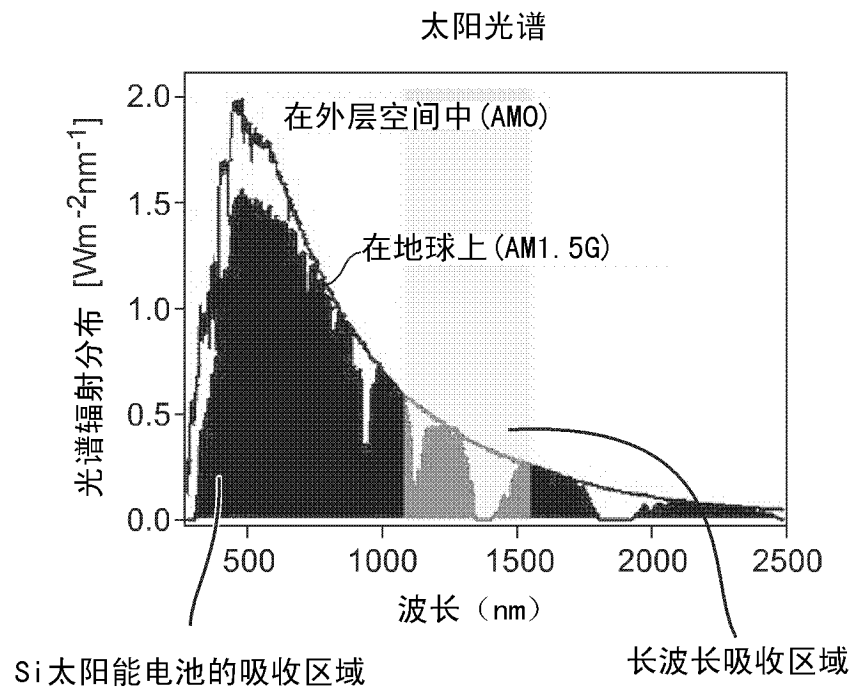
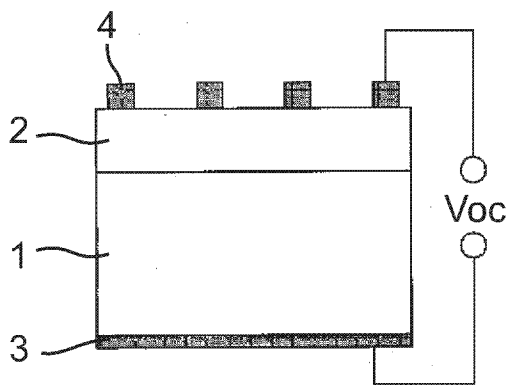
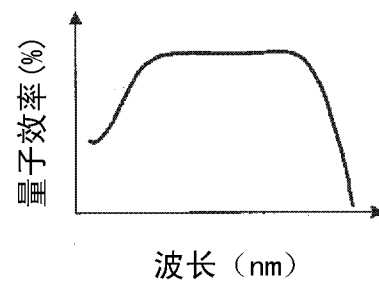


