



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104428886 B

(45)授权公告日 2018.04.27

(21)申请号 201380035973.2

(22)申请日 2013.07.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104428886 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据
12/56340 2012.07.03 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2013/051544 2013.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/006316 FR 2014.01.09

(73)专利权人 法国原子能及替代能源委员会
地址 法国巴黎

(72)发明人 卡罗勒·布雷利
弗雷德里克·马泽恩

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 余刚 张英

(51)Int.Cl.
H01L 21/762(2006.01)
H01L 31/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2012168091 A1,2012.07.05,
CN 101821846 A,2010.09.01,

审查员 沈冬云

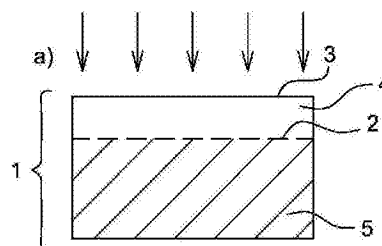
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

硅<100>的自支撑层的分离

(57)摘要

一种用于分离结晶取向<100>的硅的自支撑层的方法,具体地以在光伏领域中应用为目的,其中,所述方法包括以下步骤:a)将离子物质注入由具有结晶取向<100>的硅制成的基板中以便在基板中产生脆弱平面,在两侧上定界出基板的自支撑层和底板;以及b)以大于30°C/s的温度升高对在步骤a)中注入的基板施加热处理以便分离硅的自支撑层。



1. 一种用于分离结晶取向<100>的硅的自支撑层的方法,所述方法具体地为了在光伏领域中应用的目的,其中,所述方法包括以下步骤:

a) 将离子物质注入由具有结晶取向<100>的硅制成的基板中以便在所述基板中产生脆化平面,在两侧上定界出所述基板的自支撑层和底板,以及

b) 以大于30°C/s的温度升高对在步骤a)中注入的所述基板施加热处理以便分离硅的所述自支撑层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述温度升高包括在50°C/s至100°C/s之间。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,将所述热处理同时施加在步骤a)中注入的整个基板上。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,通过辐射、传导或对流方法中的一种将所述热处理同时施加在步骤a)中注入的整个基板上。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,施加所述热处理直到包括在550°C至800°C之间的温度。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,注入的所述离子物质从氢获得。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,注入的离子物质的剂量小于或等于 $1 \cdot 10^{17}$ 原子/cm²。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,注入的离子物质的剂量小于或等于 $8 \cdot 10^{16}$ 原子/cm²。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,注入的离子物质的剂量小于或等于 $7 \cdot 10^{16}$ 原子/cm²。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述注入的步骤以这种能量实施使得分离的所述自支撑层的厚度包括在10至100微米之间。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述注入的步骤以这种能量实施使得分离的所述自支撑层的厚度包括在15至50微米之间。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述离子物质注入的步骤以大于1MeV的能量实施。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述注入的步骤在结晶取向<100>的硅基板中实施,显示出大于或等于700微米的厚度。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述注入的步骤在结晶取向<100>的硅基板中实施,显示出包括在1至50毫米之间的厚度。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述方法包括在步骤b)之后实施的步骤c),所述步骤c)由下述构成:在先前实施的步骤b)中获得的由具有结晶取向<100>的硅制成的基板的底板中重复步骤a)和b),以便分离新的硅的自支撑层。

硅<100>的自支撑层的分离

[0001] 本发明涉及一种用于分离结晶取向<100>的硅的自支撑层的方法,尤其用于光伏领域中的应用。

[0002] 结晶取向<100>的单晶硅用于在光伏领域中的应用是特别令人感兴趣的。这种硅很容易被结构化,并可以有利地导致表面包括适于光伏电池制造的锥体构造。此外,它也易于钝化使得由这种基板(基底)制成的电池显示出良好的性能。

[0003] 因此,从结晶取向<100>的硅锭进行研究以便形成自支撑层,即易于操作(manipulable)和可控制(grippable)的层,目的在于形成光伏电池。

