



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105448676 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510943186. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 01. 23

H01L 21/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 21/228(2006. 01)

61/438, 064 2011. 01. 31 US

H01L 31/068(2012. 01)

13/113, 287 2011. 05. 23 US

B82Y 30/00(2011. 01)

(62) 分案原申请数据

201280014566. 9 2012. 01. 23

(71) 申请人 纳克公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 刘国钧 乌马·斯里尼瓦桑

希夫库马尔·基鲁沃卢

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 沈锦华

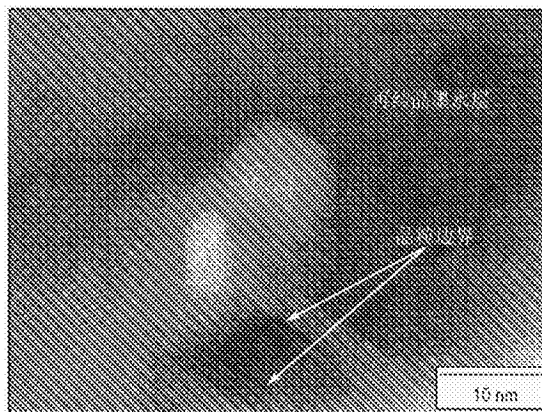
权利要求书2页 说明书41页 附图29页

(54) 发明名称

具有由掺杂硅墨水形成的掺杂表面触点的硅衬底和相应的方法

(57) 摘要

本发明涉及具有由掺杂硅墨水形成的掺杂表面触点的硅衬底和相应的方法。使用掺杂硅纳米粒子墨水和其它液体掺杂物来源可提供适合的掺杂物来源,以便如果提供适合的帽盖,就使用热工艺将掺杂物元素驱入晶体硅衬底中。适合的帽盖包括例如盖板、可能搁置于或可能不搁置于所述衬底的表面上的覆盖物、和覆盖层。可达成所需的掺杂物分布。所述掺杂纳米粒子可使用硅墨水传递。残留硅墨水可在掺杂物驱入后去除或至少部分致密化为并入产品装置中的硅材料。所述硅掺杂适合于将掺杂物引入晶体硅中以形成太阳能电池。



1. 一种用于使硅衬底掺杂的方法,所述方法包含:
将包含掺杂物元素的掺杂物墨水沉积于所述硅衬底上以形成掺杂沉积物;
在所述硅衬底上的所述掺杂沉积物上形成无机盖层;和
加热所述硅衬底以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述墨水是通过喷墨印刷来沉积。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述墨水是通过丝网印刷来沉积。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述无机盖层的所述形成包含沉积旋涂式玻璃,和充分加热所述旋涂式玻璃以使所述旋涂式玻璃固化。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述无机盖层的所述形成包含沉积溶胶-凝胶前体组合物。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述墨水包含掺杂硅纳米粒子或掺杂二氧化硅纳米粒子。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中多个掺杂沉积物在所述硅衬底上经图案化,且其中所述无机盖层经图案化以覆盖所述掺杂沉积物而不在所述硅衬底上形成连续层。
8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加热以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中是在约650°C到约1300°C的温度下执行。
9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加热是在实质上无氧氛围中执行。
10. 一种用于使硅衬底掺杂的方法,所述方法包含:
加热具有经压盖的磷掺杂的硅纳米粒子沉积物的硅衬底,以将磷掺杂物驱入所述硅衬底中直到在至少约0.4微米的平均深度处的掺杂物浓度是超过基线整体浓度至少约100倍。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述经压盖的沉积物包含放置于所述硅纳米粒子上部的无机结构。
12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述经压盖的沉积物包含有效地压盖所述硅纳米粒子的覆盖物。
13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述经压盖的沉积物包含放置于所述硅纳米粒子上的无机盖层。
14. 根据权利要求10所述的方法,其中所述加热是在实质上无氧氛围中执行。
15. 一种用于使硅衬底掺杂的方法,所述方法包含:
加热具有掺杂硅纳米粒子的沉积物和实质上非接触覆盖物的硅衬底,以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中。
16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述实质上非接触覆盖物包含具有搁置于邻近所述硅衬底的表面上的边缘的陶瓷覆盖物。
17. 根据权利要求15所述的方法,其进一步包含在加热所述硅衬底后去除所述覆盖物,和蚀刻以去除残留硅纳米粒子,或使任何残留硅纳米粒子致密化。
18. 根据权利要求15所述的方法,其中是在实质上无氧氛围中。
19. 一种用于使硅衬底掺杂的方法,所述方法包含:
加热具有掺杂硅纳米粒子的沉积物的硅衬底,以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中;和
使用快速热加工来烧结所述掺杂硅纳米粒子,以形成从所述硅衬底的表面延伸的实质上熔融的掺杂硅涂层。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述快速热加工的使用包含引导来自加热灯的辐射到所述掺杂硅纳米粒子的沉积物。

21. 根据权利要求19所述的方法,其中所述使用所述快速热加工的步骤是在所述加热以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中之前执行。

22. 根据权利要求19所述的方法,其中所述使用所述快速热加工的步骤是在所述加热以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中之后执行。

具有由掺杂硅墨水形成的掺杂表面触点的硅衬底和相应的方法

[0001] 本申请是申请日为2012年1月23日,申请号为201280014566.9,发明名称为“具有由掺杂硅墨水形成的掺杂表面触点的硅衬底和相应的方法”的申请的分案申请。

[0002] 相关申请案的交叉参考

[0003] 本申请案要求2011年1月31日提交的刘(Liu)等人的标题为“具有由掺杂硅墨水形成的掺杂表面触点的硅衬底和相应的方法(Silicon Substrates With Doped Surface Contacts Formed From Doped Silicon Inks and Corresponding Processes)”的美国临时专利申请案第61/438,064号和2011年5月23日提交的刘(Liu)等人的标题为“具有由掺杂硅墨水形成的掺杂表面触点的硅衬底和相应的方法(Silicon Substrates With Doped Surface Contacts Formed From Doped Silicon Inks and Corresponding Processes)”的美国专利申请案第13/113,287号的优先权,所述申请案皆以引用的方式并入本文中。

技术领域

[0004] 本发明涉及在硅衬底上形成掺杂表面区域的方法。本发明进一步涉及具有掺杂硅纳米粒子和/或掺杂二氧化硅纳米粒子的墨水复合物。另外,本发明涉及在硅纳米粒子或二氧化硅纳米粒子沉积物上使用帽盖或在液体掺杂物来源上使用覆盖层将掺杂物驱入硅衬底中的方法。本发明还涉及具有由硅墨水形成的掺杂触点的太阳能电池。

背景技术

[0005] 硅是一种用于商业应用的常用半导体材料,且大部分商业电子装置和太阳能电池是基于硅。大部分消费电子产品包含硅基电路,且平板显示器可包含大面积电路来驱动显示器。可使用数种基于硅的太阳能电池设计,且大部分商业太阳能电池是基于硅。功能装置的形成一般包括使硅掺杂以控制电和传导性质。

[0006] 光伏电池为逐渐在全球使用的重要替代能源。一般说来,光伏电池通过吸收光在半导体材料中形成电子-电洞对来起作用。光伏电池中的相反掺杂区域提供具有个别掺杂区域的结,这些个别掺杂区域形成用于各别收集电洞和电子的触点,由此导致可用于驱动光电流的电压差。所述光电流可用于在外电路中进行有用操作。

[0007] 基于晶体硅或多晶硅的太阳能电池提供特定设计依据。对于具有晶体硅或多晶硅层的太阳能电池,局部掺杂触点可用于帮助收集光电流。集电器一般接着与掺杂触点电接触以提供太阳能电池与外电路的连接。具有相反掺杂物类型的掺杂触点可放置于太阳能电池的正面和背面上。在替代设计中,太阳能电池的所有掺杂硅触点都放置于电池背面上以形成背接触太阳能电池。关于背接触太阳能电池,正面光接收表面可不含集电器。

发明内容

[0008] 在第一方面中,本发明涉及一种使硅衬底掺杂的方法,其中所述方法包含将包含掺杂物元素的掺杂物墨水沉积于硅衬底上以形成掺杂沉积物,在硅衬底上的掺杂沉积物上

形成无机盖层,和加热硅衬底以将掺杂物原子驱入硅衬底中。

[0009] 另一方面,本发明涉及一种掺杂物来源组合物,其包含溶剂、玻璃/陶瓷前体组合物和选自由掺杂硅纳米粒子、掺杂二氧化硅纳米粒子或其组合组成的群组的掺杂粒子的掺合物。所述掺杂物来源组合物可用于将掺杂物驱入硅衬底中的方法中。具体说来,所述方法可包含将掺杂物来源组合物沉积于硅衬底上以形成掺杂沉积物,和加热硅衬底以将掺杂物元素驱入硅衬底中。

[0010] 另一方面,本发明涉及一种使硅衬底掺杂的方法,其中所述方法包含加热具有经压盖的磷掺杂的硅纳米粒子沉积物的硅衬底,以将磷掺杂物驱入所述硅衬底中直到在至少约0.4微米的平均深度处的掺杂物浓度是超过基线整体浓度至少约100倍。

[0011] 在其它方面中,本发明涉及一种使硅衬底掺杂的方法,所述方法包含加热具有掺杂硅纳米粒子沉积物和实质上非接触覆盖物的硅衬底,以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中。

[0012] 在其它方面中,本发明涉及一种使硅衬底掺杂的方法,其中所述方法包含加热具有掺杂硅纳米粒子沉积物的硅衬底以将掺杂物原子驱入所述硅衬底中,和使用快速热加工来烧结所述掺杂硅纳米粒子以形成从所述硅衬底的表面延伸的实质上熔融的掺杂硅涂层。

[0013] 此外,本发明涉及一种半导体结构,其包含平均厚度为至少约5微米的硅衬底、深度为至少约0.25微米且掺杂物浓度超过整体浓度至少100倍的掺杂表面区域和从所述硅衬底的表面延伸的实质上熔融掺杂硅的涂层。

附图说明

[0014] 图1为具有掺杂触点的光伏电池沿正表面与后表面的正视图,其中展示沿栅格的集电器。

[0015] 图2为沿线2-2得到的图1的光伏电池的剖面侧视图。

[0016] 图3为具有相反极性的后触点而无任何背面密封材料阻断电池观察的光伏电池的后视图。

[0017] 图4为沿线4-4得到的图3的光伏电池的剖面侧视图。

[0018] 图5为具有硅墨水沉积物和盖板的硅衬底的剖面侧视图。

[0019] 图6为具有硅墨水沉积物和覆盖物的硅衬底的剖面侧视图,所述覆盖物沿衬底表面搁置于边缘上。

[0020] 图7为具有硅墨水沉积物和覆盖物的硅衬底的剖面侧视图,所述覆盖物不接触硅衬底。

[0021] 图8为图7的经覆盖硅衬底的俯视图,其中图7的剖视图沿线7-7指示。

[0022] 图9为具有硅墨水沉积物和覆盖层的硅衬底的剖面侧视图。

[0023] 图10为具有硅衬底的烘箱的示意性侧视图,所述烘箱用于执行加热步骤以执行掺杂物驱入。

[0024] 图11为具有加热灯的快速热加工设备的示意图。

[0025] 图12A为随蚀刻的p型掺杂硅晶片的衬底表面下方深度而变的掺杂物分布曲线图。

[0026] 图12B为经过蚀刻和熔炉处理的p型掺杂硅晶片的掺杂物分布曲线图。

[0027] 图13A为蚀刻的n型掺杂硅晶片的掺杂物分布曲线图。

- [0028] 图13B为经过蚀刻和熔炉处理的n型掺杂硅晶片的掺杂物分布曲线图。
- [0029] 图14为晶片配置的示意性侧面剖视图,所述晶片配置包含底部覆盖物晶片和顶部经墨水涂布的晶片。
- [0030] 图15为包含底部经墨水涂布的晶片、中部掩模和顶部覆盖物晶片的晶片配置的示意图的复合图;其中左图为所述配置的示意性侧面剖视图且右图为展示所述经墨水涂布的晶片和所述掩模晶片的示意性俯视图。
- [0031] 图16为包含底部经墨水涂布的晶片和顶部掩模的晶片配置的示意图的复合图;其中左图为所述配置的示意性侧面剖视图且右图为展示所述经墨水涂布的晶片和所述掩模晶片的示意性俯视图。
- [0032] 图17为包含底部经墨水涂布的晶片、中部掩模、顶部覆盖物晶片和隔离物的晶片配置的示意图的复合图;其中左图为所述配置的示意性侧面剖视图且右图为展示所述经墨水涂布的晶片和所述掩模晶片的示意性俯视图。
- [0033] 图18为代表性掩模的摄影图像。
- [0034] 图19A为含有图14中所描绘的经墨水涂布的晶片的掺杂物分布曲线图和氧计数相对于晶片深度曲线图的图。
- [0035] 图19B为含有图14中所描绘的掩模的掺杂物分布曲线图和氧计数相对于晶片深度曲线图的图。
- [0036] 图20为图15中所描绘的经墨水涂布的晶片的图示的复合图,其中左图为晶片的摄影图像且右图为晶片的示意图。
- [0037] 图21为图15中所描绘的覆盖物晶片的图示的复合图,其中左图为晶片的摄影图像且右图为晶片的示意图。
- [0038] 图22为图15中所描绘的掩模的摄影图像。
- [0039] 图23为图16中所描绘的经墨水涂布的晶片的摄影图像。
- [0040] 图24为图16中所描绘的掩模的示意性图示。
- [0041] 图25为图17中所描绘的经墨水涂布的晶片的图示的复合图,其中左图为晶片的摄影图像且右图为晶片的示意图。
- [0042] 图26为图17中所描绘的掩模晶片的图示的复合图,其中左图为掩模的摄影图像且右图为掩模的示意图。
- [0043] 图27为包含底部覆盖物、中部掩模和顶部经墨水涂布的晶片的晶片配置的示意图的复合图,其中左图为所述配置的示意性侧面剖视图且右图为所述掩模的示意性俯视图。
- [0044] 图28为图27中所描绘的晶片和掩模的示意图的复合图,其中左图为经墨水涂布的晶片的示意图,中图为掩模的示意图,且右图为覆盖物晶片的示意图。
- [0045] 图29为堆叠晶片配置的横截面的示意性图示。
- [0046] 图30为在1050°C下以堆叠配置用7nm掺杂硅粒子加工12小时的硅晶片的SEM图像的复合图,其中左图和右图分别为样品的正表面和背表面的SEM图像。
- [0047] 图31为在1050°C下以堆叠配置用7nm掺杂硅粒子加工12小时的硅晶片的横截面的SEM图像,其中所述SEM图像是在染色-蚀刻后得到的。
- [0048] 图32为在1050°C下以堆叠配置用7nm掺杂硅粒子加工12小时的硅晶片样品的横截面的SEM图像,其中所述SEM图像是在BOE处理之前得到的。

[0049] 图33为在1050°C下以堆叠配置用7nm掺杂硅粒子加工12小时的硅晶片样品的横截面的SEM图像,其中所述SEM图像是在BOE处理之后得到的。

[0050] 图34为在1050°C下以堆叠配置用20nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的TEM图像的复合图,其中左图和右图中的图像是在不同放大倍数下获得的。

[0051] 图35为在1050°C下以堆叠配置用20nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的TEM图像(左图)和SAED图案(右图)的复合图,其中所述SAED图案是从再结晶墨水层获得的。

[0052] 图36为在1050°C下以单一晶片配置用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的TEM图像,其中所述TEM图像是在第一放大倍数下获得的。

[0053] 图37为在1050°C下以单一晶片配置用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的TEM图像,其中所述TEM图像是在第二放大倍数下获得的。

[0054] 图38为在1050°C下以单一晶片配置用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的TEM图像,其中所述TEM图像是在第三放大倍数下获得的。

[0055] 图39为在1050°C下以单一晶片配置用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的TEM图像,其中所述TEM图像是在第四放大倍数下获得的。

[0056] 图40为在1050°C下以堆叠配置用20nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的TEM图像和SAED图案的复合图,其中所述SAED图案是从在掺杂物驱入后由硅纳米粒子形成的多孔烧结微粒层获得的。

[0057] 图41为在1050°C下以堆叠配置用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的SEM图像的复合图,其中左图和右图中的SEM图像分别是在BOE处理之前和之后得到的。

[0058] 图42为在1050°C下以堆叠配置用20nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的SEM图像的复合图,这些SEM图像是在BOE处理之后得到的,其中左图和右图中的SEM图像是在不同放大倍数下得到的。

[0059] 图43为在900°C下以堆叠配置加工的用7nm掺杂硅粒子加工0.5小时的硅晶片样品的横截面的SEM图像。

[0060] 图44为在900°C下以堆叠配置加工的用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的横截面的SEM图像。

[0061] 图45A为在1050°C下以堆叠配置用20nm掺杂硅粒子加工1小时的样品表面的SEM图像的复合图,其中左图和右图分别为所述样品的正表面和背表面的SEM图像。

[0062] 图45B为呈现在1050°C下以堆叠配置用20nm掺杂硅粒子加工1小时的样品的横截面的SEM图像(左图)和同一样品的掺杂物分布曲线图(右图)的复合图。

[0063] 图46A为含有在1050°C下以堆叠配置加工的用20nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的掺杂物分布曲线图和氧计数相对于晶片深度曲线图的图。

[0064] 图46B为含有在1050°C下以堆叠配置用7nm掺杂硅粒子加工1小时的硅晶片样品的掺杂物分布曲线图和氧计数相对于晶片深度曲线图的图。

[0065] 图47为含有用20nm掺杂硅粒子和阻挡层加工的样品的掺杂物分布曲线图和氧计数相对和晶片深度曲线图的图。

[0066] 图48为含有用阻挡层加工的硅晶片样品和以堆叠配置加工的样品的掺杂物分布曲线图的图。

[0067] 图49A为用7nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的表面的SEM图像。

- [0068] 图49B为用7nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的横截面的SEM图像。
- [0069] 图50A为用20nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的表面的SEM图像。
- [0070] 图50B为用20nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的横截面的SEM图像。
- [0071] 图51为用20nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的横截面的SEM图像,其中所述SEM图像是在BOE处理之后得到的。
- [0072] 图52为用7nm粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的表面的SEM图像,其中所述SEM图像是在BOE处理0.5小时之后得到的。
- [0073] 图53为具有7nm掺杂硅粒子且用阻挡层压盖的硅晶片样品的表面的SEM图像的复合图,其中所述图像是在BOE处理之后得到的。左图和右图是在不同放大倍数下获得的。
- [0074] 图54为用7nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的横截面的SEM图像的复合图,其中左图和右图是在不同放大倍数下获得的。
- [0075] 图55为用7nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖的硅晶片样品的掺杂物分布曲线图。
- [0076] 图56为用7nm掺杂硅粒子加工且用阻挡层压盖并经历染色-蚀刻的硅晶片样品的横截面的SEM图像。

具体实施方式

[0077] 描述从掺杂物来源材料(诸如掺杂硅墨水)提供掺杂物驱入硅衬底中的改进方法。已发现如果限制来自掺杂物来源的掺杂物元素逸出到衬底周围的氛围中以使得掺杂物元素的原子可以所需浓度驱入下伏硅衬底中,那么可促进所需的掺杂物驱入。可在掺杂物来源(例如掺杂墨水)上使用各种类型的帽盖,以有效地提供所需程度的掺杂物驱入。举例来说,所述帽盖可由放置于掺杂物涂布的晶片上的另一晶片、墨水上的陶瓷涂层和/或在掺杂物涂层上以有限蒸气体积封闭所述涂层的覆盖物提供。一般说来,所沉积的硅墨水可在掺杂物驱入后去除或留在适当位置,且其它掺杂物来源一般将用适合的蚀刻等去除。类似地,来自墨水的硅纳米粒子沉积物可在掺杂物驱入之前或之后实质上熔融。在一些实施例中,硅纳米粒子或二氧化硅纳米粒子可与玻璃/陶瓷(即玻璃和/或陶瓷)前体组合物掺合以形成复合墨水组合物,使得残留墨水沉积物或其适当部分可在完成掺杂物驱入后用适合的蚀刻去除。如果玻璃/陶瓷前体组合物并入墨水调配物中,那么可能或不使用不同帽盖,因为所沉积墨水中的固化的玻璃/陶瓷组合物可促进掺杂物驱入。掺杂物驱入可有效地用于形成用于太阳能电池应用的掺杂触点。

[0078] 已开发许多不同的太阳能电池设计,其一般可并有所需的半导体材料以充当光电导体。可选择对适当波长(一般为太阳辐射的可见波长)具有适当光吸收的半导体材料。关于半导体材料,尤其关注硅。非晶硅具有相对大的可见光吸收,且某些薄膜太阳能电池设计已基于非晶或微晶硅。然而,本文所述的掺杂物驱入是针对单晶或多晶硅衬底,其一般称为晶体。如本文中所使用,多晶暗指平均微晶尺寸为至少约100微米,且一般显著较大。另外,晶体硅衬底一般平均厚度为至少约5微米。如下文进一步描述,例如晶体硅衬底可从单晶锭切割为晶片,形成为多晶带或沉积并再结晶为薄硅箔。为降低材料的成本和相关使用,商业

趋势已强劲地趋于使用较薄晶体衬底来形成太阳能电池。

[0079] 基于晶体硅的太阳能电池一般包含轻微掺杂整体硅衬底,沿衬底表面具有高度掺杂触点。所述高度掺杂触点可通过在二极管结的不同部分中以相应的p型掺杂物或n型掺杂物形成所述结来收集光电流。具体说来,高度掺杂触点在材料中产生电场,分别吸引电子或电洞,当掺杂触点适当地连接于外部电路时,所述电子或电洞在相应的电位下产生电流。如本文所述,掺杂触点可使用掺杂硅纳米粒子墨水或可以液体形式应用的其它适合的掺杂物来源来形成。

[0080] 已开发关于掺杂触点放置的各种设计。举例来说,一种类型的掺杂触点可沿作为光接收表面的正表面放置,且相反极性的掺杂触点是沿背表面放置。在其它实施例中,掺杂触点沿太阳能电池的背表面以一定图案放置。掺杂触点的面积和深度可加以选择以减少电子-电洞重组以及相应地增加所得太阳能电池的转化效率。一般说来,关于掺杂触点的所选合理设计可基于本文所述的墨水加工方法形成。

[0081] 如上文所述,具有掺杂硅纳米粒子的硅墨水可提供适合的液体掺杂物来源。硅墨水为可用于适合的沉积工艺中的硅纳米-粒子分散液。一般说来,可使用一定品质硅纳米粒子墨水的任何适合来源。可形成适合于形成高品质墨水的高度均一且高度掺杂硅纳米粒子。举例来说,掺杂硅纳米粒子可使用激光热解或用等离子体合成方法形成。使用射频等离子体设备合成硅纳米粒子是描述于李(Li)等人的标题为“同心流通等离子体反应器和其方法(Concentric Flow-Through Plasma Reactor and Methods Therefore)”的公开美国专利申请案2009/0014423A中,所述申请案以引用的方式并入本文中。已开发激光热解作为用于形成硅墨水的高度掺杂硅粒子的所需来源。可合成具有纳米级平均粒径,例如小于100纳米平均粒子直径的硅粒子。

[0082] 激光热解使用强光束来驱动可设计成形成具有所需特征的高度均一硅粒子的反应。在开始于反应物喷嘴处且终止于收集系统处的流中合成粒子。掺杂物含量可使用反应物流中的掺杂物前体来调整。粒径可通过相应地调整合成条件来调整。为形成高品质墨水,一般需要合成平均一次粒径不大于约50nm的纳米粒子。可使用激光热解形成极均一且纯的粒子,其任选具有所需掺杂物含量。均一纳米粒子可形成为相应的高品质墨水。粒子可以相对高的浓度充分分散于墨水中,且可控制墨水的性质以适合于所需传递工艺。

[0083] 在激光热解工艺中,为使掺杂物元素并入产物粒子中,可将掺杂物元素传递到反应物流中作为适合的前体组合物,诸如硅烷作为硅前体。反应物流可包含蒸气前体和/或气溶胶前体。可使用激光热解形成具有各种所选掺杂物或掺杂物组合的掺杂硅粒子。具体说来,可达成若干原子百分比的掺杂物含量。达成高掺杂物含量的能力使得相应的墨水尤其为将掺杂物转移到半导体材料中的应用或形成具有这些高掺杂物含量的装置所需。可达成高掺杂物含量,同时还控制平均粒径、低杂质含量并且同时获得具有良好均一性的可分散粒子。对于半导体衬底的掺杂,所需掺杂物包括例如B、P、Al、Ga、As、Sb和其组合。一般使用激光热解形成多种材料是描述于毕(Bi)等人的标题为“纳米粒子制造和相应的结构(Nanoparticle Production and Corresponding Structures)”的美国专利7,384,680中,所述专利以引用的方式并入本文中。高度掺杂硅纳米粒子的合成进一步描述于奇路沃鲁(Chiruvolu)等人的标题为“硅/锗纳米粒子墨水、用于合成纳米粒子的激光热解反应器和相关方法(Silicon/Germanium Nanoparticle Inks, Laser Pyrolysis Reactors For the

Synthesis of Nanoparticles and Associated Methods)”的共同未决的美国专利申请案 13/070,286 中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0084] 在一些实施例中,包含掺杂氧化硅(即二氧化硅)的墨水可提供掺杂物来源。因此,可使用可用于掺杂二氧化硅纳米粒子的印刷墨水的盖层或覆盖物以提供用于驱入硅衬底中的掺杂物。可使用激光热解或其它基于流动的反应性合成方法来产生适合的二氧化硅纳米粒子。使用激光热解形成掺杂二氧化硅墨水和合成掺杂二氧化硅纳米粒子进一步描述于希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“硅/锗氧化物粒子墨水、喷墨印刷和用于使半导体衬底掺杂的方法(Silicon/Germanium Oxide Particle Inks, Inkjet Printing, and Processes for Doping Semiconductor Substrates)”的公开美国专利申请案 2008/0160733 中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0085] 如本文所述,硅纳米粒子或在一些实施例中二氧化硅纳米粒子的高品质分散液提供有效沉积纳米粒子的能力以使用其形成所需结构。如下文进一步所述,可使用所选涂布或印刷技术来沉积掺杂纳米粒子。印刷技术可尤其为使墨水和使纳米粒子掺杂时所得到的掺杂硅区域有效图案化所需。由于控制墨水性质的能力增强,掺杂纳米粒子可在相对高的分辨率下快速印刷,例如使用喷墨印刷、丝网印刷或其它所需方法。使用印刷工艺,具有不同掺杂物的掺杂纳米粒子可沿衬底表面选择性地放置于不同位置。类似地,沿衬底放置掺杂纳米粒子可提供如下掺杂物来源,其可提供可驱入相邻衬底中的掺杂物。因此,可形成用于太阳能电池组件的掺杂触点的所需图案。

[0086] 关于掺杂硅墨水,为形成墨水,硅纳米粒子可能或可能不经表面修饰。表面修饰是指组合物与粒子表面的化学键结。虽然硅粒子的表面修饰可促进在一些溶剂中的分散,但不用有机组合物对粒子进行表面修饰的情况下加工硅纳米粒子的能力简化了加工并可使由硅墨水形成的最终装置的污染减少。已由不经表面修饰的硅纳米粒子形成高浓度和良好品质墨水。粒子可在溶剂之间转移以产生所需墨水调配物。

[0087] 掺杂物墨水一般可使用覆盖衬底表面的涂布方法或沿表面使墨水图案化的印刷方法沉积。适合的涂布技术包括例如旋涂、喷涂、刀口涂布、挤压等。对于一些基于晶体硅或多晶硅的太阳能电池应用,需要使硅墨水图案化以形成局部掺杂触点且可应用相应的印刷技术使墨水图案化。在替代性或其它实施例中,适合的印刷技术包括例如喷墨印刷、丝网印刷或其它适合的印刷工艺。可基于溶剂选择、浓度、添加剂和/或其它组合物或加工参数调配墨水以通过所选沉积方法进行沉积。

[0088] 如上文所述,硅衬底一般为晶体或多晶的。可能需要具有基础光敏性硅层的轻微掺杂以降低串联电阻。一般说来,可使用任何来源的硅衬底。为降低资源的成本和使用,在一些实施例中,可选择相对薄的硅衬底,例如平均厚度不大于约 250 微米,不过本文所述的掺杂物驱入工艺还可有效地用于较厚硅衬底。适合的衬底包括例如从单晶硅锭切割的晶片。多晶硅可形成为从硅熔体拉出的硅带。一般说来,所述带由从硅熔体拉出的结构生长。在其它实施例中,可通过反应性沉积于释放层上来形成硅箔以使得接着可释放所述箔以用于进一步加工。

[0089] 可通过反应性沉积于释放层上来形成有或无掺杂物的基本硅箔。硅箔可与释放层分离以并入所需装置中。具体说来,已开发关于沉积于无机释放层上的扫描反应性沉积方法。可例如使用光反应性沉积(LRD™)或用化学气相沉积(CVD)(例如低气压CVD或大气压