图 5



背景技术

图 6A



背景技术

图 6B

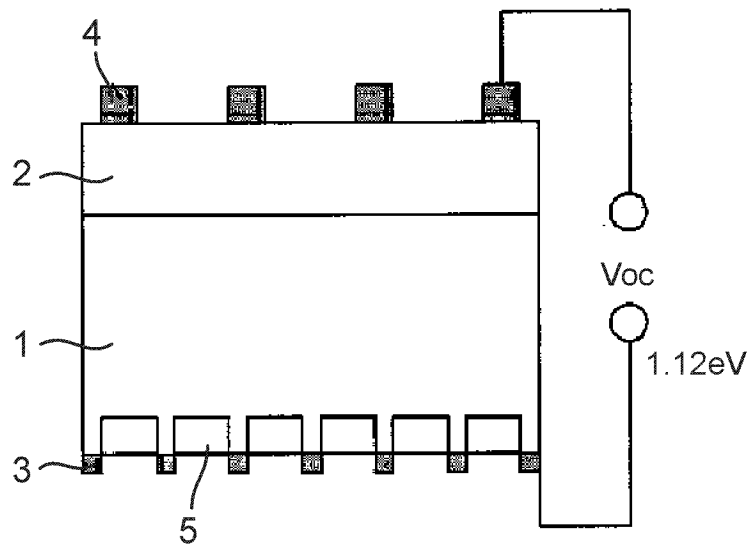


图 7A

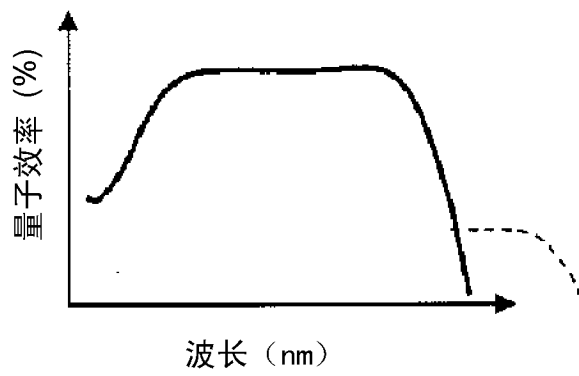


图 7B

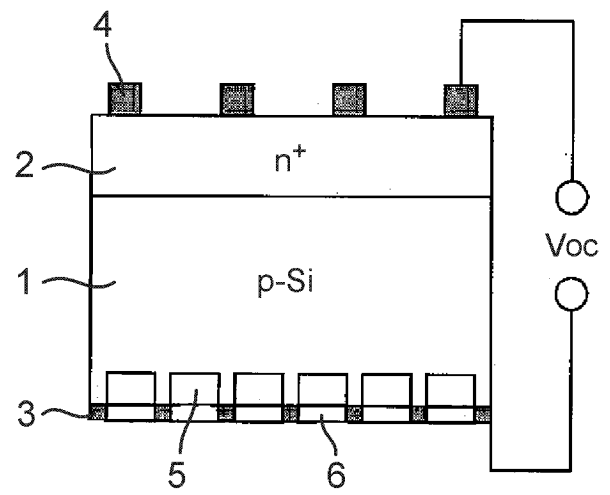


图 8A

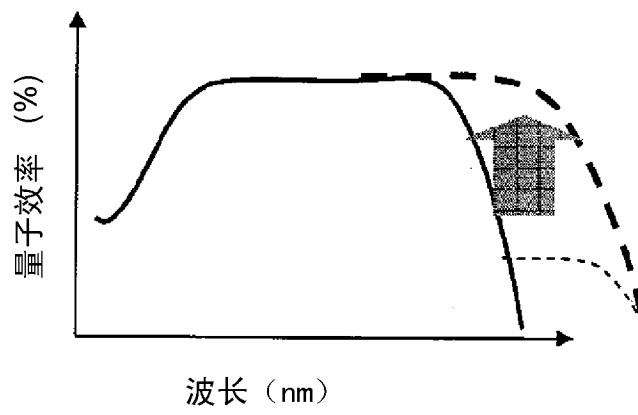


图 8B

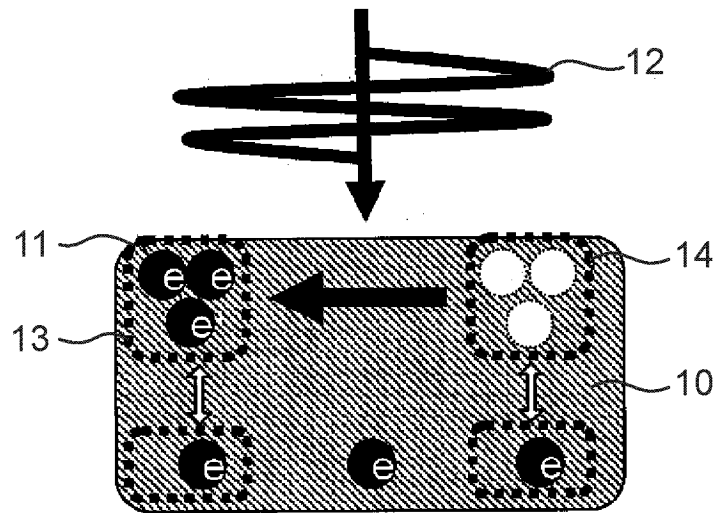


图 9A

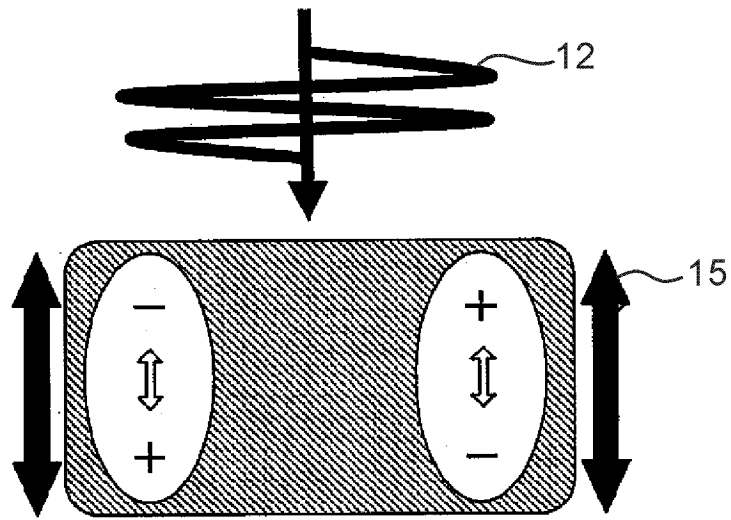


图 9B

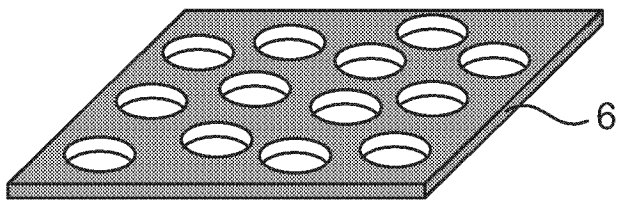


图 10A

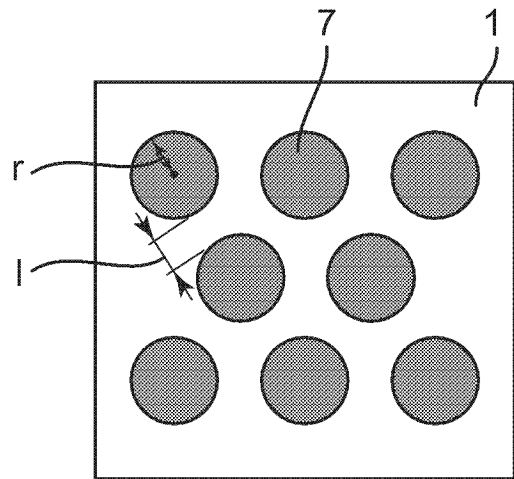


图 10B

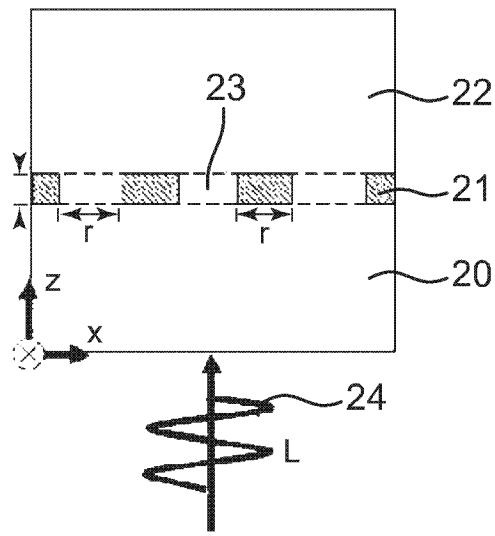


图 11A

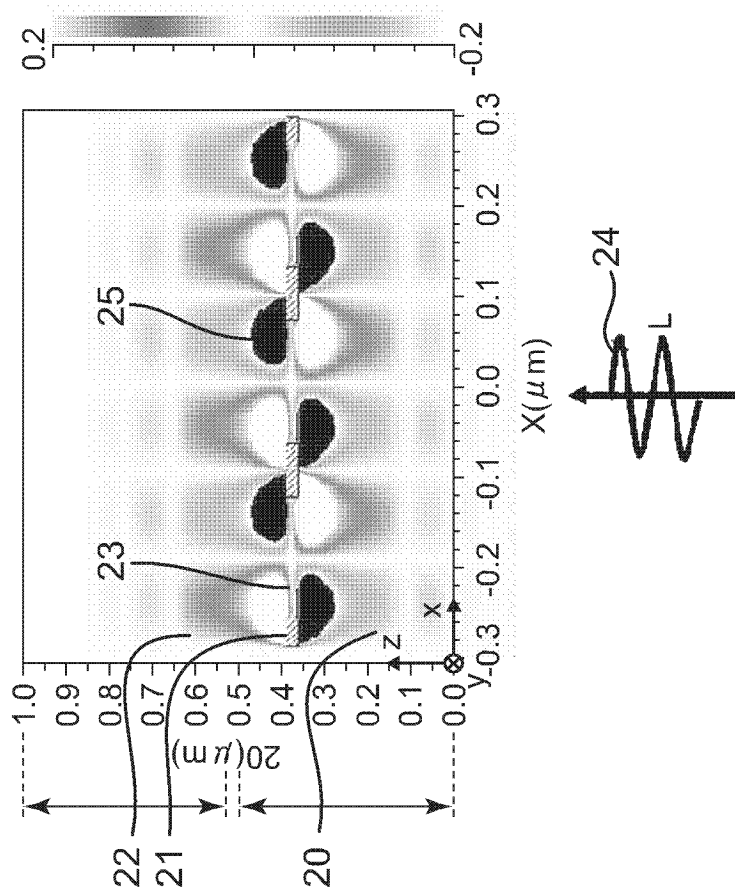


图 11B

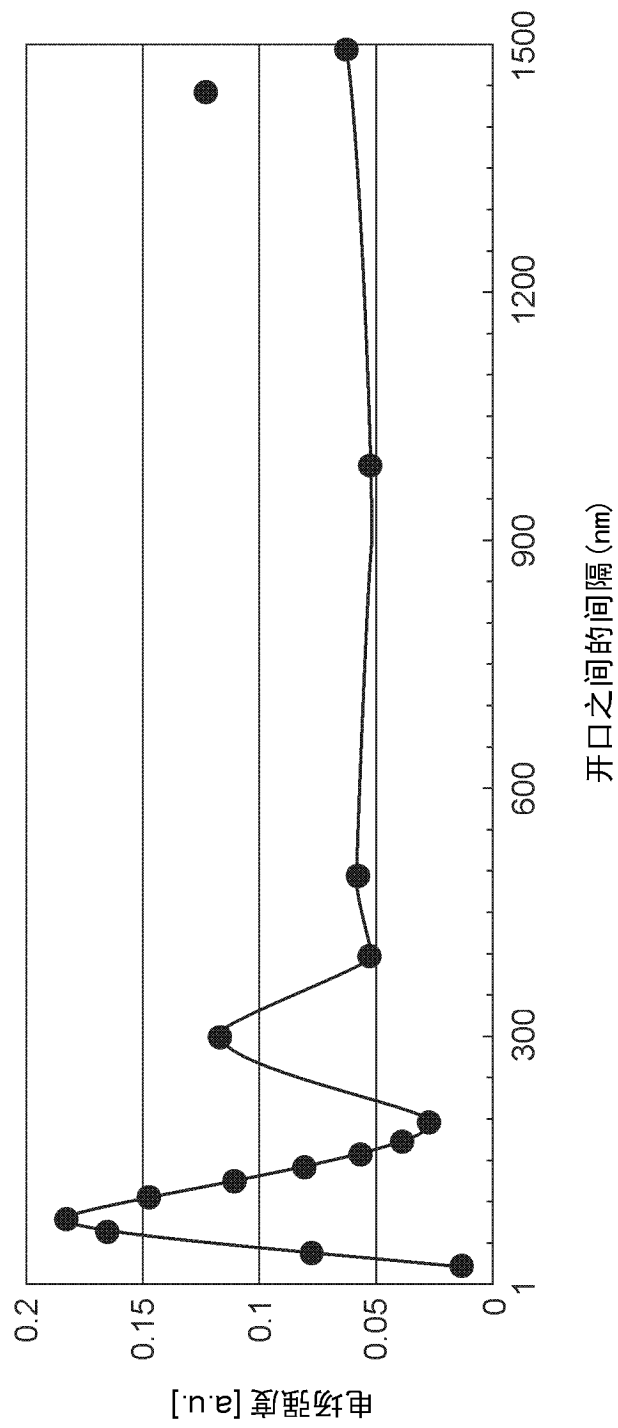


图 12

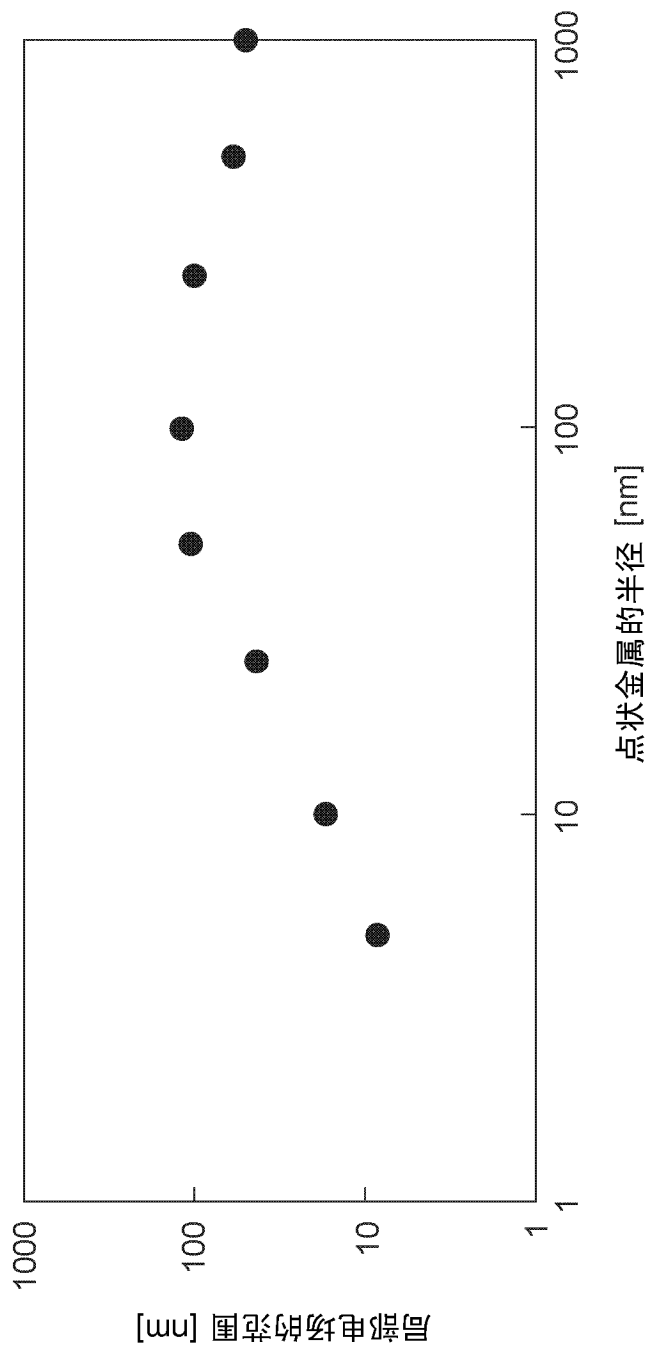


图 13

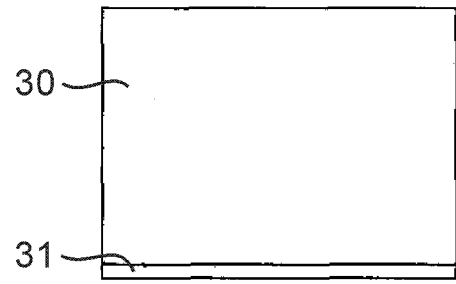


图 14A

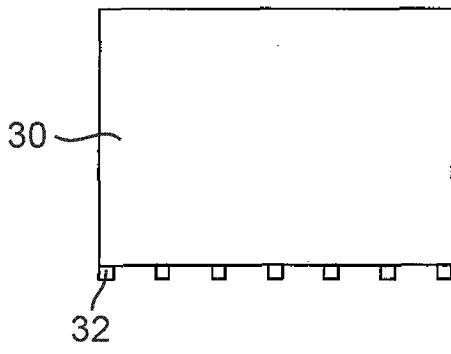


图 14B

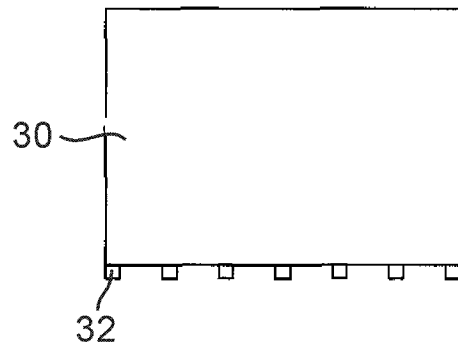


图 14C

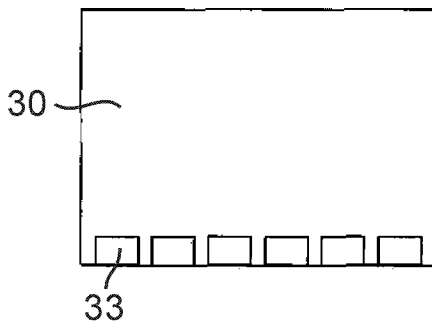


图 14D

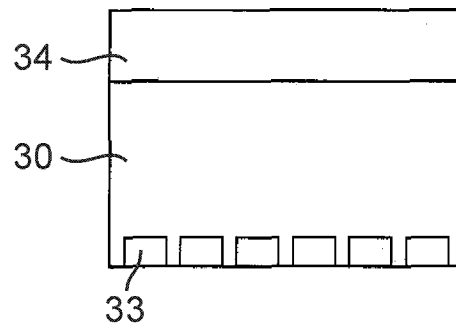


图 14E

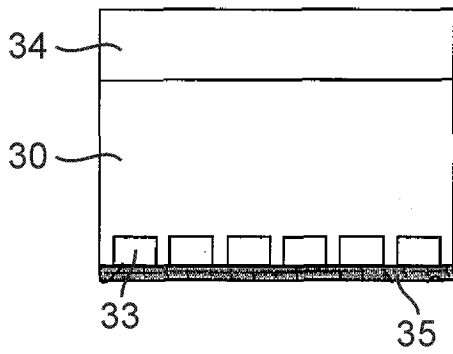


图 14F

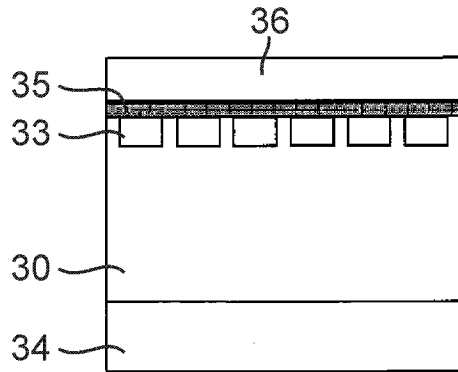


图 15A

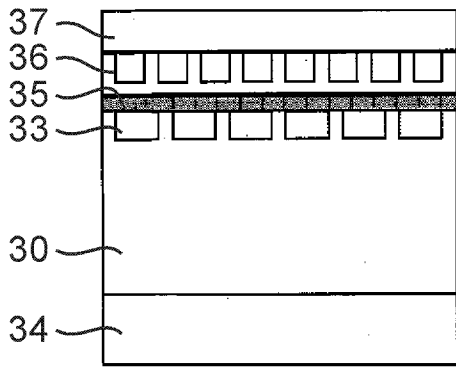


图 15B

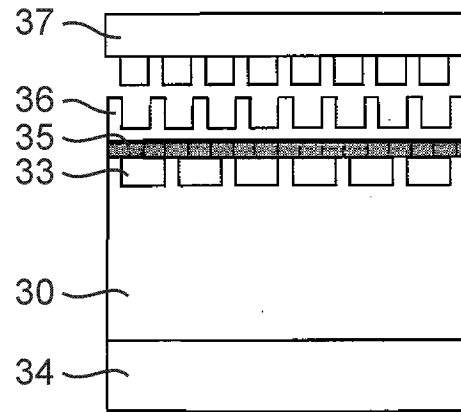


图 15C

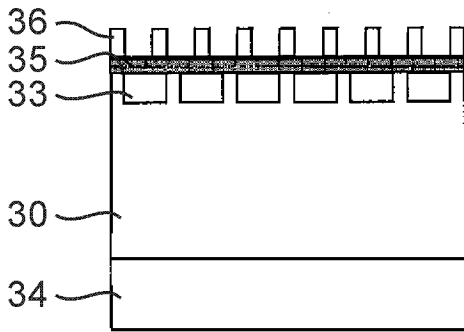


图 15D

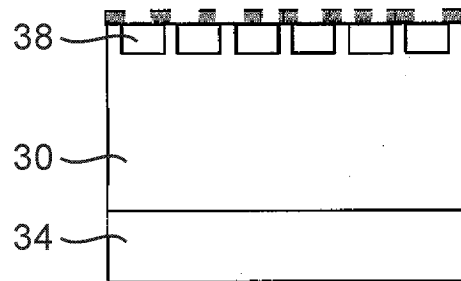


图 15E

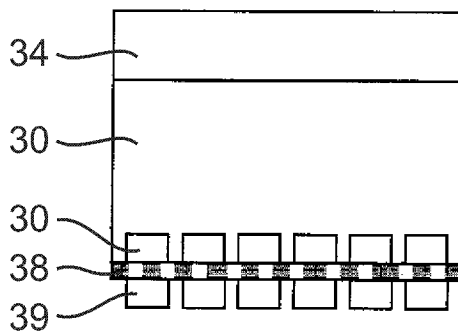


图 16A

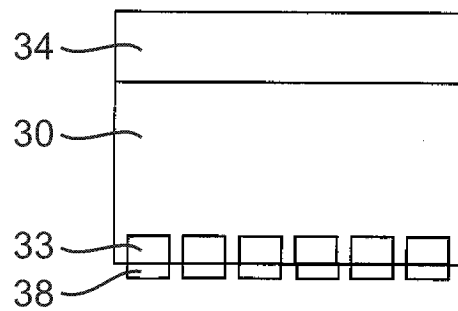