[0004] 例如,已知存在一种通过锯切硅锭的切割方法,通常用于形成约150至200微米厚度的用于光伏应用的基板。但是这种方法会导致由于锯痕而在切割平面处大量损失材料,约50%的初始硅原料。此外,这种技术在所需的自支撑层的厚度从10变化到100微米时难以相容,因为这些层的厚度变得太小而不能承受锯切的机械应力。

[0005] 还已知存在一种离子物质的高能注入随后在氮下热退火的技术,其导致结晶取向<111>的硅具有良好结果。但是硅<111>由于其结晶取向而不能如光伏应用所需的进行结构化,这降低了制造产量和由此形成的器件的效率。

[0006] H.Hassaf等人发表于Nucl.Instr.and Meth.in Phys.Res.B 240(2005)183-187中题为“Transfer of thin silicon layers by MeV hydrogen implantation”的文献公开了,为了获得硅<111>的层的转移,对于在650KeV至2MeV之间的能量以及在600℃下热处理至少30分钟,需要在 $5 \cdot 10^{16}$ 至 $8 \cdot 10^{16}$ H/cm²的剂量。然而,这种条件不允许获得硅<100>的转移。必需使用约 $1 \cdot 10^{17}$ H/cm²的较高剂量以获得取向<100>的自支撑层的分离,这增加了制造成本。

[0007] 这能够通过以微裂纹发展的最有利的平面是平面<111>的事实进行说明。这个平面实际上是在硅的晶体结构中包括最少平面间键的平面。然而,对于硅<100>,这个平面并不平行于取向<100>的基板表面:因此其与通过注入获得的脆化平面不再平行。因此,在施加热处理时,这些缺陷优选沿平面<111>倾斜发展。因此,断裂更加难以沿着通过注入脆化的平面传播。

[0008] 本发明的目的之一是克服这些缺点中的至少一种。为此目的,本发明的目的是一种用于分离结晶取向<100>的硅的自支撑层的方法,所述方法具体地为了在光伏领域中应用的目的,所述方法包括由以下构成的步骤:

[0009] a-将离子物质注入通过结晶取向<100>的硅基板以便产生在两侧上定界出基板的自支撑层和底板(底片,negative)的脆化平面(embrittlement plane),以及

[0010] b-以大于30℃/s的温度升高(升温,temperature ramp)对注入的基板施加热处理以便分离硅的自支撑层。

[0011] 在本申请中,对于表述“自支撑层”(或根据英文术语“独立式(free-standing)”),应该理解为下述硅层,所述硅层显示出足够厚度,产生硅的机械性能,使得所述层本身为足够刚性的,从而为可控制的、可操作的并可用于以后的步骤中,特别是光伏器件的制造中,无需采用强化基板组装所述层。这些通常可以是厚度大于10或甚至20微米的硅层。

[0012] 还应当理解的是,通过基板表面实施离子物质的注入并且自支撑层定界于脆化平面和通过其实施注入的所述基板的表面之间。

[0013] 在本申请中,对于短语“脆化平面”,是指平行于注入基板的表面的平面,在此平面中定位最大浓度的注入离子物质并在此平面中集中自支撑层分离之初的晶体缺陷发展的平面。

[0014] 在本申请中,术语“底板”是指硅基板<100>在硅自支撑层分离之后回收并形成自支撑基板的残余物。底板实际上显示出能够进行操作所需的厚度。

[0015] 因此,由于这种包括快速温度升高的分离方法,可以很容易且快速地分离结晶取向<100>的硅的自支撑层。这种能够提出以解释这种分离的假说是以下内容:快速的温度升高导致通过注入物质形成的空腔中的压力非常迅速地上升。由于这种现象,缺陷沿着水平面发展,通常与倾斜缺陷发展进行竞争,是主要的现象。