CVD)来沉积所述箔。反应性沉积方法可有效地以相当大的速率沉积无机材料。LRD™涉及通过强光束(诸如激光束)引导从喷嘴产生反应物流,此强光束驱动反应形成沉积于与所述流相交的衬底上的产物组合物。所述光束经引导以避免撞击衬底,且衬底一般相对于所述流移动以在衬底上扫描涂层沉积且相对于光束适当定向的具有适当形状的喷嘴可扫描涂布组合物以在衬底经过喷嘴的单一线性通路中涂布整个衬底。LRD™反应性沉积于释放层上一一般描述于布赖恩(Bryan)的标题为“层材料和平面光学装置(Layer Material and Planar Optical Devices)”的美国专利6,788,866(以引用的方式并入本文中)以及希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“硅或锗薄片和由薄片形成的光伏器件(Thin Silicon or Germanium Sheets and Photovoltaics Formed From Thin Sheets)”的公开美国专利申请案2007/0212510A(以引用的方式并入本文中)中。原则上,可形成具有所选尺寸到大尺寸的硅箔。所沉积的硅可经受区域熔融再结晶以改进结晶度并增加微晶尺寸。CVD沉积于多孔释放层上进一步描述于希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“反应流沉积和无机箔合成(Reactive Flow Deposition and Synthesis of Inorganic Foils)”的公开美国专利申请案2009/0017292中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0090] 最终太阳能电池结构一般沿硅衬底的正表面和背表面另外包含一般为无机电介质材料的钝化层以减少可降低电池效率的表面重组。各别集电器与掺杂触点形成电连接以使得电池与外电路连接。集电器的一部分一般延伸穿过钝化层以到达特定掺杂触点。沿太阳能电池的背表面的一个集电器或多个集电器可由反射金属形成以使得集电器反射穿过电池的任何光以使得至少一部分反射光可由半导体吸收。另一方面,沿正表面的集电器可阻挡光到达半导体材料,因此一般沿太阳能电池的正表面的集电器经图案化以仅阻挡一小部分光。

[0091] 在一些实施例中,太阳能电池的特定表面可具有多个特定掺杂物类型的掺杂触点以提供电流收集。特定类型的掺杂触点可电连接于在相同极性的掺杂触点之间的常见集电器。集电器可例如由元素金属或其合金形成,且集电器一般延伸穿过钝化层以接触特定掺杂触点。掺杂触点可布置于表面上以使得直流集电器可连接所述触点。如果整个硅衬底表面经加工成具有高度掺杂表面区域,那么集电器仍可在特殊点延伸穿过钝化层以提供电流收集。

[0092] 已发现掺杂物元素以热方法驱入下伏硅衬底中可用来自掺杂硅墨水的掺杂物元素实现。来自墨水的至少一部分硅可沿硅衬底表面熔融到致密化的元素硅材料中。残留硅纳米粒子可使用适当技术(诸如蚀刻)从硅衬底去除。如果使用掺杂二氧化硅墨水或其它液体掺杂物来源,那么掺杂物来源的残留部分一般在完成掺杂物驱入后使用适合的蚀刻(诸如缓冲氧化物蚀刻)去除。

[0093] 一般说来,热工艺可在熔炉中进行。在一些实施例中,掺杂物驱入可在惰性氛围中执行,所述氛围实质上不含可氧化硅衬底的氧气。但在一些实施例中,可传递一些氧气来氧化硅纳米粒子以促进蚀刻来去除残留硅纳米粒子。由于纳米粒子的高表面积,与衬底表面相比,纳米粒子将经历更广泛的氧化。在一些实施例中,熔炉中的氛围是流动的,其可另外去除蒸气中的任何掺杂物原子。当加热到适当温度以执行掺杂物驱入时,发现在掺杂硅墨水未压盖的情况下未观察到所需程度的掺杂物驱入到硅衬底中。虽然不希望受理论限制,但有证据表明,帽盖抑制硅衬底附近的掺杂物蒸气的损失。实例中所呈现的结果指示所需

程度的掺杂物驱入可用适当帽盖达成。在其它或替代性实施例中,玻璃/陶瓷前体组合物可并入硅纳米粒子墨水中作为固有试剂以形成掺杂复合墨水组合物,且各别帽盖可能或可能不用于掺杂复合墨水组合物。

[0094] 适合的帽盖一般限制掺杂硅墨水或其它掺杂物来源与周围氛围的界面。因此,举例来说,另一硅晶片可堆叠于待掺杂的硅晶片或其它硅衬底的墨水表面上。可将额外重量放置于压盖晶片上以改进压盖功能。因此,不需要气密密封件来达成所需掺杂物驱入,只要合理地限制掺杂物元素释气到周围氛围中即可。以下实例中所呈现的结果说明这种形式的压盖可有效地引起所需程度的掺杂物驱入到下伏硅衬底中。压盖晶片自身可能或可能不具有掺杂物墨水。因为压盖硅晶片自身不必具有掺杂物墨水,所以可用其它适合的高温材料的晶片或平板(诸如石英板)取代压盖晶片且可预期得到类似结果。压盖结构可经选择以避免在执行热掺杂物驱入的加热条件下将污染物引入硅衬底中。

[0095] 实例中的结果还说明限制掺杂物墨水上蒸气体积的覆盖物可类似地有效限制使掺杂物驱入稳定化的蒸气相中的掺杂物损失。如实例中所示,将内部切割有孔穴的晶片放置于具有掺杂物墨水的硅晶片上,且将石英平板放置于顶部硅晶片上以形成覆盖物。掺杂物在孔穴位置处有效地驱入下部硅衬底中。所述石英平板充当覆盖物以使得产生覆盖物的有效性。因此,可类似地使用实质上不搁置于晶片表面上的覆盖物,其中所述覆盖物在晶片上提供有限的蒸气体积以使得掺杂物元素不会显著离开晶片表面附近。换句话说,覆盖物可实质上由周围表面支撑以使得所述结构覆盖经墨水覆盖的表面。覆盖物可由经受得住用于掺杂物驱入的温度的适合材料制成,诸如陶瓷材料。不希望受理论限制,截获于覆盖物中的氛围显然可在掺杂物元素中达到一定分压,此时无额外掺杂物从墨水损失,且所得条件允许掺杂物驱入到硅衬底中。

[0096] 在其它实施例中,陶瓷和/或玻璃上覆层可充当盖层。举例来说,旋涂式玻璃可应用于硅衬底上的掺杂硅墨水上。旋涂式玻璃可经固化以形成稳定的无机覆盖物。无机覆盖层可有效地抑制掺杂物汽化以提供所需程度的掺杂物驱入到硅衬底中。以下实例中展示旋涂式玻璃上覆层的有效性。可使用其它适合的陶瓷或玻璃材料,诸如氧化物、氮化物、碳化物和其组合,其可加以选择以使得污染物不引入硅衬底中。可蚀刻上覆层以在掺杂物驱入后去除上覆层或可使上覆层作为钝化层留在适当位置。

[0097] 或者或另外,玻璃/陶瓷前体组合物可并入掺杂硅纳米粒子墨水中。玻璃/陶瓷前体组合物(例如旋涂式玻璃组合物)自身可能或可能不包含掺杂物元素,所述掺杂物元素一般可与复合物中的硅纳米粒子中的掺杂物元素相同。组分的相对量可加以选择以达成所需加工性质。复合物墨水的粘度可部分地通过溶剂选择和浓度来选择以与所选沉积方法一致。沉积后,复合物墨水可适当地经加热以使玻璃/陶瓷前体组合物固化。由于固化后存在无机玻璃和/或陶瓷组合物,所以复合物墨水可在无各别帽盖的情况下展现较好的掺杂物驱入,但可使用各别帽盖进一步支持掺杂物驱入工艺。

[0098] 掺杂物驱入后,残留复合物墨水可使用氧化物蚀刻或其它适合的蚀刻去除。具体说来,固化的玻璃/陶瓷前体组合物形成无机材料,诸如氧化硅。在固化的复合物墨水中,来自前体组合物的无机玻璃/陶瓷材料形成硅粒子的基质。如果无机基质在蚀刻步骤中去除,那么任何残留的纳米粒子(例如硅粒子)一般缺乏内聚力和粘着力,使得纳米粒子将在蚀刻工艺期间实质上去除。因此,使用复合物可促进去除残留墨水而不使用例如引导到硅粒子

的各别蚀刻。

[0099] 用掺杂硅纳米粒子完成掺杂物驱入后,观察到一些硅纳米粒子沿硅衬底表面聚结为表观连续硅层,不过掺杂物驱入温度一般高于熔融温度。然而,墨水的掺杂硅粒子并未完全熔融到连续层中。粒子熔融程度一般视用于掺杂物驱入的特定条件而定。熔融的硅粒子可并入最终结构中。另外,一些硅纳米粒子展现烧结,导致在掺杂物驱入后观察到较大平均粒径。剩余硅纳米粒子似乎还展现所观察到的表面氧化以用氧化硅蚀刻步骤去除,即使当通过执行热处理的烘箱提供实质上无氧流时也是如此。氧化硅材料以及剩余硅纳米粒子可用适合的蚀刻剂去除。

[0100] 在一些实施例中,进一步加工结构以烧结至少一些剩余硅粒子以形成致密化的掺杂硅沉积物。一般说来,纳米粒子硅墨水的烧结可在掺杂物驱入之前或之后执行。烧结粒子的目的在于通过致密化的墨水提供合理的电导率以使得集电器可与来自从硅衬底表面延伸的致密化的硅纳米粒子的硅材料关联。如果粒子致密化为从硅表面延伸的硅岛,那么可减少或消除用于去除墨水的硅粒子微粒的蚀刻。在一些实施例中,硅粒子的致密化可用可针对表面而不加热穿过衬底的加热灯等执行。另外,相对于晶体或多晶衬底,小晶体粒子可具有略微较大光吸收,这进一步促进硅粒子致密化,同时不会大面积地加热硅衬底。

[0101] 用各掺杂物类型(n型和p型)掺杂可依序或同时执行。一般说来,从节能观点来看,可能需要使用单一掺杂物驱入步骤,此后硅结构仅将加热一次。如果各类型的掺杂物位于硅衬底的相对表面上,那么适当墨水可沉积/印刷于各别表面上且进行覆盖以用于掺杂物驱入工艺。适当帽盖可在驱入工艺的定向方面使特定墨水稳定化。如果不同类型的掺杂物是沿硅衬底的同一表面,那么掺杂物墨水可以所选图案进行图案化。经图案化的表面可用适当帽盖覆盖以促进掺杂物驱入。玻璃/陶瓷盖层(诸如玻璃)可有效地减少由掺杂物驱入工艺引起的掺杂元素迁移。

[0102] 在掺杂物驱入完成且硅墨水经致密化和/或蚀刻后,可执行额外加工以完成装置。如果钝化层尚未沉积,那么可沉积钝化层,且可放置适合的集电器以接触各别掺杂触点。太阳能电池可组装成具有适合的封装物和透明正面保护层的模组。本文所述的工艺可提供用于引入掺杂物以形成掺杂触点的有效且高效的方法。

[0103] 太阳能电池结构

[0104] 备受关注的太阳能电池包含晶体硅光吸收层。掺杂触点延伸到硅衬底的表面中以提供光电流的收集且可至少略微从所述表面向外延伸。掺杂触点可沿太阳能电池的正表面与背表面或仅沿太阳能电池的背表面。本文所述的使用掺杂硅墨水或其它液体掺杂物来源形成掺杂触点和掺杂物驱入方法可经调适用于所需的掺杂触点放置。无机电介质材料一般沿硅衬底的表面放置于掺杂触点上作为钝化层以减少可导致太阳能电池操作的效率降低的重组事件。导电集电器经适当放置以使得太阳能电池在掺杂触点处连接于外电路。集电器的各部分一般穿透各别介电层以与掺杂硅触点形成电连接。透明正面保护层一般用于保护正面光接收表面。太阳能电池的剩余部分可封装于聚合物等中以保护太阳能电池免受环境伤害,其中适当地通过导电导线连接于各别相反极性集电器而使电池连接于外电路。

[0105] 硅晶体光吸收层可由任何合理的来源形成。用于太阳能电池的掺杂触点可使用本文所述的液体掺杂物来源通过沉积于硅衬底的一个或两个表面上,随后进行适当掺杂物驱入来形成。可能需要使用薄的硅衬底来形成吸收层以减少材料的使用。从成本观点来看,也

需要减少材料的使用。

[0106] 适合的晶体硅衬底可包含例如从单晶硅锭、硅带或硅箔切割的硅晶片。掺杂和未掺杂晶体硅晶片为市售的，一般直径为约50mm到约300mm。举例来说，商业晶片可例如获自硅谷微电子有限公司(Silicon Valley Microelectronics Incorporated)(美国加利福尼亚(CA,U.S.A.))。晶片可经蚀刻以使其厚度减小到所需值，不过蚀刻工艺不会引起材料节省，因为在蚀刻工艺中硅的损失基本上浪费晶体硅。

[0107] 类似地，晶体硅带可通过拉伸一对细丝穿过含有任选包含掺杂物的熔融硅的坩锅来形成。当细丝穿过熔体时，在细丝之间形成硅薄膜且所述硅薄膜在冷却时快速凝固。关于平均微晶尺寸，在生长期间作用于晶体的拉晶速率和热弹性应力可影响硅带内的平均微晶尺寸。此外，细丝几何形状可经选择以降低晶体生长期间的热弹性应力。已通过适当选择加工参数来制造包含长达25mm×25mm的微晶尺寸的多晶硅带。关于尺寸，硅带的厚度可为约60μm到约1mm且宽度可为约1cm到约30cm。硅带的长度可为长达至少15m。宽度为长达50mm且厚度为约120μm到约1mm的硅带的形成是描述于嘉宝(Gabor)的标题为“晶片/带状晶体方法和设备(Wafer/Ribbon Crystal Method and Apparatus)”的公开美国专利申请案2009/0025787A(“787专利”)中，所述申请案以引用的方式并入本文中。理查森(Richardson)等人的标题为“用于带状晶体的减少润湿的线(Reduced Wetting String for Ribbon Crystal)”的美国专利7,651,768(以引用的方式并入本文中)描述在增加润湿角以促进较大微晶形成的情况下线的形成和使用。

[0108] 晶体硅箔可通过涉及释放层的反应性沉积工艺来形成。释放层为具有低机械完整性的层或易于选择性去除的层。因此，上覆层可通过释放层的破裂或去除而与下伏衬底分离。具体说来，释放层可有效地使用光反应性沉积来形成。光反应性沉积涉及具有适合的前体反应物的流中的化学反应，其中所述反应由强光束驱动。在操作时，来自强来源的光与反应流相交且驱动其中的反应。产物粒子接着可沉积于由支撑结构支撑的可释放层上。相对于相应的完全致密化的材料，所述释放层的特征一般为高孔隙率和相对低的密度。硅箔层可通过使用化学气相沉积(CVD)或光反应性沉积使硅沉积于释放层上来形成。所沉积的硅层可例如使用区域熔融再结晶来再结晶，以增加所得硅箔中的晶体尺寸，此举可在分离硅层与释放层之前执行。在释放层处分离硅上覆层会产生硅箔，其可能或可能不始终支撑于一个表面或另一个表面上。可制得大硅箔，且已获得适当的微晶尺寸。使用光反应性沉积形成硅箔的方法是论述于希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“硅或锗薄片和由薄片形成的光伏器件(Thin Silicon or Germanium Sheets and Photovoltaics Formed From Thin Sheets)”的公开美国专利申请案2007/0212510A1中，所述申请案以引用的方式并入本文中。使用CVD使硅箔形成于释放层上是描述于希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“反应流沉积和无机箔合成(Reactive Flow Deposition and Synthesis of Inorganic Foils)”的公开美国专利申请案2009/0017292A1中，所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0109] 图1和2中示意性展示具有正面与后面触点的光伏电池的一实施例。参看图1和2，光伏电池100包含硅衬底102、正面图案化掺杂触点104、正面钝化层106、正面集电器108、正面保护层110、背面掺杂触点112、背面钝化层114、背面集电器116和聚合物封装物118。在一些实施例中，所述硅衬底包含相对低掺杂物含量的掺杂物元素，诸如n型掺杂物，以增加硅衬底(即核心硅光吸收层)的电导率。一般说来，硅衬底可具有约 1.0×10^{14} 到约 1.0×10^{16} 个

原子/立方厘米(cc)的硼、磷或其它类似掺杂物的平均掺杂物浓度。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的少量掺杂物含量且其在本发明内。

[0110] 正面掺杂触点104和背面掺杂触点112一般为透入硅衬底中的高度掺杂区域且可能或可能不包含从所述衬底延伸的掺杂硅。正面掺杂触点104和背面掺杂触点112各可包含所选掺杂物。正面掺杂触点104和背面掺杂触点112可沿硅衬底的各别表面独立地包含多个不连接位置。在一些实施例中,正面掺杂触点104或背面掺杂触点112可基本上在硅衬底整个表面上延伸。在一些实施例中,需要正面掺杂触点包含n型掺杂物且背面掺杂触点包含p型掺杂物,使得通过光吸收所形成的少数载流子或电子迁移到正表面,而带相反电荷的载流子或电洞迁移到背表面。电子和电洞的迁移导致收集可导向外部电路的有用电流。适合的n型掺杂物包括例如P、Sb和/或As,且适合的p型掺杂物包括例如B、Al、Ga和/或In。一般说来,掺杂触点中的平均掺杂物含量可为约 1.0×10^{18} 到约 5×10^{20} ,在其它实施例中为 2.5×10^{18} 到约 1.0×10^{20} 且在其它实施例中为 5.0×10^{18} 到约 5.0×10^{19} 个原子/立方厘米(cc)。所属领域技术人员应认识到,涵盖在这些明确范围内的其它范围的平均掺杂物含量且其在本发明内。然而,如下文进一步所述,掺杂触点中的掺杂物浓度在深度方面具有分布,更具体说来,所述分布表征掺杂触点。掺杂物分布一般可与用于将掺杂物从墨水驱入衬底中的方法有关。

[0111] 正面钝化层106可包含无机电介质材料。适合形成钝化层的无机材料包括例如化学计量和非化学计量的氧化硅、氮化硅和氮氧化硅、碳化硅、碳氮化硅、电介质金属氧化物(诸如氧化铝)、电介质金属氮化物(诸如氮化铝)、金属氧氮化物、其组合或其混合物,含或不含氢添加剂或其它透明电介质材料。在一些实施例中,钝化层可包含例如 SiN_xO_y ($x \leq 4/3$ 且 $y \leq 2$)、氧化硅(SiO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、富硅氧化物(SiO_x , $x < 2$)或富硅氮化物(SiN_x , $x < 4/3$)。穿过正面钝化层106的孔130提供正面集电器108与正面掺杂触点104之间的电接触。

[0112] 钝化层的厚度一般可为约10纳米(nm)到800nm且在其它实施例中为30nm到600nm且在其它实施例中为50nm到500nm。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的厚度且其在本发明内。钝化层可保护半导体材料免于环境降解,减少电洞与电子的表面重组,和/或提供结构设计特点,以及提供正表面抗反射性质。钝化层一般也实质上为化学惰性的以使得电池对任何环境污染物的抗性更大。表面可具有一定非平面性以帮助散射光穿过硅以达成对光的较大吸收。

[0113] 正面集电器108可包含图案化导体栅格,所述栅格使光通过导电材料中的间隙透射穿过集电器。正面集电器108包含伸出部分132,其延伸穿过孔130以在正面集电器108与正面掺杂触点104之间建立导电性。正面集电器108可连接正面掺杂触点104的多个各别位置。另外,正面集电器108一般可包含一个或一个以上导电突片134,其经设计成提供与集电器108的电连接。如果封装物118覆盖个别电池,那么突片134一般经配置成延伸穿过封装物118,且如果封装物118用于密封模组中的多个电池,那么突片134可用于连接例如呈串联或并联的相邻电池,或连接于外电路。图1中描绘集电器108的栅格配置,不过按需要可使用其它栅格图案。

[0114] 正面集电器包含导电材料栅格,诸如元素金属或金属合金。一般说来,导电栅格的尺寸经平衡以提供所需程度的与正面掺杂层的接触,同时避免不需要量的光阻挡。集电器的导电材料可阻挡光到达材料位置处的半导体材料,因为导电材料一般吸收和/或反射可

见光。导电栅格的图案可经选择以方便加工。

[0115] 正面透明层110可包含透明聚合物板、玻璃板、其组合等。适合的聚合物包括例如聚碳酸酯。聚合物层可层合于基础电池结构。如果正面透明层还包含玻璃,那么可使用诸如硅酮粘着剂或EVA粘着剂(乙烯乙酸乙烯酯聚合物/共聚物)的粘着剂将所述玻璃固定于透明聚合物板或直接固定于集电器表面。

[0116] 背面钝化层114可基本上与正面钝化层106成镜像,不过穿过背面钝化层114的孔140可能或可能不具有与穿过正面钝化层106的孔130相同的配置和尺寸,但适合于孔140和孔130的孔参数的范围可相等。背面钝化层114可包含与正面钝化层106相同的组合物。类似地,背面钝化层114可具有在与正面钝化层106相等范围内的厚度。

[0117] 一般可选择背面集电器116来反射可见光。从背面集电器116反射的光返回穿过硅衬底102,在所述硅衬底中光可由半导体吸收以便产生其它光电流。背面集电器116可包含导电金属,诸如铝,但可使用任何适合的导电材料。背面集电器116可包含导电突片144等,其延伸以提供与集电器的电连接。如果封装物118覆盖个别电池,那么突片144一般经配置以延伸穿过封装物118,且如果封装物118用于密封模组中的多个电池,那么突片144可用于连接相邻电池或与外电路形成连接。

[0118] 图3和4中展示背接触光伏电池的一个代表性实施例。参看图3和4,背接触光伏电池160包含硅衬底162、正面钝化层164、正面透明保护层166、背面p型掺杂触点168、背面n型掺杂触点170、背面钝化层172、第一背面集电器174、第二背面集电器176和封装物178。硅衬底162一般可具有与上文所论述的硅衬底102相等的特征。太阳能电池的正表面还可具有含n型掺杂物的高度掺杂层以提供可改进电池效率的正表面电场。正表面电场的有效性进一步描述于克鲁斯卡(Kluska)等人的标题为“高效率背接触背结硅太阳能电池的损失分析(Loss Analysis of High Efficiency Back-Contact Back-Junction Silicon Solar Cells)”的文章中,第23届欧洲光伏太阳能展览会(23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition),2008年9月1-5日,巴伦西亚(Valencia),西班牙(Spain)。正面钝化层164可包含在介电层106和114的情形下上文所论述的适合的无机电介质材料和尺寸。然而,在背接触实施例中,正面钝化层164一般不具有通向下伏半导体材料的孔。另外,透明正面保护层可类似地包含聚合物、玻璃、其组合等。如上文对于封装物118所论述,封装物178可密封个别电池或模组中的适当电互连的多个电池。

[0119] 光伏电池160的背面具有图案化结构以提供用于电池的相反极的各别位置。所属领域中已知用于形成后触点的各种图案和结构,且一般可使用任何合理的背接触结构。下文在硅墨水的情形下论述用于使后触点图案化的工艺。

[0120] 参看图3和4,掺杂触点168、170以使得连接于适当集电器的图案排列。对于后触点,其需要具有跨过半导体表面的各掺杂物类型的域的分布以使得可有效地收集光电流。然而,各掺杂物类型的域应经图案化以便放置与各别掺杂物类型建立适当界面连接的集电器。因此,存在关于掺杂域放置的因素的平衡。背面钝化层172一般包含孔180以提供各别集电器与相应的掺杂触点之间的接触。掺杂触点168、170一般延伸到硅衬底162的背表面中且皆可延伸到硅衬底162中以及从硅衬底162的背表面向外延伸。

[0121] 集电器174、176相应地经图案化以对电池提供相反极性的电极。因此,第一集电器174通过穿过孔180的伸出部分182与p型掺杂触点168接触。类似地,第二集电器176通过相

应的孔180与n型掺杂触点170接触。集电器174、176可由适合的导电材料(诸如元素金属或合金)形成。金属集电器还可充当反射器以反射穿过半导体材料撞击集电器的光。因此,为反射更多光,可需要集电器174、176覆盖较大部分的表面,只要相反极性的集电器彼此间隔的间距足以避免电池短路即可。

[0122] 为将电池组装成模组,一般需要串联连接多个电池以增加电压输出,不过另外或作为替代还可包括并联来增加电流。对于一组串联连接的光伏电池,电压叠加,且电流输出限于一系列电池的电流产生的最低值。为增加一组光伏电池的能量产生,需要电池串联连接以具有电流产生的类似值。已发现在硅基光伏电池的硅核心上动态测量半导体性质可用于动态选择电池尺寸。因此,可基于对半导体性质(诸如少数载流子寿命)的实时测量在特定范围内选择特定长度,使得电池电流产生可更均匀地匹配。可进行光学测量以获得少数载流子寿命的估计值。用于动态太阳能电池设计的光学测量进一步描述于希斯尔迈尔(Hieslmair)的标题为“太阳能电池结构的动态设计、光伏模组和相应的方法(Dynamic Design of Solar Cell Structures, Photovoltaic Modules and Corresponding Processes)”的公开美国专利申请案2008/0202577中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0123] 硅墨水和其它液体掺杂物来源

[0124] 在一些实施例中,可沉积硅纳米粒子的墨水以便传递用于形成掺杂触点和其它掺杂半导体结构的掺杂物。在一些实施例中,可使用其它液体掺杂物来源,诸如掺杂二氧化硅墨水,且下文进一步描述这些其它液体掺杂物来源。硅墨水的调配可加以选择以提供墨水的适当沉积(例如印刷),以及所沉积硅纳米粒子的所需加工,以由从墨水形成的沉积物形成所需结构。本文特别关注的硅墨水是由包含分散液体和与任选存在的添加剂一起分散于所述液体中的硅纳米粒子的分散液形成。一般说来,硅纳米粒子(例如掺杂硅纳米粒子)一般以粉末形式加以收集,接着作为形成墨水的一个步骤将粒子分散。就在无进一步混合的情况下在一段合理的时间(一般至少一个小时)内无沉降发生来说,分散液可为稳定的。分散液的性质接着可经调整以形成适合的墨水,即分散液适合于印刷。更具体说来,墨水的性质可经调整用于特定印刷方法。举例来说,墨水的粘度可经调整用于特定用途,诸如喷墨印刷或丝网印刷,且粒子浓度和添加剂提供用于调整粘度和其它性质的一些其它参数。可用于形成具有小的二次粒径的稳定分散液使得能够形成无法以其它方式获得的特定墨水。

[0125] 硅纳米粒子可例如使用激光热解来合成,不过可使用其它合成方法,只要获得令人满意的粒子性质即可。可能需要硅粒子关于粒径和其它性质为均一的。具体说来,可能需要粒子具有均一的一次粒径,且加工可显著地视平均一次粒径而定。在一些实施例中,可能需要一次粒子实质上未熔融。实体粒子是指可能存在的说明任何难熔融的粒子。对粒子的加工可视一次粒径与实体粒径两者而定。因此,可接受一次粒子的一定程度的熔融以获得较小的平均一次粒径。一般说来,如果熔融程度控制在可接受的参数内且一次粒子为均一的并具有所需的小的平均直径,那么粒子一般可分散到在分散液中产生较小且相对均一的二次粒径。

[0126] 一次粒径可通过检查所合成的硅纳米粒子粉末的透射电子显微照片(“TEM”)来测定。对于本文所关注的硅墨水,所述墨水可适宜地由平均一次粒子直径不大于约100nm、在其它实施例中为约1nm到约75nm且在其它实施例中为约2nm到约50nm的硅纳米粒子的集合

形成。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的平均一次粒子直径且其在本发明内。相对于具有窄的粒径分布峰和缺乏粒径分布中的拖尾,一次粒子可具有极高均一性。一般说来,TEM显微照片还可用于评估实体粒径。二次粒径是指分散液中的粒径测量值且下文在分散液的情形下论述。

[0127] 一般说来,需要由干燥的所合成粉末形成粒子的好分散液,随后使用后续加工步骤达成所需墨水性质。较好分散液更稳定和/或具有较小的二次粒径,指示较少凝聚。如果随后将粒子转移到使得粒子形成良好分散液的另一液体中,那么最初无需使粒子稳定地分散。较好分散液一般可包含基于粒子的表面化学性质和粒子间相互作用相对地更能与粒子相容的溶剂。因此,可能需要修饰粒子的表面化学性质以形成较好分散液。此外,还可能需要使用表面活性剂来形成较好分散液。下文论述作为其它组合物的表面活性剂。然而,虽然粒子的表面修饰和表面活性剂的使用会导致较好分散液,但所需墨水可不经表面修饰且不用表面活性剂而形成,具有高粒子浓度且具有良好传递能力。此外,不经表面修饰形成所需墨水的能力可适用于以较低污染程度形成所需装置。不管初始分散液的组成,可应用剪切、搅拌、声波处理或其它适当混合条件来促进形成分散液。

[0128] 如本文中所示使用,稳定分散液在无持续混合的情况下在1小时后无沉降。关于稳定性,在一些实施例中,分散液在无额外混合的情况下在一天后展现无粒子沉降,且在其它实施例中在一周后且在其它实施例中在一个月后展现无粒子沉降。一般说来,含充分分散的粒子的分散液可以至少高达30重量%无机粒子的浓度形成。一般说来,对于一些实施例,需要分散液的粒子浓度为至少约0.05重量%,在其它实施例中为至少约0.25重量%,在其它实施例中为约0.5重量%到约25重量%且在其它实施例中为约1重量%到约20重量%。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的稳定性时间和浓度且其在本发明内。

[0129] 关于二次粒径,尺寸是指分散液中的粒径测量值。一般说来,二次粒径可以累积量平均值或如以动态光散射(DLS)测量的Z平均粒径表示。Z平均粒径是基于随粒径而变的散射强度加权分布。对这一分布的评估规定于ISO国际标准13321,用于测定粒径分布的方法(Methods for Determination of Particle Size Distribution)第8部分:光子相关光谱学(Photon Correlation Spectroscopy),1996中,所述文献以引用的方式并入本文中。

