



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103069544 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 08

(21) 申请号 201180042652. 6

G23C 18/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

102010040231. 1 2010. 09. 03 DE

EP 0130311 A2, 1985. 01. 09,

US 7314513 B1, 2008. 01. 01,

CN 101622319 A, 2010. 01. 06,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 04

US 7674926 B1, 2010. 03. 09,

CN 1407018 A, 2003. 04. 02,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/064279 2011. 08. 19

审查员 祁恒

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/028476 DE 2012. 03. 08

(73) 专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 S. 韦伯 M. 帕茨 H. 施蒂格

J. 莱姆库尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

H01L 21/228(2006. 01)

H01L 21/02(2006. 01)

C07F 9/50(2006. 01)

H01L 31/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

p- 掺杂硅层

(57) 摘要

本发明涉及用于制造 p- 掺杂硅层, 尤其是由液体含硅烷配制品制成的那些硅层的方法。本发明还涉及涂有 p- 掺杂硅层的衬底。此外, 本发明涉及基于硼化合物的特定掺杂物用于硅层的 p- 掺杂的用途。

1. 用于制造至少一层布置在衬底上的p-掺杂硅层的方法,其包括以下步骤:
 - (a) 提供衬底,
 - (b) 提供配制品,所述配制品含有至少一种硅化合物和作为掺杂物的选自硼氢化剂的至少一种化合物,所述选自硼氢化剂的化合物选自a) 具有络合剂的 BH_3 -络合物,所述络合剂选自 $\text{THF}; \text{NR}_3$,其中 $\text{R} = \text{H}$ 、烷基、芳基,和 SR'_2 ,其中 $\text{R}' = \text{H}$ 、烷基、芳基;或b) $\text{B}_x\text{C}_{xn}\text{H}_{2xn-x}$ 类型的化合物,其中 $x = 1-4$ 且 $n = 3-10$,其通过a)中定义的 BH_3 -络合物与环二烯的反应制备,
 - (c) 将所述配制品施加到衬底上,
 - (d) 照射和/或热处理经涂覆的衬底,形成p-掺杂的主要由硅构成的层。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述硅化合物是硅-氢化合物;硅卤化物;硅-有机基团;低聚硅化合物 $\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$ 或 Si_nR_{2n} ,其中 $n = 8$ 至100且 $\text{R} = \text{H}$ 、卤素、有机基团,其中每个 R 可以独立地选择;或这样的硅化合物的任意混合物。
3. 根据权利要求2的方法,其中所述硅-氢化合物是通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或 Si_nH_{2n} 的硅-氢化合物,其中 $n = 3$ 至20。
4. 根据权利要求2的方法,其中使所述硅化合物在用于步骤b)中之前部分地或完全地低聚,由此将低聚硅化合物的摩尔质量调节至330 g/mol至10 000 g/mol。
5. 根据权利要求4的方法,其中所述硅-氢化合物是通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或 Si_nH_{2n} 的硅-氢化合物,其中 $n = 3$ 至20。
6. 根据权利要求4的方法,其中将低聚硅化合物的摩尔质量调节至400 g/mol至3000 g/mol。
7. 根据权利要求4的方法,其中将低聚硅化合物的摩尔质量调节至500 g/mol至1000 g/mol。
8. 根据权利要求1-7任一项的方法,其中所述含硅配制品包含溶剂。
9. 根据权利要求1-7任一项的方法,其中借助于柔版/凹版印刷、喷墨印刷、胶印和丝网印刷、喷涂方法,旋涂方法,浸涂方法和选自弯月面形涂覆,狭缝式涂覆,狭缝模头涂覆和帘涂进行所述衬底的涂覆。
10. 根据权利要求9的方法,其中所述胶印是数字胶印。
11. 根据权利要求1-7任一项的方法,其中在200至1000°C的温度下进行所述热处理。
12. 根据权利要求11的方法,其中在250至700°C的温度下进行所述热处理。
13. 根据权利要求11的方法,其中在300至650°C的温度下进行所述热处理。
14. 根据权利要求1-7任一项的方法,其中多次施行步骤(b)至(d)。
15. 根据权利要求1-7任一项的方法,其中所述衬底是导电的或具有导电表面。
16. 包含衬底和根据权利要求1-15任一项的方法制备的p-掺杂硅层的经涂覆的衬底,其特征在于,所述p-掺杂是硼掺杂,其中由选自硼氢化剂的化合物引入硼。
17. 根据权利要求16的经涂覆的衬底,其中所述衬底是导电的或具有导电表面。
18. 光伏装置,其中所述光伏装置的制造方法包括根据权利要求1至15任一项的方法。
19. 根据权利要求18的光伏装置,其是太阳能电池或太阳能电池的组合。
20. 选自硼氢化剂的化合物在制造根据权利要求16所述的经涂覆的衬底中的用途。