图 16B

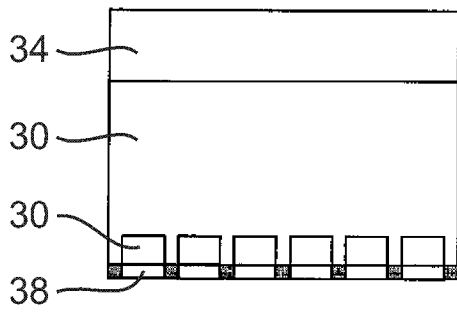


图 16C

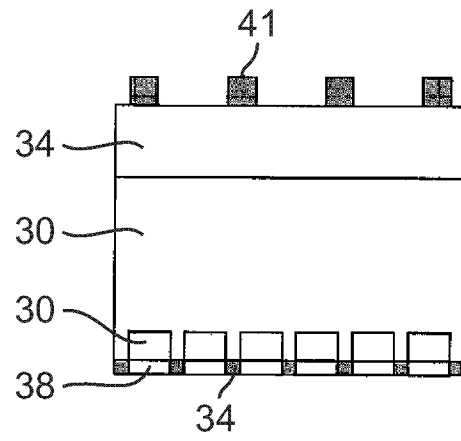


图 16D

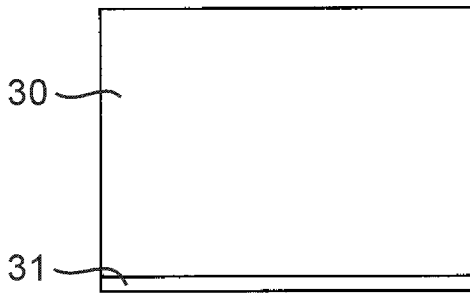


图 17A

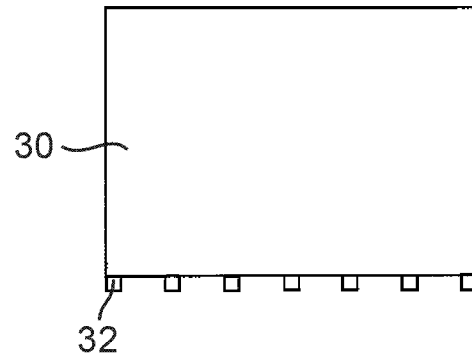


图 17B

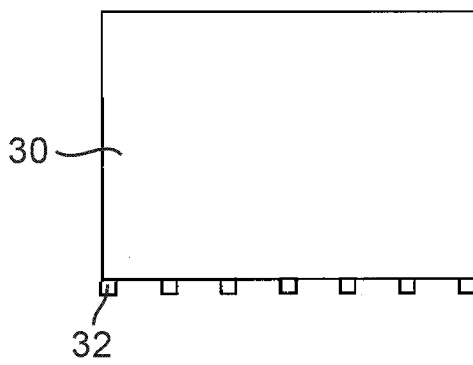


图 17C

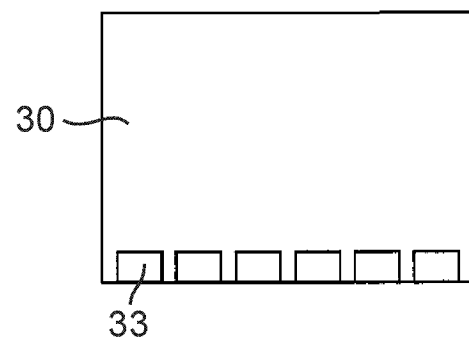


图 17D

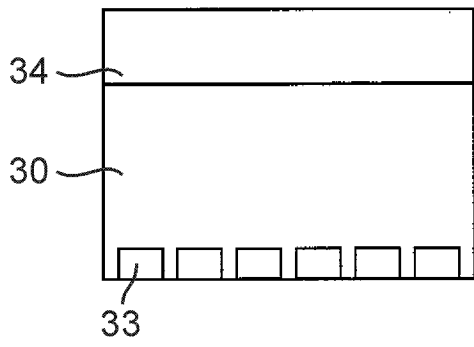


图 17E

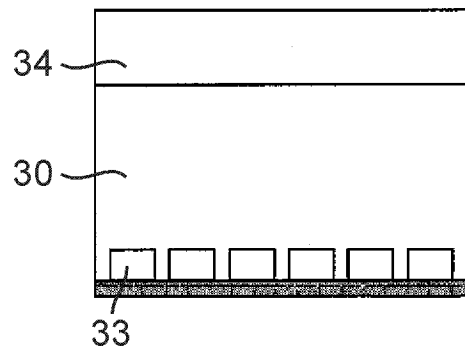


图 17F

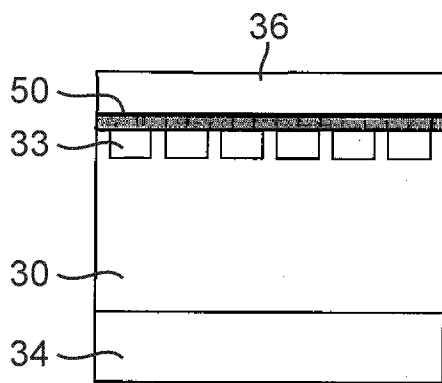


图 18A

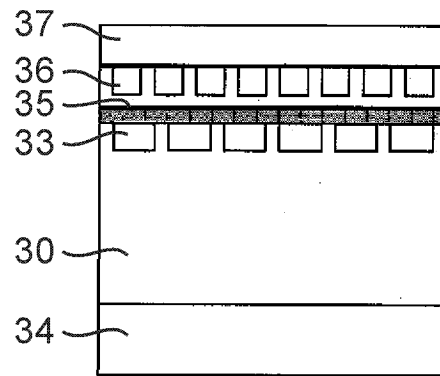


图 18B

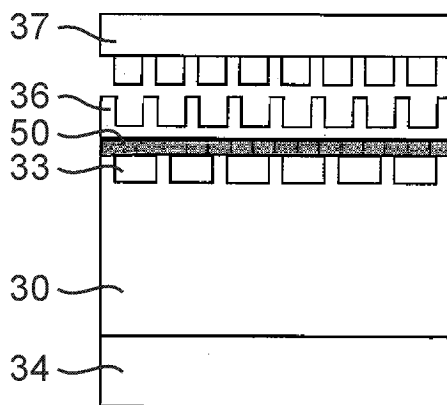


图 18C

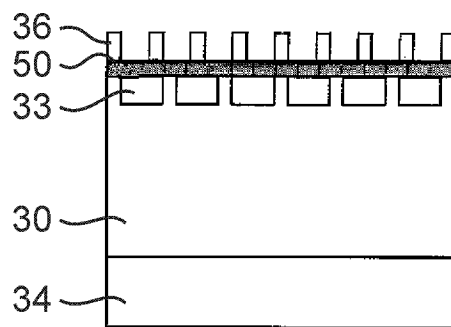


图 18D

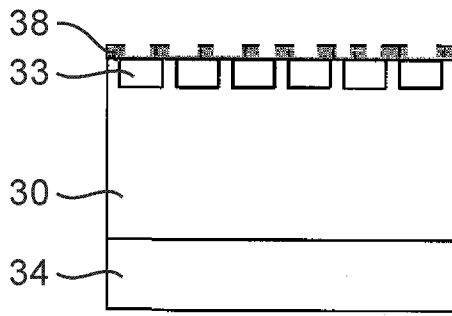


图 18E

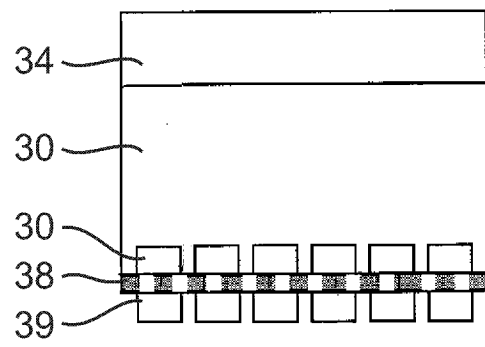


图 19A

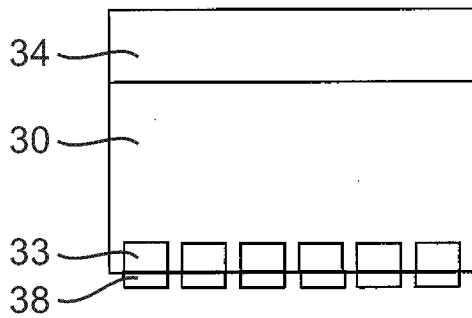


图 19B

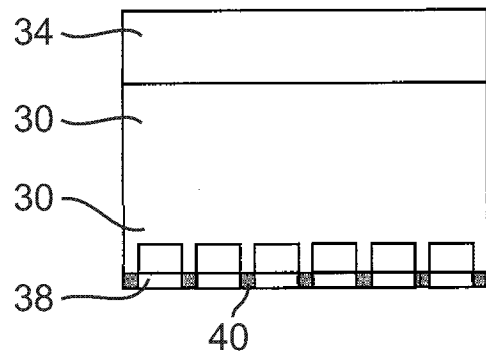


图 19C

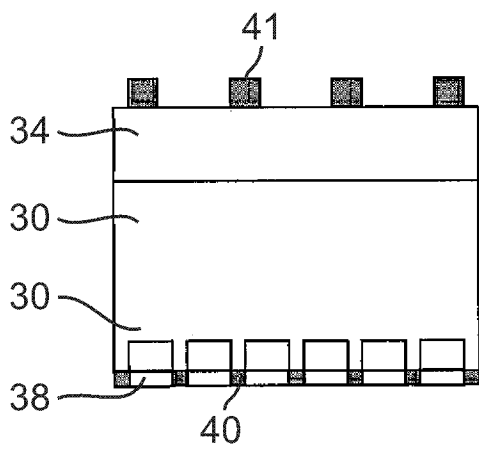


图 19D

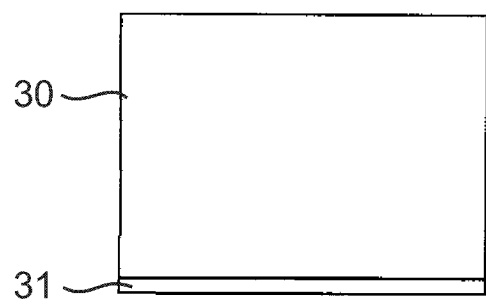


图 20A

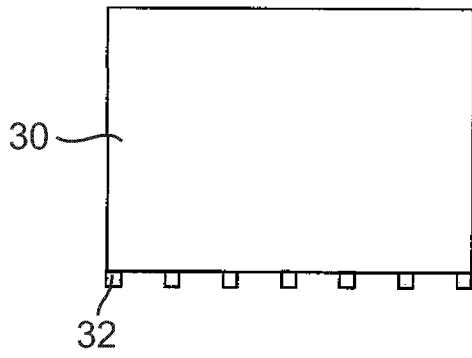


图 20B

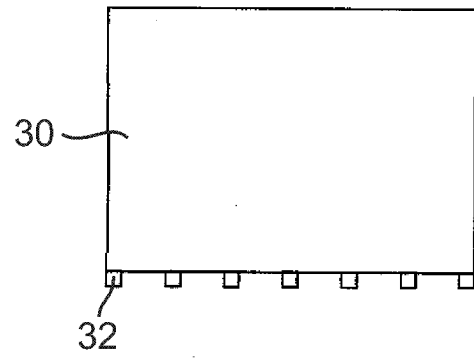


图 20C

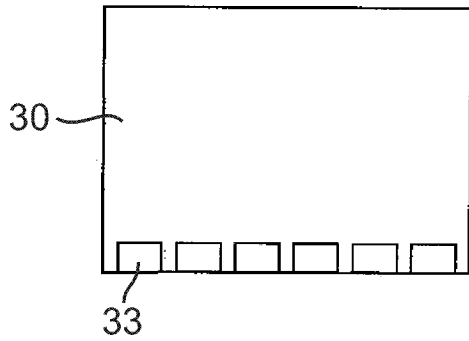


图 20D

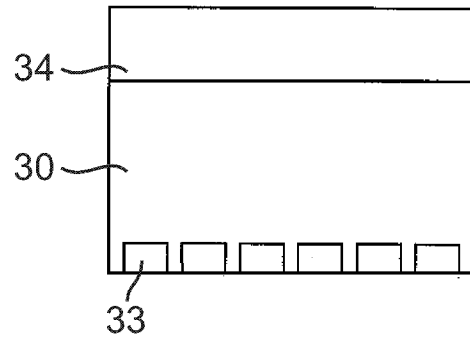


图 20E

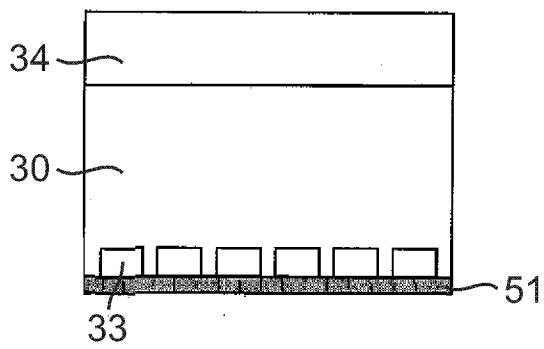


图 20F

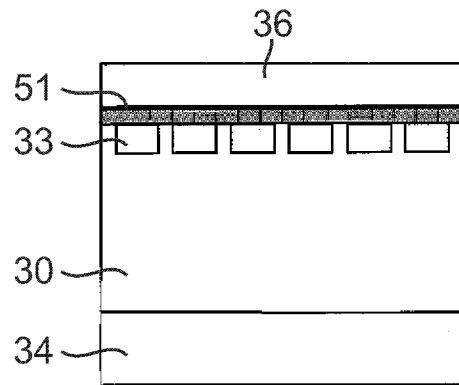


图 21A

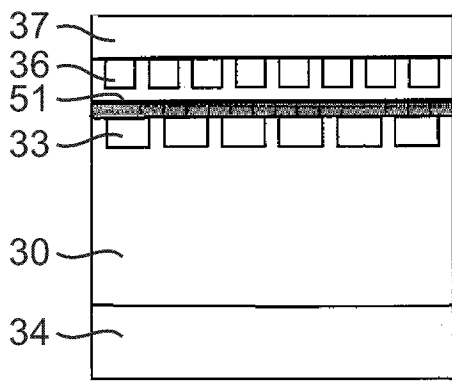


图 21B

