(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 8 月 31 日 (31.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/160200 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
H01L 21/228 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/141510

(22) 国际申请日: 2022 年 12 月 23 日 (23.12.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210189426.0 2022年2月28日 (28.02.2022) CN

(71) 申请人: 安徽华晟新能源科技有限公司 (ANHUI HUASUN ENERGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。

(72) 发明人: 张良 (ZHANG, Liang); 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。 张景 (ZHANG, Jing); 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。 周锡伟 (ZHOU, Xiwei); 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。 周肃 (ZHOU, Su); 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。 龚道仁 (GONG, Daoren); 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。 徐晓华 (XU, Xiaohua); 中国安徽省宣城市开发区安徽省宣城经济技术开发区科技园, Anhui 242000 (CN)。

(74) 代理人: 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 (SUNSHINE INTELLECTUAL PROPERTY

(54) **Title:** METHOD FOR TREATING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE LAYER AND METHOD FOR PREPARING SOLAR CELL

(54) **发明名称:** 半导体衬底层的处理方法和太阳能电池的制备方法

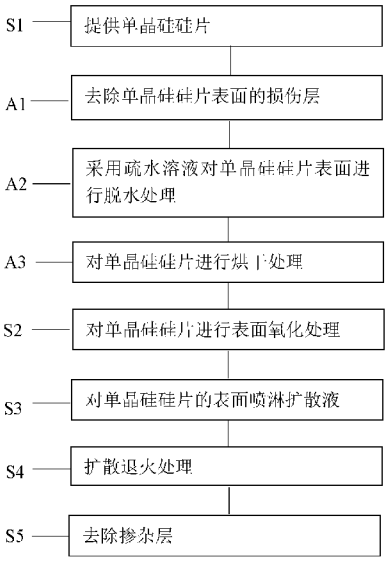

图 2

S1 Provide a monocrystalline silicon wafer
A1 Remove a damaged layer on a surface of the monocrystalline silicon wafer
A2 Subject the surface of the monocrystalline silicon wafer to a dehydration treatment by using a hydrophobic solution
A3 Dry the monocrystalline silicon wafer
S2 Subject the monocrystalline silicon wafer to a surface oxidation treatment
S3 Spray a diffusion liquid onto the surface of the monocrystalline silicon wafer
S4 Perform a diffusion annealing treatment
S5 Remove a doped layer

(57) **Abstract:** Provided in the present application are a method for treating a semiconductor substrate layer and a method for preparing a solar cell. The method for treating a semiconductor substrate layer comprises a step of providing a monocrystalline silicon wafer, a step of spraying a diffusion liquid onto a surface of the monocrystalline silicon wafer, and a step of annealing the monocrystalline silicon wafer; and further comprises subjecting the monocrystalline silicon wafer to a surface oxidation treatment before spraying the diffusion liquid onto the surface of the monocrystalline silicon wafer, wherein the surface oxidation treatment is used for improving the lyophilicity of the surface of the monocrystalline silicon wafer to the diffusion liquid, so as to improve the uniformity of the

WO 2023/160200 A1

[见续页]

INTERNATIONAL CO., LTD.)；中国北京市海淀区海淀南路甲21号中关村知识产权大厦A座5层503, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：
— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

annealing treatment of the monocrystalline silicon wafer. The method for treating a semiconductor substrate layer provided in the present application can solve the problem of non-uniform spreading of a diffusion liquid, thereby greatly improving the performance of the semiconductor substrate layer.

(57) 摘要：本申请提供一种半导体衬底层的处理方法和太阳能电池的制备方法。半导体衬底层的处理方法包括提供单晶硅硅片的步骤、对所述单晶硅硅片的表面喷淋扩散液的步骤和对单晶硅硅片进行退火处理的步骤，还包括：在对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液之前，对所述单晶硅硅片进行表面氧化处理，所述表面氧化处理用于增加所述单晶硅硅片的表面对所述扩散液的亲液性，以增加所述单晶硅硅片退火处理的均匀性。本申请提供的半导体衬底层的处理方法可解决扩散液铺展不均匀的问题，极大提高半导体衬底层的性能。

半导体衬底层的处理方法和太阳能电池的制备方法

本申请要求在 2022 年 2 月 28 日提交中国专利局、申请号为202210189426.0、发明名称为“半导体衬底层的处理方法和太阳能电池的制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及太阳能电池制造领域，具体涉及一种半导体衬底层的处理方法和太阳能电池的制备方法。

背景技术

太阳能电池具有清洁无污染、可再生、工作性能稳定等优点。根据太阳能电池结构、制备工艺和使用材料的不同，太阳能电池划分为不同的类型。包括：硅基太阳能电池、多元化合物薄膜太阳能电池、聚合物多层修饰电极型太阳能电池、有机太阳能电池等，其中硅基太阳能电池是发展最成熟的，例如异质结太阳能电池等。以异质结太阳能电池作为示例，其在 N 型衬底的一侧或两侧制备半导体层、透明导电层和金属电极形成电池片，接着将多个电池片进行互联并封装形成组件，组件发电后通过逆变器回馈电网。

N 型衬底通常为单晶硅硅片，单晶硅硅片通过拉制单晶硅晶棒切割后得到。在单晶硅晶棒拉制过程中，由于金属杂质的分凝系数非常小，单根晶棒头尾会存在金属含量的差异；尤其是现有技术通常采用连续投料拉制的方法，可以连续拉制出多根单晶硅晶棒，单批次中在后拉制的单晶棒中的金属杂质比在前拉制的单晶棒中的金属杂质更多。采用单晶硅硅片制备太阳能电池，由于金属杂质的存在，会发生金属杂质与少数载流子的复合，从而影响光电转化效率，进而影响高效电池的转换效率，还会导致寿命下降。