[0130] 在一些实施例中,Z平均粒径不大于约1微米,在其它实施例中不大于约250nm,在其它实施例中不大于约100nm,在其它实施例中不大于约75nm且在一些实施例中为约5nm到约50nm。关于粒径分布,在一些实施例中,基本上所有二次粒子的尺寸均可不超过Z平均二次粒径的5倍,在其它实施例中不超过Z平均粒径的约4倍且在其它实施例中不超过Z平均粒径的约3倍。此外,在一些实施例中,DLS粒径分布可具有不超过Z平均粒径的约50%的半高全宽(full width at half-height)。另外,二次粒子可具有使得至少约95%粒子的直径大于Z平均粒径的约40%且小于Z平均粒径的约250%的尺寸分布。在其它实施例中,二次粒子可具有使得至少约95%粒子的粒径大于Z平均粒径的约60%且小于Z平均粒径的约200%的粒径分布。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的粒径和分布且其在本发明内。

[0131] 此外,可通过将粒子的表面化学性质与分散液体的性质匹配来促进具有小的二次粒径的良好分散液的形成。表面本质上表示粒子的基础固态结构的终端且可包含硅晶格的

截断。特定粒子的终端影响粒子的表面化学性质。具体说来,如果分散液体和粒子表面在化学上相容,那么更容易分散粒子以形成较小的二次粒径(例如,如果粒子在粒子表面上具有极性基团,那么促进用极性溶剂形成分散液),不过诸如密度、粒子表面电荷、溶剂分子结构等其它参数也直接影响可分散性。在一些实施例中,液体可经选择以适于分散液的特定用途,诸如用于印刷工艺。可针对分散液相应地调整粒子的表面性质。

[0132] 粒子的表面化学性质可在粒子合成期间和/或在粒子收集之后受到影响。举例来说,使用硅烷合成的硅一般经部分氢化,即硅材料中包括少量氢。一般不清楚是否这类氢或一部分氢以Si-H键形式存在于表面上。关于合成期间的表面修饰,反应物性质、反应条件和副产物会影响在流动反应期间以粉末形式收集的粒子的表面化学性质。在一些实施例中,硅粒子可例如通过暴露于空气而经表面氧化。对于这些实施例,表面可具有Si-O-Si结构或Si-O-H基团(如果在氧化过程期间可获得氢)中的桥接氧原子。

[0133] 关于粒子收集后的表面修饰,所需性质可通过使用以化学方式键结于粒子表面的表面修饰剂来获得。粒子的表面化学性质会影响所需表面修饰剂的选择。举例来说,烷氧基硅烷可与氧化硅在硅粒子的表面处键结形成Si-O-Si键以形成稳定表面涂层,所述涂层可改进经表面修饰的粒子的分散性和其它表面性质。此外,还可能需要在表面修饰剂之前使粒子表面官能化以改进或促进粒子与表面修饰剂之间的键结。适合的表面修饰剂和其用途是描述于希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“硅/锗粒子墨水、掺杂粒子、印刷和用于半导体应用的方法(Silicon/Germanium Particle Inks, Doped Particles, Printing, and Processes for Semiconductor Applications)”的公开美国专利申请案2008/0160265中,所述申请案以引用的方式并入本文中。虽然经表面修饰的粒子可设计成与特定溶剂一起使用,但所需墨水可不经表面修饰而形成,具有高粒子浓度且具有良好传递能力。不经表面修饰形成所需墨水的能力可适用于以较低污染程度形成所需装置。

[0134] 基于针对硅墨水的特定沉积方法和用途,墨水以及相应的用于调配墨水的液体可能存在相当具体的目标性质。定制用于特定应用或加工步骤的分散性质可包含改变溶剂、使用溶剂掺合物和/或蒸发溶剂。关于改变溶剂,可在促进加工的第一溶剂中加工粒子且随后将粒子转移到具有更多所需墨水性质的第二溶剂中。关于溶剂掺合物,低沸点温度溶剂组分可在印刷后快速地蒸发以使所印刷的墨水在进一步加工和固化之前稳定化。较高温度溶剂组分可用于调整粘度以限制印刷后的扩散。关于溶剂蒸发,分散液的粒子浓度可通过在不使分散液去稳定的情况下蒸发溶剂来增加。用于改变溶剂、使用溶剂掺合物和蒸发溶剂的方法是论述于奇路沃鲁(Chiruvolu)等人的标题为“硅/锗纳米粒子墨水、用于合成纳米粒子的激光热解反应器和相关方法(Silicon/Germanium Nanoparticle Inks, Laser Pyrolysis Reactors For the Synthesis of Nanoparticles and Associated Methods)”的美国专利申请案13/070,286中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0135] 此外,分散液可包括除硅粒子和分散液体或液体掺合物以外的额外组合物以修饰分散液的性质来促进特定应用。举例来说,可将性质调节剂添加到分散液中以促进沉积过程。表面活性剂可有效地添加到分散液中以影响分散液的性质。

[0136] 一般说来,阳离子性、阴离子性、两性离子性和非离子性表面活性剂可有助于特定应用。在一些应用中,表面活性剂进一步使粒子分散液稳定化。对于这些应用,表面活性剂的选择可受特定分散液体以及粒子表面的性质影响。一般说来,表面活性剂为所属领域中

已知的。此外,表面活性剂可加以选择以影响分散液沉积后分散液/墨水于衬底表面上的润湿性或成珠。在一些应用中,可能需要分散液润湿表面,而在其它应用中,可能需要分散液于表面上成珠。特定表面上的表面张力受表面活性剂影响。另外,表面活性剂的掺合物可有助于组合不同表面活性剂的所需特点,诸如改进分散液稳定性和在沉积后获得所需润湿性质。在一些实施例中,分散液表面活性剂浓度可为约0.01重量%到约5重量%,且在其它实施例中为约0.02重量%到约3重量%。

[0137] 可添加粘度调节剂来改变分散液的粘度。适合的粘度调节剂包括例如可溶性聚合物,诸如聚丙烯酸、聚乙烯吡咯烷酮和聚乙烯醇。其它可能的添加剂包括例如pH调整剂、抗氧化剂、UV吸收剂、防腐剂等。这些其它添加剂的含量一般不大于约5重量%。所属领域技术人员应认识到,涵盖在本文明确范围内的其它范围的表面活性剂和添加剂浓度且其在本发明内。

[0138] 可能需要在形成最终墨水之前去除分散液的组分。举例来说,可能需要在特定加工步骤之前或期间从墨水去除有机组分以使得产物材料有效地不含碳。一般说来,可蒸发有机液体以从所沉积的材料将其去除。然而,表面活性剂、表面修饰剂和其它性质调节剂无法通过蒸发去除,不过其可通过在中等温度下在氧气氛围中加热以燃烧有机材料来去除。

[0139] 可使用适当混合条件的施加来形成分散液/墨水。举例来说,可使用施加剪切的混合器/掺合器和/或可使用声波处理来混合分散液。此外,可能需要诸如通过蒸发溶剂相对于所用的初始浓度增加分散液/墨水的粒子浓度以形成良好分散液。类似地,可形成溶剂掺合物。较低沸点溶剂组分可优先通过蒸发去除。溶剂掺合物可尤其适用于形成墨水组合物,因为掺合物可具有有助于墨水形成所需性质的液体。低沸点温度溶剂组分可在印刷后相对快速地蒸发以使所印刷的墨水在进一步加工和固化之前稳定化。较高温度溶剂组分可用于调整粘度以限制印刷后的扩散。因此,对于许多印刷应用,需要溶剂掺合物。

[0140] 关于喷墨印刷所需的墨水,粘度是尤其有关的,不过其它印刷和涂布方法可具有所需粘度范围。分散液/墨水的粘度视硅粒子浓度以及其它添加剂(诸如粘度调节剂)而定。因此,有若干参数可用于调整粘度。对于一些实施例,粘度可为 $0.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 到约 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 且在其它实施例中为约 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 到约 $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。对于一些实施例,分散液/墨水的表面张力可为约 $2.0\text{N}/\text{m}^2$ 到约 $6.0\text{N}/\text{m}^2$ 且在其它实施例中为约 $2.2\text{N}/\text{m}^2$ 到约 $5.0\text{N}/\text{m}^2$ 且在其它实施例中为约 $2.5\text{N}/\text{m}^2$ 到约 $4.5\text{N}/\text{m}^2$ 。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的粘度和表面张力且其在本发明内。

[0141] 关于丝网印刷所需的墨水,制备可通过丝网传递的糊剂形式的调配物。所述丝网一般重复地使用。应选择用于糊剂的溶剂系统以提供所需印刷性质并与丝网相容,从而使得丝网不会受到糊剂破坏。使用溶剂掺合物使得低沸点温度溶剂快速蒸发,同时使用较高沸点溶剂来控制粘度。高沸点溶剂一般可较缓慢地去除而不会过度模糊印刷图像。在去除较高沸点温度溶剂后,所印刷的硅粒子可固化或进一步加工成所需装置。适合的较低沸点溶剂包括例如异丙醇、丙二醇或其组合。适合的较高沸点溶剂包括例如N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、松油醇(诸如 α -松油醇)、卡必醇(Carbitol)、丁基溶纤剂(butyl Cellosolve)或其组合。丝网印刷糊剂可另外包括表面活性剂和/或粘度调节剂。

[0142] 一般说来,可丝网印刷的墨水或糊剂极粘且可需要粘度为约 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 到约 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$,且在其它实施例中为约 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 到约 $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。可丝网印刷的墨水的硅粒子浓度可为约5

重量%到约25重量%硅粒子。另外,可丝网印刷的墨水可具有0重量%到约10重量%较低沸点溶剂,在其它实施例中为约0.5重量%到约8重量%且在其它实施例中为约1重量%到约7重量%较低沸点溶剂。用于形成电组件的可丝网印刷的糊剂的描述进一步描述于黄(Huang)等人的标题为“低温可固化的电介质糊剂(Low Temperature Curable Dielectric Paste)”的美国专利5,801,108中,所述专利以引用的方式并入本文中,不过电介质糊剂包含不适合本文所述的半导体糊剂/墨水的添加剂。

[0143] 用于各种沉积方法的掺杂硅墨水的形成进一步描述于奇路沃鲁(Chiruvolu)等人的标题为“硅/锗纳米粒子墨水、用于合成纳米粒子的激光热解和相关方法(Silicon/Germanium Nanoparticle Inks,Laser Pyrolysis for the Synthesis of Nanoparticles and Associated Methods)”的共同未决的美国专利申请案13/070,286中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0144] 在一些实施例中,可使用包含掺杂二氧化硅纳米粒子的墨水。均一的二氧化硅纳米粒子可例如使用激光热解合成。二氧化硅墨水的形成视形成二氧化硅纳米粒子的良好分散液的能力而定。从相应的好分散液形成掺杂二氧化硅纳米粒子墨水进一步描述于希斯尔迈尔(Hieslmair)等人的标题为“硅/锗氧化物粒子墨水、喷墨印刷和用于使半导体衬底掺杂的方法(Silicon/Germanium Oxide Particle Inks,Inkjet Printing,and Processes for Doping Semiconductor Substrates)”的公开美国专利申请案2008/0160733中,所述申请案以引用的方式并入本文中。掺杂二氧化硅墨水可经调适用于本文所述的沉积和掺杂物驱入应用。

[0145] 一般说来,其它含有掺杂物的液体可用于一些实施例,诸如基于盖层的实施例。举例来说,可沉积含有磷或硼的液体。具体说来,适合的墨水可包含例如磷酸三辛酯、含磷酸的乙二醇和/或丙二醇、或含硼酸的乙二醇和/或丙二醇。浓度可经调整以达成所需墨水性质。

[0146] 与玻璃/陶瓷前体形成的复合物

[0147] 玻璃/陶瓷前体(诸如旋涂式玻璃或溶胶-凝胶)可调配到含掺杂硅墨水或掺杂二氧化硅墨水作为供应所需掺杂物元素的材料复合物中以及形成自压盖材料。如本文所述,玻璃/陶瓷前体可用作无机压盖材料以促进掺杂物驱入工艺,其可能通过减少掺杂物元素的汽化来达成。硅墨水或二氧化硅墨水与玻璃/陶瓷前体的复合物可用于形成适合的沉积物以使用单一沉积步骤支持掺杂物驱入。一般说来,可将玻璃/陶瓷前体加热到适当温度以驱动前体组合物实质上转变为相应的玻璃或陶瓷材料。所述复合物可通过组合前体组合物与包含掺杂硅纳米粒子、掺杂二氧化硅纳米粒子或其组合的掺杂墨水组合物来形成。

[0148] 适合的玻璃/陶瓷前体组合物包括例如旋涂式玻璃和溶胶-凝胶组合物。旋涂式玻璃为硅基纯无机组合物或有机/无机组合物,其一般通过加热时的分解反应来反应形成二氧化硅玻璃。旋涂式玻璃可能还包括或可能不包括掺杂物。各种掺杂旋涂式玻璃组合物为市售的。举例来说,掺杂旋涂式玻璃是购自硅沙漠(Desert Silicon)(美国亚利桑那州(AZ, USA))。旋涂式玻璃组合物可包含于适合的有机溶剂(诸如醚或芳族溶剂)中的聚硅氮烷聚合物,且所述聚硅氮烷聚合物可在氧气氛围下固化形成氧化硅。用于旋涂式玻璃的聚硅氮烷组合物是描述于李(Lee)等人的标题为“旋涂式玻璃组合物和使用所述组合物进行形成氧化硅层半导体的制造工艺的方法(Spin-On Glass Compositions and Method of

Forming Silicon Oxide Layer Semiconductor Manufacturing Process Using the Same)”的美国专利7,270,886中,所述专利以引用的方式并入本文中。含聚有机硅氧烷的旋涂式玻璃调配物是描述于爱尔曼(Allman)的标题为“用于形成玻璃层的涂布溶液(Coating Solution for Forming Glassy Layers)”的美国专利5,302,198中,所述专利以引用的方式并入本文中。所述’198爱尔曼专利描述了引入含量为约5重量%到30重量%的硼或磷掺杂物。

[0149] 适合的溶胶-凝胶组合物和类似的液体前体组合物为所属领域中已知的。举例来说,用于形成二氧化硅玻璃材料的溶胶-凝胶组合物是描述于李甘贵(Ganguili)等人的标题为“用于减少或消除溶胶-凝胶二氧化硅玻璃中的气泡缺陷的方法(Process for Reducing or Eliminating Bubble Defects in Sol-Gel Silica Glass)”的公开美国专利申请案2002/0157418中,所述申请案以引用的方式并入本文中。由溶胶-凝胶形成陶瓷氧化钛材料是描述于艾斯索尼(Es-Souni)的标题为“用于制造供太阳能加热用的溶胶-凝胶吸收涂层的方法(Process for Producing a Sol-Gel Absorber Coating for Solar Heating)”的公开美国专利申请案2009/0269487中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0150] 可相应地调整掺杂墨水性质的选择,使得最终复合物具有所需性质。类似地,玻璃/陶瓷前体性质(诸如溶剂组成和浓度)还可在与硅墨水组合之前进行调整以达成所需复合物。一般说来,所述复合物包含玻璃/陶瓷前体固体,即允许溶剂去除,所述固体的量为约2.5重量%到约40重量%,在其它实施例中为约5重量%到约37重量%且在其它实施例中为约10重量%到约35重量%。另外,所述复合物一般包含约0.5重量%到约30重量%硅和/或二氧化硅纳米粒子,在其它实施例中为约1重量%到约25重量%粒子且在其它实施例中为约2重量%到约20重量%硅和/或二氧化硅纳米粒子。如同其它掺杂物墨水一般,掺杂玻璃/陶瓷前体的粒子复合物可包含适合的性质调节剂。一般说来,可选择适合于形成充分掺合的复合物调配物的适合溶剂(例如溶剂掺合物)。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的复合物组合物且其在本发明内。

[0151] 为形成复合物,由掺杂硅和/或二氧化硅纳米粒子形成合理分散液,且玻璃/陶瓷前体(前体)组合物可逐渐添加到硅粒子分散液或硅粒子分散液可逐渐添加到前体组合物中。前体组合物与掺杂纳米粒子分散液的掺合一般在良好混合条件下执行。需要通过复合物调配形成具有良好的掺杂纳米粒子分布的复合物。在一些实施例中,复合物可在使用之前形成且存储一段合理的时间。在其它或替代性实施例中,复合物可在即将使用之前形成。

[0152] 掺杂物墨水的沉积

[0153] 掺杂粒子分散液/墨水可使用所选方法进行沉积,诸如涂布工艺或印刷工艺。沉积方法可经选择以达成掺杂墨水于衬底上的所需沉积物。具体说来,涂布技术可为用分散液/墨水涂布衬底所需,且印刷技术可为将分散液/墨水以一定图案沉积于衬底上尤其所需。在沉积后,所沉积的材料可进行进一步加工。举例来说,可将掺杂物从所沉积的掺杂纳米粒子墨水驱入硅衬底中。所选的掺杂复合物可用这些沉积方法中的至少一些来沉积,诸如涂布方法和/或丝网印刷。

[0154] 用于施加掺杂纳米粒子墨水的适合涂布方法包括例如旋涂、浸涂、喷涂、刀口涂布、挤压等。一般说来,可施加任何适合的涂布厚度,不过在备受关注的实施例中,平均涂布

厚度可在约10纳米到约10微米的范围内,在其它实施例中在约50纳米到约5微米的范围内且在其它实施例中在约100纳米到约2微米的范围内。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述特定范围内的其它范围的厚度且其在本发明内。

[0155] 类似地,可使用多种印刷技术将掺杂纳米粒子墨水在衬底上印刷出图案。图案化一般包含将墨水沉积于衬底表面上的特定位置处。可就特定应用来进行图案的选择。对于一些应用,图案可包含墨水于衬底表面上的单一连续区域,而对于其它应用,图案可包含墨水于衬底表面上的多个分离区域以使得各墨水区域不会接触任何其它墨水区域。对于一些应用,可能需要形成多个图案,各图案包含不同的墨水组合物,所述组合物可包含不同的掺杂物。图案化可为使用所沉积的墨水作为掺杂物来源的应用尤其所需。在所述应用中,首先使包含掺杂纳米粒子或其它液体掺杂物的墨水在衬底表面上图案化。随后,例如通过热加工使至少一些掺杂物从粒子扩散到衬底表面中,由此在衬底中产生具有与所沉积的墨水实质上相同图案的掺杂物图案(“掺杂区域”)。多个掺杂区域可通过重复此程序来产生。在每次重复操作时,包含不同掺杂物的掺杂墨水可在掺杂物扩散之前在衬底表面上图案化。另外或或者,多个掺杂区域可通过首先在衬底表面上形成多个图案来产生,各图案由包含不同掺杂物的掺杂硅墨水形成。随后,掺杂物可同时从各掺杂墨水位置扩散到衬底中。适合的印刷技术包括例如丝网印刷、喷墨印刷、平版印刷、凹版印刷等。

[0156] 虽然多种涂布和印刷方法为适合的,但喷墨印刷向一些应用提供关于速度、分辨率和多用性,关于实时选择沉积图案化同时维持速度和分辨率的所需特点。使用以无机粒子喷墨印刷的实际沉积需要涉及形成高品质硅和/或二氧化硅纳米粒子的技术以及由这些粒子形成高品质分散液的改进能力的分散性质。因此,使用激光热解组合改进的表面修饰方法和分散技术所产生的粒子使得形成可经受喷墨沉积的墨水。

[0157] 类似地,丝网印刷可向一些应用提供关于印刷硅和/或二氧化硅墨水的所需特点。具体说来,丝网印刷已成为用于特定用途的工具。因此,在生产线上用掺杂纳米粒子墨水取代其它材料可降低资本费用。另外,相对于适合于其它沉积方法的浓度,用于丝网印刷的糊剂可具有较大掺杂纳米粒子浓度。具体说来,本文所述的硅粒子和工艺适合于形成用于丝网印刷的良好品质糊剂。高度掺杂硅墨水的成功喷墨印刷和丝网印刷是描述于奇路沃鲁(Chiruvolu)等人的标题为“硅/锗纳米粒子墨水、用于合成纳米粒子的激光热解和相关方法(Silicon/Germanium Nanoparticle Inks,Laser Pyrolysis for the Synthesis of Nanoparticles and Associated Methods)”的共同未决的美国专利申请案13/070,286中,所述申请案以引用的方式并入本文中。

[0158] 一般说来,在沉积后,液体会蒸发,留下掺杂纳米粒子且剩余墨水的任何其它非挥发性组分。一般说来,可在任何适合的衬底上执行沉积,但对于如本文关于形成晶体硅太阳能电池所述的掺杂物驱入的执行,衬底包含晶体硅表面。一旦去除溶剂和任选存在的添加剂,就可接着进一步加工硅粒子以用于掺杂物驱入。

[0159] 掺杂物驱入

[0160] 已发现成功的掺杂物驱入能够通过适当压盖掺杂物墨水(诸如掺杂硅墨水)的沉积物来实现。备受关注的掺杂物驱入涉及硅衬底和作为掺杂物来源的掺杂硅和/或二氧化硅纳米粒子,其可例如使用掺杂纳米粒子墨水来沉积。掺杂物驱入可引起硅衬底上的高度掺杂表面区域。在晶体硅表面上的掺杂物来源材料的沉积物上方的适合帽盖包括例如放置

于表面上的平板、接触一部分表面的覆盖物、不触碰表面的覆盖物或在表面上的无机涂层。所述帽盖在加热以执行掺杂物驱入期间显著抑制掺杂物原子的汽化。具体说来,无机帽盖层可通过所述盖层所施加的物理约束来降低或消除由硅墨水形成的沉积物的掺杂物元素损失。在掺杂物驱入位点附近截留掺杂物元素无须基于所述区域的完全密封,但掺杂物驱入的驱动力应足以导致所需程度的掺杂物驱入到硅衬底中掺杂物来源材料的沉积物的位置处。掺杂物驱入可使用加热步骤执行,且所需程度的掺杂物驱入可由掺杂硅墨水或其它掺杂物来源材料的沉积物使用适合的帽盖来达成。

[0161] 可使用多种帽盖设计来使掺杂物驱入稳定化,且在以下实例中检验帽盖的适合性。参看图5,具有掺杂物来源材料(例如掺杂硅纳米粒子)的沉积物202的衬底200沿沉积物202用搁置于衬底200表面上的平板204压盖。如实例中所示,使用平板(具体说来为硅晶片或具有石英板放置于硅晶片上的硅晶片)可有效促进掺杂物驱入。应选择在掺杂物驱入温度下稳定且不含可迁移到硅中成为污染物的元素的平板。下文进一步论述适合的材料。

[0162] 如图6中所示,具有掺杂物来源材料的沉积物212的衬底210沿沉积物212上的边缘216用所搁置的覆盖物214压盖。覆盖物214的特定形状一般不期望相当大,只要覆盖物214覆盖沉积物212且覆盖物214下方的容积218有效地与周围氛围隔离并且不过大即可。所述边缘在周围延伸以封闭所述容积,不过就获得所需掺杂物驱入说来可能不会形成紧密密封且密封一般不显著,只要形成合理的密封即可。覆盖物的另一实施例展示于图7中。衬底220搁置于支撑表面222上且沿顶面具有掺杂物来源材料的沉积物224。覆盖物226具有搁置于支撑表面222上且不接触衬底220或沉积物224的边缘228。覆盖物226具有不干扰沉积物224和避免重量放置于衬底220上的潜在优点。如同具有边缘216的覆盖物214一般,边缘228延伸以封闭容积230。覆盖物226的俯视图展示于图8中。

[0163] 如上文所述,用于盖板或覆盖物的适合材料一般包含在掺杂物驱入温度下稳定且实质上不含可能迁移并污染衬底的元素的材料。适合的材料包括例如硅、非晶氧化硅(例如基于二氧化硅的玻璃)、石英、氮化硅、碳化硅、氧化铝或其它陶瓷材料。平板或覆盖物可经设计具有适合于商业用途和重复使用的适当机械完整性。覆盖物或平板可在使用之间(如果适当)例如通过蚀刻进行适当清洁。

[0164] 图5-8中的实施例依赖于通过实体放置某一结构以提供掺杂硅墨水与周围氛围的一定隔离所提供的帽盖。因此,帽盖(例如覆盖物)与衬底或掺杂沉积物一般不会粘合。在其它或替代性实施例中,涂布层或盖层可经沉积以压盖掺杂物来源材料(例如掺杂硅纳米粒子)的掺杂沉积物。参看图9,衬底240沿其表面具有掺杂物来源材料的沉积物242和在沉积物242上方提供帽盖的盖层244。可使用旋涂式玻璃或其它适合的材料形成盖层244。具体说来,其它适合的材料包括例如上文在复合物组合物的情形下所论述的溶胶-凝胶材料和其它玻璃/陶瓷前体材料。涂层可提供使图案化的掺杂沉积物的个别位置彼此分离以减少掺杂物从特定沉积物的位置迁移的优点。

[0165] 用于盖层(即涂层)的材料可经选择以使得盖层在掺杂物驱入温度下保持完整。举例来说,可使用旋涂式玻璃作为适合的无机压盖材料。虽然盖层可保持于结构中并入实际装置中,例如作为介电层,但在一些实施例中,在掺杂物驱入步骤之后,例如使用适合的蚀刻来去除盖层。

[0166] 盖层可在整个表面上形成,或盖层的材料可经图案化,例如基于由一种或一种以

上掺杂墨水形成的沉积物的图案化。就硅墨水来描述适合的涂布和图案化方法,且这些工艺可经调适用于由玻璃/陶瓷前体材料形成的盖层,不过对于较大范围的材料或者可使用光刻方法(诸如半导体领域中所用的已知方法)来沉积盖层和/或使其图案化。如果整个表面经盖层覆盖,那么掺杂沉积物可在不对准掺杂墨水和压盖材料的各别图案的情况下经盖层充分覆盖。

[0167] 一般说来,可制得足够厚的盖层以满足压盖功能,不过可能需要使用较少压盖材料同时维持压盖功能以减少材料浪费。盖层的适当厚度一般可视盖层的组成而定。对于所关注的一些无机材料,盖层的厚度可为约100纳米到约50微米,在其它实施例中为约250纳米到约20微米,且在其它实施例中为约500纳米到约10微米。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的盖层厚度且其在本发明内。

[0168] 一般说来,如果选择具有适度地高于掺杂物驱入温度的熔融温度的无机陶瓷组合物,那么其可适合用作压盖材料。然而,基于有效涂覆方法(诸如旋涂、喷涂等)的可用性,玻璃/陶瓷前体材料(例如旋涂式玻璃或溶胶-凝胶组合物)可为适宜的。上文进一步描述旋涂式玻璃和其它玻璃/陶瓷前体材料。因为掺杂物驱入工艺可将掺杂物引入压盖材料中,所以可能需要去除压盖材料而非维持压盖材料作为钝化层,不过在一些实施例中盖层可维持作为钝化层或其一部分。固化的玻璃/陶瓷前体材料一般可在掺杂物驱入后使用适合的蚀刻加以去除。可例如在低于掺杂物驱入的温度下执行初始加热步骤以使玻璃/陶瓷前体材料固化。

[0169] 具体说来,可执行初始加热步骤以从玻璃/陶瓷前体材料沉积物去除溶剂。这一加热步骤可在例如约100°C到约400°C的温度下执行并持续约1分钟到约1小时的时间,不过必要时可使用更长时间。接着可使玻璃/陶瓷前体材料固化形成相应的玻璃和/或陶瓷材料(诸如二氧化硅)。固化步骤可根据针对特定前体材料的适当说明书来执行。一般说来,前体固化为二氧化硅玻璃或其它玻璃/陶瓷材料可在约300°C到约800°C且在其它实施例中约400°C到约700°C的温度下执行。可执行固化并持续约1分钟到约5小时且在其它实施例中约5分钟到约3小时的时间。玻璃/陶瓷前体完全固化可能并不重要,不过其可完全固化。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的与SOG加工有关的加工时间和温度且其在本发明内。

[0170] 掺杂物驱入可在烘箱等中执行以加热具有掺杂物来源材料的沉积物的衬底,从而将掺杂物元素驱入衬底表面中。一般提供所选帽盖以促进所述工艺。执行驱入工艺的烘箱的示意图展示于图10中。烘箱260容纳具有适合的掺杂沉积物和帽盖的衬底262。烘箱260可包含入口264和出口266等以控制烘箱中的氛围、压力和/或维持在至少一部分工艺中的连续流。举例来说,可提供含氧氛围以促进玻璃/陶瓷前体材料的固化,而在掺杂物驱入步骤期间可使用实质上无氧氛围。在一些实施例中,可在掺杂物驱入步骤期间和/或之后引入氧气以氧化硅粒子。上文详细描述经压盖衬底的各种实施例,且一般所选的衬底和帽盖可用于衬底262。

[0171] 掺杂物驱入一般可在约700°C到约1400°C、在其它实施例中约725°C到约1200°C且在其它实施例中约750°C到约1100°C的温度下执行。可执行掺杂物驱入并持续约5分钟到约6小时,在其它实施例中为约10分钟到约3小时且在其它实施例中为约15分钟到约2小时。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的掺杂物加工温度和时间且

其在本发明内。衬底表面中的掺杂物分布可在某种程度上视掺杂物驱入参数而定且加工参数的选择可受掺杂物驱入后的目标掺杂物分布影响。

[0172] 对于适当实施例,一些掺杂硅墨水沿表面致密化为掺杂硅沉积物。一般说来,致密化的来自纳米粒子的硅材料可能不为外延生长的,但所述材料可有效地完全致密化。剩余未致密化的硅墨水(一般高度多孔)可位于致密化的沉积硅上。任何未致密化的硅材料在掺杂物驱入后可经去除或致密化。可能需要在掺杂物驱入后执行氧化硅蚀刻。氧化硅蚀刻可用缓冲氟化氢溶液或其它适当溶液执行。类似地,可类似地使用等离子体蚀刻或其它干式蚀刻工艺。针对氧化硅或其它材料的适当蚀刻可用于相对快速地去去除固化的玻璃/陶瓷材料以及在一些实施例中任何氧化的粒子和硅表面。可执行缓冲氧化物蚀刻并持续数分钟到若干小时,不过所属领域技术人员应了解,涵盖在这一时间范围内的所有子范围。