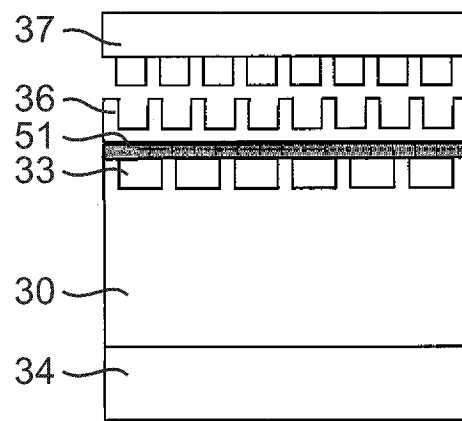


图 21C

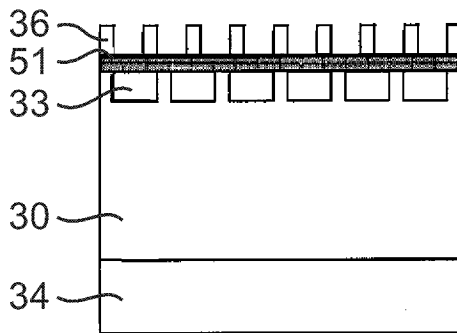


图 21D

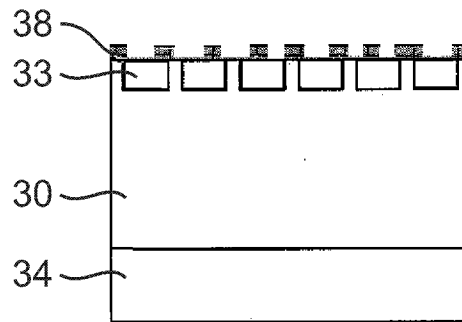


图 21E

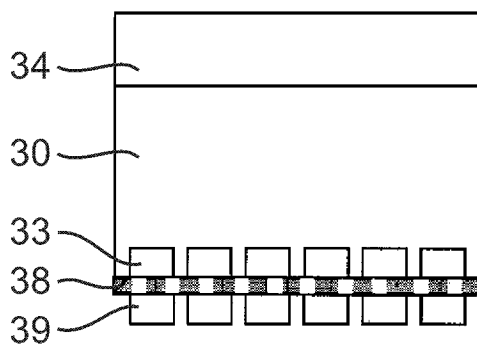


图 22A

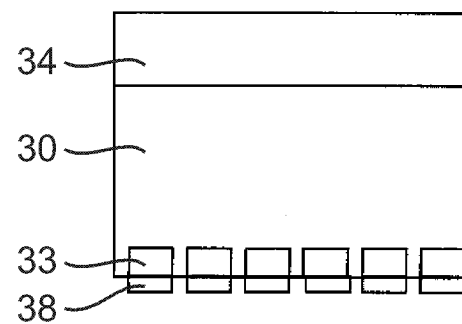


图 22B

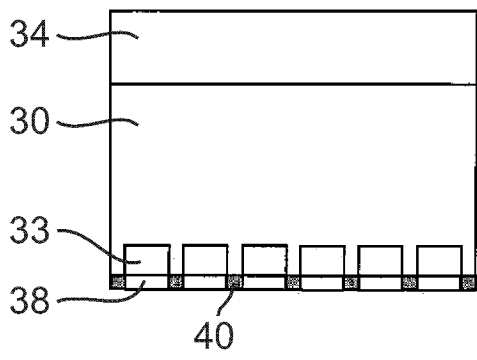


图 22C

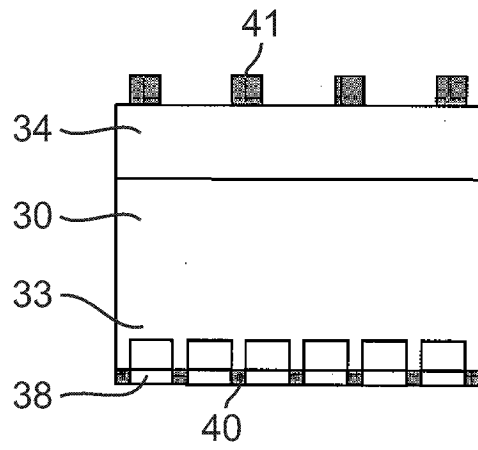


图 22D

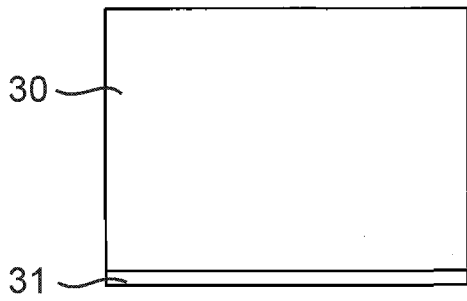


图 23A

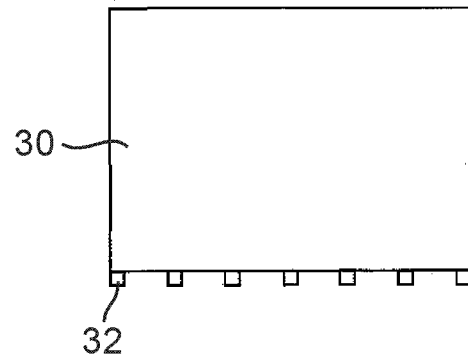


图 23B

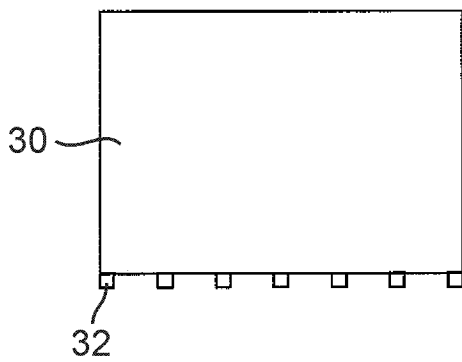


图 23C

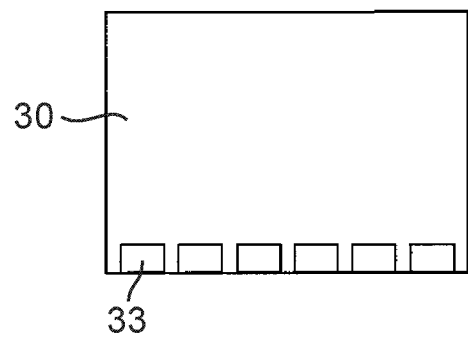


图 23D

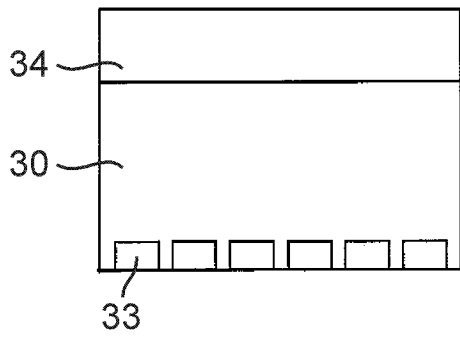


图 23E

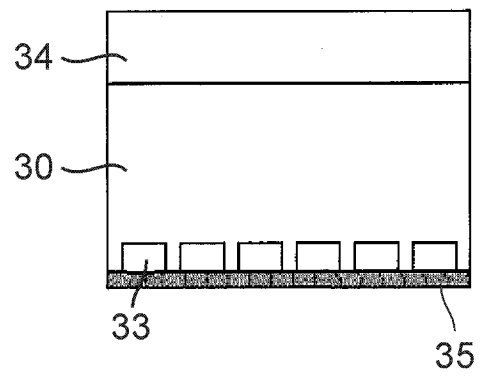


图 23F

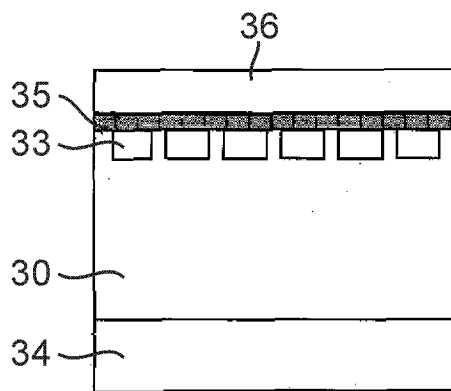


图 24A

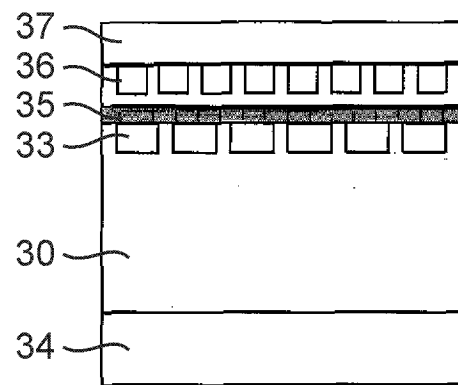


图 24B

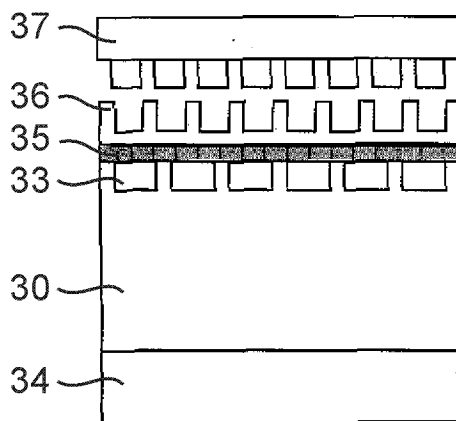


图 24C

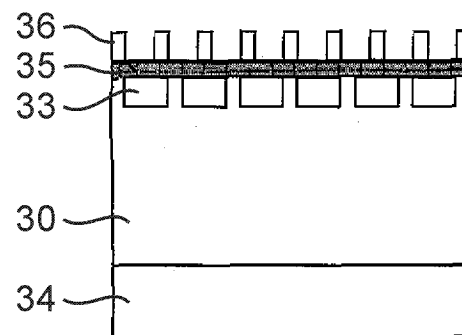


图 24D

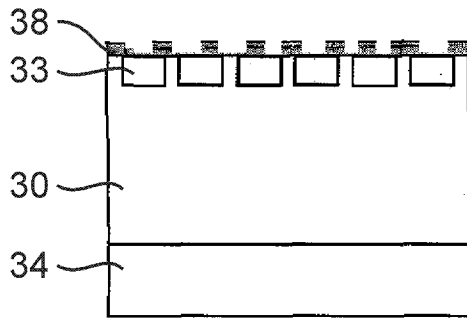


图 24E

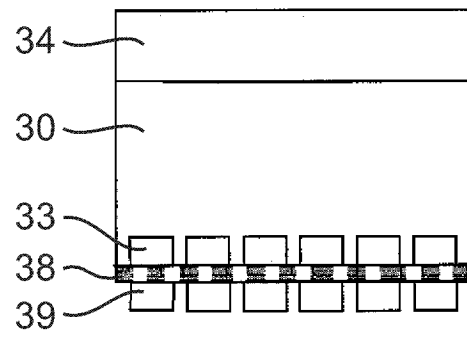


图 25A

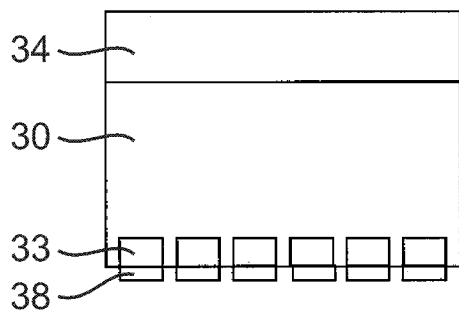


图 25B

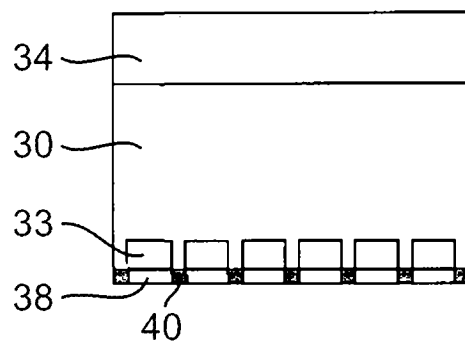


图 25C

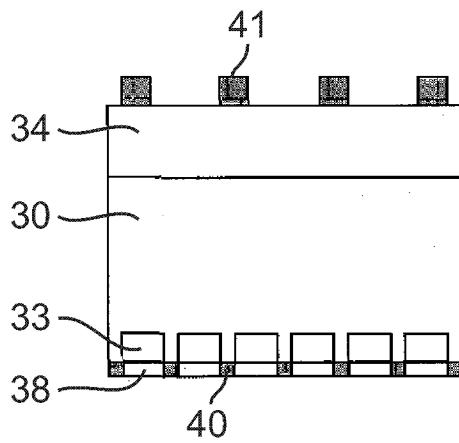


图 25D

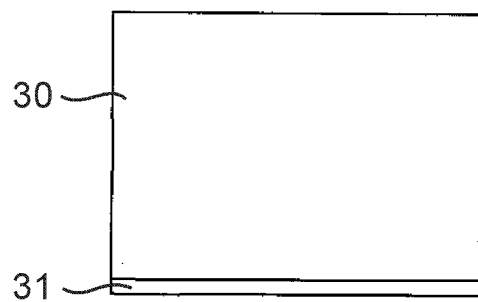


图 26A

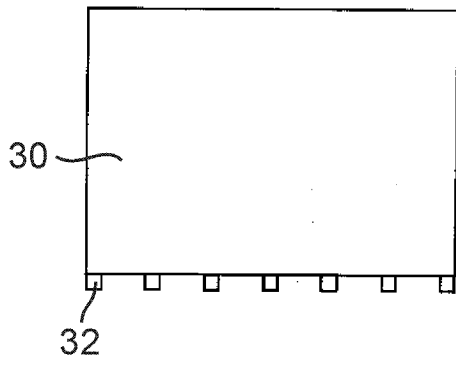


图 26B

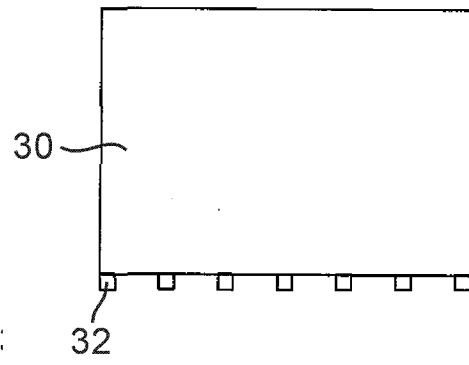


图 26C

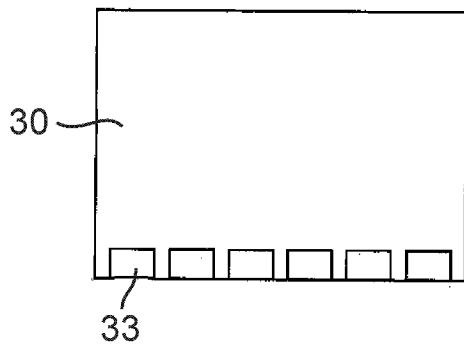