[0016] 有利地,跨越结晶取向<100>的硅基板的整个表面均匀地实施注入,使得注入的剂量在脆化平面的每一个点处基本上类似。

[0017] 优选地,温度升高包括在50°C/s至100°C/s之间,其允许有效分离显示出低表面粗糙度,例如,约90nm RMS的粗糙度的硅<100>的自支撑层。在该文件中描述的所有粗糙度都是通过原子力显微镜AFM在20×20微米的场内测定的。

[0018] 根据一个实施方式,在整个注入的基板上尤其通过辐射、传导或对流同时施加热处理,以便促进热处理的实施。

[0019] 根据一种可能性,通过快速热退火炉RTA中的卤素灯实施热处理。

[0020] 根据一个替代方案,施加热处理包括由下述构成的步骤:将注入的基板漂浮在两个加热构件之间,施加热处理通常在Levitor炉中进行。

[0021] 根据另一个替代方案,在闪蒸炉中施加热处理,其允许施加高的加热功率并达到热处理的非常快速的升温。

[0022] 有利地,施加热处理直到包括在550°C至800°C之间的温度以便获得优化的分离。

[0023] 根据一个具体实施方式,温度升高对于温升的持续时间是恒定的。

[0024] 根据另一个具体实施方案,温度升高对于温升的持续时间发生变化。

[0025] 根据一个实施方式(disposition),所述方法的步骤b)包括由以下构成的步骤:

[0026] b1) 施加温度升高直到达到预定的最高温度,以及

[0027] b2) 将注入的基板保持在最高温度下持续预定的持续时间,例如,包括在5秒至10分钟之间,以便分离硅的自支撑层。

[0028] 优选地,注入的离子物质由氢获得,氢导致较轻的离子物质形成,限制达到期望的脆化平面深度所需的注入能量以及获得自支撑层。

[0029] 有利地,注入离子物质的剂量小于或等于 $1 \cdot 10^{17}$ 个原子/cm²,优选小于或等于 $8 \cdot 10^{16}$ 个原子/cm²,并且更优选剂量小于或等于 $7 \cdot 10^{16}$ 个原子/cm²,使得与使用温度升高小于30°C/s和剂量为 10^{17} 个原子/cm²的分离技术相比,注入的离子物质的剂量降低30%。由于这种方法允许缺陷沿着水平面发展,通常与倾斜缺陷的发展相竞争,其并不需要使用如现有技术中那样高的注入剂量。注入的持续时间与注入的离子物质的剂量成比例,时间根据相同的比例而降低。自支撑层分离的整体成本由此降低。

[0030] 优选地,注入步骤以这种能量实施使得分离的层的厚度包括在10至100微米之间

并且优选在15至50微米之间,以便表现出对于未来步骤的适合和调整的厚度,以降低材料损失和优化方法的经济产量。

[0031] 根据一个具体实施方式,离子物质的注入步骤以大于1MeV,例如包括在1MeV至3MeV之间的能量实施,以便获得足以自支撑的硅层厚度。

[0032] 有利地,注入步骤在结晶取向<100>的硅基板中实施,显示出大于或等于700微米的厚度并且优选包括在1至50毫米之间的厚度以便能够再利用硅基板几次以及形成几层自支撑层。

[0033] 优选地,所述方法包括在步骤b)之后实施的步骤c),所述步骤c)由下述构成:在先前实施的步骤b)中获得的结晶取向<100>的硅基板的底板中重复步骤a)和b),以便分离新的结晶取向<100>的硅的自支撑层。

[0034] 在底板上重复步骤a)和b)使得再利用初始基板并且降低该方法的成本,因为由单个基板能够获得可再现品质的几层自支撑层,同时限制材料的损失。

[0035] 有利地,重复步骤c)直到结晶取向<100>的硅基板的底板呈现出小于或等于硅<100>的自支撑层厚度的厚度以便优化从初始基板获得的最大产率。

[0036] 优选地,直接在结晶取向<100>的硅基板的底板上重复步骤c)以便通过避免表面制备步骤而限制该方法的成本。

[0037] 根据一个替代方案,对基板的底板进行抛光以便降低表面粗糙度(例如,直到小于20nm RMS AFM的值)之后实施该方法的步骤c),以便限制脆化平面中的平面度的不规则性。