[0173] 在一些实施例中,如果多孔硅在氧化硅蚀刻后保留,那么可蚀刻硅。适合的硅蚀刻物为所属领域中已知的,诸如KOH和氢氧化四甲基铵。由于高表面积,表面上剩余的未致密化的硅的蚀刻比硅表面更快以使得剩余的未致密化的硅粒子可有效地经去除(即使部分熔融)而未去除过量硅衬底。可执行硅蚀刻并持续约5分钟到约5小时的时间,不过所属领域技术人员应了解,涵盖在这一时间范围内的所有子范围。

[0174] 类似地,来自硅纳米粒子的剩余未致密化的硅可有效地且快速地用快速热工艺致密化。致密化的硅可提供用于连接于集电器的良好接触点以使得硅纳米粒子致密化后的结构可不经进一步加工而并入最终结构中。举例来说,硅纳米粒子残留物的致密化可用加热灯(诸如氙加热灯)来实现。来自加热灯的辐射可相对快速地扫描穿过衬底表面以使硅致密化。强度和照射时间可经选择以使硅沉积物致密化而不显著影响硅衬底。加工设备的示意图展示于图11中,不过必要时可使用其它设计。加工设备280包含经设计成照射条纹的加热灯282,和移动加热灯282和/或衬底286以达成其相对运动的传送机284。

[0175] 在硅纳米粒子掺杂物来源材料的情况下,在完成任何蚀刻和/或致密化步骤后,掺杂物驱入后的结构一般包含一些致密化的硅纳米粒子,以及可能沿具有相对较高掺杂物浓度的表面存在的具有初始衬底硅与致密化的硅纳米粒子混合的掺合物的相对薄区域。在这一致密化的硅纳米粒子区域下,掺杂物的分布延伸到硅衬底表面中,一般在较大深度处逐渐降低到整体或背景掺杂物含量,不过对于足够薄的衬底,掺杂物浓度可能恰好下降到特定值。因此,表面处存在与致密化的墨水相关的初始掺杂物浓度和/或具有与来源于硅衬底的硅混合的硅纳米粒子的层。除由硅纳米粒子材料引起的表面效应外,用其它掺杂物来源材料进行掺杂物驱入后硅衬底的掺杂物分布可为类似的。

[0176] 为表征掺杂物分布的剩余部分,使用两种参数,即100nm深度处的掺杂物浓度和掺杂物浓度为 1×10^{19} 个掺杂物原子/立方厘米(原子数/cm³)时所处的深度。掺杂物分布可使用评估元素组成的二次离子质谱分析(SIMS)以及通过从表面进行溅镀或其它蚀刻到样品中的不同深度来测量。100nm掺杂物浓度可为约 2×10^{19} 个原子/cm³到约 5×10^{21} 个原子/cm³,在其它实施例中为约 5×10^{19} 个原子/cm³到约 2.5×10^{21} 个原子/cm³,且在其它实施例中为约 7.5×10^{19} 个原子/cm³到约 1×10^{21} 个原子/cm³。关于深度,掺杂物分布在掺杂物浓度为 1×10^{19} 时所处的深度可为约0.5微米到约2.5微米,在其它实施例中为约0.6微米到约2微米且在其它实施例中为约0.7微米到约1.8微米。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的掺杂物分布参数且其在本发明内。

[0177] 在掺杂物驱入后,所得硅薄片可由薄片电阻表征。薄片电阻可用4点探针测量。接着可根据几何参数按比例绘制用4点探针获得的测量值以获得薄片电阻。基于使用如本文所述的掺杂硅纳米粒子和掺杂物驱入工艺进行掺杂,可获得不大于约 $120\ \Omega/\square$ 、在其它实施例中为约 $100\ \Omega/\square$ 到约 $1\ \Omega/\square$ 、在其它实施例中为约 $60\ \Omega/\square$ 到约 $5\ \Omega/\square$ 且在其它实施例中为约 $50\ \Omega/\square$ 到约 $10\ \Omega/\square$ 的薄片电阻。所属领域技术人员应认识到,涵盖在上述明确范围内的其它范围的薄片电阻且其在本发明内。

[0178] 在执行掺杂物驱入和任何致密化和/或蚀刻步骤后,具有特定掺杂物分布的硅衬底可组装到太阳能电池中。上文描述代表性太阳能电池结构。本文所述且在实例中所达成的掺杂物分布的特征适合于形成有效太阳能电池。

[0179] 实例

[0180] 以下实例说明提供从高度掺杂硅纳米粒子到硅衬底中的所需程度的掺杂物驱入的能力。所述掺杂硅纳米粒子是以硅粒子的墨水/分散液形式沉积。

[0181] 实例1-形成经墨水涂布的硅晶片

[0182] 这一实例描述经掺杂硅墨水涂布的硅晶片的形成。以下实例描述从这些墨水到晶片表面中的掺杂物驱入。掺杂硅墨水由包含硅纳米粒子的分散液形成。使用激光热解形成具有高掺杂程度的晶体硅粒子,如奇路沃鲁(Chiruvolu)等人的标题为“硅/锗纳米粒子墨水、用于合成纳米粒子的激光热解反应器和相关方法(Silicon/Germanium Nanoparticle Inks, Laser Pyrolysis Reactors For the Synthesis of Nanoparticles and Associated Methods)”的共同未决的美国专利申请案13/070,286(以引用的方式并入本文中)的实例2中所述。具体说来,形成平均一次粒子直径为约7nm或约20nm的 n^{++} 掺杂和 p^{++} 掺杂硅纳米粒子。所述粒子具有2-4原子百分比的掺杂物。接着将粒子与适量低分子量醇(诸如异丙醇)掺合以形成分散液。接着对所得混合物进行声波处理并离心分离以形成稳定分散液,将所述分散液用作用于旋涂的墨水。由此形成的墨水的硅粒子浓度为约3-7重量百分比(“wt%”)。

[0183] 经硅纳米粒子涂布的晶片(经墨水涂布的晶片)是通过在衬底表面上形成退火墨水层来制备。所述衬底包含轻度掺杂的 n 型或 p 型单晶硅晶片。晶片是从三个不同供应商获得且整体掺杂物浓度为约 4×10^{15} 个原子/ cm^3 。对于如这些实例中所述的掺杂物驱入实验,相信普通硅衬底特征不具有特定重要性。如使用四点探针(“4PP”)所测量,衬底的电阻为约 $30\ \Omega$ 到约 $40\ \Omega$,分别对应于约 $130\ \Omega/\text{sq}$ 到约 $170\ \Omega/\text{sq}$ 的薄片电阻。具体说来,使用家庭组装的4PP台测量各衬底的电阻,其中两个相邻探针之间的距离为1mm。使用四点探针测量值来获得表面电阻读数,其中基于与几何形状有关的尺度参数,原始测量值与表面电阻成正比。

[0184] 在形成墨水层之前,通过将衬底放置于缓冲氧化物蚀刻(“BOE”)溶液中并持续约0.5分钟到约1分钟来清洁其表面。BOE溶液包含含34.86%氟化铵和6.6%氢氟酸的水。在实质上不含污染源的手套箱环境中使用旋涂以1000rpm-1500rpm将适量墨水施加于衬底表面上并持续约10秒到约15秒。接着通过在热板上在约 85°C 下加热经墨水涂布的衬底并持续约5分钟以从墨水去除溶剂来干燥所述衬底。除非另作说明,否则经干燥的墨水层的平均厚度为约 $0.5\ \mu\text{m}$ 。使用轮廓测定仪(α -Step™ 300,科磊公司(KLA Tencore))测量经干燥的墨水层的厚度。为获得厚度测量值,使用给定旋转技巧在抛光衬底上形成经干燥的墨水层。与经干燥的墨水层接触的描画针接着在经干燥的墨水层上在约0.5mm到约1mm的距离内水平扫描

且记录所述描画针的垂直位移。

[0185] 对于以下一些实例中所述的掺杂物驱入,经墨水涂布的晶片进一步包含包含旋涂式玻璃的阻挡层。为形成具有阻挡层的经墨水涂布的晶片,将经墨水涂布的晶片放置于熔炉中且在600°C下在氮气氛围下加热30分钟以使经干燥的墨水层退火。随后,通过以1000rpm-1500rpm旋涂将市售旋涂式玻璃(A15产品,膜电子有限公司(Filmtronics, Inc.))施加于退火的经墨水涂布的衬底上以形成阻挡层。接着将具有阻挡层的退火的经墨水涂布的衬底转移到熔炉中且在450°C下在氮气氛围下加热30分钟以使阻挡层固化。除非另作说明,否则在固化后形成平均厚度为约0.2 μ m的阻挡层。使用轮廓测定仪测量阻挡层的厚度。为获得厚度测量值,使用给定旋转技巧在抛光衬底上形成固化阻挡层。与固化阻挡层接触的描画针接着在固化阻挡层上在约0.5mm到约1mm的距离内水平扫描且记录所述描画针的垂直位移。基于具有阻挡层的经墨水涂布的晶片的SEM图像的测量值证实,在经干燥的墨水层顶部形成的阻挡层的平均厚度实质上类似于在抛光衬底上所获得的轮廓测定仪结果。

[0186] 实例2:工艺参数对热扩散的影响

[0187] 这一实例说明晶片配置和工艺温度对来自纳米粒子墨水的热掺杂物驱入的影响。具体说来,帽盖可由表面上方的另一晶片提供,或由结构上方由中心区段经去除的晶片和石英板形成的覆盖物提供。

[0188] 衬底特征

[0189] 这一实例说明无掺杂物驱入时的衬底性能特征。具体说来,这一实例说明衬底的掺杂特征和薄片电阻。将衬底性能确定为基线以分离来自硅墨水的热掺杂物驱入的影响。

[0190] 为说明衬底性能,形成两个样品组。第一样品组包含2个如实例1中所述的实质上相同的n型硅晶片(样品1A和1B)。第二样品组包含2个如实例1中所述实质上相同的p型硅晶片(样品2A和2B)。在80°C下将样品1A和1B放置于25%氢氧化钾溶液中并持续15分钟(“SDE”)以去除在样品制备期间出现的锯齿状损伤。将样品1A和2A放置于BOE溶液中并持续1小时。将样品1B和2B放置于在1050°C下的熔炉中并持续1小时且随后放置于BOE溶液中并持续1小时。接着使用四点探针(“4PP”)在多个位置处测量各样品的两个表面的电阻。随后,通过二次离子质谱分析(“SIMS”)来获得各样品的掺杂物分布(掺杂物浓度相对于距样品表面的距离),其中使用蚀刻达到衬底中的不同深度。掺杂物浓度和样品参数展示于表I中。表I中标记为2A和2B的样品的掺杂物浓度低于 3.0×10^{15} 个原子/cm³的仪器探测极限。图12A和12B分别为样品1A和1B的掺杂物分布。图13A和13B分别为样品2A和2B的掺杂物分布。图12A和13A展示基线掺杂物分布。图12B和13B展示可忽略的在熔炉处理后残留的掺杂。

[0191] 表I

[0192]

样品组/ID	衬底类型	工艺参数	掺杂物浓度 原子数/cm ³
1A	p 型	SDE+BOE	4.6×10^{15}
1B	p 型	SDE+熔炉+BOE	4.6×10^{15}
2A	n 型	BOE	$\leq 3.0 \times 10^{15}$
2B	n 型	熔炉+BOE	$\leq 3.0 \times 10^{15}$

[0193] 表II呈现4PP测量的结果且确定各样品的基线电阻。

[0194] 表II

[0195]

样品组/ID	1A	1B	2A	2B
第一表面的 4PP 电阻(Ω)	77	258	28	380
	78	206	29	83
	80	190	28	319
	85	161	26	64
	74	229	27	135
第二表面的 4PP 电阻(Ω)	79	80	28	30
	87	182	29	32
	75	86	28	20
	77	79	29	28
	79	109	27	32
平均值(Ω)	79	158	28	112
STDEV	4	37	1.14	144

[0196] 晶片配置的影响

[0197] 为说明晶片配置的影响,制备4种样品。各样品包含经墨水涂布的晶片。如实例1中所述形成经墨水涂布的晶片。硅墨水包含平均一次粒子直径为约20nm且掺杂物浓度为 1.5×10^{21} 个原子/ cm^3 的硅纳米粒子。经干燥的墨水层的平均厚度为约0.5 μm 。衬底包含n型硅晶片。第一样品进一步包含不含任何墨水的覆盖物晶片。覆盖物晶片包含实质上与经墨水涂布的晶片衬底相同的n型硅晶片,除了覆盖物晶片不具有墨水涂层。对于样品2-4,使用掩模,其中所述掩模是从晶片切割。掩模经切割成近似正方形形状且在晶片中心区域具有约1.5 cm^2 的正方形开口。

[0198] 通过首先将覆盖物晶片放置于第一石英板上制备样品1。接着将经墨水涂布的晶片以墨水面朝下放置于覆盖物晶片上,且在经墨水涂布的晶片上放置第二石英板。通过将经墨水涂布的晶片以墨水面朝上放置于第一石英板上制备样品2。接着将掩模放置于经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层上并定位以使得掩模使经墨水涂布的晶片的外周和中心区域暴露。接着将覆盖物晶片放置于掩模上,再次以如此方式使覆盖物晶片的外周和中心区域暴露,且将第二石英板放置于覆盖物晶片上。覆盖物晶片和经墨水涂布的晶片接触掩模的区域称为“经覆盖区域”。第三样品类似于第二样品,然而,第三样品不包含第二石英板或覆盖物晶片。第四样品类似于第二样品,然而,第四样品进一步包含安置于掩模与第二石英板之间的石英隔离物,且所述掩模沿正方形掩模的对角线经切割以沿所述对角线形成开口。图14为样品1的横截面的示意性图示。图15-17分别为样品2-4的示意性图示的复合图。图15-17的左图分别为样品2-4的横截面的示意性图示。图15-17的右图分别为样品2-4的经墨水涂布的晶片的一部分的俯视图照片,其展示掩模。图18为样品2和3的代表性掩模的摄影图像。

[0199] 为促进热掺杂物驱入,将各样品放置于熔炉中且在温度1050 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮气氛围下加热1小时。在加热后,将各样品放置于BOE溶液中并持续1小时。接着在各晶片的表面上的多个位置处测量各晶片的4PP电阻。

[0200] 对于所有这些样品,针对经墨水涂布的晶片的经压盖区域获得显著掺杂物驱入。

关于样品1,覆盖物晶片和经墨水覆盖的晶片的掺杂物浓度实质上类似。表III呈现在BOE处理之前和之后对样品1的覆盖物晶片和经墨水涂布的晶片所作的多次4PP测量的结果。表III揭露在BOE处理之前,经墨水涂布的晶片和覆盖物晶片的平均4PP电阻测量值分别为约10.87 Ω 和11.30 Ω 。表III还揭露在BOE处理之后,经墨水涂布的晶片和覆盖物晶片的平均4PP电阻分别为约11.99 Ω 和13.92 Ω ,实质上类似于在BOE处理之前所测量的相应的4PP电阻。

[0201] 表III

[0202]

样品工艺信息	样品 1			
	BOE 之前		1 小时 BOE	
4PP 电阻(欧姆)	经墨水涂布的 晶片	10.31	经墨水涂布的 晶片	11.05
		11.59		12.14
		10.65		12.56
		10.42		11.67
		11.36		12.54
	平均值	10.87	平均值	11.99
	STDEV	0.58	STDEV	0.64
	覆盖物晶片	10.36	覆盖物晶片	13.19
		12.82		13.90
		11.12		15.59
11.00		13.07		
11.20		13.83		

[0203]

	平均值	11.30	平均值	13.92
	STDEV	0.91	STDEV	1.00
总平均值		11.08		12.95
STDEV		0.58		0.64

[0204] 另外,关于样品1,发现在BOE处理之后覆盖物晶片和经墨水涂布的晶片的掺杂物分布实质上类似。图19A为具有经墨水涂布的晶片的掺杂物分布曲线图和氧计数相对于晶片深度曲线图的图。图19B类似于图19A且呈现覆盖物晶片的结果。使用二次离子质谱分析(“SIMS”)和适当蚀刻测量P浓度和氧计数,且在热掺杂物驱入期间从各晶片的最接近于经干燥的墨水层的表面得到测量值。图19A和图19B的比较揭露经墨水涂布的晶片和覆盖物晶片在掺杂物驱入后实质上类似的掺杂物分布。经墨水涂布的晶片和覆盖物晶片的表面附近的P浓度分别为约 8×10^{19} 个原子/ cm^3 和约 6×10^{19} 个原子/ cm^3 。另外,两种晶片的掺杂物分布相对于背景掺杂物浓度有所提高,指示在掺杂物驱入期间来自墨水的掺杂物被驱入到两种晶片并证实基于4PP测量值所获得的结果。掺杂物浓度在表面下约0.6微米处达到平台期。图19A和19B中所示的晶片中存在氧表明在热掺杂物驱入期间发生一些氧化。

[0205] 关于样品2,经墨水覆盖的晶片在经覆盖区域和中心区域中具有实质上相等的掺杂物浓度且在未压盖的外周区域中具有显著较低的掺杂物浓度。这一观察结果与不使用压盖未观察到显著掺杂物驱入的结果一致。图20的左图为样品2的经墨水涂布的晶片的表面的摄影图像且呈现从经墨水涂布的晶片的外周区域得到的4PP测量结果。图20的右图为经墨水涂布的晶片的表面的示意性图示且呈现从经墨水涂布的晶片的经覆盖区域和中心区

域得到的4PP测量结果。图20的左图揭露经墨水涂布的晶片的外周区域的平均4PP电阻为约 $26.23\ \Omega$ ，而经覆盖区域和中心区域的平均4PP电阻分别为约 $8.99\ \Omega$ 和 $8.35\ \Omega$ 。

[0206] 此外，关于样品2，4PP测量值揭露覆盖物晶片的外周区域和中心区域中的掺杂物浓度实质上类似于经墨水涂布的晶片的相应区域中的掺杂物浓度，而覆盖物晶片的经覆盖区域中的电阻测量值为中间值。图21的左图为覆盖物晶片的表面的摄影图像。图21的右图为覆盖物晶片的示意性图示且呈现在覆盖物晶片的表面上得到的4PP测量结果。图20和21的比较揭露样品2的墨水和覆盖物晶片的外周区域的平均4PP电阻分别为 $26.23\ \Omega$ 和 $28.16\ \Omega$ 。出乎意料地，图20和21的比较还显示样品2的墨水和覆盖物晶片的中心区域中的平均4PP电阻分别为 $8.35\ \Omega$ 和 $8.06\ \Omega$ ，指示实质上等量的掺杂物被驱入到两种晶片的暴露区域中。另一方面，关于样品2，覆盖物晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻是掩模晶片中的平均4PP电阻与经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻之间的中间值。

[0207] 图22为样品2的掩模晶片的上表面的摄影图像且呈现在掩模晶片的表面上得到的4PP测量结果。图20-21的比较显示覆盖物晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻为约 $9.50\ \Omega$ ，略小于掩模的平均4PP电阻($13.31\ \Omega$)且略大于经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻($8.99\ \Omega$)。

[0208] 关于样品3，经墨水涂布的晶片和掩模的相对掺杂物浓度类似于样品2的经墨水涂布的晶片和掩模的相对掺杂物浓度。图23为样品3的经墨水涂布的晶片的顶面的摄影图像且呈现在晶片表面上进行的4PP测量的结果。图24为样品3的掩模晶片的示意性图示且呈现在晶片底面上进行的4PP测量的结果。类似于关于样品2所见，图23和24的比较揭露经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻($14.00\ \Omega$)低于掩模的平均4PP电阻($17.62\ \Omega$)与经墨水涂布的晶片的外周区域的平均4PP电阻($26.13\ \Omega$)。另一方面，图20和22分别与图23和24比较，揭露样品2的掩模晶片的平均4PP电阻和经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻低于样品3的相应晶片中的平均4PP电阻，指示当晶片如样品2中加以堆叠时，热掺杂物驱入得到改进。由于因周围氛围泄漏到掩模的中心区域中而使得在热掺杂物驱入期间暴露区域中的经干燥的墨水层发生氧化，所以样品3的经墨水涂布的晶片的中心区域中的4PP电阻过高而无法测量。

[0209] 关于样品4，墨水和掩模晶片中的相对掺杂物浓度也类似于样品2的经墨水涂布的晶片和掩模的相对掺杂物浓度。图25和26分别为样品4的经墨水涂布的晶片和掩模的绘图的复合图。图25和26的左图分别展示经墨水涂布的晶片和掩模的摄影图像。图25和26的右图分别展示经墨水涂布的晶片和掩模的示意性图示，且呈现在晶片表面上得到的4PP测量结果。类似于关于样品2所见，图25和26的比较显示经墨水涂布的晶片的经覆盖区域的平均4PP电阻($11.84\ \Omega$)低于掩模的平均4PP电阻($13.17\ \Omega$)。另外，图20、23和25的比较揭露样品4的经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻小于样品3的经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻，但大于样品2的经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻，此表明穿过掩模的切割可降低掺杂物驱入有效性。类似地，图22、24和26的比较揭露样品4的掩模的平均4PP电阻小于样品3的掩模的电阻，但大于样品2的掩模的电阻。这些结果表明相对于样品3的堆叠配置，当晶片如样品4中加以堆叠时，热掺杂物驱入得到改进。此外，这些结果还表明相对于样品4的堆叠配置，当晶片如样品2中加以堆叠时，热掺杂物驱入得到改进。由于在热掺杂物驱入期间经干燥的墨水层发生氧化，所以样品4的经墨水涂布的

晶片的“开路”区域中的4PP电阻过高而无法测量(参见图25,左图)。

[0210] 温度的影响

[0211] 为说明温度对热掺杂物驱入的影响,制备另外4种实质上相同的样品。各样品包含经墨水涂布的晶片、无墨水的覆盖物晶片和掩模。如实例1中所述形成经墨水涂布的晶片。关于样品1,墨水包含平均一次粒子直径为约7nm的p++掺杂硅纳米粒子且衬底包含p型硅晶片。关于样品2-4,墨水包含平均一次粒子直径为约20nm的n++掺杂硅纳米粒子且衬底包含n型硅晶片。覆盖物晶片包含与经墨水涂布的晶片实质上相同的p型硅晶片而无墨水涂层。掩模包含如上文在样品1-4的情形下所述在中心区域具有开口的正方形切割晶片。

[0212] 通过将覆盖物晶片放置于第一石英板上制备各样品。接着将掩模放置于覆盖物晶片的顶面上。接着将经墨水涂布的晶片放置于掩模上,其中使经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层接触掩模,并且接着将第二石英板放置于经墨水涂布的晶片上。覆盖物晶片和经墨水涂布的晶片接触掩模的区域称为“经覆盖区域”。覆盖物晶片和经墨水涂布的晶片由于掩模的中心开口而不接触掩模的区域称为“中心区域”。图27呈现这些实施例的代表性样品的示意性图示。图27的左图为代表性样品的横截面的示意性图示。图27的右图为代表性掩模的俯视图的示意性图示。

[0213] 为促进来自墨水沉积的掺杂硅纳米粒子的热掺杂物驱入,在熔炉中在流动氮气氛围下加热各样品。所有样品最初皆在150°C下加热30分钟。样品1-4随后分别在1050°C、900°C、600°C和400°C下加热1小时。接着使用4PP在各晶片的表面上的多个位置处测量各晶片的电阻。关于覆盖物晶片和掩模,在热掺杂物驱入期间在各晶片的最接近于经墨水涂布的晶片的表面上测量电阻。

[0214] 关于样品1的覆盖物晶片,相对于经覆盖区域,在晶片的中心区域中存在较高掺杂物浓度。图28含有样品1的经墨水涂布的晶片的一部分、掩模、和覆盖物晶片的一部分的俯视图的示意性图示,且呈现在晶片表面上得到的4PP测量结果。关于覆盖物晶片,经覆盖区域中的平均4PP电阻为约22.0 Ω ,而中心区域中的4PP电阻为约13.2 Ω ,如图28中所示。图28还展示相对于经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻(11.62 Ω),覆盖物晶片的中心区域中的4PP电阻略大且覆盖物晶片的经覆盖区域中的4PP电阻显著较大。图28另外展示掩模的平均4PP电阻为约11.09 Ω ,其大于经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻,但小于覆盖物晶片的平均4PP电阻。经墨水涂布的晶片的中心区域中的高4PP电阻是由于在热掺杂物驱入期间经干燥的墨水层发生的氧化。

[0215] 关于这一小节中所测试的所有样品,扩散到各晶片中的掺杂物的量具有非单调熔炉温度依赖性。关于经墨水涂布的晶片的经覆盖区域,图28和表IV揭露样品1-4的平均4PP电阻(最高到最低熔炉温度)分别为11.62 Ω 、58 Ω 、168 Ω 和67 Ω 。关于覆盖物晶片的中心区域,图28和表IV揭露样品1-4的平均4PP电阻分别为13.2 Ω 、61 Ω 、174 Ω 和65 Ω ,类似于相应的经墨水涂布的晶片的经覆盖区域中的4PP电阻。如图28和表IV中所见,样品1-4的覆盖物晶片的经覆盖区域中的平均4PP电阻分别为22 Ω 、132 Ω 、177 Ω 和75 Ω 。

[0216] 表IV

[0217]

样品编号	2			3			4		
	覆盖物晶片 经覆盖	中心	经墨水涂布的晶片 (经覆盖)	覆盖物晶片 经覆盖	中心	经墨水涂布的晶片(经覆盖区域)	覆盖物晶片 经覆盖	中心	经墨水涂布的晶片 (经覆盖)
4PP 电阻(欧姆)	134	60	61	174	175	178	81	65	69
	129	62	58	171	170	152	78	66	63
	128	60	55	173	171	171	71	65	64
	147	62	59	175	176	176	77	68	69
	125	60	60	161	180	165	76	62	70
	138			198			79		
	125			182			69		
	131			184			67		
平均值	132	61	58	177	174	168	75	65	67
σ	7	1	2	11	4	10	5	2	3

[0218] 实例3:堆叠晶片

[0219] 这一实例说明在堆叠晶片配置下工艺和样品参数的变化对热掺杂物驱入的影响。

[0220] 为说明在堆叠晶片下工艺和样品参数的变化对热掺杂物驱入的影响,制备若干样品组。各样品组包含两种实质上相同的样品且各样品包含如上文所述制备的经墨水涂布的晶片。

[0221] 为促进热掺杂物驱入,以堆叠配置用熔炉加热各样品组以评估掺杂物驱入的有效性。具体说来,通过首先将第一经墨水涂布的晶片以所述第一经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层远离第一石英板面朝上放置于第一石英板上形成堆叠配置。接着将第二经墨水涂布的晶片放置于第一经墨水涂布的晶片上以使得两种经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层接触。接着将第二石英板放置于第二经墨水涂布的晶片上以完成所述堆叠配置。图29为用于获得这一实例中所呈现的结果的样品组的堆叠配置的横截面的示意性图示。各具体制备的样品的详情在以下子实例中给出。

[0222] 表面表征

[0223] 为说明热掺杂物驱入对经干燥的墨水层的影响,如上文这一实例中所述制备6个样品组。所述样品由包含平均一次粒子直径为约7nm或约20nm的n++掺杂硅纳米粒子的墨水制备。各样品的经干燥的墨水层的平均厚度为约0.5 μm 、约1 μm 或约1.5 μm 。各样品的衬底包含n型硅晶片。来自组1-5的样品以堆叠配置在900 $^{\circ}\text{C}$ 或1050 $^{\circ}\text{C}$ 下加热约0.5小时、1小时或12小时。来自组6的样品以单一晶片配置加热,各样品的经干燥的墨水层面朝下放置于石英板上。来自组6的样品在1050 $^{\circ}\text{C}$ 下加热1小时。在加热后,获得各样品的SEM图像。接着将各样品放置于BOE溶液中并持续1小时且再次获得各样品的SEM图像。表V呈现各样品组的样品和工艺参数。

[0224] 表V

[0225]

样品组	平均一次粒子直径 (nm)	目标厚度(μm)	熔炉温度 ($^{\circ}\text{C}$)	熔炉时间 (小时)
1	7	0.5	1050	12
2	7	0.5	1050	1
3	20	1.5	1050	1
4	7	1.0	900	0.5
5	7	1.0	900	1
6	20	0.5	1050	1

[0226] 在 1050°C 下进行热掺杂物驱入后,样品表面在包含再结晶硅墨水的纳米结构化表面上包含微粒层,其显然由一部分硅纳米粒子的聚结形成。图30和31为在BOE处理后得到的来自组1的样品(在 1050°C 下用7nm硅纳米粒子加工12小时)的SEM图像。图30为展示样品的表面和样品的部分横截面的SEM图像。图31为在BOE处理和染色蚀刻后获得的来自组1的样品的SEM横截面。染色蚀刻选择性地去除衬底的高度掺杂区域中的硅且提供掺杂物浓度大于或等于约 1×10^{19} 个原子/ cm^3 的衬底区域与掺杂物浓度小于 1×10^{19} 个原子/ cm^3 的衬底区域之间的可见边界。图30和31揭露样品具有与再结晶或聚结的硅粒子一致的纳米结构化表面层。此外,图31揭露距样品表面约 $1.2\mu\text{m}$ 范围内的掺杂物渗透,但未展示经干燥的墨水层与衬底之间的可见边界。对经墨水涂布的晶片表面的更详细检查揭露顶部微粒层包含聚结的硅纳米粒子。图32和33分别为在BOE处理之前和之后得到的来自组1的样品表面的SEM图像。图32揭露样品包含微粒层,所述微粒层包含硅纳米粒子/氧化物复合物和再结晶(即聚结的)墨水层。在BOE处理后,去除氧化物,显露出已聚结形成凝聚物的下伏硅纳米粒子的结构,如图33中所见。