吸杂是改善单晶硅硅片晶体质量的一种重要方式，通过吸杂可以减少单晶硅硅片内的金属杂质含量，使得单晶硅硅片质量一致性更好，从而使得高效电池的转换效率集中度更高。目前一种主要的手段是磷酸链式喷淋吸杂，以磷酸作为扩散液喷淋至单晶硅硅片表面，磷酸自然铺展后经过扩散退火形成掺杂层，这个过程中单晶硅硅片中的金属杂质析出至掺杂层，最后去除掺杂层从而实现除杂目的。但是，对衬底的单晶硅硅片进行磷酸

链式喷淋吸杂的方法处理中，磷酸容易在单晶硅硅片表面铺展不均匀，可能导致最终的太阳能电池的寿命和光电转化效率不理想。因此需要一种方案来解决磷酸铺展不均匀的问题。

发明内容

本申请提供一种半导体衬底层的处理方法和太阳能电池的制备方法，以解决扩散液铺展不均匀的问题。

本申请提供一种半导体衬底层的处理方法，包括提供单晶硅硅片的步骤、对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液的步骤和对单晶硅硅片进行退火处理的步骤，还包括以下步骤：在对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液之前，对单晶硅硅片进行表面氧化处理，表面氧化处理用于增加单晶硅硅片的表面对扩散液的亲液性，以增加单晶硅硅片退火处理的均匀性。

可选的，进行表面氧化处理的步骤包括：向单晶硅硅片的表面喷射含氧气体。

可选的，含氧气体包括臭氧。

可选的，含氧气体的浓度为 50ppm~300ppm。

可选的，含氧气体的喷射速率为 0.5slm~5slm。

可选的，喷射含氧气体的时间为 5 秒~30 秒。

可选的，在表面氧化处理的步骤中，含氧气体垂直向单晶硅硅片的表面喷射。

可选的，所述表面氧化处理使得在所述单晶硅硅片的表面形成氧化层；所述半导体衬底层的处理方法还包括：对所述单晶硅硅片的表面进行扩散退火处理，使得所述扩散液中的扩散离子通过所述氧化层扩散进入部分厚度的所述单晶硅硅片，以在部分厚度的所述单晶硅硅片中形成被所述氧化层覆盖的掺杂层，所述扩散退火处理适于将所述单晶硅硅片内部的杂质迁移至所述掺杂层中。

可选的，扩散退火处理为链式扩散退火处理。

可选的，表面氧化处理使得在单晶硅硅片的表面形成氧化层，氧化层的厚度为 0.5nm~20nm。

可选的，单晶硅硅片的材料包括单晶硅，氧化层的材料包括氧化硅。

可选的，对单晶硅硅片的表面进行扩散退火处理的步骤包括：依次进行的升温过程、保温过程和降温过程，保温过程适于将扩散离子扩散进入部分厚度的单晶硅硅片，降温过程适于将单晶硅硅片内部的杂质迁移至掺杂层中。

可选的，保温过程的温度为 800℃～900℃摄氏度。

可选的，掺杂层的厚度为 0.15μm~0.3μm。

可选的，扩散液包括磷酸溶液。

可选的，磷酸溶液的质量浓度为 2%~12%。

可选的，对单晶硅硅片进行表面氧化处理之前，还包括：去除单晶硅硅片表面的损伤层；去除单晶硅硅片表面的损伤层之后，采用疏水溶液对单晶硅硅片的表面进行脱水处理；进行脱水处理之后，对单晶硅硅片进行烘干处理。

可选的，去除单晶硅硅片表面的损伤层采用的腐蚀液为 NaOH 水溶液、KOH 水溶液或 HF 与 HNO_3 的混合溶液。

可选的，疏水溶液包括 HF 水溶液。

可选的，NaOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%。

可选的，KOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%。

可选的，HF 与 HNO_3 的混合溶液由质量浓度 45%~50%的 HF 和质量浓度 60%~70%的 HNO_3 按体积比 1:3~1:9 配制。

可选的，进行扩散退火处理之后，还包括：去除所述氧化层；去除所述氧化层之后，去除所述掺杂层。

可选的，去除所述氧化层的腐蚀液为 HCl 水溶液，HCl 水溶液的体积比 4%~5%。

可选的，去除掺杂层采用的腐蚀液为 NaOH 水溶液或 KOH 水溶液。可选的，去除所述氧化层和去除所述掺杂层均采用 HF 与 HNO_3 的混合溶液。

可选的，NaOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；

可选的，KOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；

可选的，HF 与 HNO_3 的混合溶液由质量浓度 45%~50%的 HF 和质量浓度 60%~70%的 HNO_3 按体积比 1:3~1:9 配制。

可选的，在去除掺杂层之后，还包括：采用中和液清洗清洗所述单晶硅硅片。

可选的，中和清洗液为 HF 和 HCl 的混合溶液。

本申请还提供一种太阳能电池的制备方法，包括本申请提供的半导体衬底层的处理方法。

可选的，上述太阳能电池的制备方法在对所述半导体衬底层进行处理后，还包括以下步骤：对所述半导体衬底层进行制绒处理；进行制绒处理之后，在所述半导体衬底层的一侧表面形成第一本征半导体层，在所述半导体衬底层的另一侧表面形成第二本征半导体层；在所述第一本征半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第一掺杂半导体层，在所述第二本征半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第二掺杂半导体层；在所述第一掺杂半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第一透明导电膜，在所述第

二掺杂半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第二透明导电膜；以及在所述第一透明导电膜背离所述半导体衬底层的一侧形成第一栅线电极，在所述第二透明导电膜背离所述半导体衬底层的一侧形成第二栅线电极。