p-掺杂硅层

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制造p-掺杂硅层,尤其是由液体含硅烷配制品制成的那些硅层的方法。本发明还涉及涂有p-掺杂硅层的衬底。本发明另外涉及基于硼化合物的特定掺杂物用于硅层的p-掺杂的用途。

背景技术

[0002] 硅层的合成对半导体工业,尤其是对例如用在太阳能电池、光电二极管和晶体管中的电子或光电子部件层的制造非常重要。

[0003] 太阳能电池的制造中需要不同掺杂的半导体层。通过在合适的衬底上沉积一层或多层硅层,可以制造一个或多个p-n结或pin或nip结,其作为太阳能电池起作用。借助适合薄层的施加装置,例如辊或辊涂机实施该沉积。通过合适的热处理稳定所形成的层,以使它们通常呈现微晶、纳米晶和无定形结构的混合。除非明确指出,所有微晶、纳米晶和/或无定形层在本文中应统称为“转化的Si层”,因为精确区分和确定在大多数情况下不太可能或对实现的结果不太重要。

[0004] 在此,原则上可以通过不同的方法制造p-掺杂硅层。但是,在这些方法中,CVD技术具有必须在高真空下进行的缺点。此外,基于气相沉积的方法具有如下缺点,即,它们i) 在热反应方案的情况下需要使用极高温度或ii) 在以电磁辐射形式引入前体分解所需能量的情况下需要高能量密度。在这两种情况下,只有使用非常高的设备投入才能有针对性地、均匀地引入分解前体所需的能量。由于p-掺杂硅层的其它制造方法也是有缺点的,因此优选由液相经由沉积形成p-掺杂硅层。

[0005] 在用于制造p-掺杂硅层的这样的液相法中,将含有固体或液体原料、掺杂物和任选其它添加剂的液体原料或溶液施加到待涂覆的衬底上,然后用热和/或用电磁辐射转化成p-掺杂硅层。

[0006] 在这种情况下,优选可使用的原料是氢化硅烷,并以硼化合物为掺杂物。所述氢化硅烷基本上由硅原子和氢原子构成并具有在转化时反应生成沉积的硅和气态氢的优点。所述沉积的硅由此仍含有有利于电子性能的残余氢含量。所述硼化合物基本上由硼原子和烃残基或氢原子构成。

[0007] 现有技术特别包括由液体H-硅烷通过添加主族III元素化合物或由 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ 类型的杂原子环状硅烷化合物制造p-掺杂硅层的液相法。

[0008] US 5,866,471 A尤其描述了可以在掺杂物存在下热分解产生n-型或p-型半导体薄膜的线性或环状氢化硅烷和甲硅烷基取代的线性或环状氢化硅烷的用途。所述物质在室温下是固体,可溶于有机溶剂,并优选具有3至10000,优选5至30的聚合度。它们另外优选在200至700°C之间热分解,其中硬化时间为10分钟至10小时。

[0009] EP 1 085 579 A1描述了太阳能电池的制造方法,其中使用含有硅烷的液体组合物并通过热、光和/或激光处理来转化。该液体涂料组合物可含有溶剂和式 Si_nX_m ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, n \geq 5, m = n, 2n-n, 2n$)的环状硅化合物和/或式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}_c$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Y} = \text{B}, \text{P}, a \geq$