[0227] 分析再结晶墨水层中接近衬底的部分以评估其结构。图34为来自组6的样品的横截面的高分辨率透射电子显微术(TEM)图像的复合图。关于图34,左图和右图中的TEM图像是在不同放大倍数下获得。图34的左图展示包埋有硅粒子的聚合物层、再结晶墨水层和硅晶片衬底。将聚合物层涂布于样品上以使样品在TEM成像期间稳定化。包埋的硅粒子包含在聚合物涂布工艺期间从微粒层扩散到聚合物层中的聚结硅粒子。图34的右图展示再结晶墨水和硅衬底的实质上连续层。来自组6的样品的选区电子衍射(“SAED”)研究指示再结晶墨水层中接近衬底的部分包含单晶硅,如图35中所示。图35的左图为图35的左图中所呈现的TEM图像的屏蔽再现。图35的右图为在左图中可见的样品区域中所获得的SAED图案。图35的右图展示再结晶墨水层中接近衬底的部分基本上为单晶硅。

[0228] 另一方面,在远离衬底安置的一部分熔融且聚结的硅纳米粒子中观察到晶粒边界。图36-39为来自组2的样品的横截面的TEM图像且各TEM图像是在不同放大倍数下获得。TEM图像中的黑点来自样品制备期间的污染。此外,图36-38中展示由虚线指示的矩形区域。所述矩形区域对应于后续图像的视口。举例来说,图37中所呈现的TEM图像对应于图36中所指示的矩形区域。具体说来,图37和38展示再结晶墨水层中远离衬底安置的部分中的晶粒边界,指示所述层在这一区域中为多晶的。

[0229] 此外,对远离衬底表面的硅材料进行的SAED研究产生与多晶材料一致的结果。图40的左图为图34的左图中所呈现的TEM图像的屏蔽再现。图40的右图为在左图中可见的样品(来自组6的样品)区域中所获得的SAED图案。图40的右图展示虽然个别聚结粒子可为晶体,但在微粒层中不存在长程有序晶体结构。

[0230] 墨水中的掺杂硅纳米粒子的平均一次粒子直径影响掺杂物驱入后所得微粒或多孔层的结构。图41为来自在1050°C下用7nm硅纳米粒子加工1小时的组2晶片的样品的横截面的SEM图像的复合图。图41的左图和右图分别为在BOE处理之前和之后得到的SEM图像。图41的左图展示样品上的熔融微粒层。通过BOE处理来去除氧化物揭露了样品包含稀疏微粒层和下伏纳米结构化硅再结晶层,如图41的右图中所示。微粒层包含平均尺寸为约50nm的熔融硅粒子。图42为在BOE处理之前得到的来自在1050°C下用20nm硅纳米粒子加工1小时的组3晶片的样品的横截面的SEM图像的复合图。左图和右图中的SEM图像是在不同放大倍数下得到。类似于关于来自组2的样品可见,图42的左图展示包含熔融硅纳米粒子的微粒层,和聚结硅纳米粒子的再结晶层。然而,图41和42的右图的比较揭露来自组3的样品的微粒层具有较大硅粒子直径分布。具体说来,来自组3的样品的微粒层包含尺寸与一次粒子相当的粒子以及尺寸为约100nm的烧结或聚结粒子。

[0231] 在较低熔炉温度下制备的样品并不具有可见微粒层。图43和44分别为在BOE处理和染色蚀刻后来自在900°C下用7nm硅粒子加工0.5小时)的组4和在900°C下用7nm硅粒子加工1小时的组5的样品的横截面的SEM图像。图43和44与图41的右图的比较揭露,虽然来自组2的样品(在1050°C下7nm硅粒子加工1小时)包含来自聚结硅粒子的再结晶硅层和微粒层,但来自组4和5的样品的表面包含显然来自聚结硅纳米粒子的再结晶硅层,但不包含硅粒子微粒层。另一方面,关于样品1(在1050°C下7nm硅纳米粒子加工12小时)和2(在1050°C下7nm硅纳米粒子加工1小时),图33和图41的右图的比较揭露以较长熔炉时间制备的样品仍具有微粒层,指示硅纳米粒子层在长时间热掺杂物驱入后仍未完全聚结。

[0232] 工艺与样品参数皆影响掺杂物驱入的深度。具体说来,较长熔炉时间和较高熔炉温度增加掺杂物驱入深度。如图43和44中分别所呈现的通过染色蚀刻来自组4(在900°C下7nm硅纳米粒子加工0.5小时)和5(在900°C下7nm硅纳米粒子加工1小时)的样品所揭露,来自组4的样品无可探测的掺杂物渗透,而来自组5的样品具有距样品表面约50nm的掺杂物渗透。此外,如图31中所示,来自组1的样品(在1050°C下7nm硅纳米粒子加工12小时)具有距样品表面约1.5 μm 的掺杂物渗透。图45A为在BOE处理和染色蚀刻后获得的来自组3的样品(在1050°C下20 μm 硅纳米粒子加工1小时)的SEM图像的复合图。左图为展示样品的表面和部分横截面的SEM图像。右图为展示未用经干燥的墨水层涂布的样品表面的SEM图像。图45A的左图和右图的比较突出显示再结晶硅层的纳米结构化表面。图45B为展示左图中来自组3的样品的另一SEM图像和右图中通过SIMS所获得的来自组3的样品的两种掺杂物分布的图的复合图。图45B中所呈现的SEM图像和掺杂物分布是在BOE处理和染色蚀刻后获得的。两种掺杂物分布是获自样品上的两个不同位置。图45B的左图和右图展示来自组3的样品基于约 1×10^{19} 个原子/ cm^3 的掺杂物浓度具有约0.5 μm 的掺杂物驱入深度。此外,图45B的右图展示来自组3的样品中的P表面浓度在0.5 μm 处为约 1×10^{19} 个原子/ cm^3 。

[0233] 掺杂物分布

[0234] 为说明工艺和样品参数的变化对掺杂物分布的影响,如上文这一实例中所述制备6个样品组。经干燥的墨水层的平均厚度为约0.5 μm 且由包含n++掺杂硅纳米粒子的墨水形成。为促进掺杂物从经干燥的墨水层扩散,将各样品组放置于熔炉中且在温度1050°C下加热1小时或在氮气氛围下加热12小时。

[0235] 在热掺杂物驱入后,将来自各组1-3的一个样品和来自组4-6的两个样品放置于

BOE溶液中。接着使用4PP在表面的多个位置处测量各样品的薄片电阻。随后,使用SIMS获得各样品的掺杂物分布。根据SEM图像测量非蚀刻样品的微粒层的厚度。表VI呈现用于各样品的工艺和样品参数的详情,以及所获得的结果。如表VI和这一子实例中所使用,“经加工衬底”是指样品中位于微粒层下方的部分且包括例如硅纳米粒子层的任何再结晶和聚结部分。此外,将组1-3的非蚀刻样品的经加工衬底的P表面浓度和扩散深度视为相应的蚀刻样品的经加工衬底的P表面浓度和扩散深度。将掺杂物分布降低到低于约 1×10^{19} 个原子/cm³时所处的深度视为扩散深度。

[0236] 表VI

[0237]

样品信息			熔炉条件		经加工衬底中的 P			微粒层中的 P		
样品 ID	墨水中的平均一次粒子直径 (nm)	衬底掺杂物类型	温度 (°C)	熔炉时间(小时)	薄片电阻 (Ω/sq.)	P 表面浓度(原子数/cm ³)	扩散深度(μm)	薄片电阻 (Ω/sq.)	P 浓度 (原子数/cm ³)	厚度 (μm)
1A	7	n 型	1050	12	无 BOE 处理	4×10^{19}	2.0	17.5 (±1.2)	2×10^{20}	约 0.3
1B					18.2 (±2.6)			BOE 时间: 7 小时		
2A	7	n 型	1050	1	无 BOE 处理	6×10^{19}	0.50	35.6 (±2.1)	1×10^{21}	约 0.1
2B					35.9 (±1.1)			BOE 时间: 1 小时		
3A	20	n 型	1050	1	无 BOE 处理	1×10^{20}	0.48	27.1 (±1.8)	4×10^{20}	约 0.2
3B					28.1 (±1.8)			BOE 时间: 1 小时		
4	20	n 型	1000	1	21.3 (±0.5)	9×10^{19}	0.60	BOE 时间: 1 小时		
5	20	n 型	1050	1	37.2 (±1.6)	5×10^{19}	0.40	BOE 时间: 1 小时		
6	7	p 型	1050	1	41.1 (±1.2)	5×10^{19}	0.40	BOE 时间: 1 小时		

[0238] 来自经干燥的墨水层的热掺杂物驱入并不形成电学非活性P层。图46A为含有来自自组5的样品的掺杂物分布曲线图和氧计数相对于晶片深度曲线图的图。图46B类似于图46A且呈现来自自组6的样品的结果。图46A和46B的比较展示来自自组5和6的样品具有约 5×10^{19} 个原子/cm³的P表面浓度和直到约0.4μm深度处相对于背景显著提高的P浓度。此外,图46A和46B中绘制成曲线的结果展示在任一衬底的表面上基本上不存在电学非活性P层。两种样品的经墨水涂布的晶片中存在相对浅的氧计数是归因于热掺杂物驱入期间发生的氧化。

[0239] 关于样品组1-3,各非蚀刻样品的薄片电阻实质上类似于来自同一组的相应的蚀刻样品的薄片电阻。表VI展示样品1A、2A和3A(全部为非蚀刻的)的薄片电阻分别为17.5 Ω/sq.、35.6 Ω/sq.和27.1 Ω/sq.,而样品1B、2B和3B(全部为经蚀刻的)的薄片电阻分别为18.2 Ω/sq.、35.9 Ω/sq.和27.1 Ω/sq.。

[0240] 相对于以较短熔炉时间制备的样品,以较长熔炉时间制备的样品具有较小薄片电阻值和较大掺杂物驱入深度。表VI展示样品1A(12小时熔炉时间)和2A(1小时熔炉时间)的薄片电阻分别为17.5 Ω/sq.和35.6 Ω/sq.,且样品1B(1小时熔炉时间)和2B(12小时熔炉时间)的薄片电阻分别为18.2 Ω/sq.和35.9 Ω/sq.。此外,表VI还展示尽管样品1A的经加工衬底中的P表面浓度(4×10^{19} 个原子/cm³)小于样品2A的经加工衬底中的P表面浓度(6×10^{19} 个

原子/cm³),但样品1A的经加工衬底在约3μm内具有提高的P浓度,而样品2A的子样品在约0.8μm内具有提高的P浓度。此外,以较长熔炉时间制备的样品还具有较厚微粒层。表VI揭露虽然样品1A的微粒层中的P浓度(2×10^{20} 个原子/cm³)小于样品2A中的微粒层中的P浓度(1×10^{21} 个原子/cm³),但样品1A的微粒层(0.3μm)比样品2A的微粒层(0.1μm)厚。

[0241] 由包含较大纳米粒子的掺杂硅墨水制备的样品引起较小薄片电阻和较大掺杂物表面浓度。关于样品2A(7nm平均硅一次粒子直径)和3A(20nm平均硅一次粒子直径)的经加工衬底,表VI展示样品2A的薄片电阻为约35.6 Ω/sq.,而样品3A的薄片电阻为约27.1 Ω/sq.。此外,表VI还展示样品2A和3A的经加工衬底中的P表面浓度分别为约 4×10^{19} 个原子/cm³和约 4×10^{19} 个原子/cm³,且两种样品的经加工衬底皆具有直到约0.8μm深度处相对于背景显著提高的P浓度。关于样品2A和3A的微粒层,表VI揭露在热掺杂物驱入后经干燥的墨水层中的P浓度分别为约 1×10^{21} 个原子/cm³和约 4×10^{20} 个原子/cm³,而在热掺杂物驱入后聚结硅粒子层的厚度分别为约0.1μm和约0.2μm。由获自不同商业来源的衬底制造的样品具有不同掺杂特征。参看表VI,来自组4和5的样品实质上类似。然而,样品4和5的n型衬底是获自两个不同商业来源。表VI展示样品4的薄片电阻为约21.3 Ω/sq.,而样品5的薄片电阻为约37.2 Ω/sq.。此外,表VI还展示样品4和5的经加工衬底中的P表面浓度分别为约 9×10^{19} 个原子/cm³和约 5×10^{19} 个原子/cm³,且样品4和5的衬底的掺杂物驱入深度分别为约0.7μm和约0.5μm。

[0242] 衬底掺杂物类型也影响掺杂特征。参看表VI,样品2B(n型衬底)和样品6(p型衬底)的经加工衬底的表面电阻分别为约35.9 Ω/sq.和41.1 Ω/sq.。此外,表VI还展示样品2B和6的经加工衬底中的P表面浓度分别为约 6×10^{19} 个原子/cm³和约 5×10^{19} 个原子/cm³,且样品2B和6的经加工衬底的掺杂物驱入深度分别为约0.8μm和约0.5μm。

[0243] 在热掺杂物驱入期间的温度匀变

[0244] 为说明熔炉类型的变化对热掺杂物驱入的影响,如上文所述制备5个样品组。各经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层的平均厚度为约0.5μm且由包含n++掺杂硅纳米粒子的墨水形成。为促进来自退火墨水层的热掺杂物驱入,在Neytech™熔炉[Qex,德固萨-奈牙科有限公司(Degussa-Ney Dental, Inc.)](“NTB”)中加热样品1和2。将样品1和2放置于在室温下的熔炉中,并且接着以每分钟200°C的匀变速率使熔炉温度达到1050°C。在MTI熔炉(GSL-1100X8,MTI公司(MTI Corporation)) (“MTI”)中加热样品3-5。将样品3-5放置于在室温下的熔炉中,并且接着以每分钟10°C的匀变速率使熔炉温度达到1050°C。在1050°C下将样品1-5加热1小时以完成掺杂物驱入。虽然来自组1-4的样品以堆叠配置加热,如上文这一实例中所述,但来自组5的样品以单一晶片配置加热,各样品的经干燥的墨水层面朝下放置于石英板上。在掺杂物驱入后,在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。接着将样品放置于BOE中并持续1小时。接着再次在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。表VII呈现具体样品和各样品的工艺参数。

[0245] 表VII

[0246]

样品组	1	2	3	4	5
衬底掺杂物类型	n	p	n	n	n
墨水中的平均一次粒子直径(nm)	20	7	20	7	20
熔炉类型	NTB	NTB	MTI	MTI	MTI
4PP 平均值, STDEV(在 BOE 之前)(欧姆)	6.61, 0.31	7.71, 0.15	3.01, 0.15	3.27, 0.18	4.74, 0.09
4PP 平均值, STDEV(在 BOE 之后)(欧姆)	8.49, 0.36	9.41, 0.27			4.85, 0.11

[0247] 关于在NTB熔炉中进行的热掺杂物驱入,样品的4PP电阻仅略受纳米粒子尺寸和衬底掺杂物类型的变化影响。表IV展示在BOE处理之前来自组1(20nm平均一次粒子直径和n型衬底)和2(7nm平均一次粒子直径和p型衬底)的样品的平均4PP电阻分别为约6.61 Ω 和约7.71 Ω 。此外,表VII还展示在BOE处理之后来自组1和2的样品的平均4PP电阻分别为8.49 Ω 和9.41 Ω ,指示在BOE处理之前经墨水涂布的晶片的传导率仅略有改进。

[0248] 类似地,关于在MTI熔炉中进行的热掺杂物驱入,样品的4PP电阻仅略受纳米粒子尺寸和衬底掺杂物类型的变化影响。表VII展示在BOE处理之前,样品3-5的平均4PP电阻分别为约3.01 Ω 、3.27 Ω 和4.74 Ω 。表IV还展示在BOE处理之后,样品5的平均4PP电阻为约4.8 Ω ,类似于其BOE处理前的平均4PP电阻。此外,来自组3和5的样品的比较揭露以堆叠配置经熔炉处理的样品(样品组3)的平均4PP电阻小于以单一晶片配置经熔炉处理的样品(样品组5)。

[0249] 相对于在NTB熔炉中制备的类似样品,在MTI熔炉中制备的样品具有较低薄片电阻,此与如下观察结果一致:由于使用较慢匀变速率,所以相对于样品1和2,样品3-6的有效掺杂物驱入时间实质上更长。

[0250] 薄片电阻:磷从Si纳米粒子扩散到晶片衬底

[0251] 为说明由来自n⁺⁺掺杂墨水的热掺杂物驱入获得的薄片电阻,如上文所述制备4个样品组。各样品的经干燥的墨水层由包含n⁺⁺掺杂硅纳米粒子的墨水形成且各样品的衬底包含n型硅晶片。所述样品组在1050 $^{\circ}$ C下以堆叠配置加热1小时。在加热后,在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。接着将各样品放置于BOE处理中并持续1小时。接着再次在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。表VIII呈现各样品的4PP电阻和参数。表VIII的标记为“样品参数”的行中所呈现的数据按次序展示用于形成经干燥的墨水层的墨水中的硅纳米粒子的平均一次粒子直径和经干燥的墨水层的厚度。

[0252] 表VIII

[0253]

样品组	A		B		C		D
样品参数	7 nm/0.5 μm		20 nm/0.5 μm		20 nm/1 μm		样品 1: 7 nm/0.5 μm 样品 2: 20 nm/0.5 μm
蚀刻状态	在 BOE 之前	在 BOE 之后	在 BOE 之前	在 BOE 之后	在 BOE 之前	在 BOE 之后	在 BOE 之前
样品 1 的 4PP 电阻 (欧姆)	7.48	7.77	6.39	5.88	5.64	6.61	2.92
	8.70	8.46	6.88	6.44	6.90	7.17	3.66
	7.58	8.15	6.32	6.05	6.74	6.98	3.17
	7.99	8.31	6.54	6.70	6.61	7.54	3.15
	7.94	8.11	5.81	6.81	6.47	6.83	3.38
样品 2 的 4PP 电阻 (欧姆)	7.37		5.18		5.80		3.11
	7.93		6.17		6.12		3.92
	9.97		6.13		6.55		3.48
	7.95		6.64		6.21		3.48
	7.96		5.64		6.34		3.17
平均值(欧姆)	8.09	8.16	6.17	6.38	6.34	7.03	样品 1: 3.26 样品 2: 3.43
STDEV	0.48	0.26	0.39	0.40	0.49	0.35	样品 1: 0.28 样品 2: 0.32

[0254] 由包含较大硅纳米粒子的掺杂硅墨水形成的样品具有较低4PP电阻。在BOE处理之前,表VIII展示样品组A(7nm平均一次粒子直径)的平均4PP电阻为约8.09 Ω ,而来自组B的样品(20nm平均一次粒子直径)的平均4PP电阻为约6.17 Ω 。另一方面,退火墨水层的厚度并不可观地影响热掺杂物驱入后的平均4PP电阻。如表VIII中所示,在BOE之前来自组B(0.5 μm 平均经干燥的墨水层厚度)和C(1.0 μm 平均经干燥的墨水层厚度)的样品的平均4PP电阻分别为6.16 Ω 和6.34 Ω 。关于来自组A-C的任何给定样品,在BOE处理之前和之后平均4PP电阻之间的实质上相似性指示经干燥的墨水层在热掺杂物驱入后具有传导性。举例来说,在BOE处理之前和之后来自组B的样品的平均4PP电阻分别为约6.17 Ω 和6.38 Ω 。

[0255] 来自组D的样品具有实质上类似的平均4PP电阻,其显著低于来自组A-C的样品。关于组D,表VIII展示样品1(20nm平均一次粒子直径)的平均4PP电阻为约3.26 Ω 且样品2(7nm平均一次粒子直径)的平均4PP电阻为约3.43 Ω ,实质上类似于样品1的平均4PP电阻。此外,表VIII还展示来自组D的样品的平均4PP电阻显著低于来自组A-C的样品的平均4PP电阻。来自组D的样品的较低平均4PP电阻可能归因于在热掺杂物驱入期间样品加工的变化。

[0256] 薄片电阻:硼从Si纳米粒子扩散到晶片衬底

[0257] 为说明由来自p⁺⁺掺杂墨水的热掺杂物驱入获得的薄片电阻,如上文所述制备4个样品组。如上文这一实例中所述制备各包含2个经墨水涂布的晶片的三个样品组,且墨水层包含p⁺⁺掺杂硅纳米粒子。第四样品组包含经墨水涂布的晶片和裸晶片。如实例1中所述制备经墨水涂布的晶片。经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层的平均厚度为约1 μm 且由包含平均一次粒子直径为约7nm的p⁺⁺掺杂硅纳米粒子的墨水形成。经墨水涂布的晶片的衬底包含n型硅晶片。裸晶片实质上与经墨水涂布的晶片的晶片衬底相同。

[0258] 所述样品组在1050 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下以堆叠配置用熔炉加热1小时、2小时或4小时。关于样品组4,所述堆叠配置是通过首先将裸晶片放置于第一石英板上而形成。接着将经墨水涂布的晶片放置于裸晶片上,使经墨水涂布的晶片的经干燥的墨水层接触裸晶片的顶面,且

将第二石英板放置于经墨水涂布的晶片的顶部裸表面上。

[0259] 熔炉加热后,在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。接着将样品放置于BOE溶液中并持续1小时且随后再次在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。各样品的参数和4PP电阻展示于下表IX中。标记为“样品参数”的行中所呈现的数据按次序展示用于形成经干燥的墨水层的墨水中的硅粒子的平均一次粒子直径和经干燥的墨水层的平均厚度。如表IX中所使用,“S1”表示样品1且“S2”表示样品2。

[0260] 表IX

[0261]

样品组	1	2	3	4
样品参数	20 nm/1.0 μm	7 nm/ 1.0 μm	20 nm/0.5 μm	S1: 20 nm/0.5 μm S2: 裸晶片
熔炉时间	1 小时	2 小时	4 小时	4 小时

[0262]

蚀刻状态	在 BOE 之前	在 BOE 之后	在 BOE 之前	在 BOE 之后	在 BOE 之前	在 BOE 之后	在 BOE 之前	在 BOE 之后
样品 1 的 4PP 电阻 (欧姆)	285.00	298.00	30.30	28.04	9.53	9.83	8.43	8.17
	35.60	51.30	23.10	8.85	9.19	8.75	8.36	7.85
	28.50	38.70	13.16	31.90	9.27	9.62	8.66	8.36
	203.00	58.10	24.00	26.00	9.00	9.14	8.52	8.48
	24.60	49.10	28.40	14.80	10.14	10.11	7.87	8.49
样品 2 的 4PP 电阻 (欧姆)	284.00		30.50		9.89		9.68	9.31
	29.40		9.34		9.66		9.43	9.41
	51.60		25.28		9.35		9.55	9.37
	217.00		10.40		9.05		9.44	9.68
	27.30		14.39		10.20		9.32	9.42
平均值 (欧姆)	118.60	99.04	20.89	21.92	9.53	9.49	S1: 8.37 S2: 9.48	S1: 8.27 S2: 9.43
STDEV	113.76	111.44	8.28	9.69	0.43	0.54	S1: 0.30 S2: 0.14	S1: 0.27 S2: 0.14

[0263] 一般说来,由包含较小硅粒子尺寸的墨水形成且以较长熔炉时间制备的样品具有较低4PP电阻。表IX展示在BOE处理之前,来自组1的样品(20nm平均一次粒子直径和1小时加热时间)的平均4PP电阻为约118.60 Ω ,而来自组2的样品(7nm平均一次粒子直径和2小时加热时间)的4PP电阻为约20.89 Ω 。在BOE处理之后来自组1和2的样品的平均4PP电阻类似于在BOE处理之前测量的相应的平均4PP电阻。类似地,由较薄经干燥的墨水层且以较长熔炉时间形成的样品也具有较低4PP电阻。表IX展示在BOE处理之前,来自组2的样品(1 μm 平均经干燥的墨水层厚度和1小时加热时间)的平均4PP电阻为约20.89 Ω ,而来自组3的样品(0.5 μm 平均经干燥的墨水层厚度和2小时加热时间)的平均4PP电阻为约9.53 Ω 。在BOE处理之后来自组1和2的样品的平均4PP电阻类似于在BOE处理之前测量的相应的平均4PP电阻。

[0264] 关于样品组4,经墨水涂布的晶片的4PP电阻或多或少地低于初始裸晶片沿接触经墨水涂布的晶片的表面的4PP电阻。关于样品组4,表IX展示在BOE处理之前,经墨水涂布的晶片和初始裸晶片的平均4PP电阻分别为8.37 Ω 和9.48 Ω 。在BOE处理之后所测量的组4的样品1和2的平均4PP电阻实质上与在BOE处理之前测量的相应的平均4PP电阻相同。此外,组

3和4的样品的平均4PP电阻的比较指示,尽管在热掺杂物驱入期间各晶片之间经干燥的墨水层的总平均厚度实质上相同(1 μm),但与样品组3的经墨水涂布的晶片相比,样品组4中的经墨水涂布的晶片具有略低的薄片电阻。表IX展示在BOE之前,组3的样品的平均4PP电阻为9.53 Ω ,而组4的经墨水涂布的晶片的平均4PP电阻为约8.37 Ω 。对于BOE处理之后组3的样品和组4的经墨水涂布的晶片的平均4PP电阻,可见类似结果。表IX还展示在BOE处理之前和之后,样品4的初始裸晶片的平均4PP电阻实质上与组3的样品的相应的4PP电阻相同。

[0265] 实例4:阻挡层

[0266] 这一实例说明使用旋涂式玻璃阻挡层促进掺杂物驱入的有效性。为说明在热掺杂物驱入期间工艺和样品参数的变化对包含阻挡层的经墨水涂布的晶片的影响,制备若干样品。如实例1中所述来制备具有阻挡层的经墨水涂布的晶片。在退火之前,各样品的经干燥的墨水层的平均厚度为约0.5 μm 且由包含平均一次粒子直径为约7nm或约20nm的n++或p++掺杂硅纳米粒子的墨水形成。各样品的衬底包含n型或p型硅晶片。

[0267] 为完成样品的形成并促进掺杂物从经干燥的墨水层扩散,将涂布阻挡层的经墨水涂布的晶片放置于熔炉中且在1050 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮气氛围下加热1小时。接着在熔炉中使样品冷却到150 $^{\circ}\text{C}$,随后移出。

[0268] 阻挡层的影响

[0269] 为说明阻挡层对热掺杂物驱入的影响,制备两种样品。样品1包含具有阻挡层的经墨水涂布的晶片,且样品2包含无阻挡层的经墨水涂布的晶片。样品1和2由包含平均一次粒子直径为约20nm的n++掺杂硅纳米粒子的墨水形成。各样品的衬底包含n型硅晶片。在热掺杂物驱入后,将样品放置于BOE溶液中并持续约30分钟。接着在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。

[0270] 相对于无阻挡层的样品,包含阻挡层的样品具有显著较低4PP电阻。样品1(具有阻挡层)和2(无阻挡层)的平均4PP电阻分别为约10.03 $\Omega \pm 1.38 \Omega$ 和40.02 $\Omega \pm 2.78 \Omega$ 。这些结果与在热掺杂物驱入期间掺杂物从样品2的退火墨水层蒸发一致。此外,样品1的掺杂物分布揭露大量掺杂物驱入到硅衬底中。图47为含有样品1的P掺杂物分布曲线图和氧计数相对于样品深度曲线图的图。图47揭露在样品1的表面上约 6×10^{19} 个原子/ cm^3 的P表面浓度和对于约0.6 μm 的深度说来相对于背景P浓度有所提高的P浓度。相对浅的氧分布是归因于在热掺杂物驱入期间样品发生的氧化。

[0271] 薄片电阻:单面扩散

[0272] 为说明工艺和样品参数的变化对来自具有阻挡层的经墨水涂布的晶片的热扩散的影响,如上文这一实例中所述制备3种样品。所述样品由包含平均一次粒子直径为约7nm(样品1)或20nm(样品2和3)的n++掺杂硅纳米粒子的墨水形成。各样品的衬底包含n型硅晶片。阻挡层的平均厚度为约0.1 μm (样品1)和0.2 μm (样品2和3)。在热掺杂物驱入后,将样品放置于BOE溶液中并持续约1小时。接着在各样品的表面上的多个位置处测量4PP电阻。

[0273] 一般来说,由包含较小硅纳米粒子的墨水形成的样品具有较小平均4PP电阻。样品1(7nm平均一次粒子直径)和2(20nm平均一次粒子直径)的平均4PP电阻分别为约3.44 $\Omega \pm 1.33 \Omega$ 和6.73 $\Omega \pm 0.28 \Omega$ 。所观察到的平均4PP电阻的差异可归因于以下事实,即相对于由包含较大硅纳米粒子的墨水制备的样品,经熔炉处理的由包含较小硅纳米粒子的墨水制备的样品的退火墨水层更均一,如由SEM图像(未图示)所证明。此外,样品3(20nm平均一次粒

子直径)的平均4PP电阻为约 $8.67\ \Omega \pm 0.24\ \Omega$ 。尽管样品2和3实质上相同,但所观察到的两种样品之间平均4PP电阻的小变化可能归因于样品加工的变化。