[0038] 本发明的其它方面、目的和优点在阅读其通过非限制性实例给出并参考附图作出的实施方式的以下描述之后将变得更加明显。这些附图不一定遵从所示的所有要素(元件)的比例以便提高其可读性。虚线代表脆化平面。

[0039] 图1示意性地示出了依据根据本发明方法的一个实施方式将离子物质注入a)通过显示出结晶取向<100>的硅基板的主表面的步骤。

[0040] 图2示意性地示出了根据本发明实施方式的对注入的硅基板<100>施加快速热处理b)并且导致硅自支撑层分离的步骤。

[0041] 图3和4示意性地示出了步骤c),所述步骤c)由根据本发明一个可能实施方式的重复将离子物质注入通过硅基板<100>的底板的主表面的步骤a)和允许将新的硅的自支撑层与底板分离的快速热处理的步骤b)构成。

[0042] 图1示出了以约1.5MeV的能量和约 $7 \cdot 10^{16}$ H/cm²的剂量均匀地在整个基板1中注入了氢类离子物质的结晶取向<100>的硅基板1。由虚线示出的脆化平面2由此以约30微米的深度形成在基板1中。脆化平面2平行于已经进行注入的基板1的表面3,并在两侧上定界出表面3和将是自支撑的脆化平面2之间的硅层4,以及初始供体基板1<100>的底板5。

[0043] 根据一个未示出的替代方案,氧化物或热氧化物的沉积层在步骤a)之前在基板1的表面3上在约20nm的厚度范围内形成,以便限制通过注入步骤对材料的可能的污染。这种保护层非常薄,对注入的深度影响很小。

[0044] 图2示出了在快速退火RTA炉中以43°C/s的温度升高进行的施加热处理直至达到700°C的温度的步骤。这种同时施加在整个表面3上的热处理导致空腔沿着平行于表面3的平面发展。能够将热处理施加在显示室温的基板1或由于先前的注入步骤而加热的基板1上。由此获得具有约30微米厚度的结晶取向<100>的硅的自支撑层4的分离,并形成初始供

体基板1的底板5。源自裂缝的自支撑层4和底板5的表面粗糙度为约90nmRMS。

[0045] 根据未示出的可能性,预先形成的氧化物SiO₂的可能层经过蚀刻后进行以在自支撑层4上形成器件为目的的其它步骤。

[0046] 图3示出了步骤c)的第一部分,其由重复以约 $7 \cdot 10^{16}$ H/cm²的剂量和约2MeV的能量将氢类离子物质注入通过先前步骤b)中获得的底板5的表面3的步骤a)构成。平行于注入表面3的脆化平面2以约50微米的深度在底板5中获得,定界出初始供体基板1的新的硅层4和新的底板5。

[0047] 根据一个未示出的替代方案,底板5的表面3在注入步骤之前可以进行抛光步骤,例如,化学机械抛光(CMP)和/或表面3的清洗步骤以便使表面3平滑。根据所需用途也能够在自支撑层4的表面上实施抛光步骤。底板5的表面3也能够用如先前描述的薄氧化物层覆盖。

[0048] 图4示出了步骤c)的第二和最后部分,其由重复在快速退火RTA炉中以60°C/s的温度升高实施的施加热处理直至达到800°C的温度的步骤b)构成。这种快速热处理并同时跨越整个表面3的施加,导致空腔(cavity)沿着平行于表面3的平面发展。由此获得具有约50微米厚度的结晶取向<100>的硅的新自支撑层4的分离。源自裂纹的自支撑层4和新底板5的表面粗糙度为约130nm RMS。