图 26D

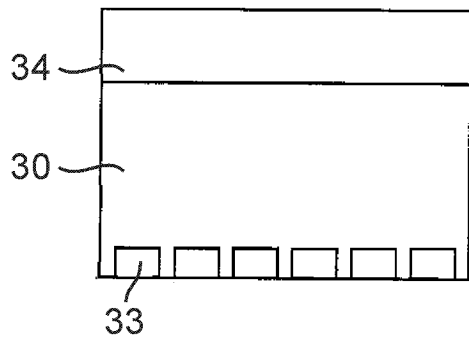


图 26E

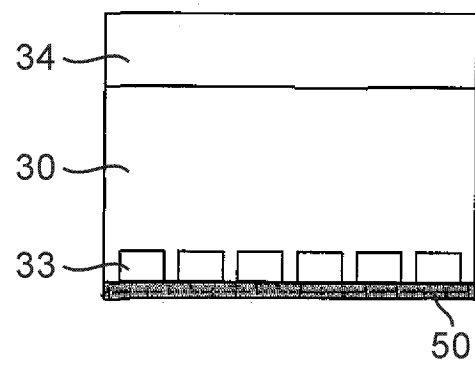


图 26F

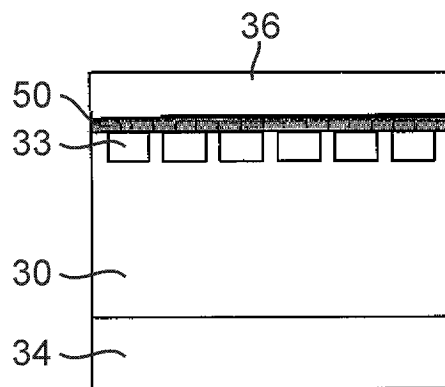


图 27A

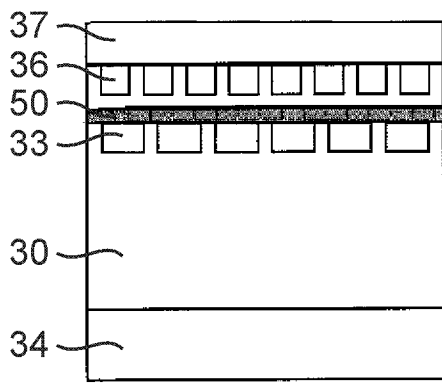


图 27B

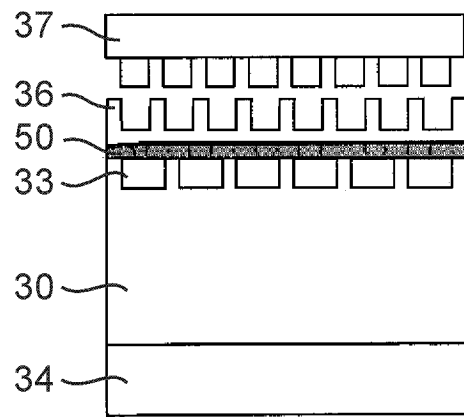


图 27C

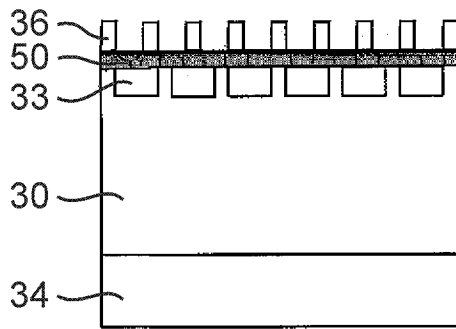


图 27D

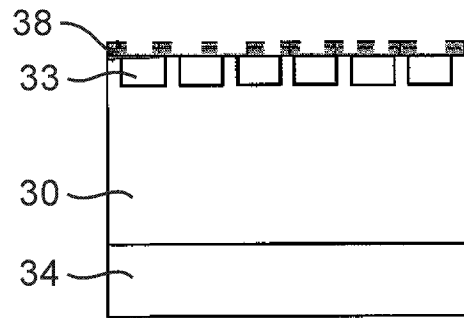


图 27E

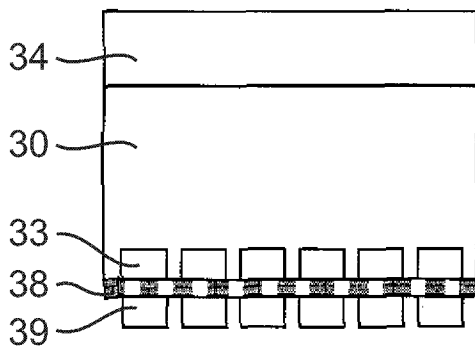


图 28A

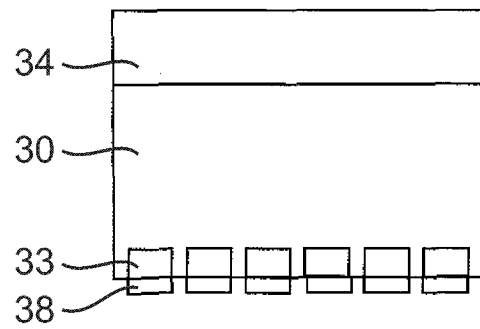


图 28B

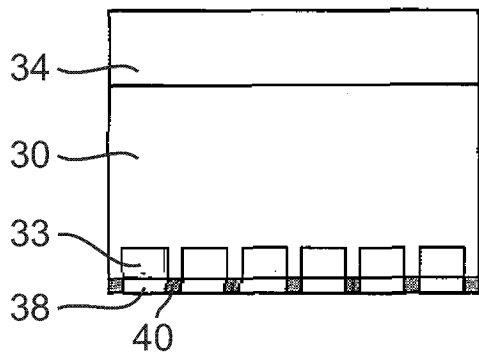


图 28C

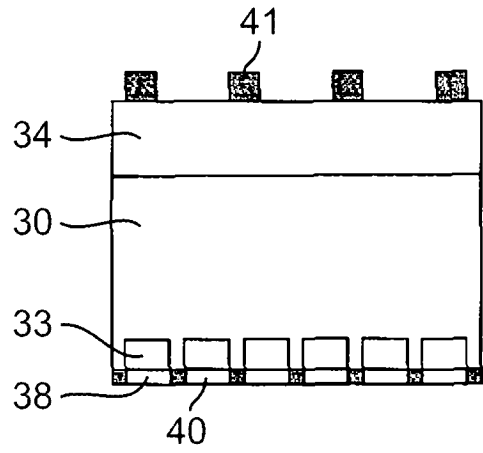


图 28D

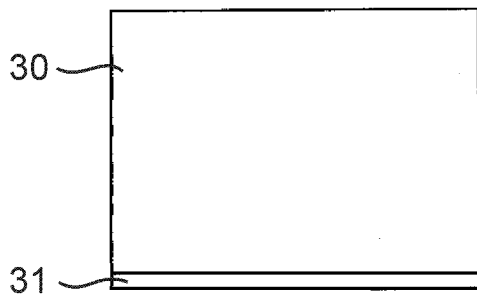


图 29A

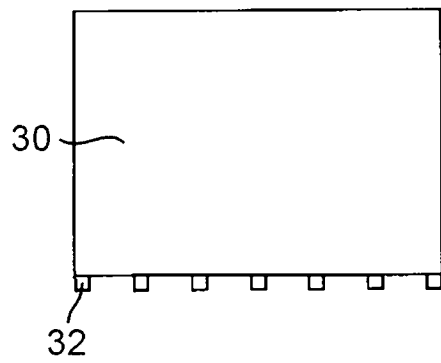


图 29B

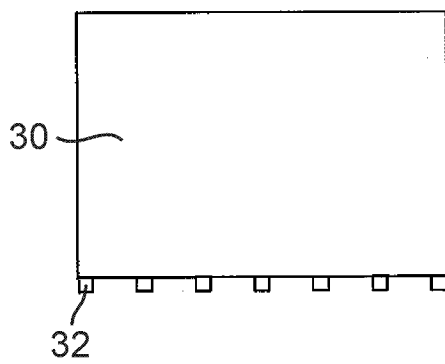


图 29C

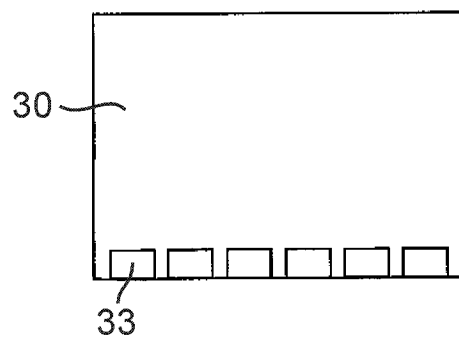


图 29D

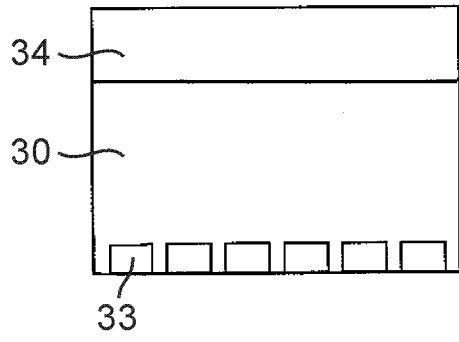


图 29E

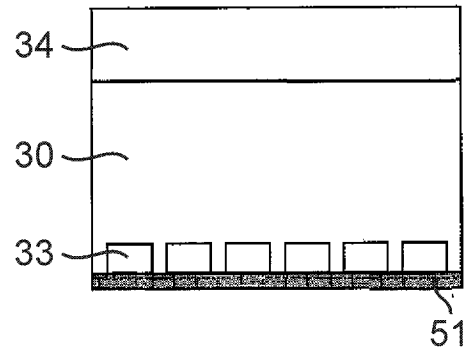


图 29F

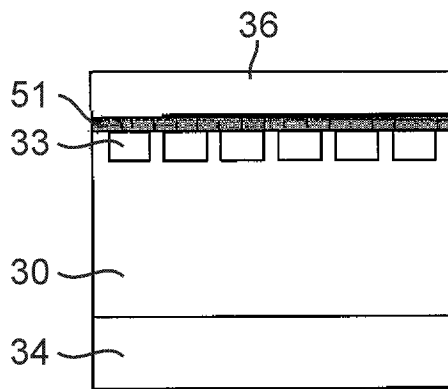


图 30A

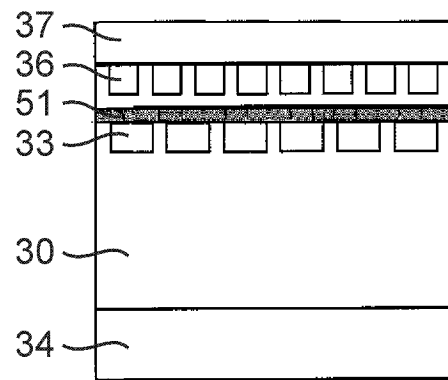


图 30B

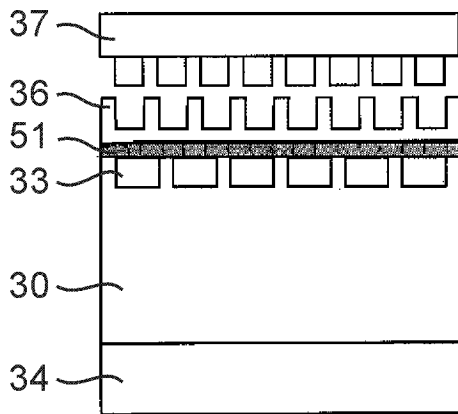


图 30C

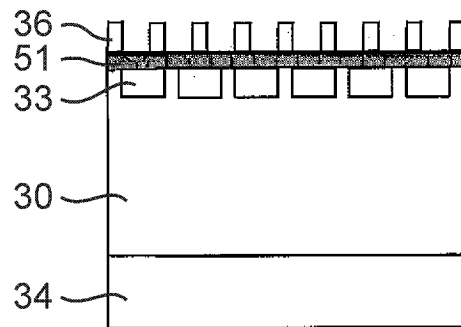


图 30D

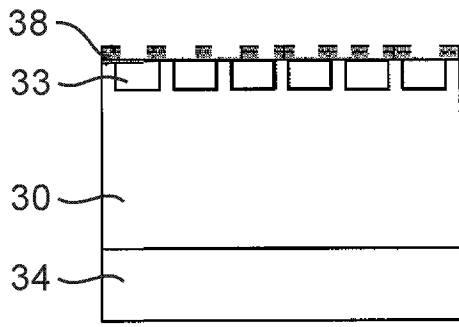


图 30E

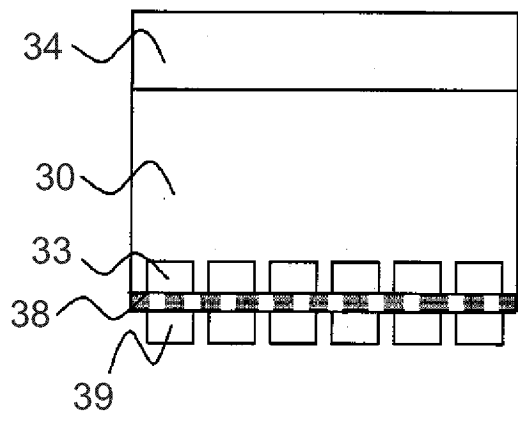


图 31A

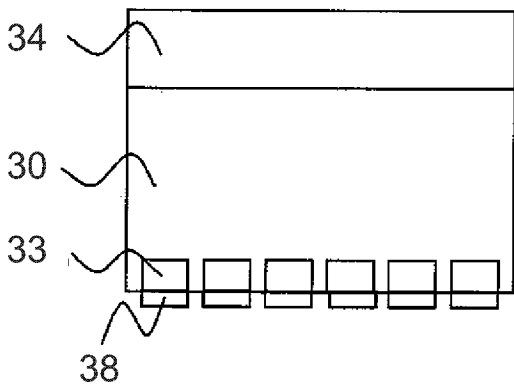


图 31B

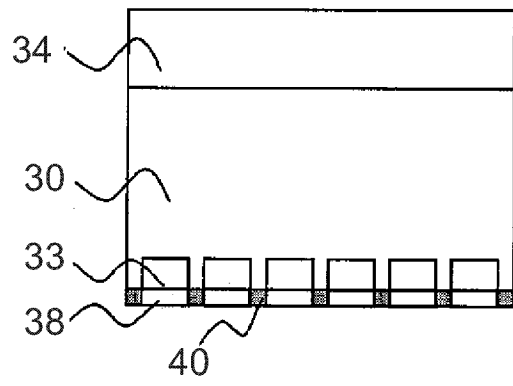