[0274] 此外,这些结果与表VI的比较揭露,与当以堆叠配置加热晶片时所获得的结果相比,观察到相反趋势。具体说来,表VI中的样品2B和3B的薄片电阻的比较揭露,当以堆叠配置加热时,与样品3B(20nm平均一次粒子直径)相比,样品2B(7nm平均一次粒子直径)的薄片电阻具有较大薄片电阻。

[0275] 薄片电阻:双面扩散

[0276] 为说明工艺和样品参数的变化对来自具有相应的阻挡层的双面经墨水涂布的晶片的热扩散的影响,制备4种实质上相同的样品。各样品在衬底的正表面上包含第一层且在第一退火墨水层上包含第一阻挡层。各样品进一步在衬底的背表面上包含第二退火墨水层且在所述第二退火墨水层上包含第二阻挡层。如实例1中所述,退火墨水层由包含平均一次粒子直径为约7nm的n++(第一退火墨水层)和p++(第二退火墨水层)掺杂硅纳米粒子的墨水形成且衬底包含轻度掺杂p型硅晶片。

[0277] 为形成各双面经墨水涂布的晶片,在衬底的正表面和背表面上形成退火墨水层。第一墨水层通过将第一墨水旋涂于衬底的正表面上来形成,如实例1中所述。接着在热板上在85°C下加热具有第一墨水层的衬底以干燥第一墨水层。第二墨水层通过将第二墨水旋涂于具有第一经干燥的墨水层的衬底的背表面上来形成,如实例1中所述。接着在热板上在85°C下加热具有第二墨水层的衬底以干燥第二墨水层。如上文实例1中所述加以测量,经干燥的墨水层的平均厚度为约0.5 μm 。接着将在正表面和背表面上具有经干燥的墨水层的衬底放置于熔炉中且在600°C下在氮气氛围下加热30分钟以使经干燥的墨水层退火。

[0278] 为形成具有阻挡层的双面经墨水涂布的晶片,在双面经墨水涂布的晶片的正表面和背表面上形成阻挡氧化物。阻挡层通过将阻挡氧化物旋涂于双面经墨水涂布的晶片的正表面上来形成,如实例1中所述。接着通过在热板上在90°C下加热沉积有阻挡层的双面经墨水涂布的晶片并持续5分钟来干燥所沉积的阻挡层。经干燥的阻挡层随后通过在熔炉中在450°C下在氮气氛围下加热具有经干燥的阻挡层的双面经墨水涂布的晶片并持续30分钟来固化。接着在双面经墨水涂布的晶片的背表面上重复沉积阻挡层、干燥所沉积的阻挡层和使经干燥的阻挡层固化的过程。在使双面经墨水涂布的晶片的背表面上的经干燥的阻挡层固化后,使熔炉中的温度匀变到1050°C且进一步在1050°C下加热具有固化的阻挡层的双面经墨水涂布的晶片并持续1小时以促进热掺杂物驱入。如上文实例1中所述加以测量,阻挡层的平均厚度为约0.2 μm 。在热掺杂物驱入后,将各样品放置于BOE溶液中并持续2.5小时且在各样品的正表面上和背表面上的多个位置处测量各样品的4PP电阻。所测量的各样品的4PP电阻展示于表X中。

[0279] 表X

[0280]

样品编号	1		2		3		4	
	正面	背面	正面	背面	正面	背面	正面	背面
	1.72	9.83	1.22	6.26	1.67	开路	1.25	14.50
	1.24	8.75	1.23	6.38	2.00	开路	1.53	13.63
	1.05	9.62	1.03	6.74	1.78	开路	1.35	13.10
	1.25	9.14	1.30	7.07	2.01	开路	1.50	12.91
	1.45	10.11	1.05	6.95	1.85	开路	1.36	12.55
	1.34	9.49	1.17	6.68	1.86		1.40	13.34
	0.25	0.54	0.12	0.35	0.15		0.12	0.76

[0281] 一般说来,各样品的正表面的4PP电阻低于各样品的背表面。如表X中所示,样品1-4的正表面(用由包含n++掺杂硅纳米粒子的墨水形成的退火墨水层加工)的平均4PP电阻分别为1.34 Ω 、1.17 Ω 、1.8 Ω 和1.40 Ω 。另一方面,样品1、2和4的背表面(用由包含p++掺杂硅纳米粒子的墨水形成的退火墨水层加工)的平均4PP电阻为9.49 Ω 、6.68 Ω 和13.34 Ω ,显著高于相应的正表面的平均4PP电阻。样品3的背表面的4PP电阻以“开路”列于表X中,指示电阻过高而无法测量。在样品3的背表面上所测量的“开路”电阻可能归因于样品加工期间的污染。

[0282] 相对于以堆叠样品配置经熔炉处理的样品,经熔炉处理的具有阻挡层的样品具有性质上不同的掺杂物分布。图48为经熔炉处理的具有阻挡层的样品和如上文实例3中所述以堆叠配置经熔炉处理的样品的通过SIMS所获得的掺杂物分布图。掺杂物分布通过SIMS来获得。具体说来,图48展示在BOE处理之后得到的双面经涂布的样品的样品2的掺杂物分布。图48还展示在BOE处理之前(“堆叠样品”)和之后(“经蚀刻的堆叠样品”)得到的来自实例3的组3的样品的掺杂物分布,展示于表IX中。图48揭露阻挡样品的B表面浓度为约 1.5×10^{21} 个原子/ cm^3 ,而堆叠样品和经蚀刻的堆叠样品的表面浓度分别为约 3×10^{21} 和 7×10^{21} 。此外,尽管阻挡样品和堆叠样品的掺杂物驱入深度距样品表面大于 $1 \mu\text{m}$ (例如相对于衬底的背景掺杂物浓度),但阻挡样品和堆叠样品的掺杂物分布性质上不同。举例来说,图48揭露在约最初 $0.07 \mu\text{m}$ 内,阻挡样品的B浓度小于堆叠样品的B浓度,但大于经蚀刻的堆叠样品的B浓度。此外,在约 $0.07 \mu\text{m}$ 到约 $0.6 \mu\text{m}$ 内,阻挡样品相对于堆叠样品具有较大B浓度,且随后相对于堆叠样品具有较小B浓度,如图48中所见。

[0283] 表面表征

[0284] 为说明工艺和样品参数的变化对来自具有阻挡层的经墨水涂布的晶片的热扩散的影响,如上文这一实例中所述制备三种样品。所述样品由包含n++掺杂硅纳米粒子的墨水形成。阻挡层的平均厚度为约 $0.1 \mu\text{m}$ 或约 $0.2 \mu\text{m}$ 。在热掺杂物驱入后,获得各样品的SEM图像。接着将样品短暂地浸入BOE溶液中并持续约30秒到约60秒以去除阻挡层,且随后进一步获得各样品的SEM图像。接着将三种样品放回BOE溶液中并持续0.5小时、1小时或2.5,且随后再次获得各样品的SEM图像。样品和各样品的工艺参数列于表XI中。

[0285] 表XI

[0286]

样品编号	墨水中的平均一次粒子直径(nm)	平均阻挡层厚度(μm)	衬底类型	BOE 处理时间(小时)	平均 4PP 电阻(Ω)
1	7	0.1	n 型	1	3.44
2	20	0.1	n 型	1	10.03
3	7	0.2	p 型	2.5	1.17

[0287] 经熔炉处理的由包含较小硅纳米粒子的墨水制备的样品具有更均一的阻挡层和更致密的退火墨水层。图49A和49B为经熔炉处理的样品1(7nm平均一次粒子直径)的SEM图像。图49A和49B分别为样品1的顶面和横截面的SEM图像。图50A和50B分别类似于图49A和49B,但为样品2(20nm平均一次粒子直径)的SEM图像。图49A和50A的比较揭露,在热掺杂物驱入后样品1的阻挡层比样品2的阻挡层更均一。图49B和50B揭露由于旋涂式玻璃从阻挡层浸润,所以样品1和2的微粒硅层包含硅纳米粒子/氧化物复合物。图51为在BOE浸渍后得到的样品2的横截面的SEM图像且揭露图50B中存在的下伏纳米粒子结构。图49B和50B的比较还揭露在热处理后样品1的微粒硅层比相应的样品2的微粒硅层更致密,此表明相对于具有较大一次粒子直径的粒子,具有较小直径的硅纳米粒子在用阻挡层热处理期间更加致密化。

[0288] 在BOE处理之后,样品在纳米结构化表面上包含粒子簇。图52为BOE处理之后样品2的表面的SEM图像。图52展示在纳米结构化表面上聚结的硅粒子。图53为在BOE处理持续2.5小时之后样品3的表面的SEM图像的复合图。左图展示在第一放大倍数下表面的第一区段且右图展示在第二放大倍数下表面的第二区段。图53的左图展示在纳米结构化表面上聚结的硅粒子的完整层。图53的右图展示在样品3的具有相对不平坦表面的区段上聚结的硅粒子的均一覆盖。此外,图53的两个图均展示再结晶硅从沿表面聚结的粒子相对大量沉积。

[0289] 纳米结构化表面包含沿衬底表面聚结的硅纳米粒子的沉积物。图54为在BOE处理之后得到的样品3的横截面的SEM图像的复合图。与右图中所展示的图像相比,左图中所展示的图像是在较低放大倍数下得到的。图54证实纳米结构化表面与再结晶的聚结硅层一致,但未展示从硅纳米粒子聚结的硅层与衬底之间的可见边界。然而,图55为由SIMS获得的样品3的掺杂物分布且与聚结硅粒子层的存在一致,且初步分析表明所述聚结硅粒子层关于衬底晶体结构并非外延生长的。具体说来,图55揭露包含厚度为约15nm且P浓度为约 5.8×10^{20} 个原子/ cm^3 的聚结硅纳米粒子层的表面层。此外,图55还揭露安置于衬底与表面层之间的厚度为约100nm且P浓度为约 2.6×10^{20} 个原子/ cm^3 的下层。虽然所述下层可能包含聚结硅纳米粒子与硅衬底材料的复合物,但准确组成未知。此外,图55还揭露距样品3的表面约2 μm 的掺杂物驱入深度。图56为在BOE处理和染色蚀刻之后得到的样品3的横截面的SEM图像。图56揭露与聚结硅纳米粒子一致的表面层且证实距样品表面约2 μm 的掺杂物驱入深度。

[0290] 以上具体实施例打算为说明性的而非限制性的。其它实施例在本文所述的广泛概念内。另外,尽管本发明已参考特定实施例加以描述,但所属领域技术人员应认识到,可在不脱离本发明的精神和范畴的情况下对形式和细节作出改变。以上以引用方式并入的任何文献均有限制,使得不并入违背本文中的明确揭示内容的主题。