3, $c = 1$ 至 a , 且 $b = a$ 至 $2a+c+2$) 的改性硅烷化合物。可以借助在干燥步骤后的转化步骤使该液体组合物转化成尤其是 p -掺杂 Si 层。作为规定的典型干燥温度给出 100 至 $200^{\circ}C$ 。在此也指出, 仅自 $300^{\circ}C$ 起才产生显著的转化生成硅层, 在 $300^{\circ}C$ 至 $550^{\circ}C$ 之间产生无定形层, 并自 $550^{\circ}C$ 起产生多晶层。

[0010] EP1357154 A1 描述了包含聚硅烷的“高级硅烷”的组合物, 该聚硅烷可通过用 UV 射线辐照可光聚合的硅烷生产。所述可光聚合的硅烷可以是通式 Si_nX_m (这里 $n \geq 3, m \geq 4, X=H$ 、卤素) 的硅烷, 作为例子列举的化合物是式 Si_nX_{2n} 的环状硅烷、式 Si_nH_{2n-2} 的双环或者多环结构和分子中具有环状结构的其他硅烷, 其对于光表现出极高的反应性且光聚合效率高。“高级硅烷”的组合物可以通过热分解或者光分解在衬底上转化成硅膜。在这种情况下, 在聚合之前或之后使用 III 主族或 V 主族元素化合物。为此, 通过加热 (典型的 $100-200^{\circ}C$) 来干燥湿膜, 然后通过热和/或光转化。无定形膜可以通过小于 $550^{\circ}C$ 的温度热处理来获得; 在更高的温度下, 形成多晶膜。实施例指出了 10 分钟的转化时间 ($350^{\circ}C$ 、 $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$) 和掺杂物质 PH_3 、 P_4 、 B_5H_9 、 $B_{10}H_{14}$ 。此处的缺点是由于稳定的簇的长的转化时间, 及其毒性。由于非常稳定的硼原子簇, 使硼的均匀分布变得困难, 因此相对高的硼的添加 (10 原子% 硼) 是必需的。

[0011] EP 1640342 A1 描述了含有聚硅烷的“高级硅烷”组合物, 根据 GPC, 所述聚硅烷具有 800 至 5000 g/mol 之间的平均分子量。这种组合物还可含有 3 主族或 5 主族的元素。在实施例中, 用癸硼烷照射环戊硅烷。该薄膜在 $400^{\circ}C$ 下硬化 30 分钟, 然后在 $800^{\circ}C$ 下硬化 5 分钟。此处的缺点是由于稳定的簇的长的转化时间, 及其毒性。由于非常稳定的硼原子簇, 使硼的均匀分布变得困难。

[0012] US 2008022897 A1 描述了多种多样的掺杂物的用途。在权利要求书中仅描述了产生 n -或 p -型 Si 层的组合物, 而非方法描述。权利要求 1 描述了 Si_nH_{2n+2} (其中 $n = 3$ 至 20) 和 BR_3 (其中每个 R 可以独立地为 H 、烷基等) 的组合物。

[0013] JP2002100576 A1 描述了 BH_3 硫化物络合物作为掺杂物的用途。在此, 使该络合物和氢化硅烷热解并通过合适的惰性有机介质在汽相中共同沉积。实施例中报道了 $400^{\circ}C$ 的沉积温度和至少 20 分钟的转化时间。

[0014] 但是, 所有这些描述的方法的共同点是, 它们需要极长的硬化时间, 以活化 Si 层中所用的化学上非常稳定的掺杂物。

发明内容

[0015] 因此本发明的目的是提供避免现有技术的所述缺点的制造 p -掺杂硅层的方法。该方法尤其意在基于液体硅烷配制品的沉积。此外, 意在提供用于制造 p -掺杂硅层的液相法, 其中所用配制品是稳定的, 有效润湿衬底, 且其产生具有均匀分布掺杂的均匀 p -掺杂硅层。此外, 如果能制造具有良好电导率的 p -掺杂 aSi 层将也是特别有利的。