图 31C

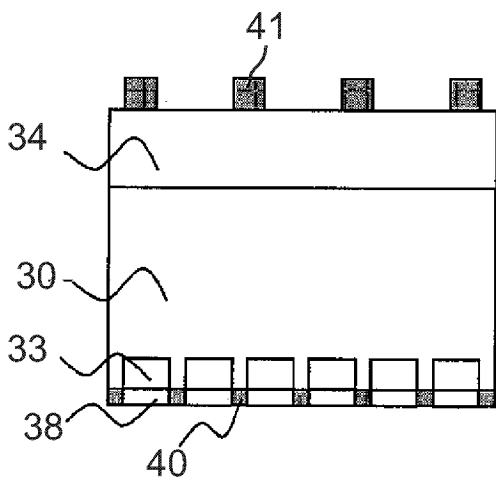


图 31D

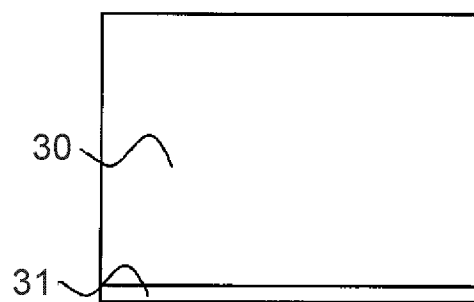


图 32A

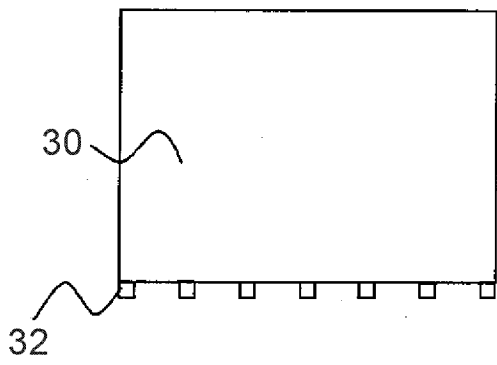


图 32B

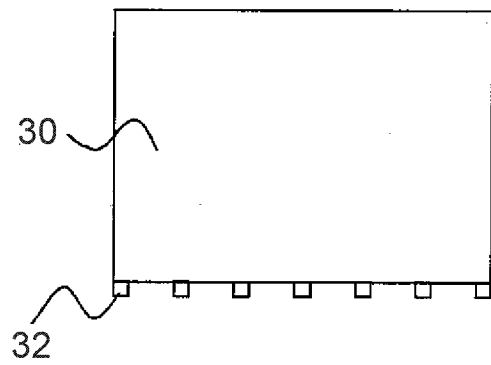


图 32C

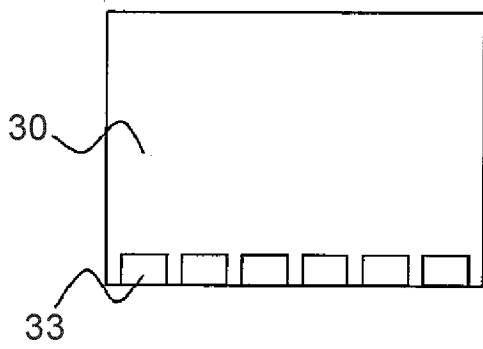


图 32D

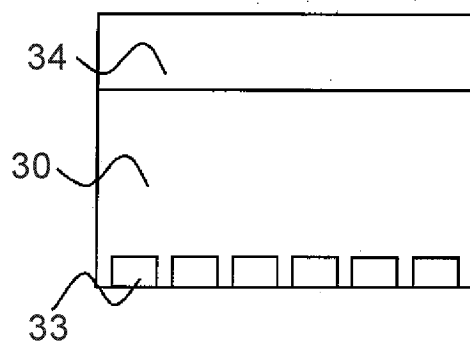


图 32E

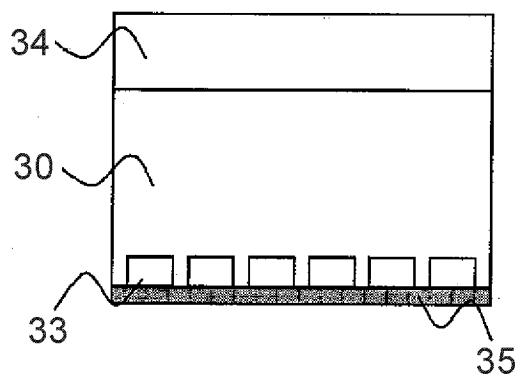


图 32F

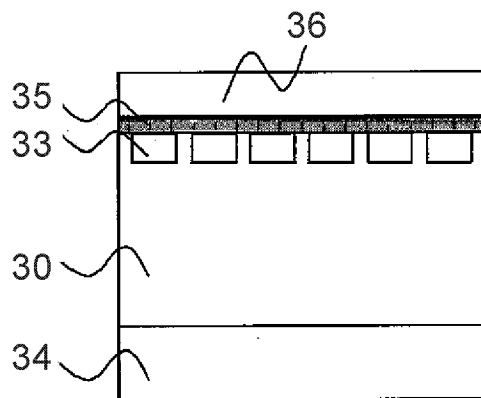


图 33A

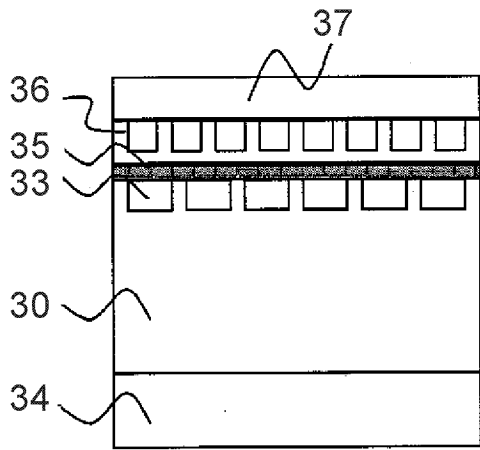


图 33B

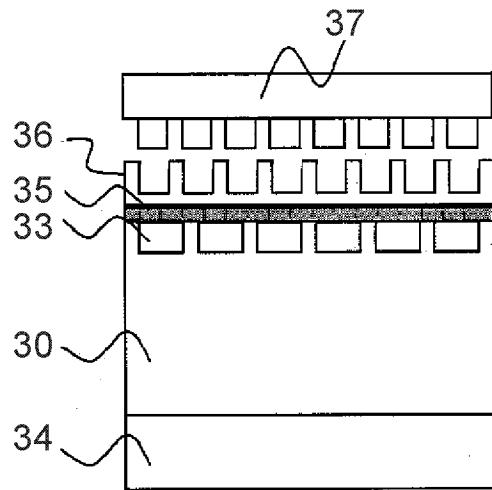


图 33C

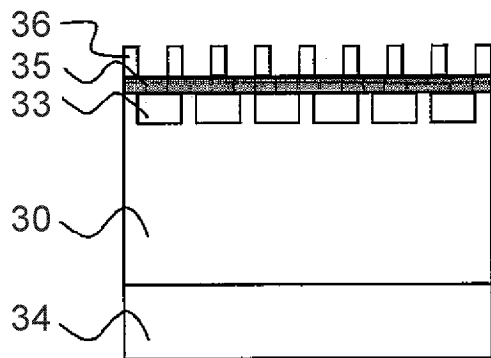


图 33D

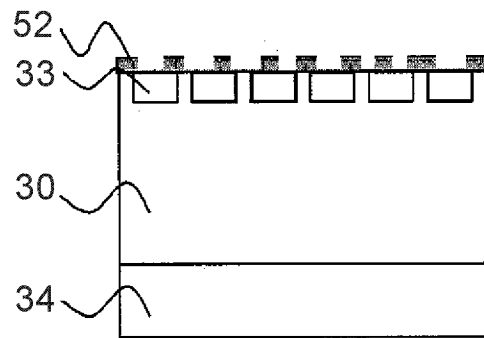


图 33E

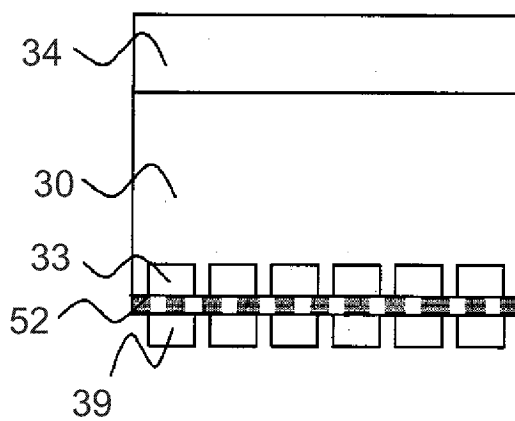


图 34A

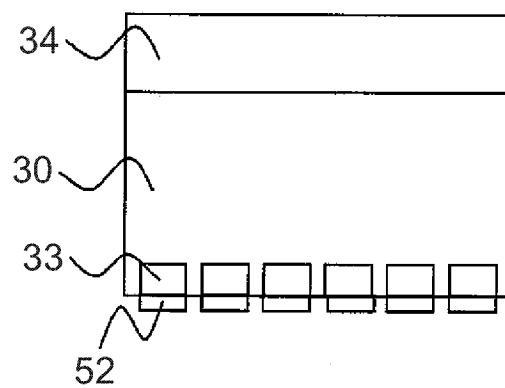


图 34B

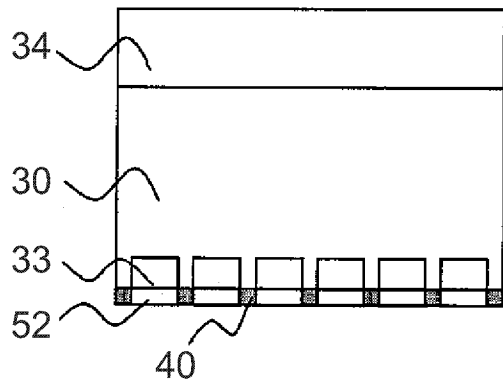


图 34C

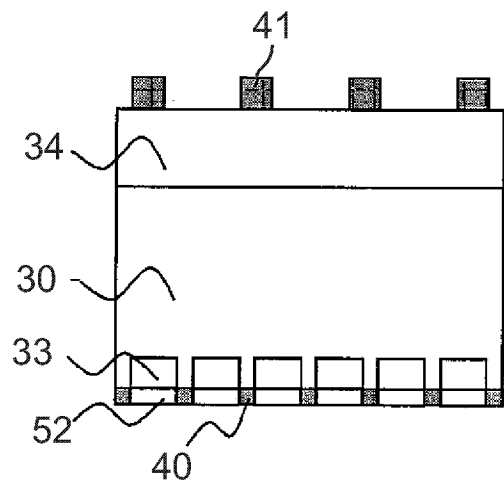


图 34D

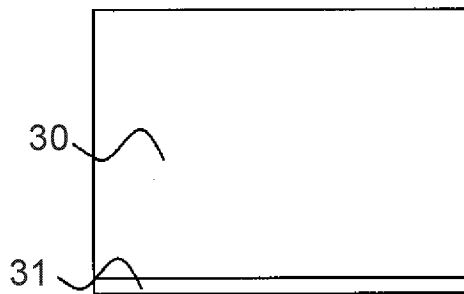


图 35A

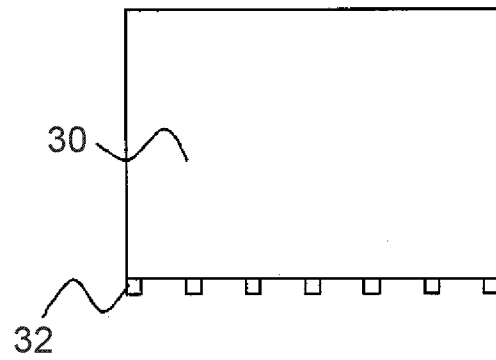


图 35B

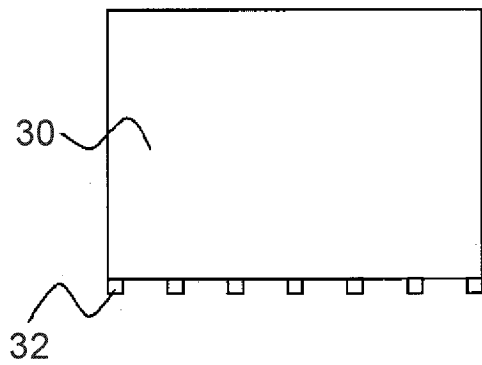


图 35C

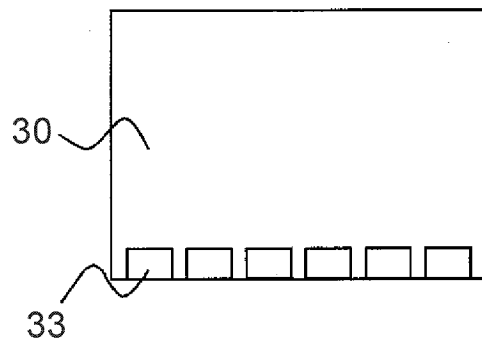


图 35D

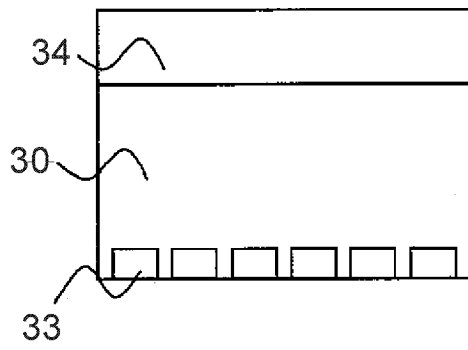


图 35E

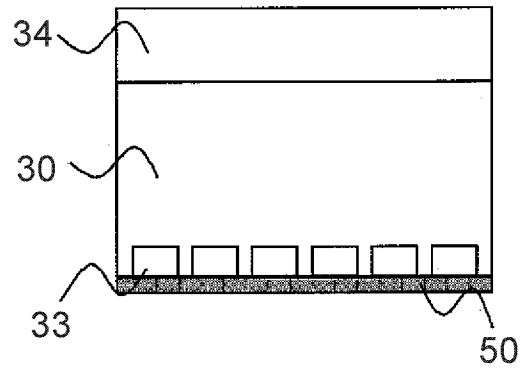


图 35F

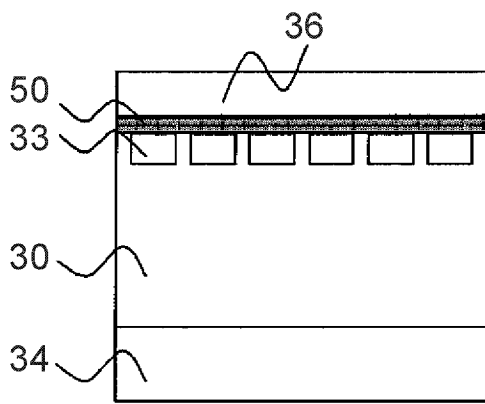


图 36A

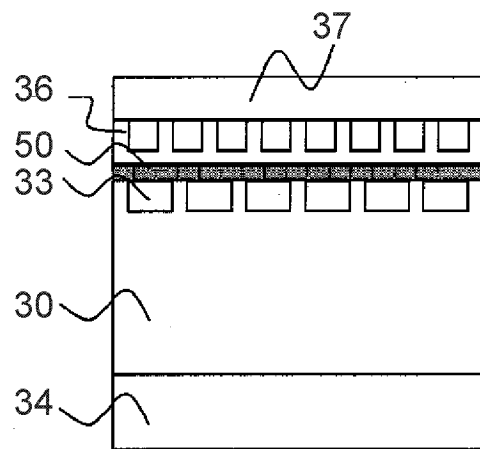


图 36B

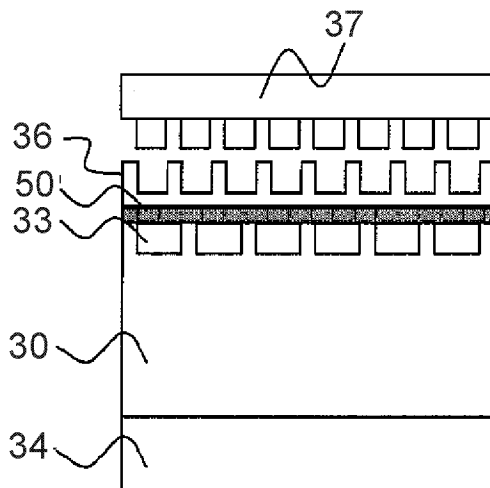


图 36C