本申请的有益效果在于：

本申请提供的半导体衬底层的处理方法，在喷淋扩散液之前对单晶硅硅片进行表面氧化处理。通过表面氧化处理，可预先在单晶硅硅片表面形成氧化层。单晶硅硅片表面的氧化层对于扩散液具有更好的亲液性表现，因此喷淋扩散液的过程中扩散液的铺展性更好，且喷淋扩散液的过程中扩散液具有更快的铺展速度。从而使得扩散液在单晶硅硅片表面的铺展更加均匀。

进一步，对所述单晶硅硅片的表面进行扩散退火处理，使得扩散液中的扩散离子扩散进入部分厚度的所述单晶硅硅片，以在部分厚度的所述单晶硅硅片中形成掺杂层，所述扩散退火处理适于将所述单晶硅硅片内部的杂质迁移至所述掺杂层中。由于扩散液在单晶硅硅片表面的铺展更加均匀，因此使得掺杂层中扩散离子的分布较为均匀，这样使得掺杂层的吸杂效果在不同区域较为一致，极大提高半导体衬底层的性能。

附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请的一实施例中半导体衬底层的处理方法的流程示意图；

图 2 为本申请的一实施例中半导体衬底层的处理方法的详细流程示意图；

图 3 至图 9 为本申请的一实施例中的半导体衬底层的处理过程的结构示意图。

附图说明：

100、单晶硅硅片；110、损伤层；120、氧化层；120’、氧化层；130、掺杂层；200、半导体衬底层。

具体实施方式

正如背景技术所述，对衬底的单晶硅硅片进行链式磷酸吸杂的方法处理后，最终的光电转化效率和太阳能电池寿命可能仍不理想。经过发明人的研究发现，具体的原因在于：磷酸链式吸杂的过程中作为扩散液的磷酸铺展性较差且铺展速度较慢，扩散液铺展速度慢容易导致单晶硅硅片表面

磷酸的分布不均匀，可能产生局部已完成吸杂即将造成腐蚀，但仍有其他部位未完成吸杂的情况。

为解决上述扩散液铺展不均匀的问题，本申请提供一种半导体衬底层的处理方法，包括提供单晶硅硅片的步骤和对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液的步骤，还包括以下步骤：在对所述单晶硅硅片的表面喷淋扩散液之前，对单晶硅硅片进行表面氧化处理，表面氧化处理用于增加单晶硅硅片对扩散液的亲液性。

下面将结合附图对本申请的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

在本申请的描述中，需要说明的是，术语“中心”、“上”、“下”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。此外，术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

在本申请的描述中，需要说明的是，除非另有明确的规定和限定，术语“安装”、“相连”、“连接”应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或一体地连接；可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，还可以是两个元件内部的连通，可以是无线连接，也可以是有线连接。对于本领域的普通技术人员而言，可以具体情况理解上述术语在本申请中的具体含义。

此外，下面所描述的本申请不同实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。

实施例1

本实施例提供一种半导体衬底层的处理方法，参考图 1，包括：

步骤 S1：提供单晶硅硅片；

步骤 S2：对单晶硅硅片进行表面氧化处理；

步骤 S3：对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液；

步骤 S4：对单晶硅硅片的表面进行扩散退火处理。

在本申请中，所述表面氧化处理用于增加单晶硅硅片对扩散液的亲液性。扩散液用于在扩散退火步骤中形成掺杂层，吸除单晶硅硅片中的金属杂质。

本实施例的半导体衬底层的处理方法，在喷淋扩散液之前对单晶硅硅

片进行表面氧化处理。通过表面氧化处理，可预先在单晶硅硅片表面形成氧化层。单晶硅硅片表面的氧化层对于扩散液具有更好的亲液性表现，因此喷淋扩散液的过程中扩散液的铺展性更好，且喷淋扩散液的过程中扩散液具有更快的铺展速度。从而使得扩散液在单晶硅硅片表面的铺展更加均匀，以增加单晶硅硅片退火处理的均匀性，极大提高半导体衬底层的性能。

本实施例中，参考图 2，对所述单晶硅硅片进行表面氧化处理之前，还包括：步骤 A1：去除所述单晶硅硅片表面的损伤层；步骤 A2：去除所述单晶硅硅片表面的损伤层之后，采用疏水溶液对所述单晶硅硅片的表面进行脱水处理；步骤 A3：进行所述脱水处理之后，对所述单晶硅硅片进行烘干处理。

本实施例中，参考图 2，还包括：步骤 S5：进行扩散退火处理之后，去除掺杂层。

下面结合参考图 3 至图 9 进行详细的说明。

参考图 3，提供单晶硅硅片 100。

所述单晶硅硅片 100 的材料包括单晶硅。在其他实施例中，所述单晶硅硅片的材料为其他的半导体材料，如锗或者硅锗。所述半导体衬底层的材料还可以为其他的半导体材料。

本实施例中，所述单晶硅硅片 100 的导电类型为 N 型，后续形成的半导体衬底层的导电类型为 N 型，半导体衬底层用于太阳能电池。需要说明的是，在其他实施例中，单晶硅硅片的导电类型为 P 型。

本实施例中，所述单晶硅硅片 100 的表面具有损伤层 110。在一个具体的实施例中，所述单晶硅硅片 100 的正面和背面均具有损伤层 110。所述损伤层 110 是由于在切割单晶原料以形成单晶硅硅片 100 的过程中造成的。