[0016] 根据本发明, 通过用于制造布置在衬底上的至少一层 p -掺杂硅层的方法实现上述目的, 该方法包括下述步骤:

[0017] a) 提供衬底,

[0018] b) 提供含有至少一种硅化合物和作为掺杂物的至少一种选自硼氢化剂的化合物的配制品,

[0019] c) 将所述配制品施加到衬底上,

[0020] d) 照射和/或热处理经涂覆的衬底,形成主要由硅构成的p-掺杂层。

[0021] 在本发明的意义上,硼氢化剂被理解是指具有至少一个硼-氢键的硼化合物,不包括乙硼烷。在本发明范围内,将乙硼烷从合适的硼氢化剂中排除,由于气体状态,因此其是不利的。此外,与作为硼氢化剂的乙硼烷的反应进行得非常慢。该硼氢化剂优选是液体或固体的。

[0022] 在根据本发明的方法中优选使用的选自硼氢化剂的化合物选自a) 具有络合剂的 BH_3 -络合物,所述络合剂选自 THF ; NR_3 ,其中 $\text{R} = \text{H}$ 、烷基、芳基,和 SR'_2 ,其中 $\text{R}' = \text{H}$ 、烷基、芳基;或b) $\text{B}_x\text{C}_n\text{H}_{2n-x}$ 类型的化合物,其中 $x = 1-4$ 且 $n = 3-10$,可通过如a)中定义的 BH_3 络合物与环二烯的反应制备。在a)和b)类中特别优选的是化合物 BH_3*THF 、 BH_3*SMe_2 、 BH_3*NMe_3 或9-硼双环壬烷(9-BBN)、7-硼双环庚烷和/或11-硼双环十一烷。非常特别优选的硼氢化剂是 BH_3*THF 、 BH_3*NMe_3 和9-硼双环壬烷(9-BBN)。

[0023] 在此,“含有至少一种硅化合物和至少一种选自硼氢化剂的化合物”的配制品在本发明中被理解为既是指由至少一种硅化合物和至少一种选自所述硼氢化剂类别的化合物构成的组合物,又是指可由至少一种硅化合物和至少一种选自所述硼氢化剂类别的化合物制成的组合物,尤其是指至少一种硅化合物与至少一种选自所述硼氢化剂类别的化合物的反应产物。

[0024] 上文在a)和b)下提到的掺杂物种类迄今已在有机合成化学中尤其用于烯烃的硼氢化,以在随后的羟基化中获得相应的反马氏产物。所以这类化合物可用于光电子部件用的Si层的掺杂是特别令人吃惊的。它们是商购可得并且储存稳定的。在大多数情况下,它们无毒并且没有表现出使掺杂原子在Si层中的均匀分布变得困难的簇的形成。

[0025] 根据本发明的方法具有许多优点。例如,在步骤d)中可以以较短时间实现产生掺杂p层。这可能是因为与从现有技术中使用的化合物相比,掺杂元素更容易被释放。在释放掺杂元素时形成的基团也是稳定并容易蒸发的。另一优点在于,可以使用无毒的商购可得的物质。令人惊讶地,借助该新型掺杂物,还可提供具有极好电导率的p-掺杂硅层。

[0026] 优选在根据本发明的方法中使用的硅化合物是硅-氢化合物,优选通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或 Si_nH_{2n} 的硅-氢化合物,其中 $n = 3$ 至20;硅卤化物;硅-有机基团;低聚硅化合物 $\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$ 或 Si_nR_{2n} ,其中 $n = 8$ 至100且 $\text{R} = \text{H}$ 、卤素、有机基团,其中每个R可以独立地选择;或这样的硅化合物的任意混合物。此外,可以使所提到的化合物,尤其是通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或 Si_nH_{2n} (其中 $n = 3$ 至20)的硅-氢化合物,在用于步骤b)之前部分或完全低聚,由此可将摩尔质量调节至330 g/mol至10000 g/mol,优选400 g/mol至3000 g/mol,特别优选500 g/mol至1000 g/mol。在此可以通过照射或热处理部分或完全实现低聚化。