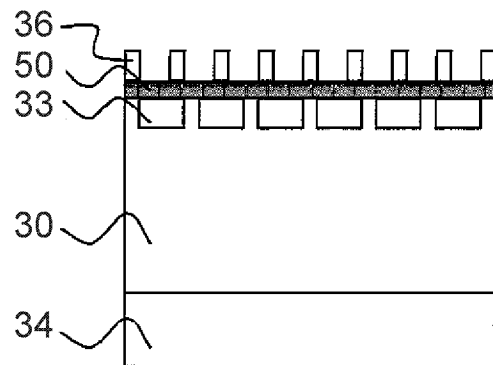


图 36D

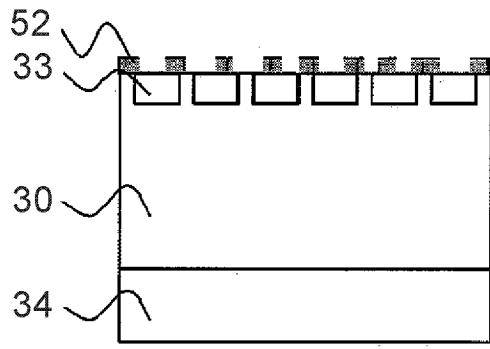


图 36E

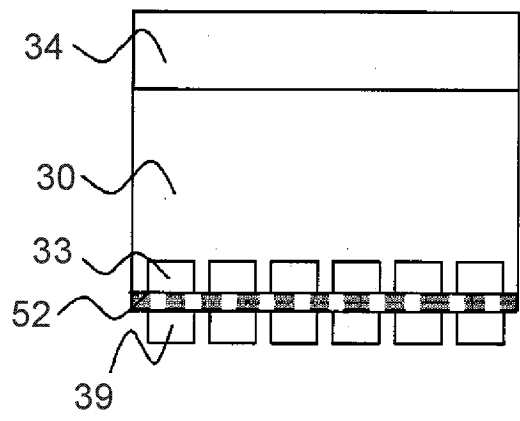


图 37A

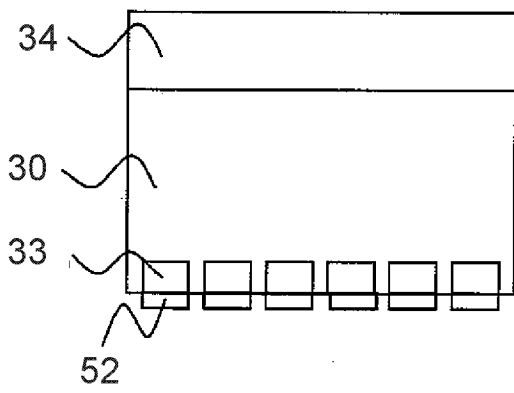


图 37B

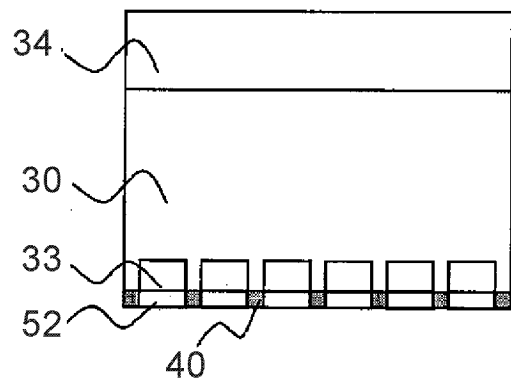


图 37C

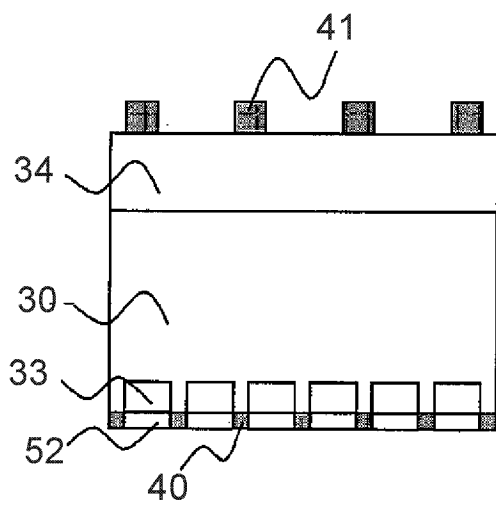


图 37D

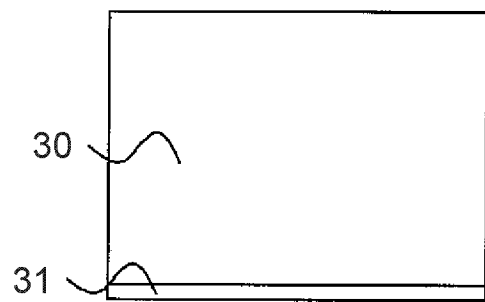


图 38A

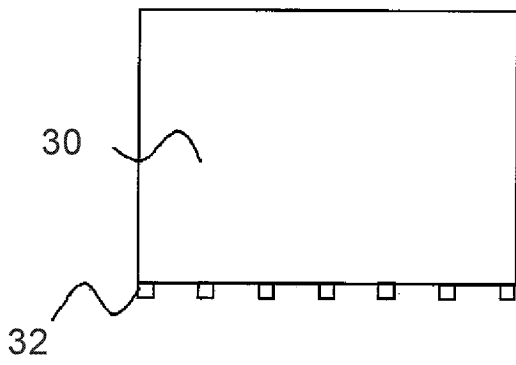


图 38B

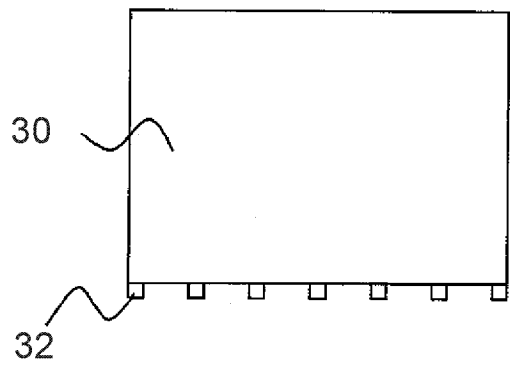


图 38C

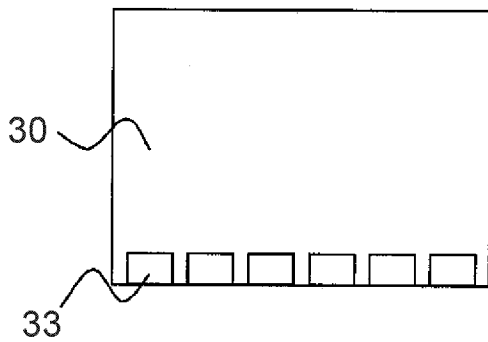


图 38D

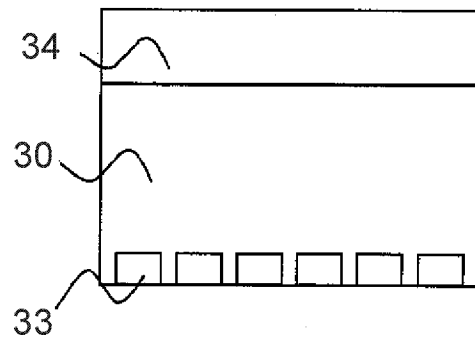


图 38E

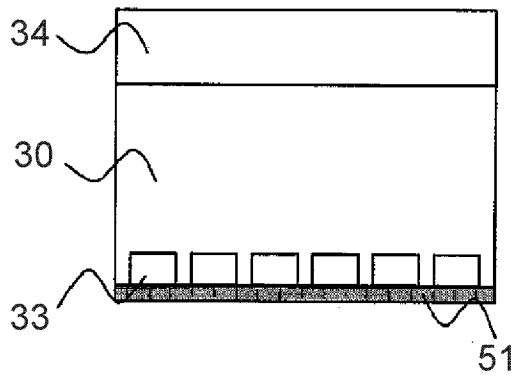


图 38F

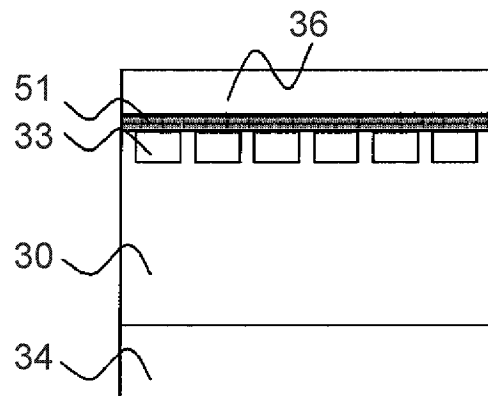


图 39A

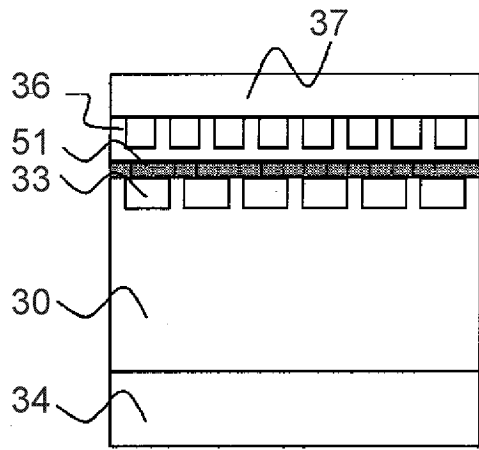


图 39B

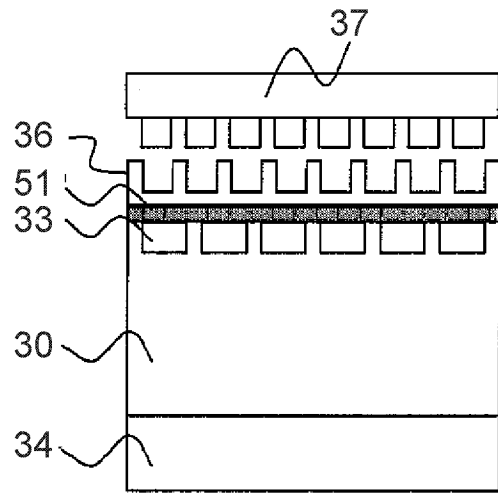


图 39C

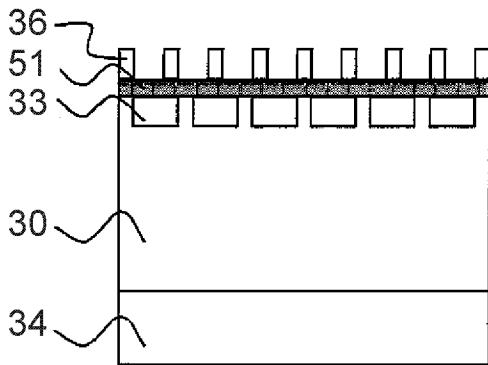


图 39D

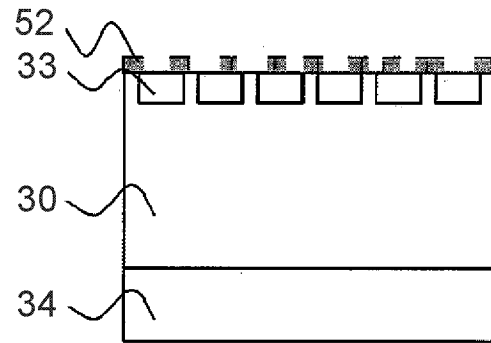


图 39E

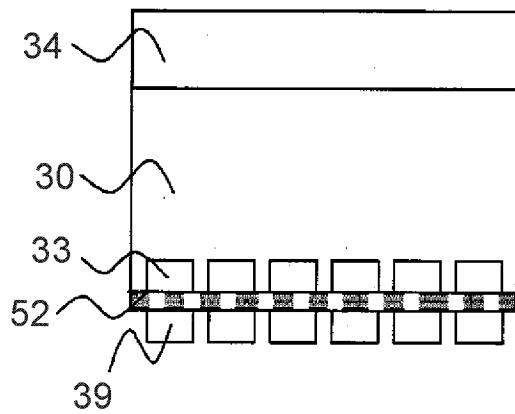


图 40A

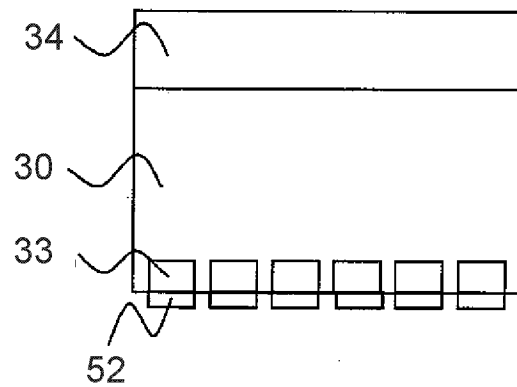


图 40B

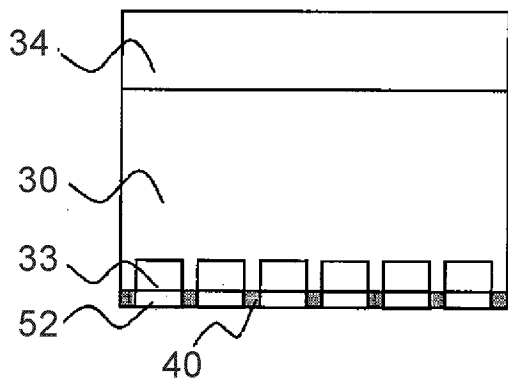


图 40C

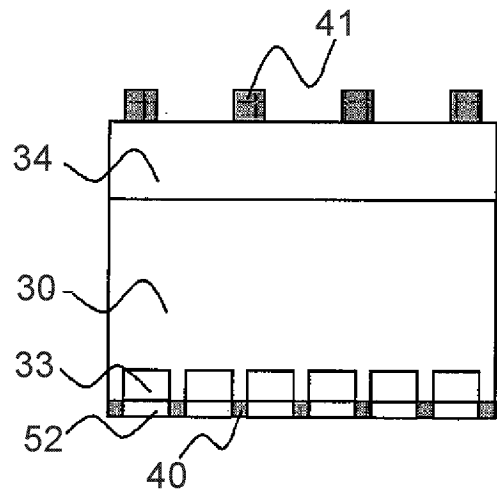


图 40D

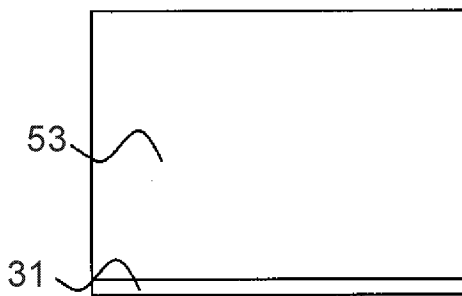


图 41A

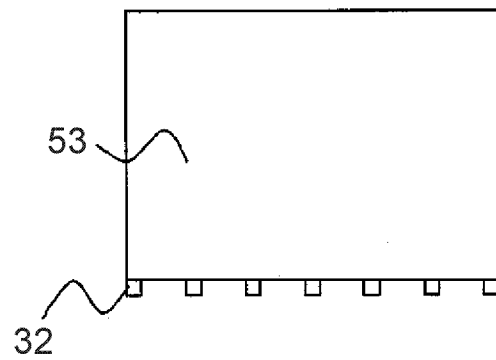


图 41B

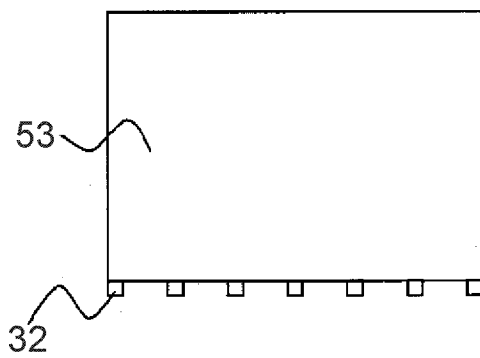


图 41C

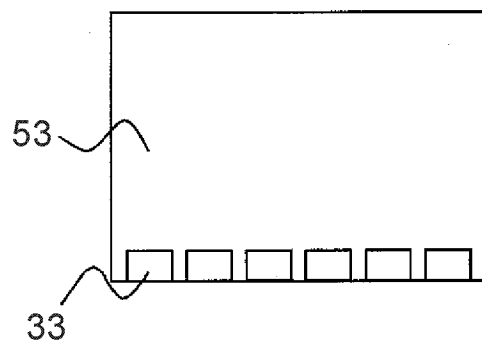


图 41D

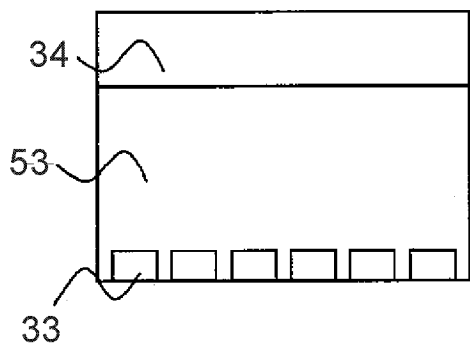