参考图 4，去除所述单晶硅硅片 100 表面的损伤层 110（图 3）。

本实施例中，去除损伤层 110 的工艺包括湿法刻蚀工艺，在一个具体的实施例中，去除所述单晶硅硅片 100 表面的损伤层 110 采用的腐蚀液为 NaOH 水溶液、KOH 水溶液或 HF 与 HNO_3 的混合溶液。当去除所述单晶硅硅片表面的损伤层采用的腐蚀液为 NaOH 水溶液时，NaOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；当去除所述单晶硅硅片表面的损伤层采用的腐蚀液为 KOH 水溶液时，KOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；当去除所述单晶硅硅片表面的损伤层采用的腐蚀液为 HF 与 HNO_3 的混合溶液时，为 HF 与 HNO_3 的混合溶液由质量浓度 45%~50%的 HF 和质量浓度 60%~70%的 HNO_3 按体积比 1:3~1:9 配制。

参考图 5，去除所述单晶硅硅片 100 表面的损伤层 110 之后，采用疏水溶液对所述单晶硅硅片的表面进行脱水处理。

所述疏水溶液包括 HF 水溶液。

在其他一些实施例中，当去除损伤层 110 时采用的腐蚀液为 NaOH 溶液或 KOH 溶液时，在脱水处理之前还包括：使用中和处理液去除残留的腐蚀液。中和处理液为 HF 与 HCl 的混合溶液。

参考图 6，进行所述脱水处理之后，对所述单晶硅硅片 100 进行烘干处理。

参考图 7，对单晶硅硅片 100 进行表面氧化处理。所述表面氧化处理使得在所述单晶硅硅片 100 的表面形成氧化层 120。表面氧化处理能提高在后续对单晶硅硅片 100 的表面喷扩散液的过程中扩散液在初始半导体层 100 表面铺展的均匀程度。

在一个实施例中，所述氧化层 120 的厚度为 0.5nm~20nm，例如可以为 0.5nm、1nm 或 2nm。

由于氧化层 120 本身很薄，因此不会影响后续的扩散退火步骤中扩散液中的扩散离子的扩散通过氧化层 120。

当所述单晶硅硅片的材料为单晶硅时，所述氧化层 120 的材料为氧化硅。

进行表面氧化处理的步骤包括：向单晶硅硅片 100 的表面喷射含氧气体。

具体的，含氧气体例如可以为臭氧。臭氧的氧化能力较好。

在一个实施例中，含氧气体的浓度为 50ppm~300ppm，例如可以为 50ppm、100ppm、150ppm、200ppm、250ppm 或 300ppm。若含氧气体的浓度过小，则氧化速率较慢，工艺效率降低；若含氧气体的浓度过大，则氧化速度过快，氧化过程难以得到较好的控制。

在一个实施例中，含氧气体的喷射速率为 0.5slm~5slm（standard liter per minute，标况下升每分钟），例如可以为 0.5slm、1slm、2slm、4slm 或 5slm。若含氧气体的喷射速率过小，则氧化速率较慢，工艺效率降低；若含氧气体的喷射速率过快，则氧化速度过快，氧化过程难以得到较好的控制，还会造成含氧气体利用不充分而导致较多的浪费。

在一个实施例中，喷射含氧气体的时间为 5 秒~30 秒，例如可以为 5s、10s、15s、20s、25s 或 30s。若喷射含氧气体的时间过少，则氧化不充分，氧化层 120 的厚度过薄，氧化层 120 的均匀性较差，扩散液在单晶硅硅片的表面的铺展均匀性的提高的程度较小；若喷射含氧气体的时间过长，氧化层 120 过厚，不利于扩散液中的扩散离子的扩散。

喷射含氧气体较佳为垂直单晶硅硅片 100 的方向喷射。

在一些实施例中，向单晶硅硅片 100 的相对两侧表面均喷射含氧气体，

在单晶硅硅片 100 的相对两侧均形成氧化层 120。

参考图 8，对单晶硅硅片 100 的表面喷淋扩散液；之后对单晶硅硅片 100 表面进行扩散退火处理，使得所述扩散液中的扩散离子通过所述氧化层 120 扩散进入部分厚度的所述单晶硅硅片 100，以在部分厚度的所述单晶硅硅片 100 中形成被所述氧化层 120 覆盖的掺杂层 130，所述扩散退火处理适于将所述单晶硅硅片 100 内部的杂质迁移至所述掺杂层 130 中。

掺杂层 130 对于金属杂质的固溶度相比于初始半导体层有所增加，因此金属杂质会自初始半导体层中未形成掺杂层130的部分逐渐向掺杂层130中迁移。本实施例中，进行所述扩散退火处理之后，氧化层 120 中也掺杂有扩散离子，当氧化层 120 的材料为氧化硅，扩散离子为磷离子时，氧化层 120 在所述扩散退火处理之后形成掺杂有扩散离子的氧化层 120',氧化层 120'为磷硅玻璃（PSG）。

在本实施例中，对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液的步骤具体为：对初始半导体层表面喷淋磷酸，磷酸在初始半导体层表面自然铺展。其中磷酸溶液的质量浓度为 2%~12%。

在一些实施例中，在单晶硅硅片 100 的相对两侧表面分别喷淋扩散液，在单晶硅硅片 100 的相对两侧均形成掺杂层 130。

在本实施例中，扩散退火处理的步骤包括：依次进行的升温过程、保温过程和降温过程，所述保温过程适于将所述扩散离子扩散进入部分厚度的所述单晶硅硅片，所述降温过程适于将所述单晶硅硅片内部的杂质迁移至所述掺杂层中。在本实施例中，扩散退火处理为链式扩散退火处理，在链式扩散退火炉中进行。

其中，升温过程的时间为 50s~100s，例如可以为 50s、60s、70s、80s、90s、100s。升温过程为从室温升温至 800℃~900℃，例如可以为 800℃、850℃、900℃。保温过程中的温度保持为 800℃~900℃。降温过程的时间为 50s~100s，例如可以为 50s、60s、70s、80s、90s、100s。降温过程中温度从保温过程中的温度降低 300℃~500℃。