[0027] 特别优选使用硅-氢化合物,即硅烷和低聚-或聚硅烷,因为这些可通过 SiH_4 的化学合成或催化成环获得,并且,基于该化合物的摩尔质量计,具有高的硅含量。适用于根据本发明的方法的硅烷特别是通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (其中 $n = 3$ 至10,优选 $n = 4$ 至8)或 Si_nH_{2n} (其中 $n = 4$ 至8,优选 $n = 5$ 和6)的那些。

[0028] 可以例如通过一种或多种通式 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ 或 Si_nH_{2n} (其中 $n = 3$ 至20)的硅化合物的低聚化制备低聚的硅化合物 $\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$ 或 Si_nR_{2n} ,其中 $n = 8$ 至100且 $\text{R} = \text{H}$ 。可以例如通过一种或多种硅卤化物的低聚化制备低聚的硅化合物 $\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$ 或 Si_nR_{2n} ,其中在每种情况下 $n = 8$ 至100且 $\text{R} = \text{卤素}$ 。最后,可以通过一种或多种硅-有机基团的低聚化制备低聚的硅化合物

$\text{Si}_n\text{R}_{2n+2}$ 或 Si_nR_{2n} ,其中在每种情况下 $n = 8$ 至 100 且 $\text{R} =$ 有机基团。在所有情况下,均可以独立地选择每种上述的 R 。

[0029] 在本发明的方法的一个变体中,可以通过使含有至少一种高级硅烷的混合物低聚和/或聚合来制备含硅配制品,所述高级硅烷的通式为 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ (其中 $n = 3$ 至 10 ,优选 $n = 4$ 至 8)或 Si_nH_{2n} (其中 $n = 4$ 至 8 ,优选 $n = 5$ 和 6)。为了借助紫外线照射或热处理低聚化,使用具有 $n \geq 3$ 的上式的高级硅烷。以这种方式,可以由液体低粘度混合物一步制备含有低聚-/聚硅烷的所需较高粘度的液体混合物。

[0030] 在根据本发明的方法的另一变体中,可以借助于高能法,例如紫外线照射、热处理,通过使含有至少一种含硅化合物和至少一种选自硼氢化剂的掺杂物的混合物低聚和/或聚合来制备含硅配制品(共-低聚)。因此,选自硼氢化剂的化合物的添加可以在任选施行的含硅化合物的低聚和/或聚合之前或之后或过程中进行。

[0031] 在根据本发明的方法中所用的含硅配制品通常是液体配制品。其由任选与溶剂混合的上述硅化合物构成。优选可使用的是选自下述的溶剂:具有 1 至 12 个碳原子的直链、支链或环状的饱和、不饱和或芳族烃(任选部分或完全卤化)、醇、醚、羧酸、酯、腈、胺、酰胺、亚砷和水。特别优选的是正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷、十二烷、环己烷、环辛烷、环癸烷、二环戊烷、苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲苯、 $1,2$ -二氢化茚、茚、四氢化萘、十氢化萘、二乙醚、二丙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇甲乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲乙醚、四氢呋喃、对-二氧杂环己烷、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲亚砷、二氯甲烷和氯仿。

[0032] 特别可良好使用的溶剂是烃类正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正癸烷、十二烷、环己烷、环辛烷、环癸烷、苯、甲苯、间二甲苯、对二甲苯、均三甲苯、 $1,2$ -二氢化茚和茚。

[0033] 任选可另外加入其它溶剂、其它掺杂物和/或其它助剂。在这种情况下,这些其它试剂和或物质可在低聚和/或聚合之前就已经或在此之后才彼此独立地添加入该混合物。在这种情况下,也可以通过照射或热处理部分或完全实现低聚和/或聚合,由此可以建立 330 g/mol 至 10000 g/mol ,优选 400 g/mol 至 3000 g/mol ,特别优选 500 g/mol 至 1000 g/mol 的摩尔质量。基于整个配制品计,溶剂比例可以为 5 至 99 重量%,优选 25 至 85 重量%,特别优选 50 至 85 重量%。