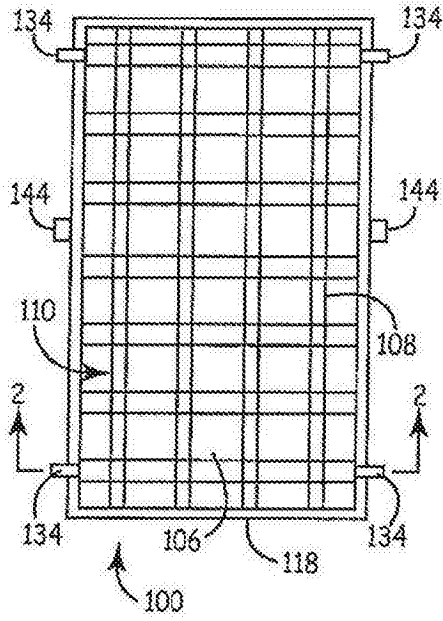


图1

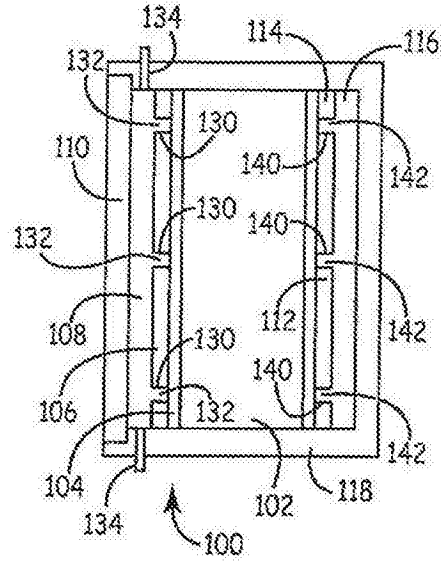


图2

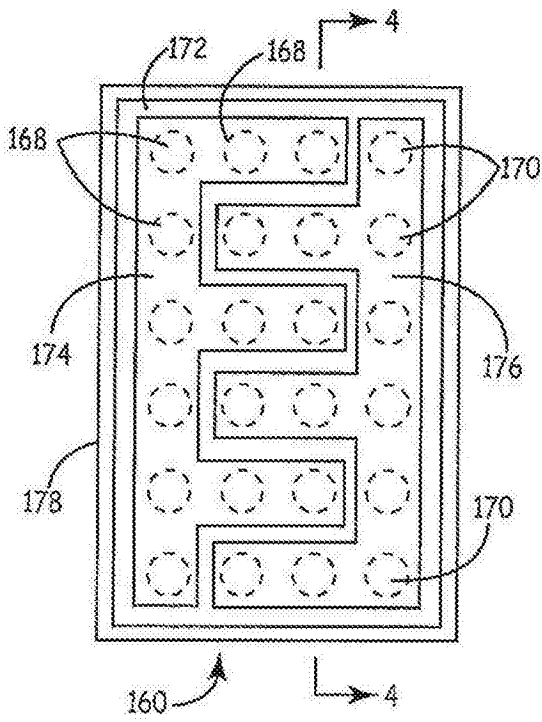


图3

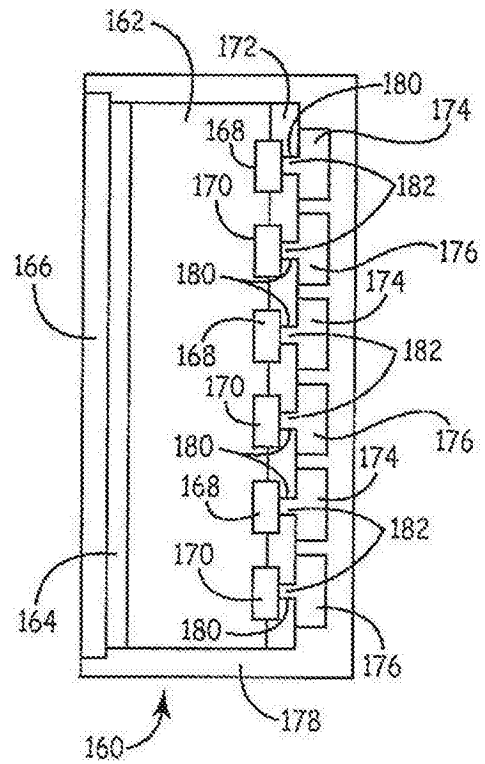


图4

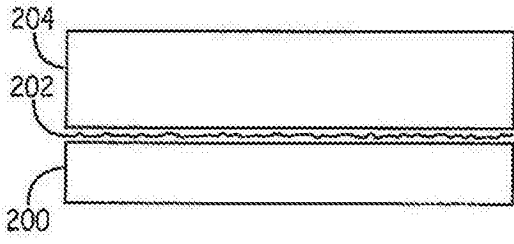


图5

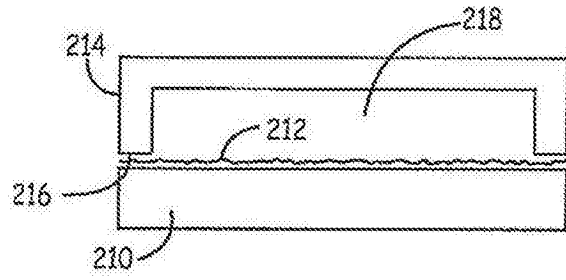


图6

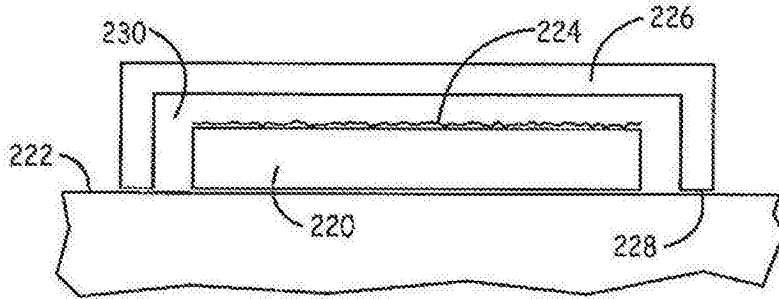


图7

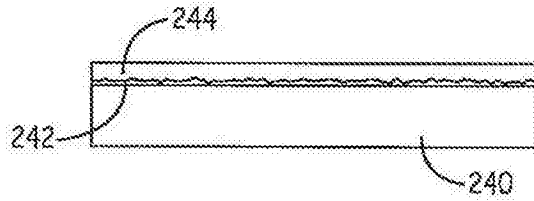


图9

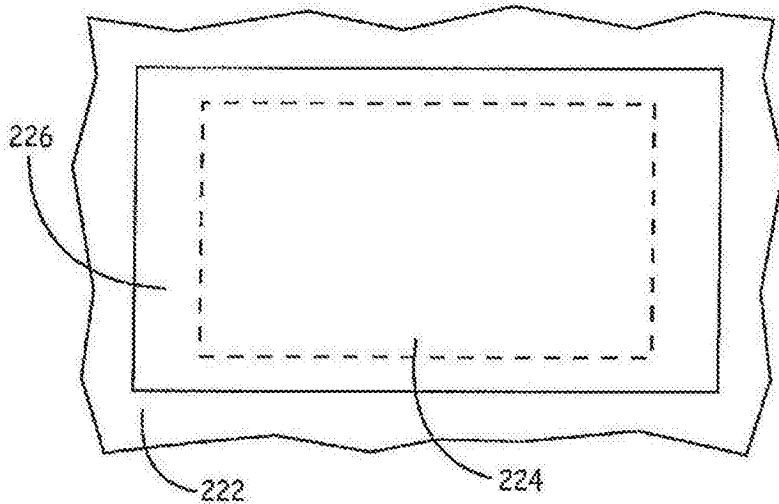


图8

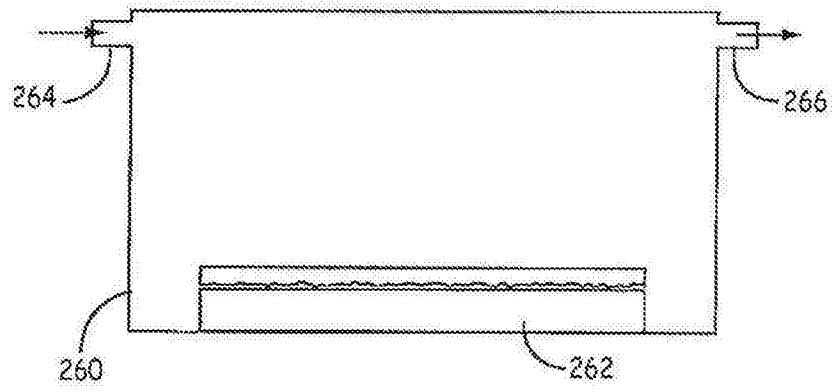


图10

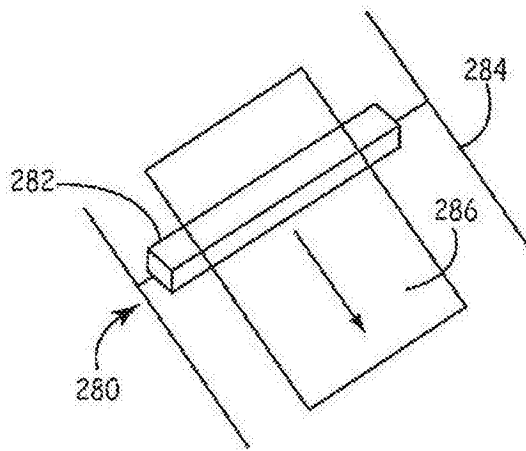


图11

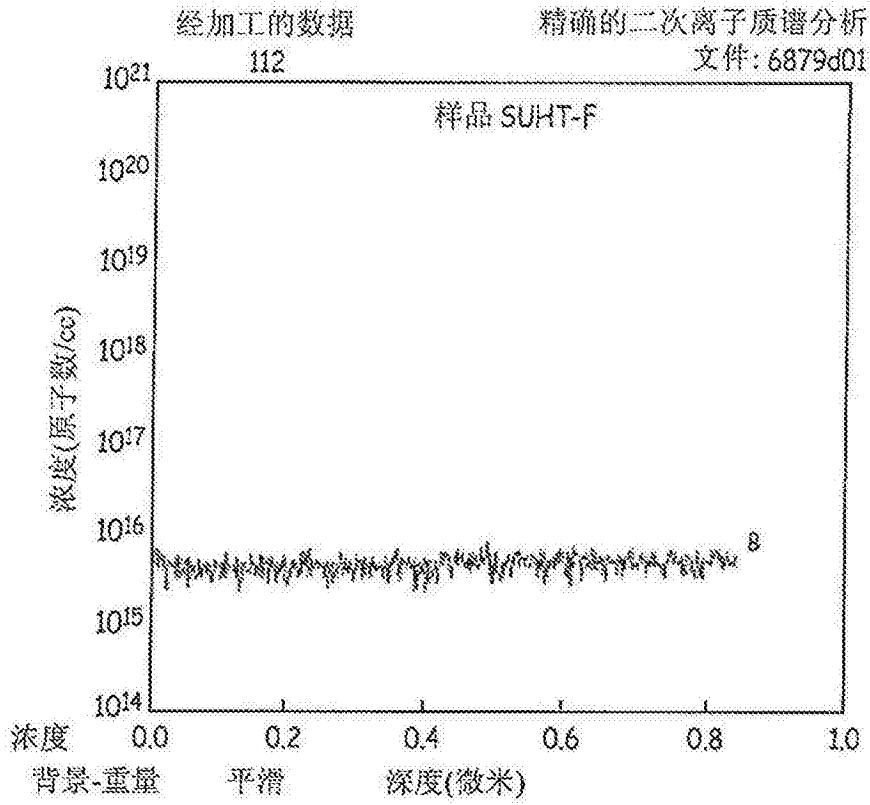


图12A

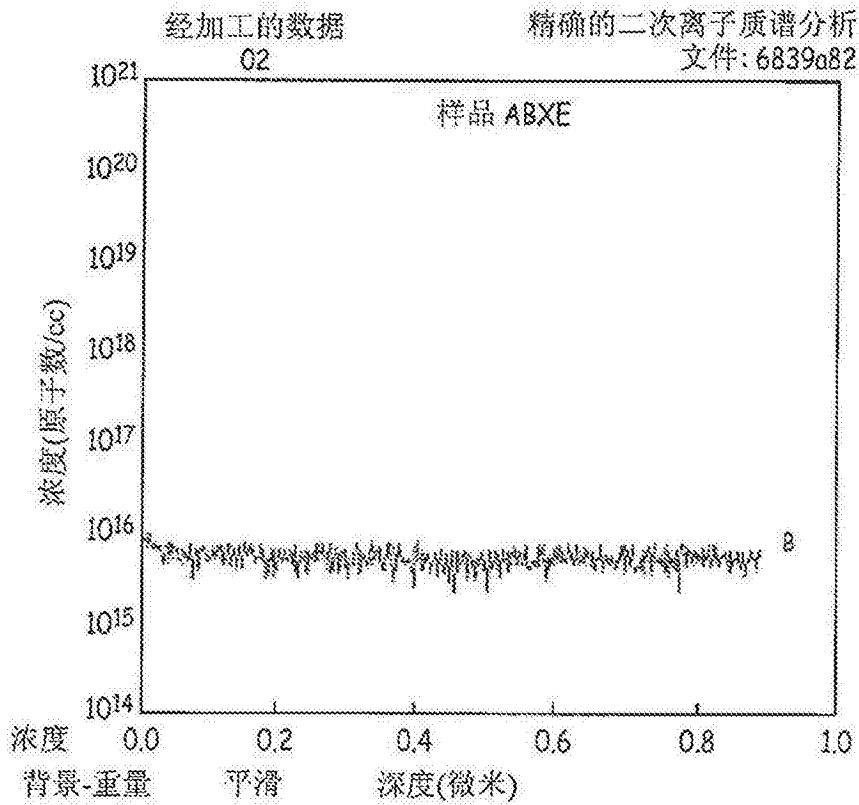


图12B

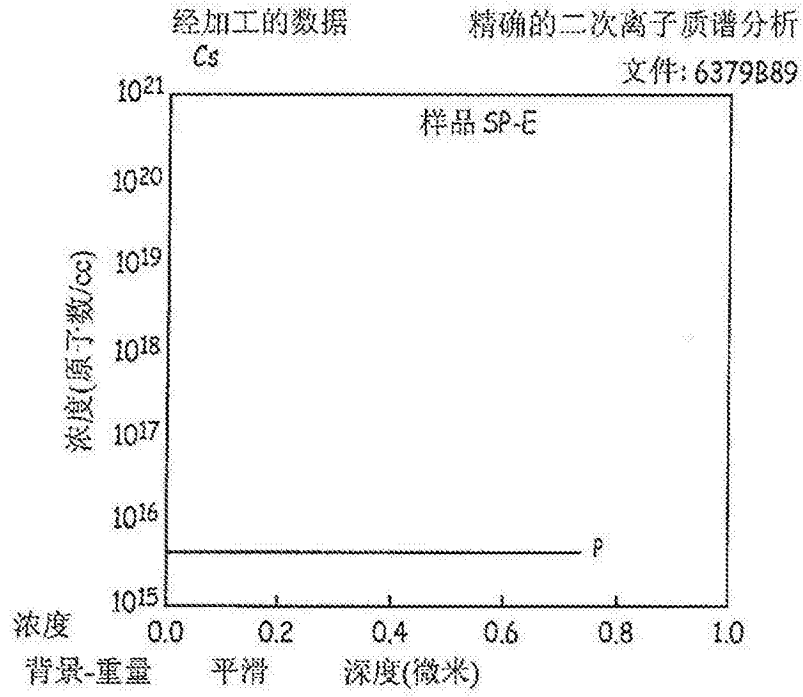


图13A

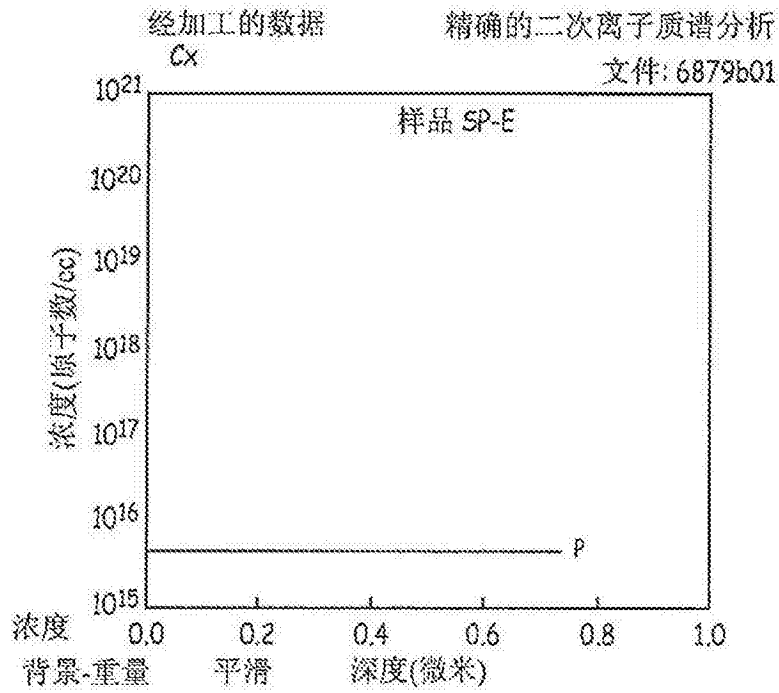


图13B

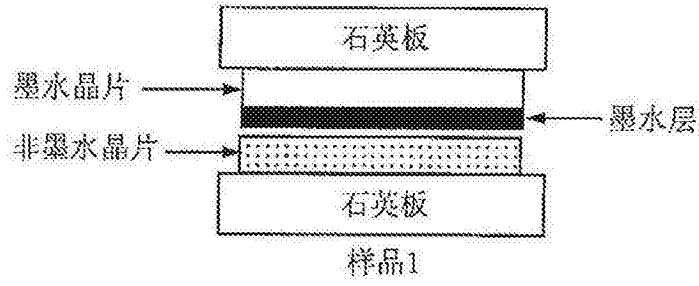


图14

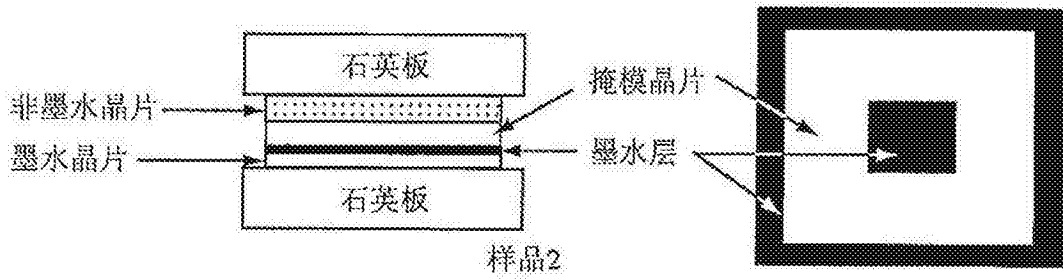


图15

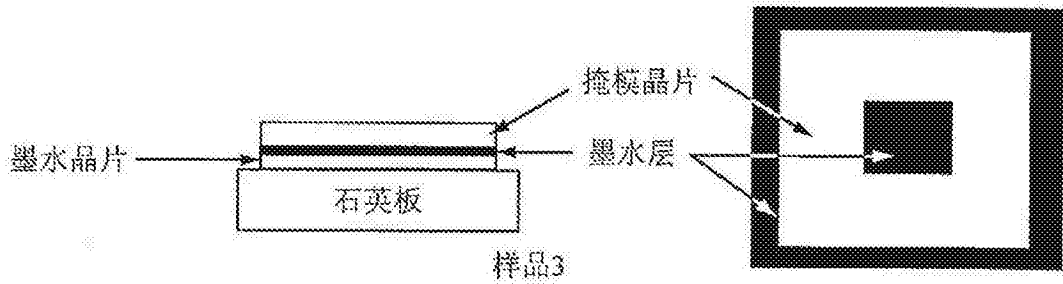


图16

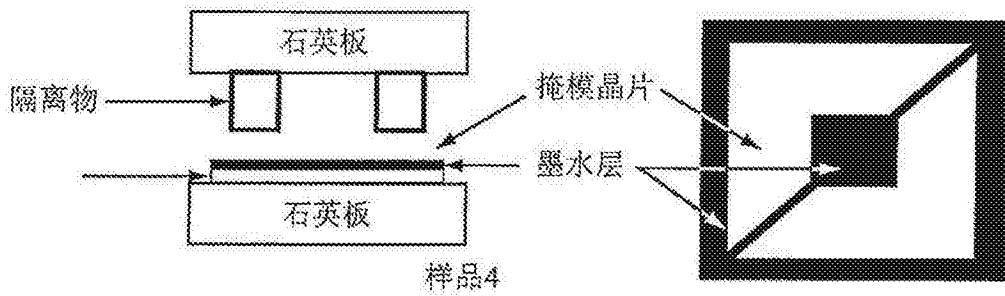


图17

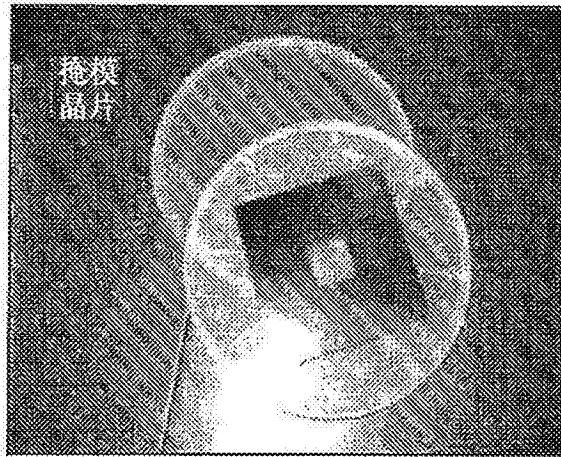


图18

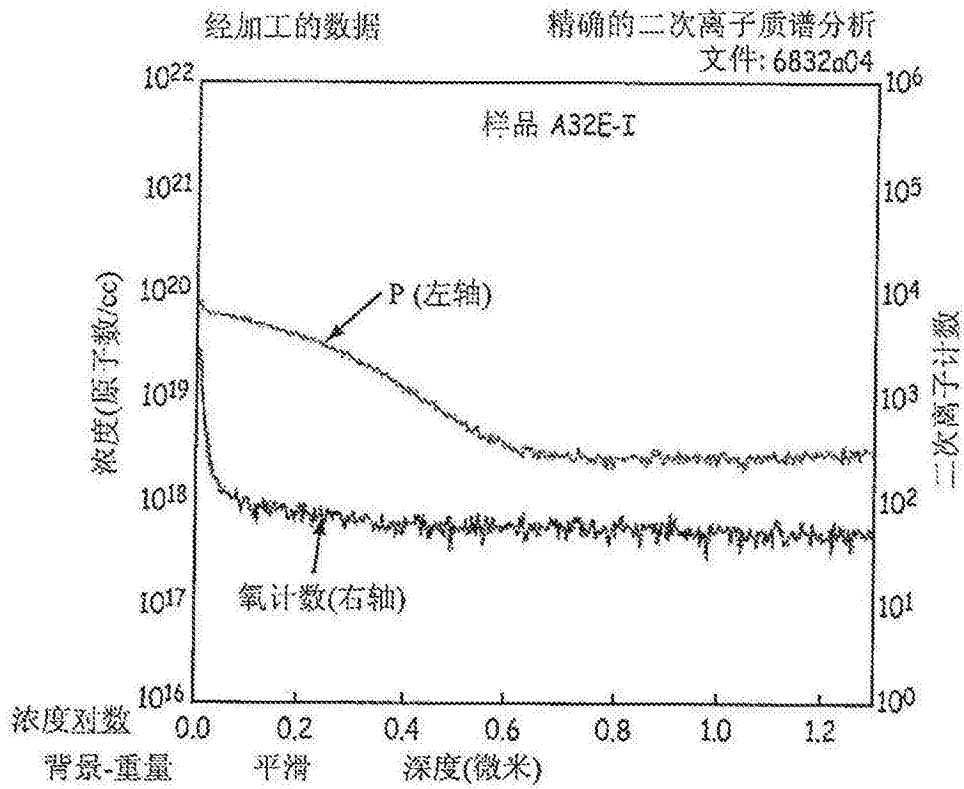


图19A

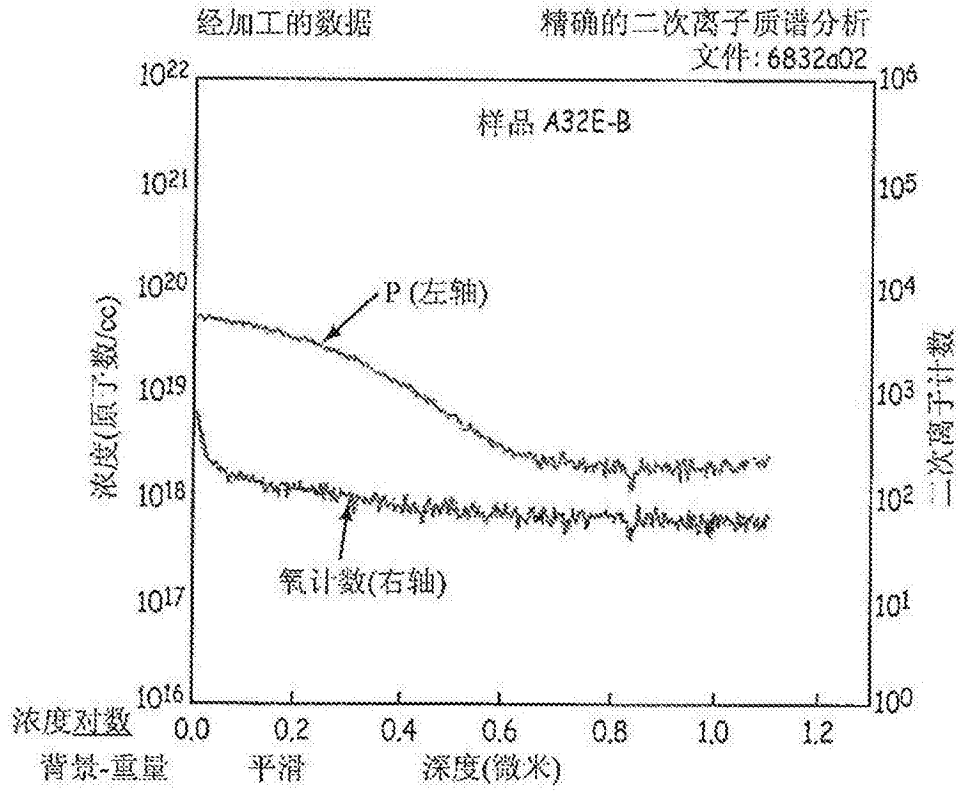


图19B

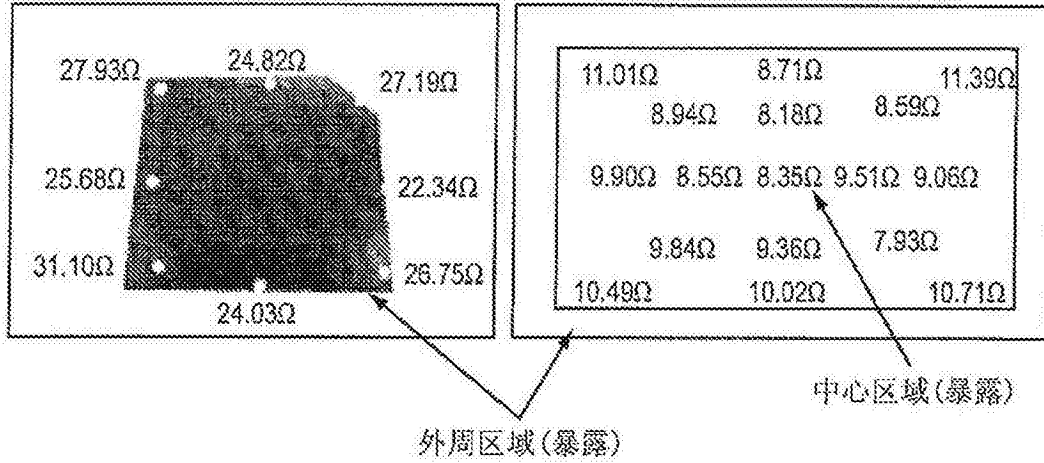


图20

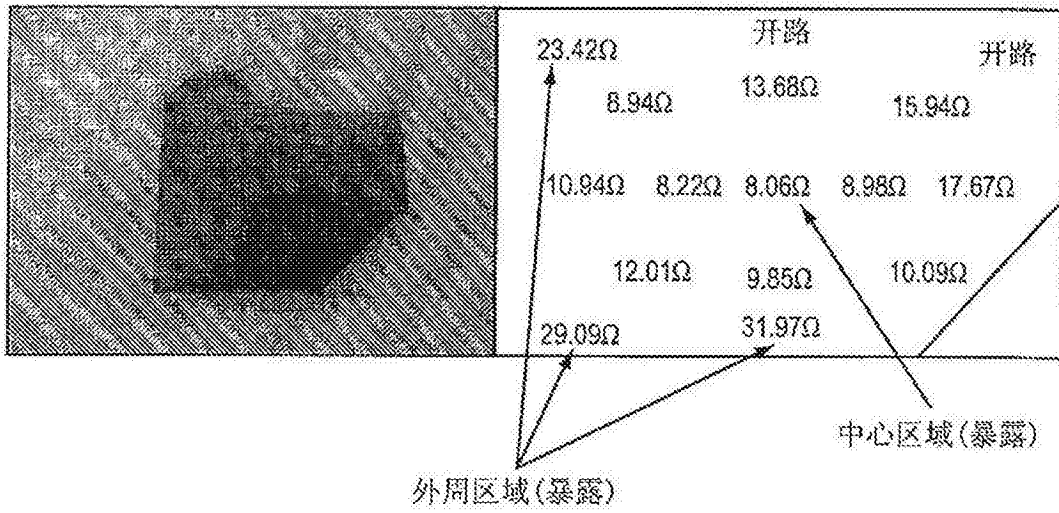


图21

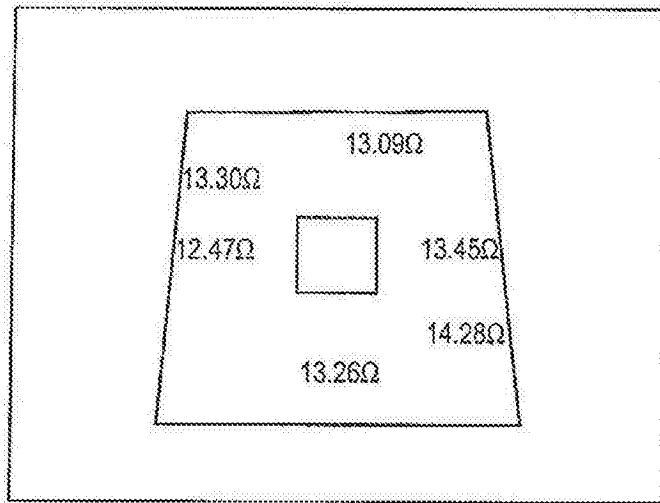


图22

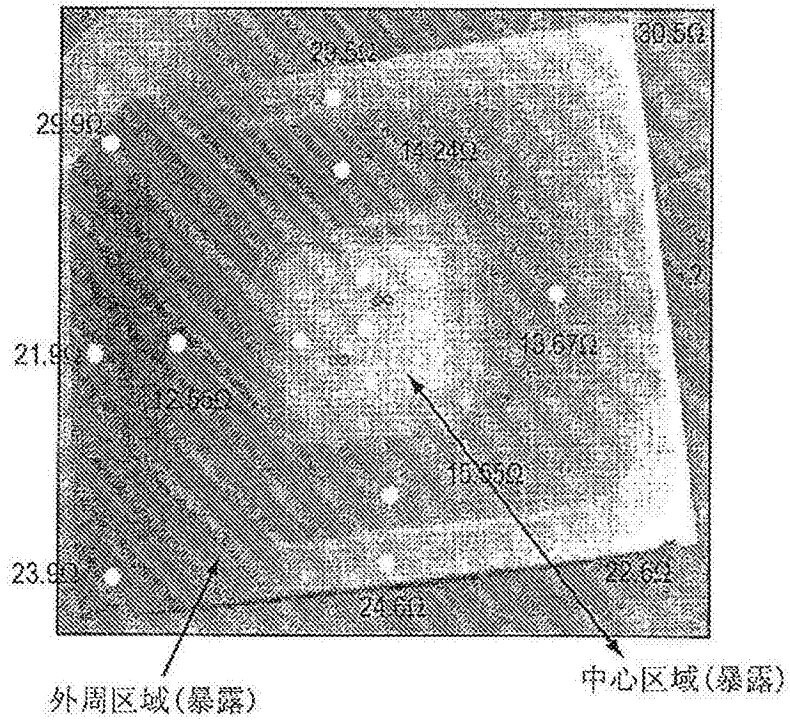


图23

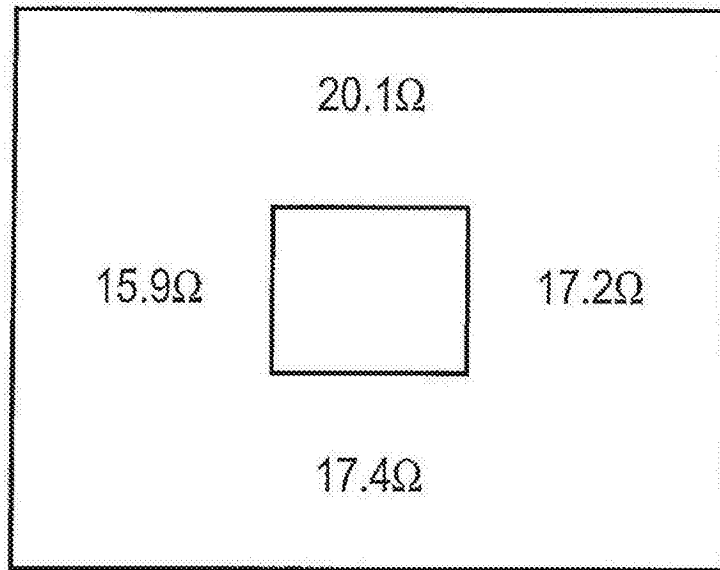


图24

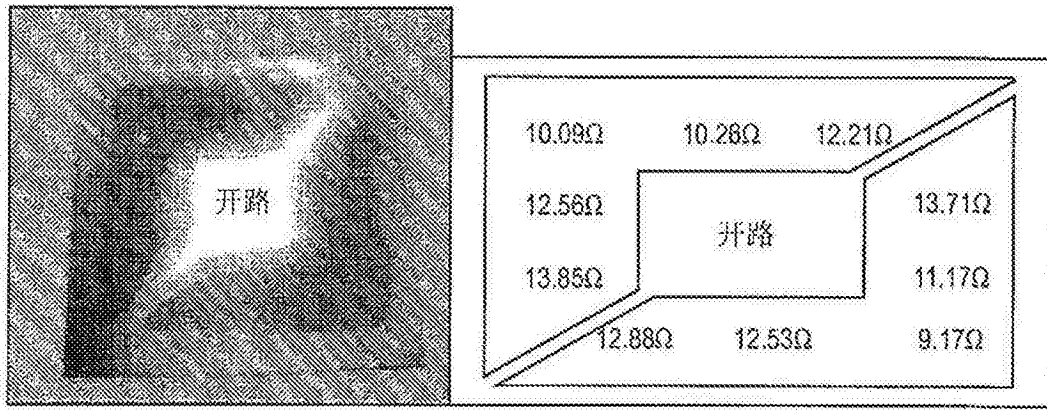


图25

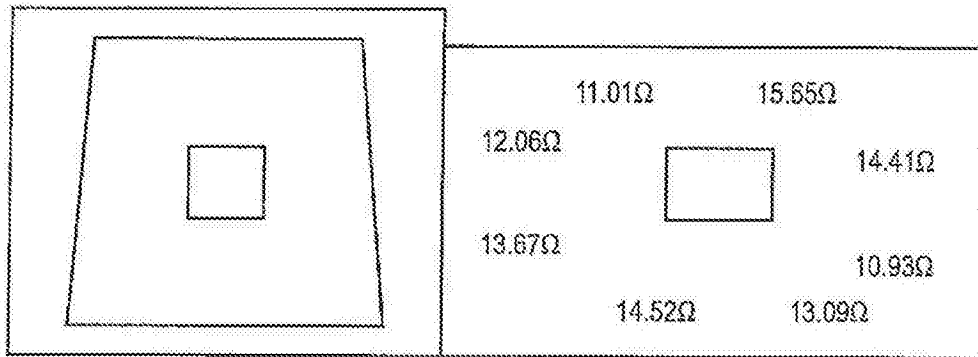


图26

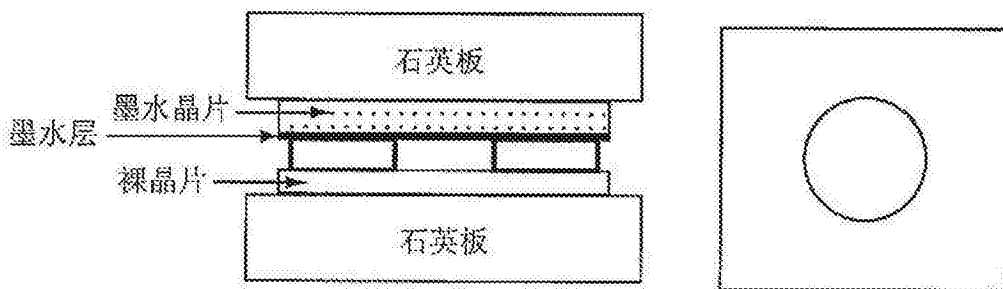


图27

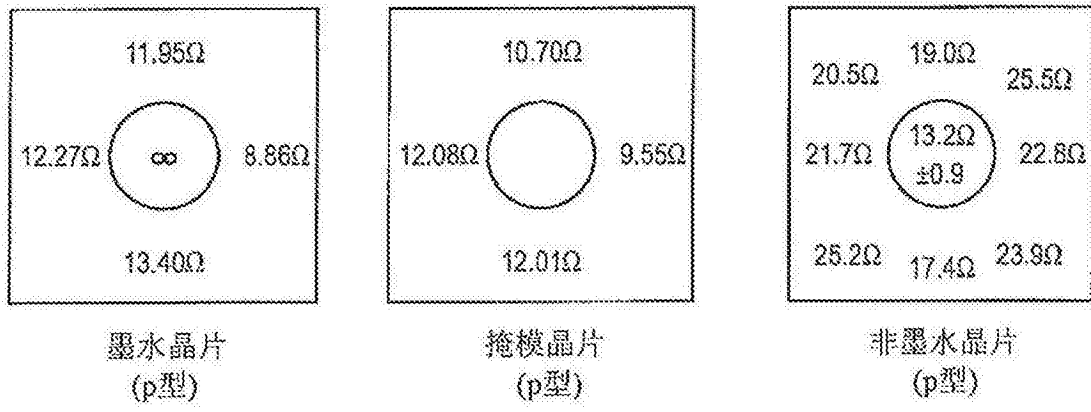


图28

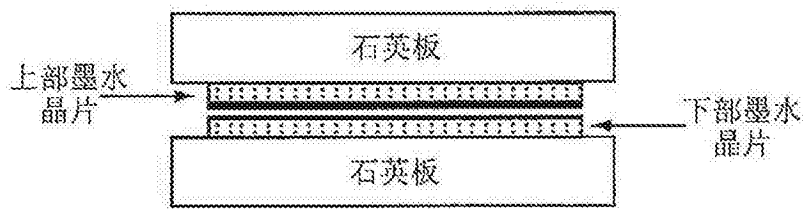


图29

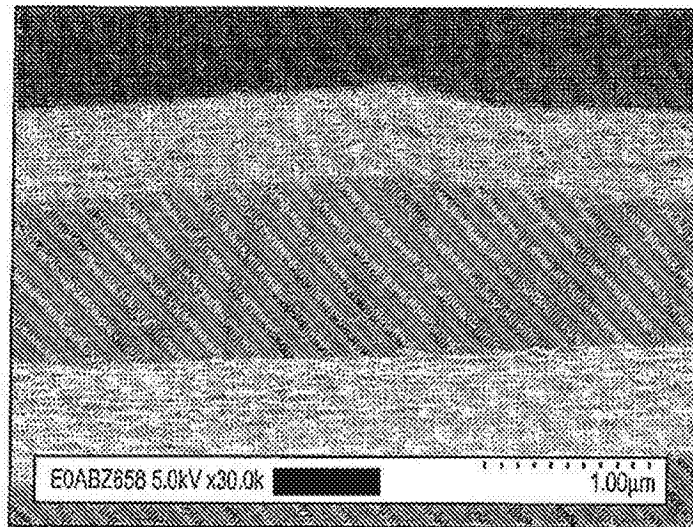


图30

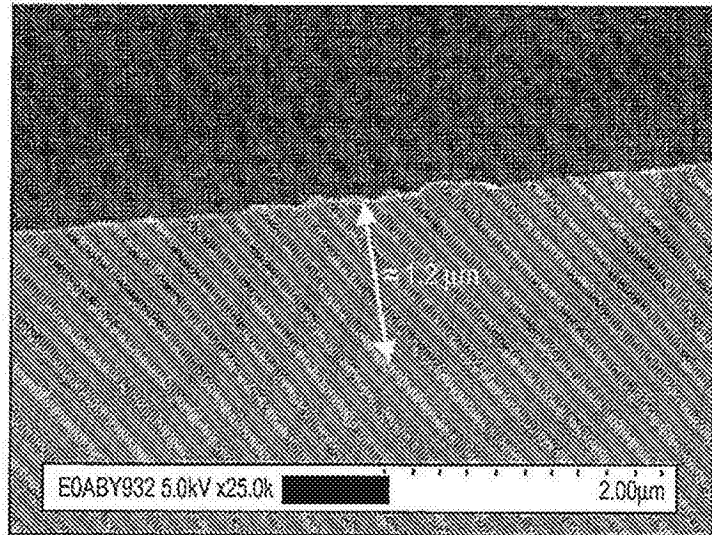


图31

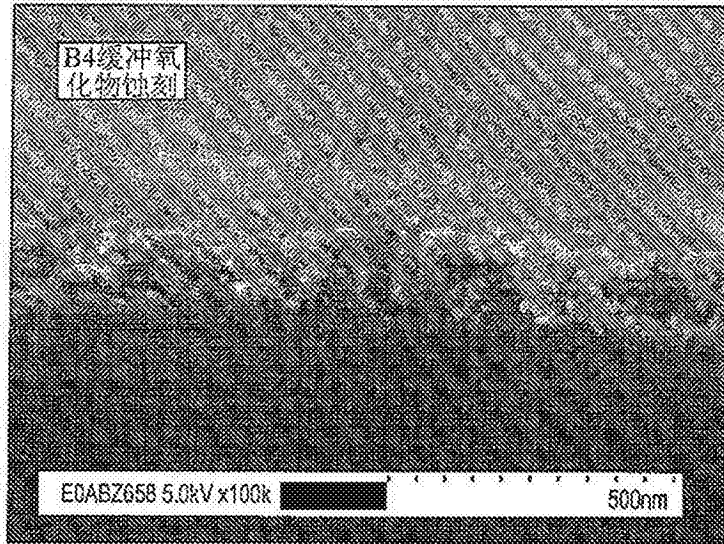


图32

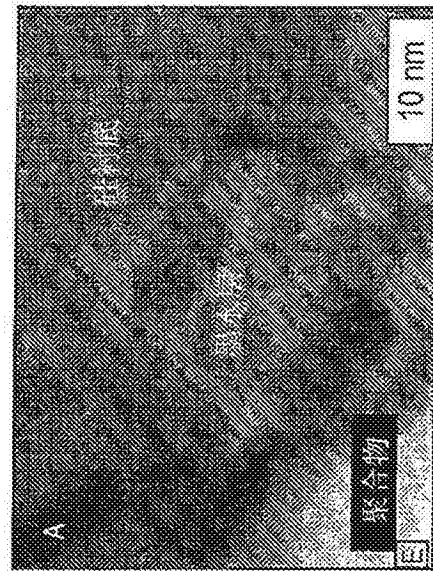
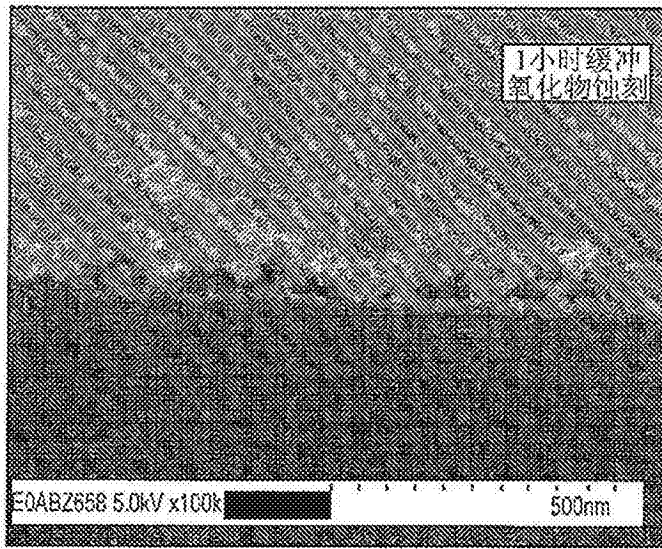