在本实施例中，初始半导体层 100 的材料为单晶硅，掺杂层 130 为掺杂磷的硅层。掺杂层 130 的厚度为 0.15μm~0.3μm，例如可以为 0.15μm、0.2μm、0.25μm、0.3μm。

由于扩散液在单晶硅硅片表面的铺展更加均匀，因此使得掺杂层中扩散离子的分布较为均匀，这样使得掺杂层的吸杂效果在不同区域较为一致。

参考图 9，去除所述氧化层 120'；去除所述氧化层 120'之后，去除所述掺杂层 130，以形成半导体衬底层 200。

本实施例中，去除所述氧化层 120'的腐蚀液为 HCl 水溶液，HCl 水溶

液的质量浓度为4%~5%，例如为4%或5%。本实施例中，去除掺杂层130的工艺包括湿法刻蚀工艺。在一个具体的实施例中，去除掺杂层130采用的腐蚀液为NaOH水溶液或KOH水溶液。当去除掺杂层130采用的腐蚀液为NaOH水溶液时，NaOH水溶液的质量浓度为2%~15%；当去除掺杂层130采用的腐蚀液为KOH水溶液时，KOH水溶液的质量浓度为2%~15%。

在其他实施例中，去除所述氧化层120'和去除所述掺杂层130均采用HF与HNO_3的混合溶液。当去除氧化层120和去除掺杂层130采用的腐蚀液为HF与HNO_3的混合溶液时，为HF与HNO_3的混合溶液由质量浓度45%~50%的HF和质量浓度60%~70%的HNO_3按体积比1:3~1:9配制。

由于掺杂层的吸杂效果在不同区域较为一致，去除掺杂层之后，半导体衬底层中杂质去除效果更好。

在其他一些实施例中，在去除掺杂层之后，还包括：采用中和清洗液清洗单晶硅硅片。其中，中和清洗液为HF和HCl的混合溶液。

最后进行干燥，以完成半导体衬底层200的处理。

以未经氧化处理的单晶硅硅片作为对比组，采用本实施例的处理方法得到的半导体衬底层的测试结果的相对值如下（以未经氧化处理的单晶硅硅片作为基准值）：

组别	平均少子寿命	少子寿命最小值	少子寿命最大值	电池效率
经氧化处理组	+10%	+30%	+2%	+0.08%
未经氧化处理组	1	1	1	1

可见，经氧化处理后，半导体衬底层的平均少子寿命、少子寿命最小值均得到了极大改善，少子寿命最大值和制得的电池效率也得到了一定程度的提高。

实施例2

本实施例提供一种太阳能电池的制备方法，包括如实施例1中提供的半导体衬底层的处理方法。

本实施例中，太阳能电池的制备方法在对所述半导体衬底层进行处理后，还包括以下步骤：对所述半导体衬底层进行制绒处理；进行制绒处理之后，在所述半导体衬底层的一侧表面形成第一本征半导体层；在所述半导体衬底层的另一侧表面形成第二本征半导体层；在所述第一本征半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第一掺杂半导体层；在所述第二本征半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第二掺杂半导体层；在所述第一掺杂半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第一透明导电膜；在所述第二掺杂半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第二透明导电膜；在所

述第一透明导电膜背离所述半导体衬底层的一侧形成第一栅线电极；在所述第二透明导电膜背离所述半导体衬底层的一侧形成第二栅线电极。

由于半导体衬底层的杂质去除效果更好，因此使得本实施例中的太阳能电池的制备方法最终形成的太阳能电池光电转化效率更高，寿命更长。

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本申请的保护范围之中。

权 利 要 求 书

1.一种半导体衬底层的处理方法，包括提供单晶硅硅片的步骤、对所述单晶硅硅片的表面喷淋扩散液的步骤和对单晶硅硅片进行退火处理的步骤，其特征在于，还包括以下步骤：

在对所述单晶硅硅片的表面喷淋扩散液之前，对所述单晶硅硅片进行表面氧化处理，所述表面氧化处理用于增加所述单晶硅硅片的表面对所述扩散液的亲液性，以增加所述单晶硅硅片退火处理的均匀性。

2.根据权利要求 1 所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，进行所述表面氧化处理的步骤包括：向所述单晶硅硅片的表面喷射含氧气体；

优选的，所述含氧气体包括臭氧；

优选的，所述含氧气体的浓度为 50ppm~300ppm；

优选的，所述含氧气体的喷射速率为 0.5slm~5slm；

优选的，喷射所述含氧气体的时间为 5 秒-30 秒；

优选的，在所述表面氧化处理的步骤中，所述含氧气体垂直向所述单晶硅硅片的表面喷射。

3.根据权利要求 1 所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，所述表面氧化处理使得在所述单晶硅硅片的表面形成氧化层；

所述对所述单晶硅硅片的表面进行扩散退火处理的步骤，使得所述扩散液中的扩散离子通过所述氧化层扩散进入部分厚度的所述单晶硅硅片，以在部分厚度的所述单晶硅硅片中形成被所述氧化层覆盖的掺杂层，所述扩散退火处理适于将所述单晶硅硅片内部的杂质迁移至所述掺杂层中；

优选的，所述扩散退火处理为链式扩散退火处理。

4.根据权利要求 3 所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，所述氧化层的厚度为 0.5nm~20nm；

优选的，所述单晶硅硅片的材料包括单晶硅，所述氧化层的材料包括氧化硅。

5.根据权利要求 3 所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，对所述单晶硅硅片的表面进行扩散退火处理的步骤包括：依次进行的升温过程、保温过程和降温过程，所述保温过程适于将所述扩散离子扩散进入部分厚度的所述单晶硅硅片，所述降温过程适于将所述单晶硅硅片内部的杂质迁移至所述掺杂层中；