[0034] 用含硅配制品涂覆衬底可以以已知方式进行。优选借助选自印刷方法或涂覆方法(尤其是柔版/凹版印刷、喷墨印刷、胶印、数字胶印和丝网印刷)、喷涂方法,旋涂方法(“旋涂”),浸涂方法(“浸涂”),和选自弯月面形涂覆,狭缝式涂覆,狭缝模头涂覆(Slot-Die Coating)和帘涂的方法沉积该配制品。

[0035] 经涂覆的衬底的热处理可以以已知方式尤其在尽可能隔绝 O_2 和 H_2O 的条件下进行。例如,可以将涂有该配制品的衬底加热至 200 至 1000°C ,优选 250 至 700°C ,更优选 300 至 650°C 的温度。在这种情况下,根据本发明形成至少部分转化且主要由硅构成的层。在新鲜制成的层的情况中,也可以使用UV灯(例如波长 254 纳米或波长 180 纳米)通过交联实现前期硬化。在根据本发明的方法的一个优选实施方式中,将经涂覆的衬底不经照射地引入热处理中。原则上,可以使用烘箱、加热辊、加加热板、红外辐射或微波辐射等实现温度控制。但是,由于随之而来的低费用,特别优选用加加热板或在辊到辊工艺中用加热辊进行温度控制。

[0036] 该温度达到 200°C 至 1000°C 。也可以通过在氢气与氮气或氢气与氩气的合成气混

合物(Formierungsgas-Mischung)(例如体积比为5/95至10/90的H₂/N₂或体积比为5/95至10/90的H₂/Ar)下,在250℃至700℃,优选300℃至650℃的温度下加热来后处理该层。

[0037] 在热处理该经涂覆的衬底时,所述至少部分低聚的且主要由硅构成的膜的转化通常在少于10分钟,优选少于5分钟内实现。该转化可以在200毫巴至最高50巴的压力下进行。该转化优选在500毫巴至10巴,最特别优选在800毫巴至1300毫巴之间的压力下进行。在这种情况下,温度可以在250℃至700℃之间,对p-掺杂aSi层而言优选在300℃至650℃之间。该转化可以在一个或多个连续的热步骤中进行。

[0038] 由于较长的转化时间,所形成的层失去更多氢,这使得被称作悬空键的缺陷位点饱和。这些缺陷位点可能构成掺杂物载荷子的阱并因此造成较差的掺杂效率。此外,如现有技术中描述的较长的转化时间是不利的,因为由此由于较长涂覆线造成了较高的工艺成本。

[0039] 如上所述,根据本发明的方法适合用于制造布置在衬底上的“至少一层”硅层。为了能够在衬底上获得更多的相应的硅层,可以多次进行工艺步骤(b)至(d)。在多次运行工艺步骤时,可以彼此独立地具体安排各步骤,以至于可以独立地针对预期用途调节每层的性质。

[0040] 大量衬底可用于根据本发明的方法。优选的是由玻璃、石英玻璃、石墨、金属、硅构成的衬底或由位于热相容载体上的硅层、氧化铟锡层、ZnO:F层或SnO₂:F层构成的衬底。

[0041] 优选的金属是铝、不锈钢、Cr钢、钛、铬或钼。此外,可以使用例如PEN、PET或聚酰亚胺的塑料膜。

[0042] 但是,也可以使用已根据这里所述的方法制成的经涂覆的衬底作为衬底。

[0043] 本发明的主题也是包含衬底和p-掺杂硅层的经涂覆的衬底,其特征在于,所述p-掺杂是硼掺杂,其中由如上所述的选自硼氢化剂的化合物引入硼。

[0044] 可优选根据这里所述的根据本发明的方法来制造上述经涂覆的衬底。

[0045] 可用的衬底包括所有上述材料和布置,尤其是导电的或具有导电表面的那些。

[0046] 本发明的另一主题是使用这里所述的根据本发明的方法或其变体制备的或可以制备的光伏装置,尤其是太阳能电池或太阳能电池组合。

[0047] 本发明还更特别包括选自硼氢化剂的化合物用于p-掺杂硅层的用途。也就是说通过包括下述步骤制备的那些硅层:施加含有至少一种硅化合物的配制品和照射和/或热处理经涂覆的衬底,以形成p-掺杂的主要由硅构成的层。