[0049] 根据一个未示出的替代方案,以图1至2中示出的第一步骤a)和b)中所用条件类似的注入和热处理条件施加步骤c)。

[0050] 根据另一个未示出的替代的实施方式,在初始供体基板1的底板5上重复步骤c)如底板5允许其那么多次,也就是说,直到底板5不再是自支撑的。

[0051] 因此,本发明的方法允许以可再现的方式从结晶取向<100>的硅基板1以剂量降低30%,注入持续时间也降低30%和加速的热处理制备硅<100>的自支撑层4。以这种方式,循环时间减少,导致实施成本降低。此外,所述方法能够在相同的基板1上重复多次,这也降低了Si<100>尤其是多于光伏应用所感兴趣的自支撑层4的制造成本。

[0052] 不用说,本发明并不限于以上通过举例的方式描述的实施方式,而其包括所描述的方式的所有技术等价物和替代物以及它们的组合。

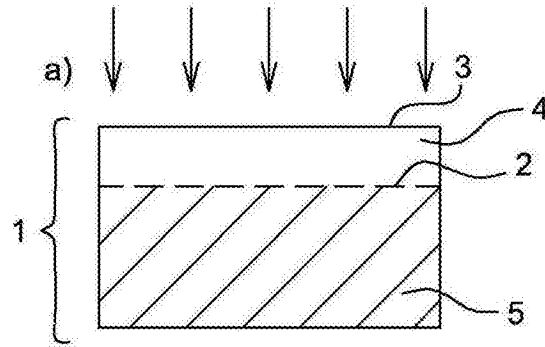


图1

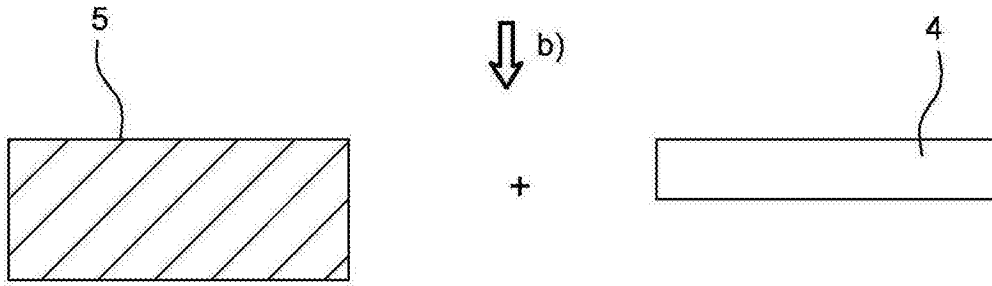


图2

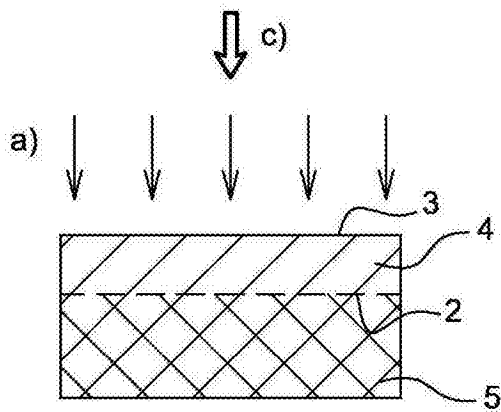


图3

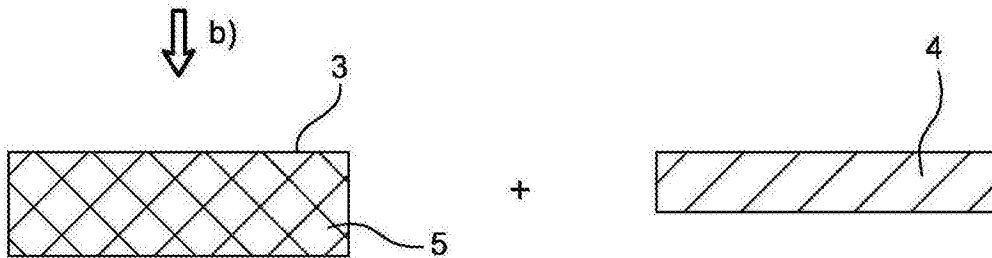


图4