优选的，所述保温过程的温度为 800℃～900℃摄氏度；

优选的，所述掺杂层的厚度为 0.15μm~0.3μm。

6.根据权利要求 1 至 5 任意一项所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，所述扩散液包括磷酸溶液；

优选的，所述磷酸溶液的质量浓度为 2%~12%。

7.根据权利要求 1 至 5 任意一项所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，对所述单晶硅硅片进行表面氧化处理之前，还包括：去除所述单晶硅硅片表面的损伤层；去除所述单晶硅硅片表面的损伤层之后，采用疏水溶液对所述单晶硅硅片的表面进行脱水处理；进行所述脱水处理之后，对所述单晶硅硅片进行烘干处理；

优选的，去除所述单晶硅硅片表面的损伤层采用的腐蚀液为 NaOH 水溶液、KOH 水溶液或 HF 与 HNO_3 的混合溶液；

优选的，所述疏水溶液包括 HF 水溶液；

优选的，所述 NaOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；

优选的，所述 KOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；

优选的，所述 HF 与 HNO_3 的混合溶液由质量浓度 45%~50%的 HF 和质量浓度 60%~70%的 HNO_3 按体积比 1:3~1:9 配制。

8.根据权利要求 3 所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，进行所述扩散退火处理之后，还包括：去除所述氧化层；去除所述氧化层之后，去除所述掺杂层；

优选的，去除所述氧化层的腐蚀液为 HCl 水溶液，HCl 水溶液中 HCl 的质量浓度为 4%~5%；

优选的，去除所述掺杂层采用的腐蚀液为 NaOH 水溶液或 KOH 水溶液；

优选的，去除所述氧化层和去除所述掺杂层均采用 HF 与 HNO_3 的混合溶液；

优选的，所述 NaOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；

优选的，所述 KOH 水溶液的质量浓度为 2%~15%；

优选的，所述 HF 与 HNO_3 的混合溶液由质量浓度 45%~50%的 HF 和质量浓度 60%~70%的 HNO_3 按体积比 1:3~1:9 配制。

9.根据权利要求 8 所述的半导体衬底层的处理方法，其特征在于，

在去除所述掺杂层之后，还包括：采用中和清洗液清洗所述单晶硅硅片；

优选的，所述中和清洗液为 HF 和 HCl 的混合溶液。

10.一种太阳能电池的制备方法，其特征在于，包括权利要求 1 至 9 任意一项所述的半导体衬底层的处理方法。

11.根据权利要求 10 所述的太阳能电池的制备方法，其特征在于，在对所述半导体衬底层进行处理后，还包括以下步骤：

对所述半导体衬底层进行制绒处理；

进行制绒处理之后，在所述半导体衬底层的一侧表面形成第一本征半

导体层，在所述半导体衬底层的另一侧表面形成第二本征半导体层；

在所述第一本征半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第一掺杂半导体层，在所述第二本征半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第二掺杂半导体层；

在所述第一掺杂半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第一透明导电膜，在所述第二掺杂半导体层背离所述半导体衬底层的一侧形成第二透明导电膜；以及

在所述第一透明导电膜背离所述半导体衬底层的一侧形成第一栅线电极，在所述第二透明导电膜背离所述半导体衬底层的一侧形成第二栅线电极。

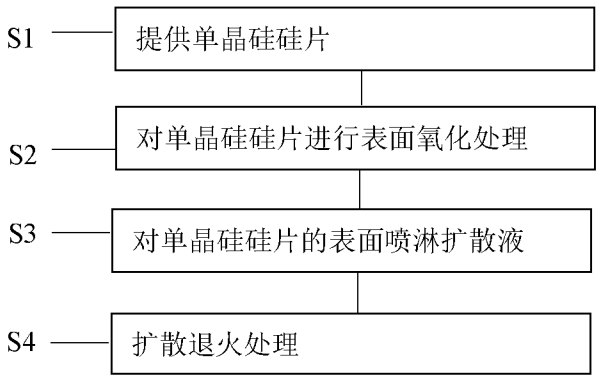
S1
提供单晶硅硅片
S2
对单晶硅硅片进行表面氧化处理
S3
对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液
S4
扩散退火处理

图 1

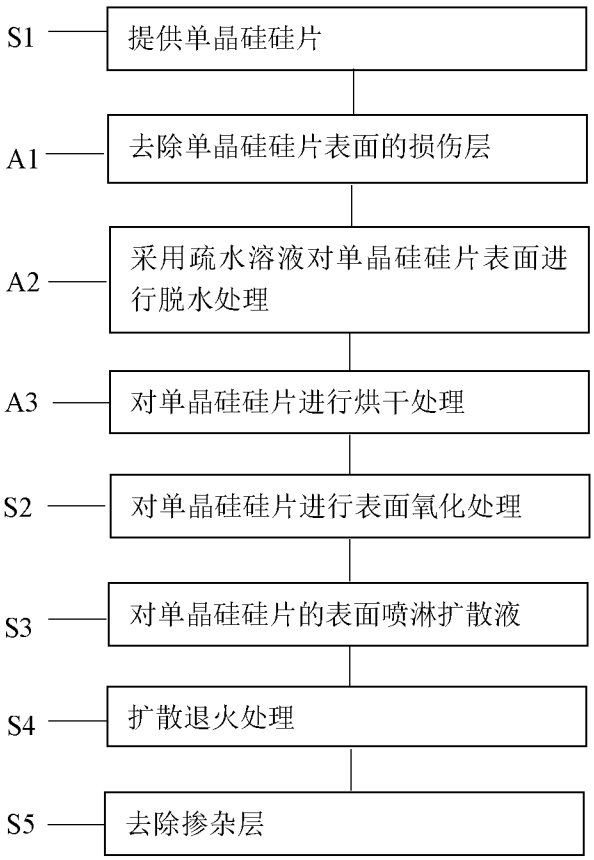
S1
提供单晶硅硅片
A1
去除单晶硅硅片表面的损伤层
A2
采用疏水溶液对单晶硅硅片表面进行脱水处理
A3
对单晶硅硅片进行烘干处理
S2
对单晶硅硅片进行表面氧化处理
S3
对单晶硅硅片的表面喷淋扩散液
S4
扩散退火处理
S5
去除掺杂层