图 41E

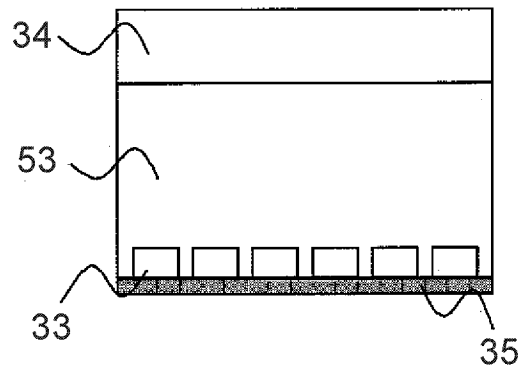


图 41F

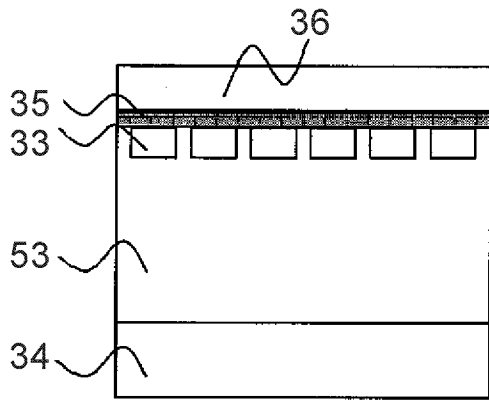


图 42A

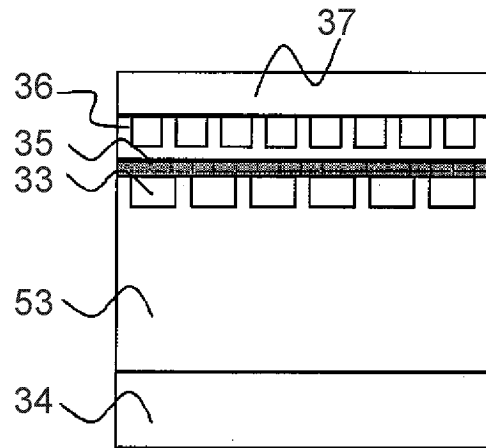


图 42B

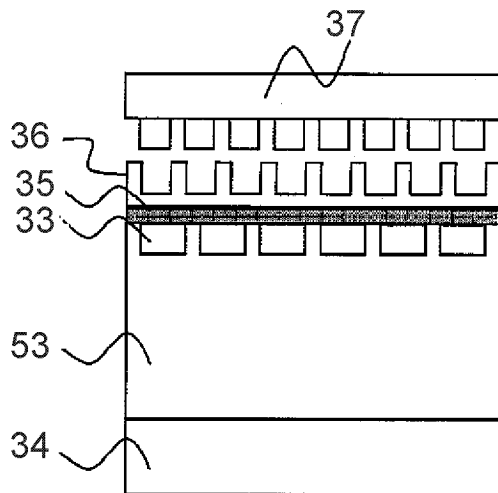


图 42C

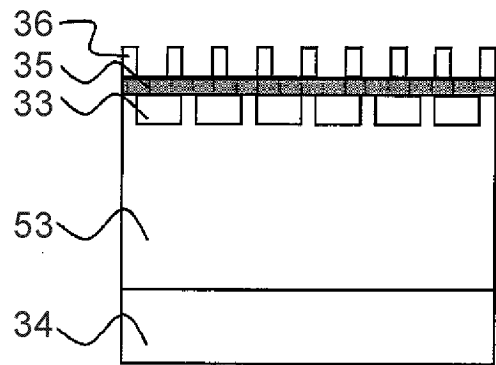


图 42D

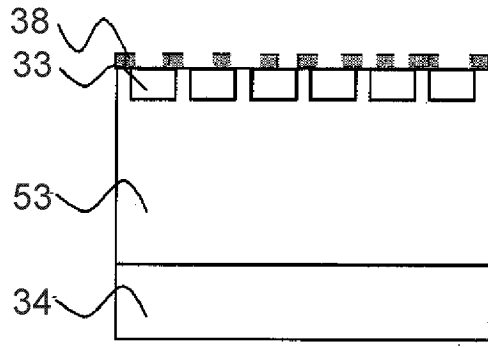


图 42E

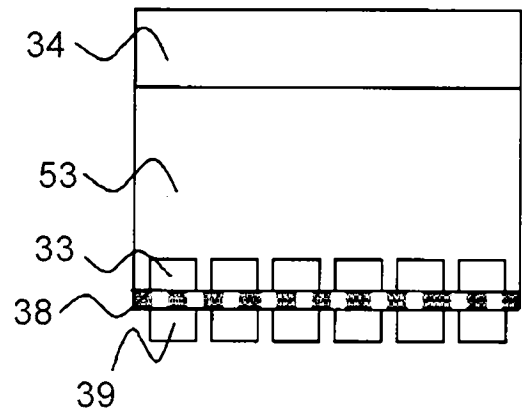


图 43A

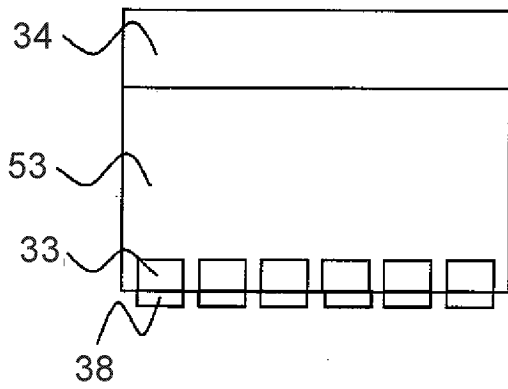


图 43B

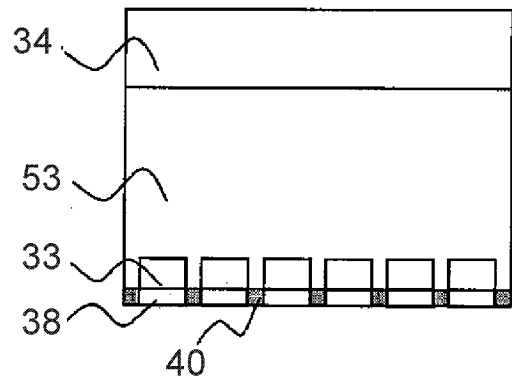


图 43C

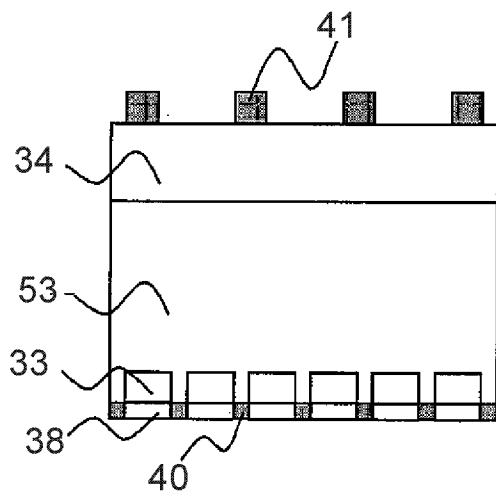


图 43D

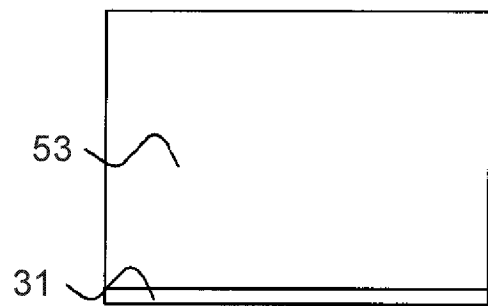


图 44A

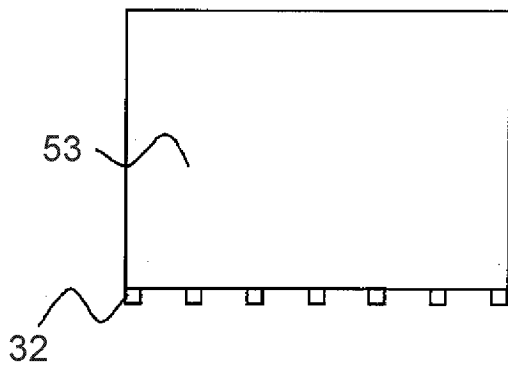


图 44B

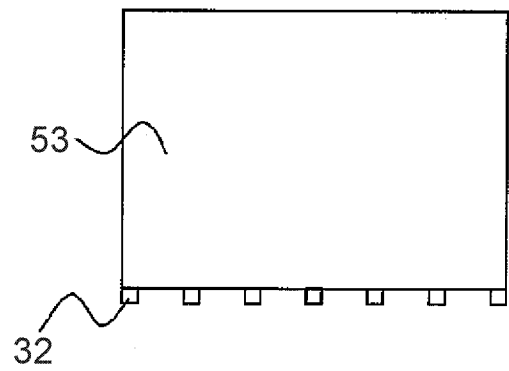


图 44C

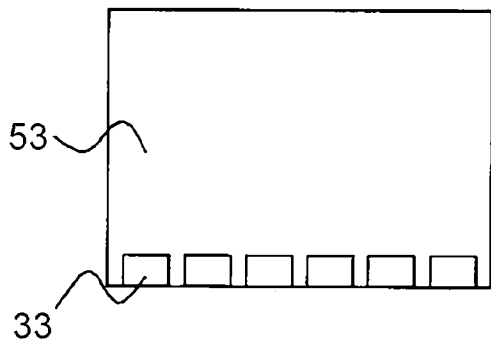


图 44D

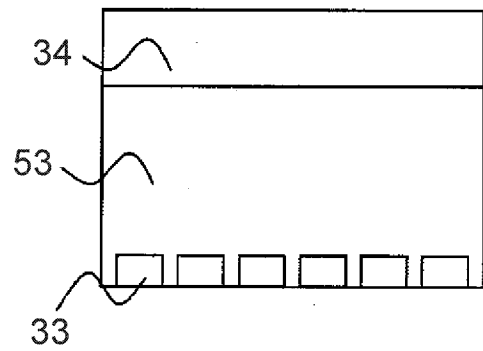


图 44E

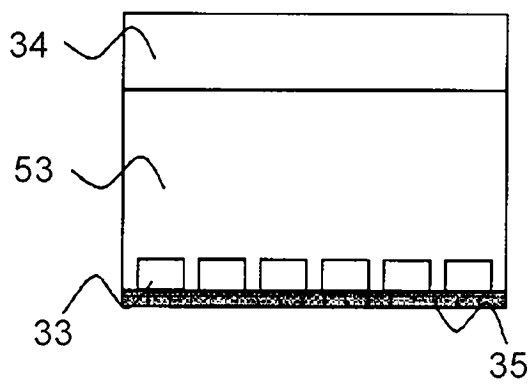


图 44F

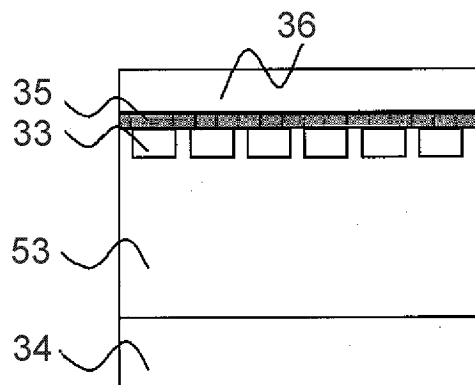


图 45A

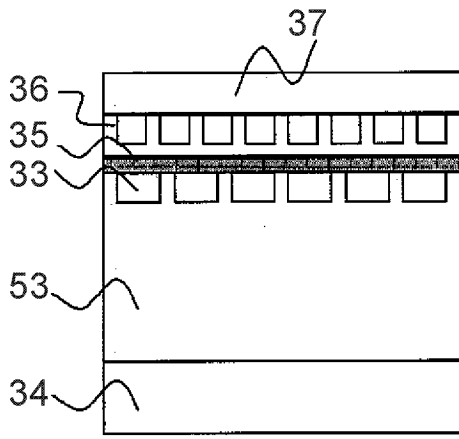


图 45B

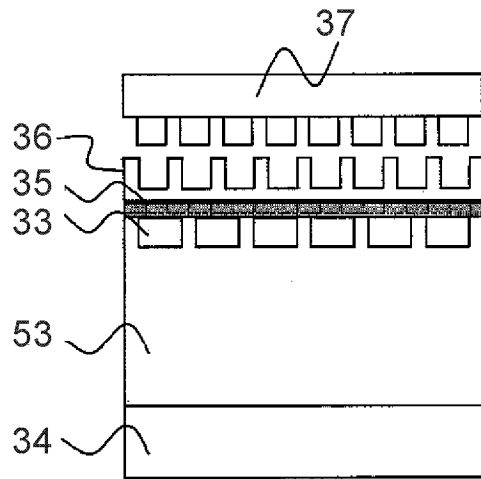


图 45C

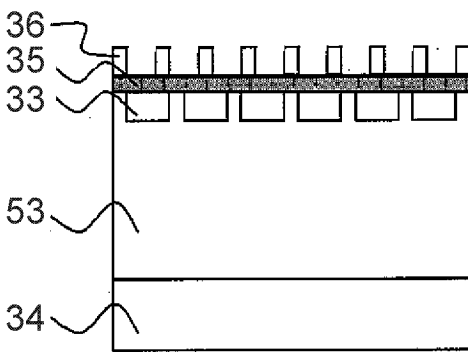


图 45D

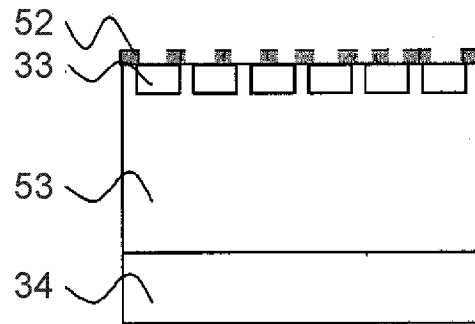


图 45E

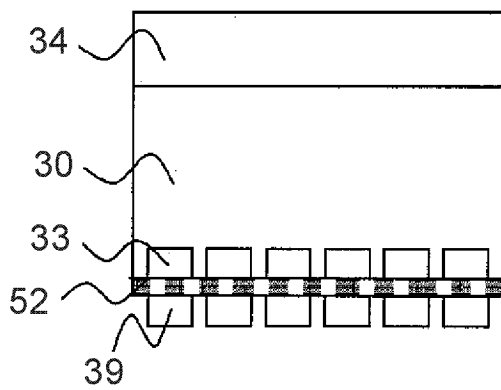


图 46A

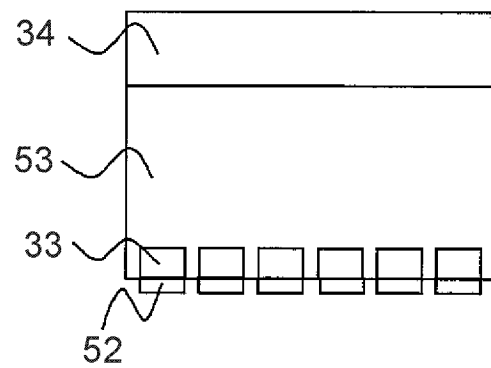


图 46B

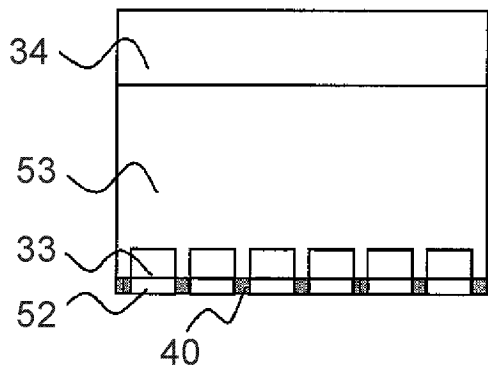


图 46C

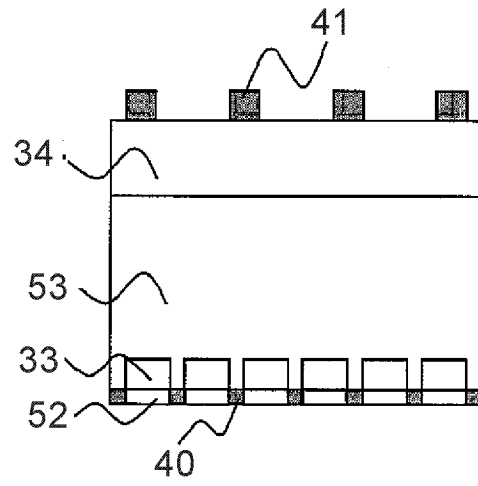


图 46D