具体实施方式

[0048] 实施例:

[0049] 用来自Sentech,柏林的椭圆计SENpro测量所给出的层厚度。所给出的电测量在含有N₂气氛的手套箱中用Keithley仪器进行,所述N₂气氛具有低于1ppm的氧浓度和最高1ppm的水含量。

[0050] 实施例1:用硼氢化剂(BH₃*THF)p-掺杂的Si层的制造

[0051] 在含有具有低于1ppm的氧浓度和最高1ppm的水含量的N₂气氛的手套箱中,将3毫升甲苯和0.5毫升BH₃*THF络合物掺入3毫升环戊硅烷,并在敞口容器中用波长254纳米的UV灯照射150分钟的时间。在此过程中,稀液状的硅烷变得浓稠(配制品1)。

[0052] 将4滴由0.2毫升配制品1和0.9毫升环辛烷构成的配制品2施加到尺寸2.5 cm x 2.5 cm的载玻片上并借助于旋涂机在6000转/分钟下均匀分布在该载玻片上。随后,借助于加热板,将该薄膜在500℃下加热1分钟。在衬底上形成深色的基本上无氧的p-掺杂硅层。该层厚度为134纳米。电导率测量得出 $2 \times 10^{+05}$ Ohmcm的比暗电阻。

[0053] 实施例2:用9-硼双环壬烷p-掺杂的Si层的制造

[0054] 在含有具有低于1ppm的氧浓度和最高1ppm的水含量的N₂气氛的手套箱中,将4毫升环辛烷掺入4毫升环戊硅烷,并在敞口容器中用波长254纳米的UV灯照射160分钟的时间。在此过程中,稀液状的硅烷变得浓稠(配制品3)。

[0055] 给4滴由0.075 毫升配制品3、0.141毫升环辛烷、0.103毫升甲苯和0.056 毫升环戊硅烷构成的配制品4掺入9毫克9-BBN,并施加到尺寸2.5 cm x 2.5 cm的载玻片上并借助于旋涂机在3000转/分钟下均匀分布在该载玻片上。随后,借助于加热板,将该薄膜在500℃下加热1分钟。在衬底上形成深色的基本上无氧的p-掺杂硅层。该层厚度为149纳米。电导率测量得出大约 $7 \times 10^{+04}$ Ohmcm的比暗电阻。

[0056] 实施例3(对比):用癸硼烷p-掺杂的Si层的制造

[0057] 在含有具有低于1ppm的氧浓度和最高1ppm的水含量的N₂气氛的手套箱中,给环戊硅烷在甲苯中的1.7克1:1混合物掺入0.05克癸硼烷,并在敞口容器中用波长254纳米的UV灯照射90分钟的时间。在此过程中,稀液状的硅烷变得浓稠(配制品5)。此外,将2.5毫升环戊硅烷单独照射55分钟。在此过程中,该环戊硅烷低聚成浓稠的低聚物。将0.2毫升这种浓稠的低聚物与0.05毫升配制品5和0.5毫升甲苯混合(配制品6)。

[0058] 将4滴配制品6施加到尺寸2.5 cm x 2.5 cm的载玻片上并借助于旋涂机在3000转/分钟下均匀分布在该载玻片上。随后,借助于加热板,将该薄膜在500℃下加热1分钟。这在衬底上形成深色的基本上无氧的p-掺杂硅层。该层厚度为173纳米。电导率测量得出 $2.6 \times 10^{+09}$ Ohmcm的比暗电阻。