图 2

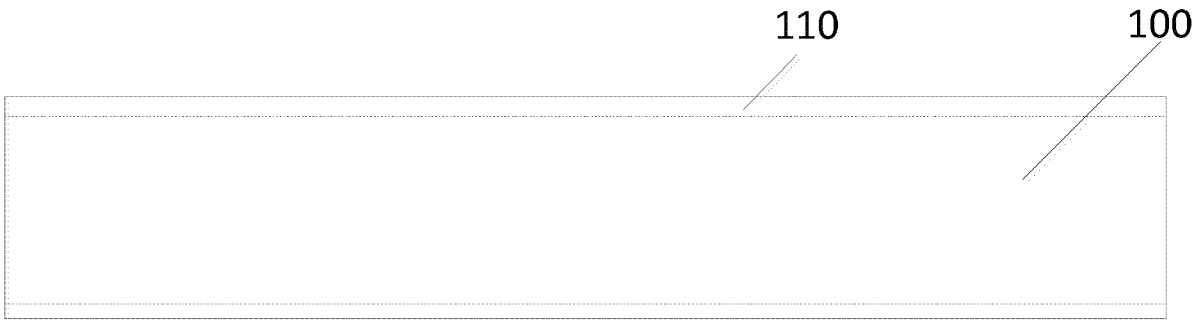

图 3

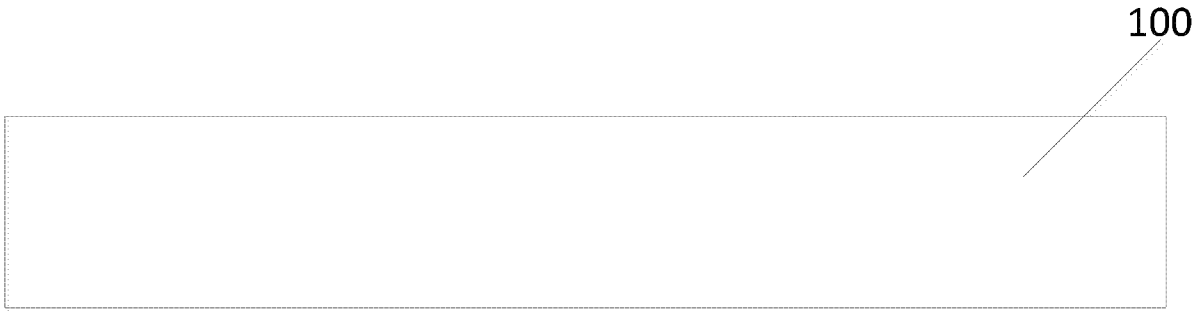

图 4

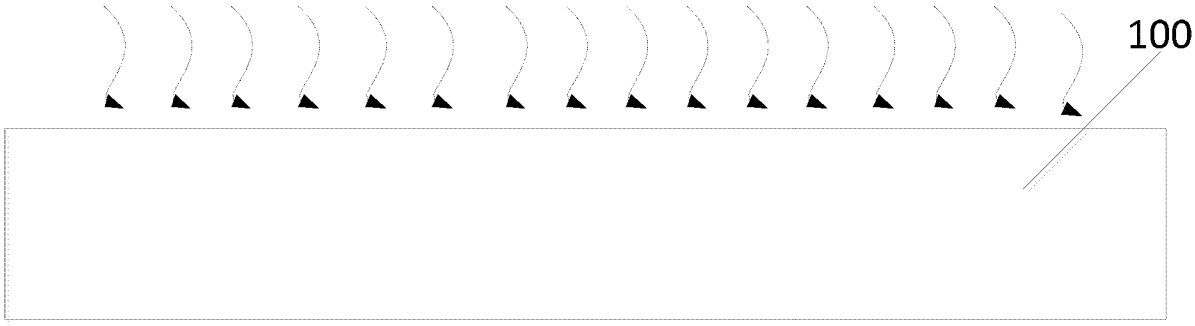

图 5

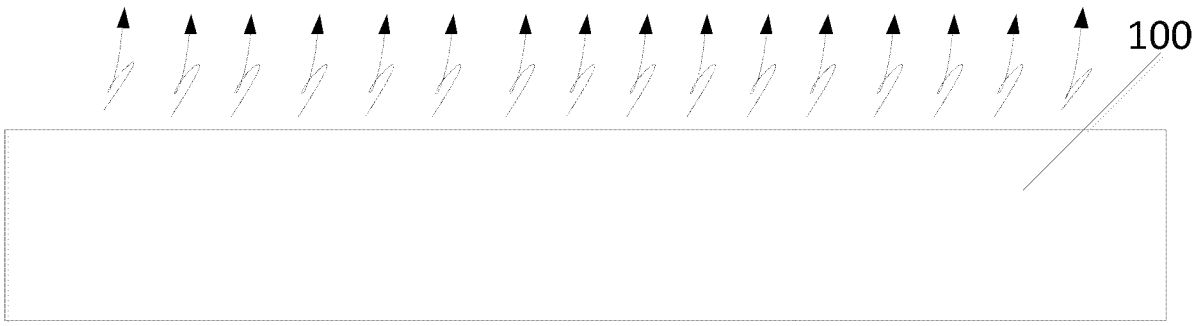

图 6

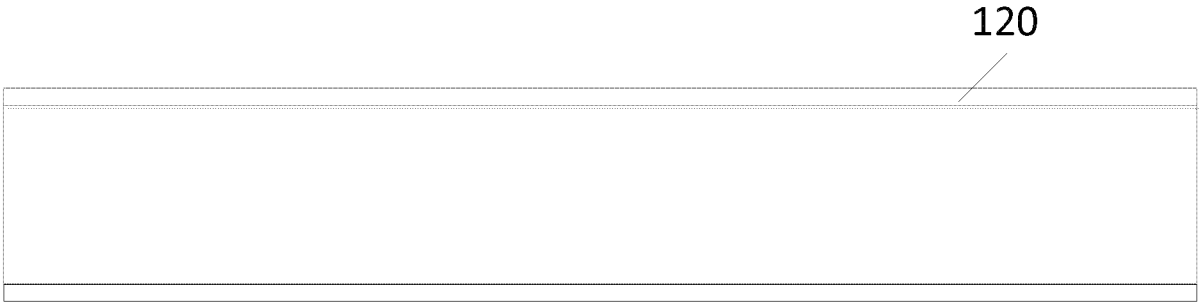

图 7

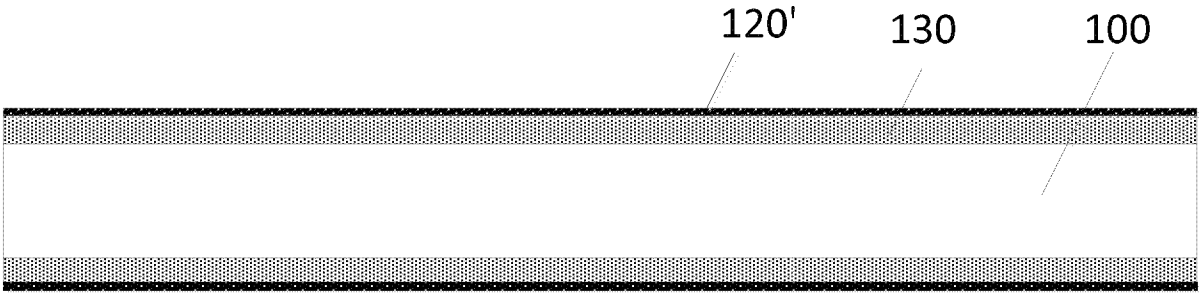

图 8



图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/141510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/18(2006.01)i;H01L21/228(2006.01)i;H01L21/316(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNTXT, DWPI, ENTXTC, ENTXT, WPABS: 硅, 喷淋, 喷洒, 氧化, 退火, 热处理, 衬底, 基底, 基板, Si, silicon, spray, oxidize, anneal, heat treatment, substrate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114566568 A (ANHUI HUASUN ENERGY CO., LTD.) 31 May 2022 (2022-05-31) description, paragraphs 0052 to 0104, claims 1-10, and figures 1-9	1-11
X	CN 103824761 A (WUXI SUNTECH POWER CO., LTD.) 28 May 2014 (2014-05-28) description, paragraphs 0023 to 0042, and figures 1-3	1-11
A	CN 113394308 A (XUANCHENG RUIHUI XUANSHENG ENTERPRISE MANAGEMENT CENTER PARTNERSHIP (LIMITED PARTNERSHIP)) 14 September 2021 (2021-09-14) entire document	1-11
A	CN 110571303 A (SUZHOU TALESUN SOLAR TECHNOLOGIES CO., LTD.) 13 December 2019 (2019-12-13) entire document	1-11
A	CN 112968074 A (TONGWEI SOLAR (HEFEI) CO., LTD.) 15 June 2021 (2021-06-15) entire document	1-11
A	JP 2014093418 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP.) 19 May 2014 (2014-05-19) entire document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 May 2023	**22 May 2023**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/141510

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 114566568 A	31 May 2022	None	
CN 103824761 A	28 May 2014	None	
CN 113394308 A	14 September 2021	None	
CN 110571303 A	13 December 2019	None	
CN 112968074 A	15 June 2021	None	
JP 2014093418 A	19 May 2014	JP 5889163 B2	22 March 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/141510

A. 主题的分类

H01L31/18(2006.01)i;H01L21/228(2006.01)i;H01L21/316(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNKI,CNTXT,DWPI,ENTXTC,ENTXT,WPABS:硅，喷淋，喷洒，氧化，退火，热处理，衬底，基底，基板，Si，silicon，spray，oxidize，anneal，heat treatment，substrate

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 114566568 A (安徽华晟新能源科技有限公司) 2022年5月31日 (2022-05-31) 说明书第0052段至0104段，权利要求1-10，图1-9	1-11
X	CN 103824761 A (无锡尚德太阳能电力有限公司) 2014年5月28日 (2014-05-28) 说明书第0023段至0042段，图1-3	1-11
A	CN 113394308 A (宣城睿晖宣晟企业管理中心合伙企业（有限合伙）) 2021年9月14日 (2021-09-14) 全文	1-11
A	CN 110571303 A (苏州腾晖光伏技术有限公司) 2019年12月13日 (2019-12-13) 全文	1-11
A	CN 112968074 A (通威太阳能（合肥）有限公司) 2021年6月15日 (2021-06-15) 全文	1-11
A	JP 2014093418 A (三菱电机株式会社) 2014年5月19日 (2014-05-19) 全文	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年5月8日	2023年5月22日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 刘红 电话号码 (+86) 62089538

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/141510

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN 114566568 A	2022年5月31日	无	
CN 103824761 A	2014年5月28日	无	
CN 113394308 A	2021年9月14日	无	
CN 110571303 A	2019年12月13日	无	
CN 112968074 A	2021年6月15日	无	
JP 2014093418 A	2014年5月19日	JP 5889163 B2	2016年3月22日