图33

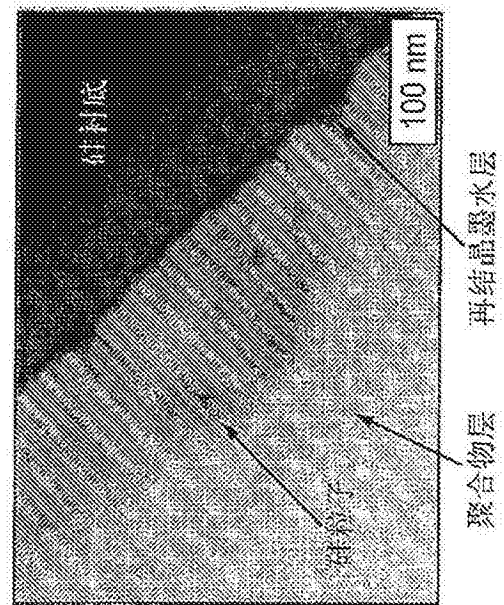


图34

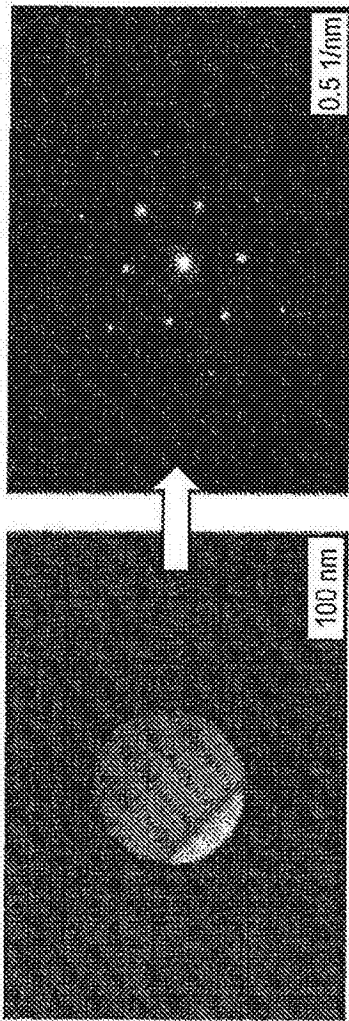


图35

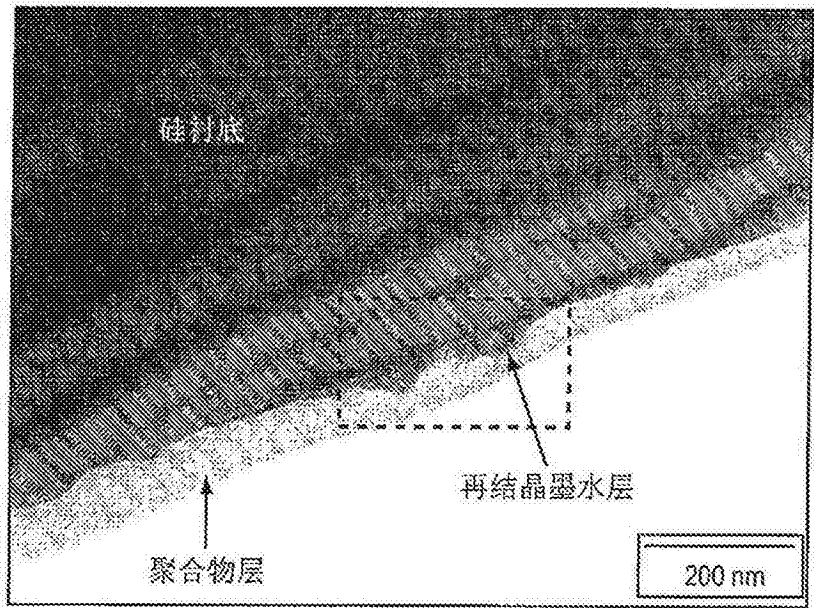


图36

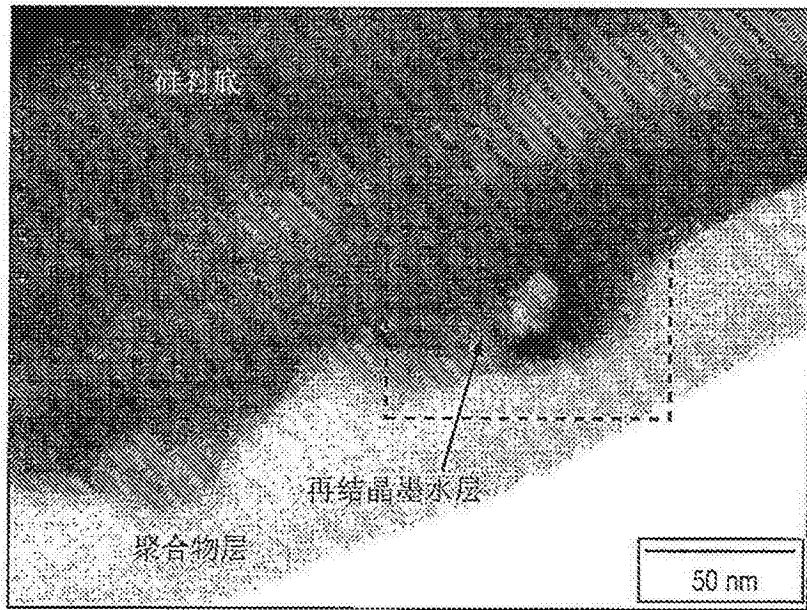


图37

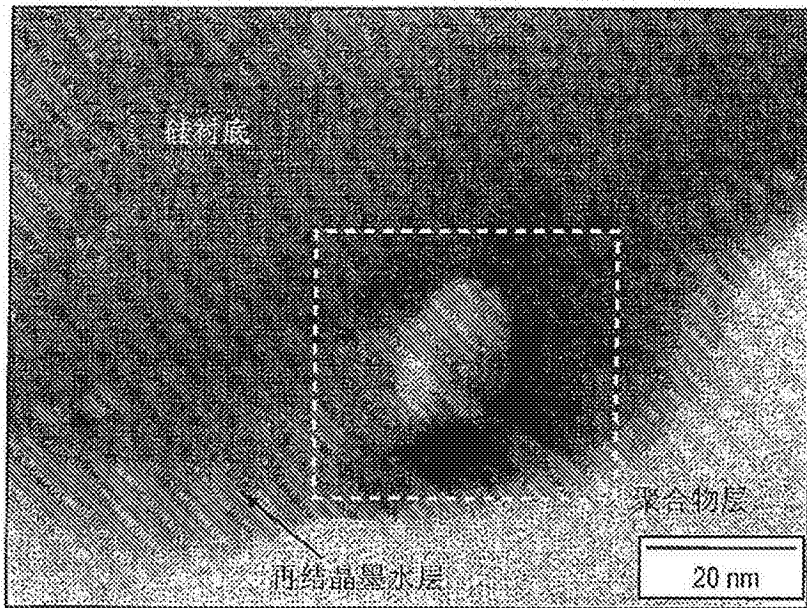


图38

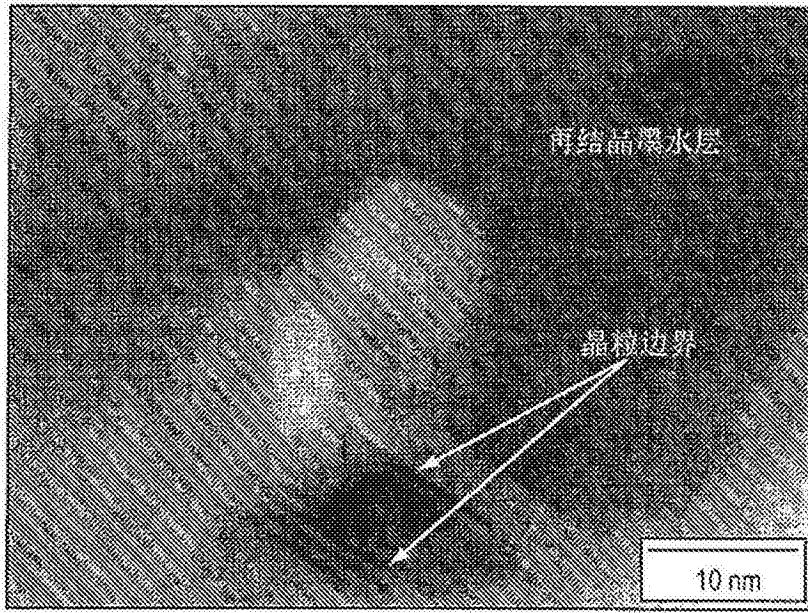


图39

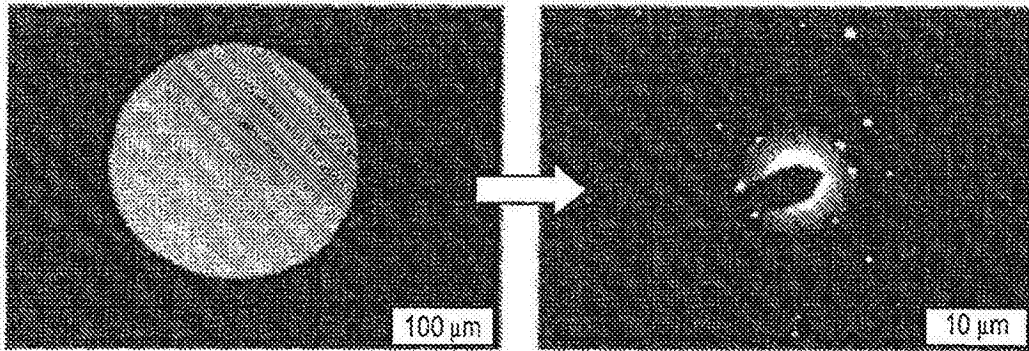


图40

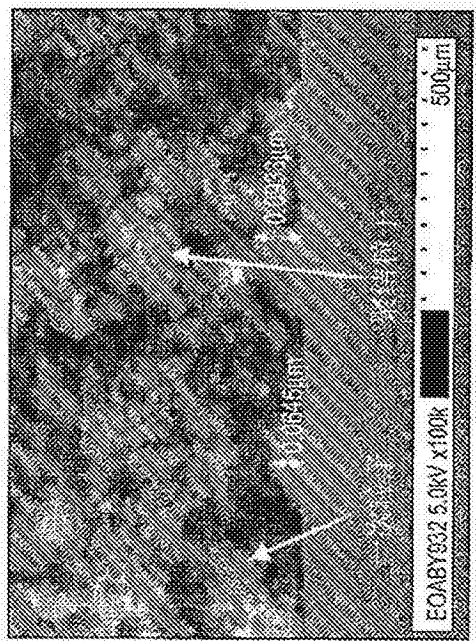
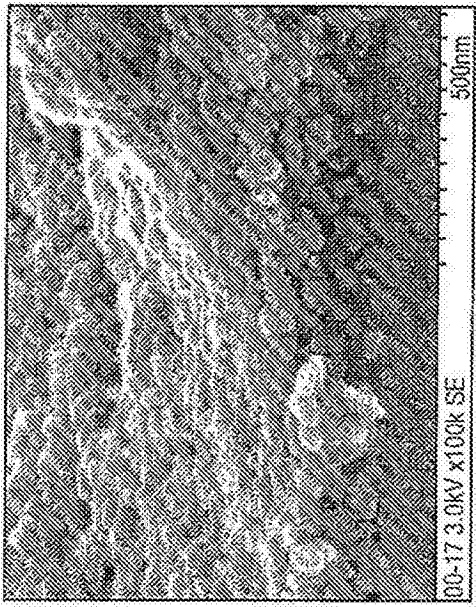
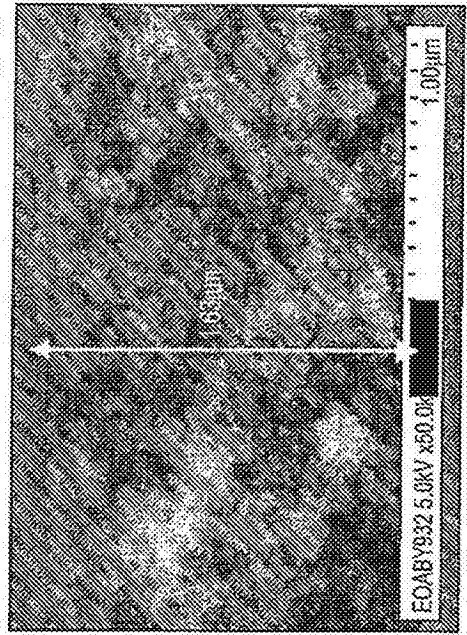
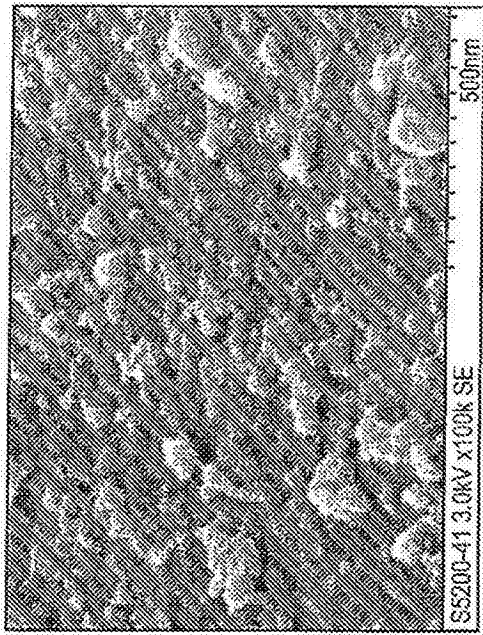


图41

图42

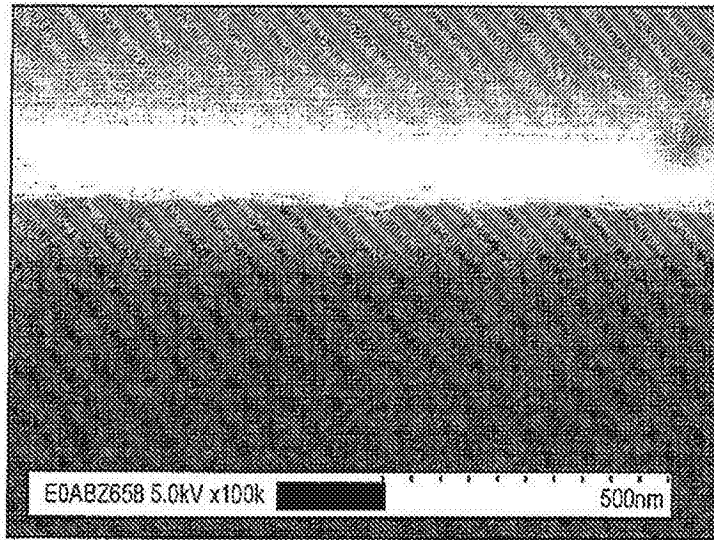


图43

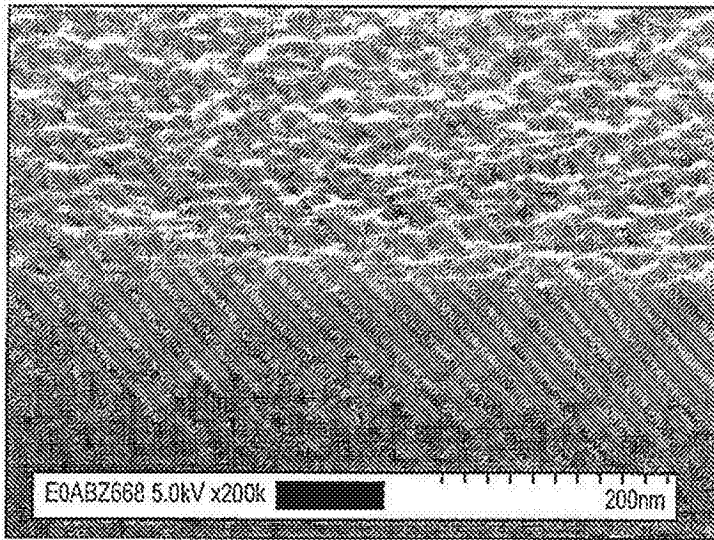


图44

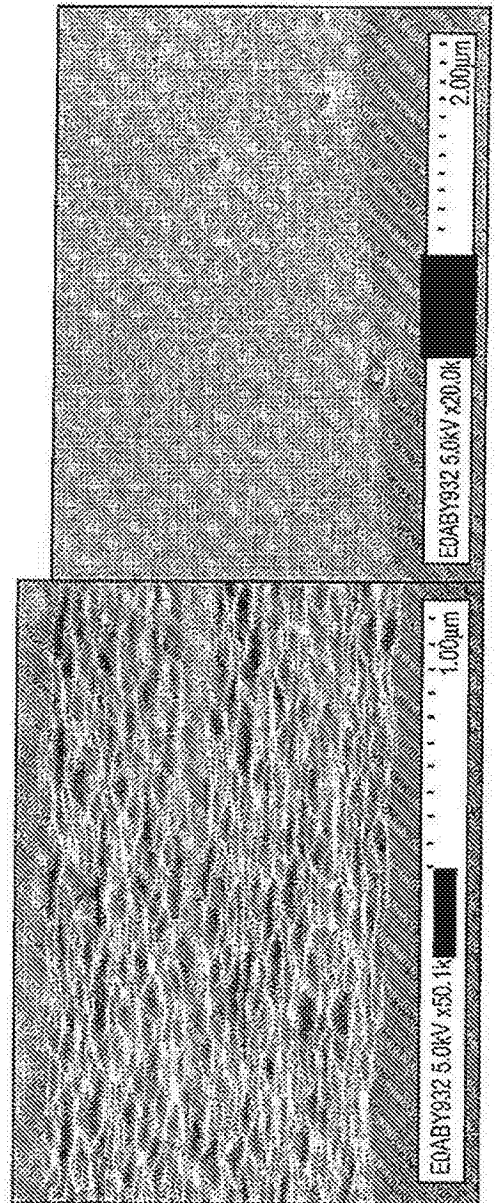


图45A

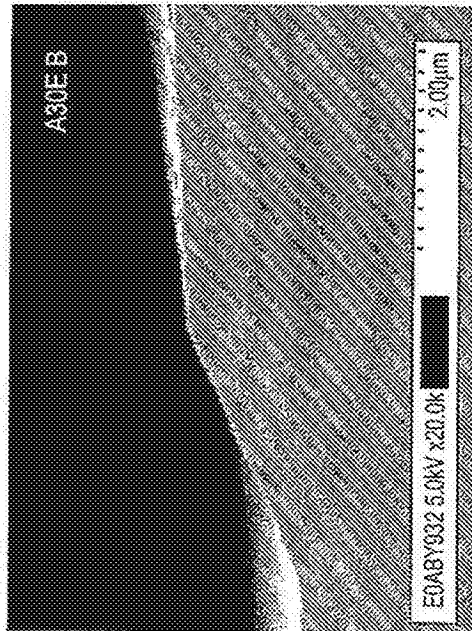
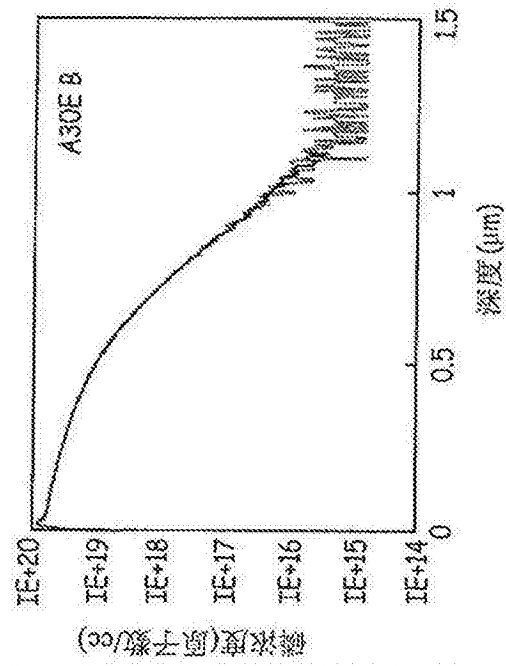


图45B

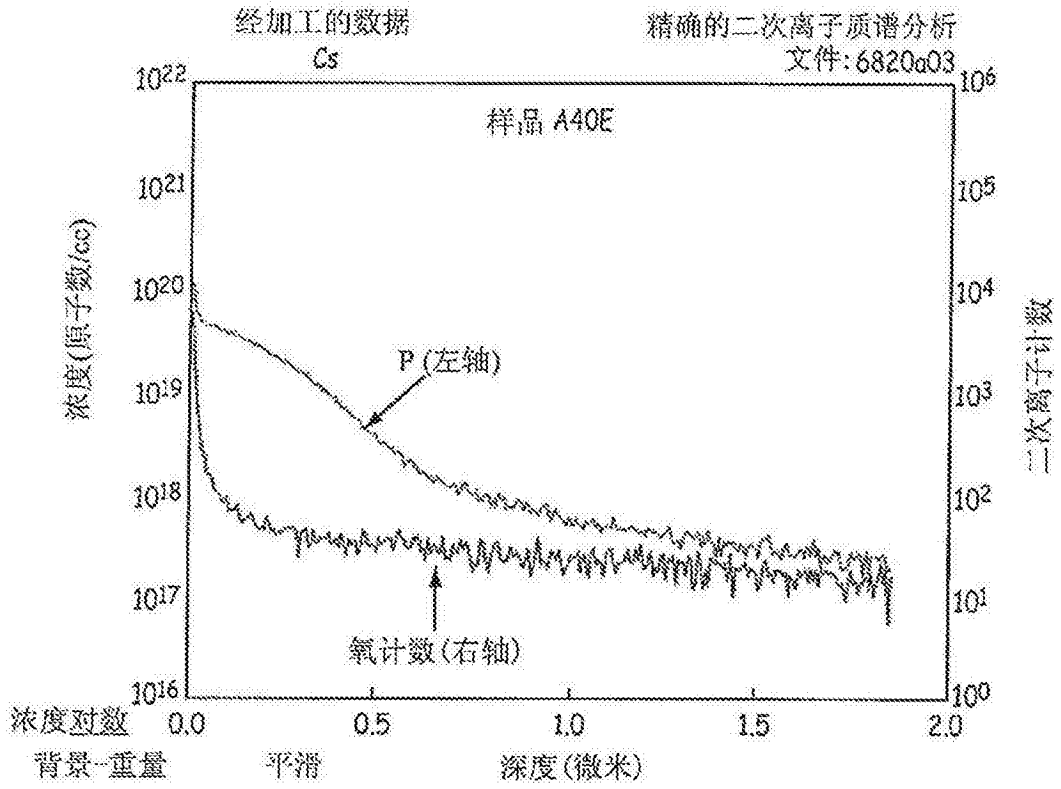


图46A

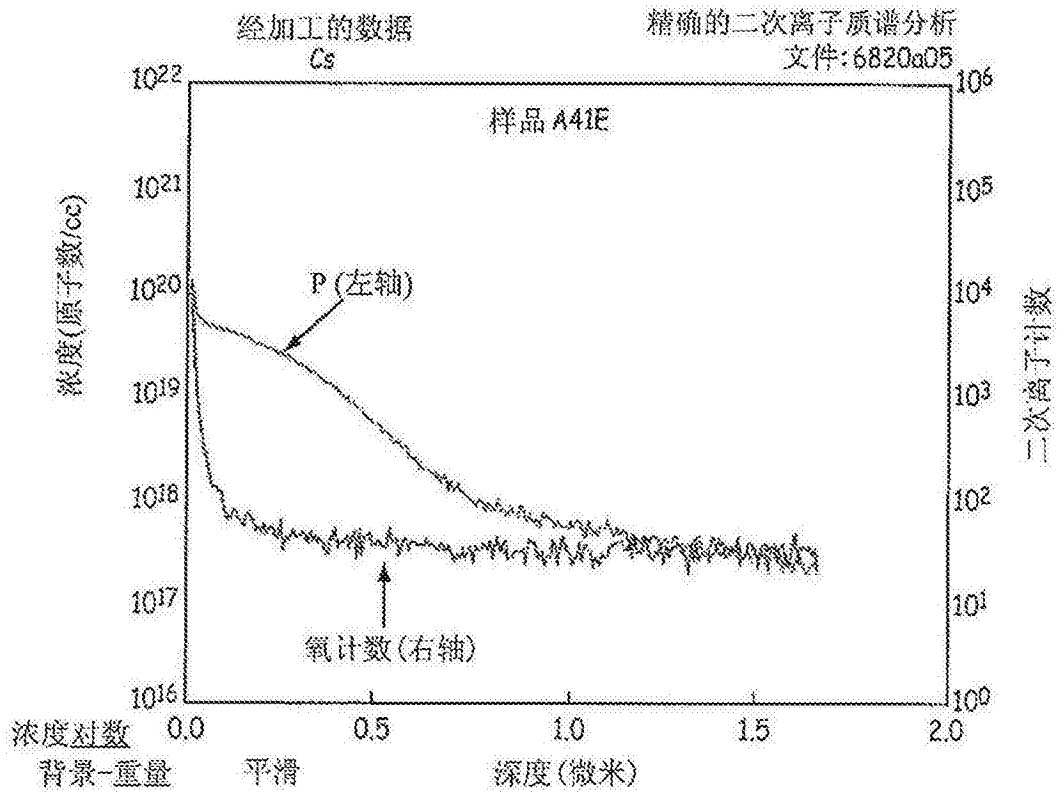


图46B

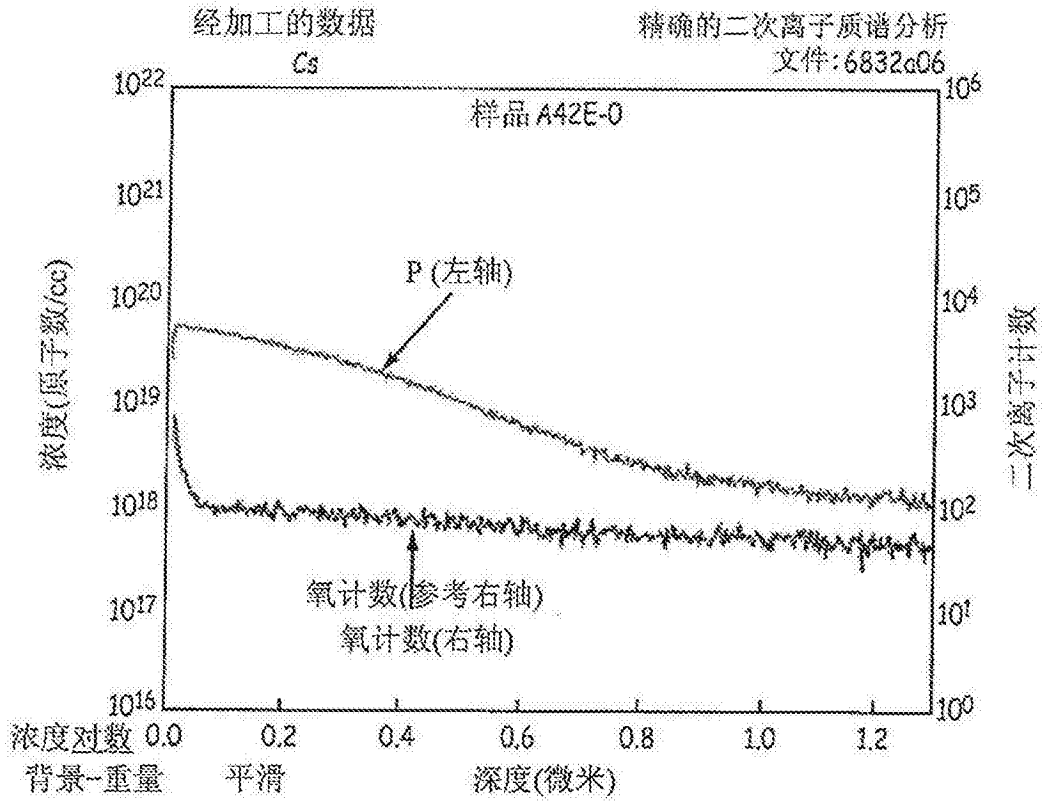


图47

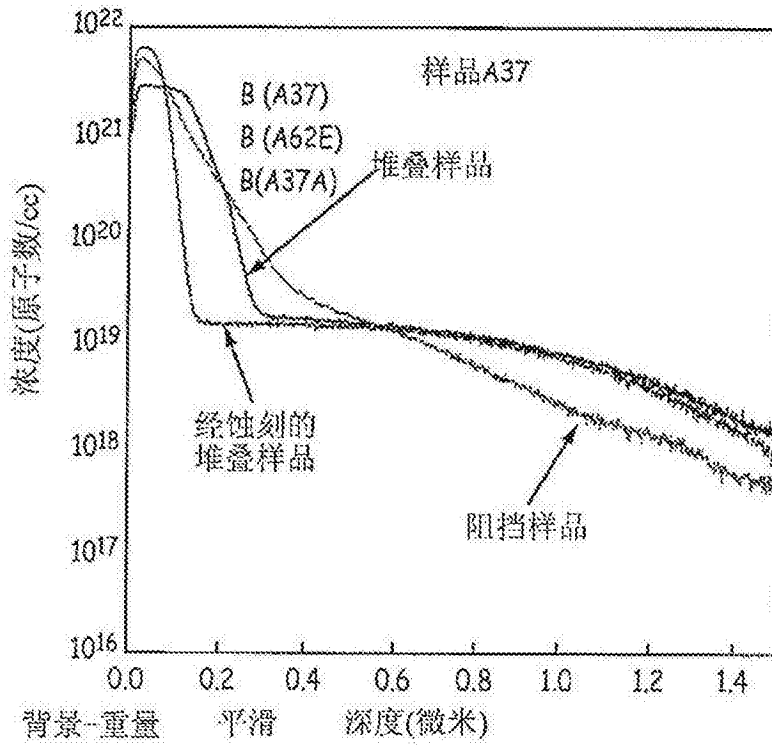


图48

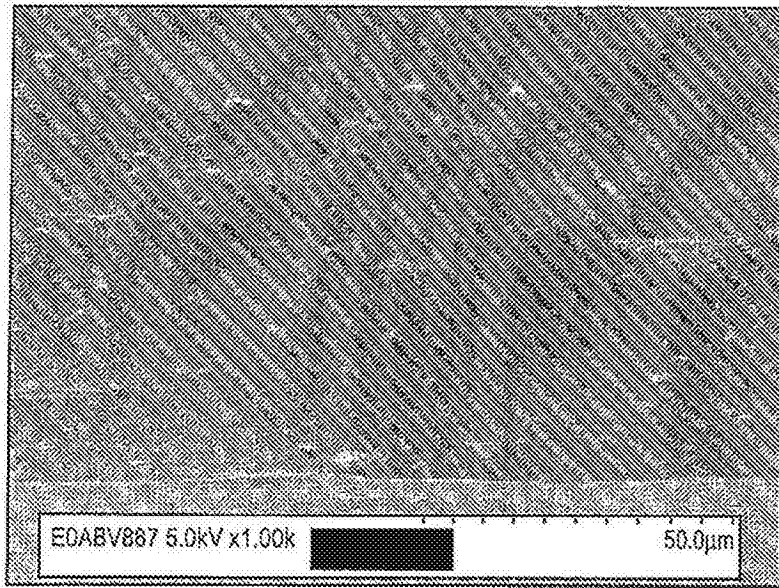


图49A

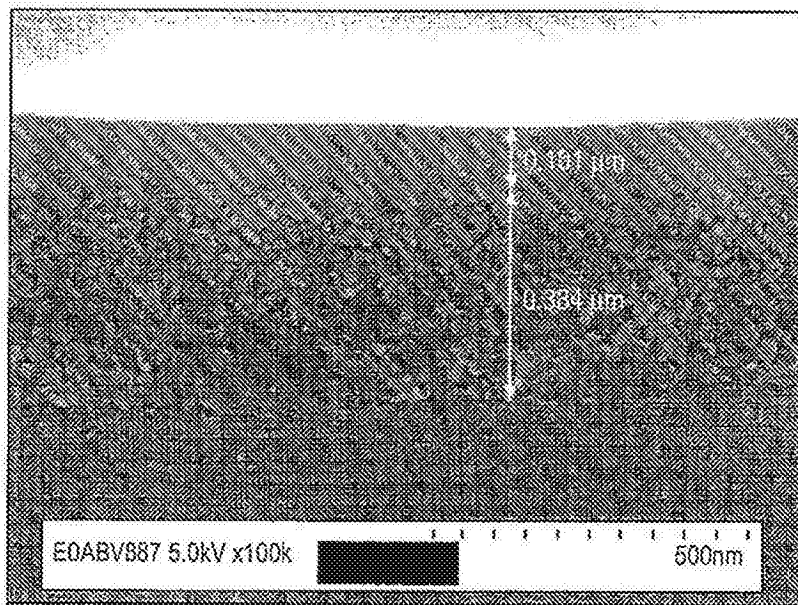


图49B

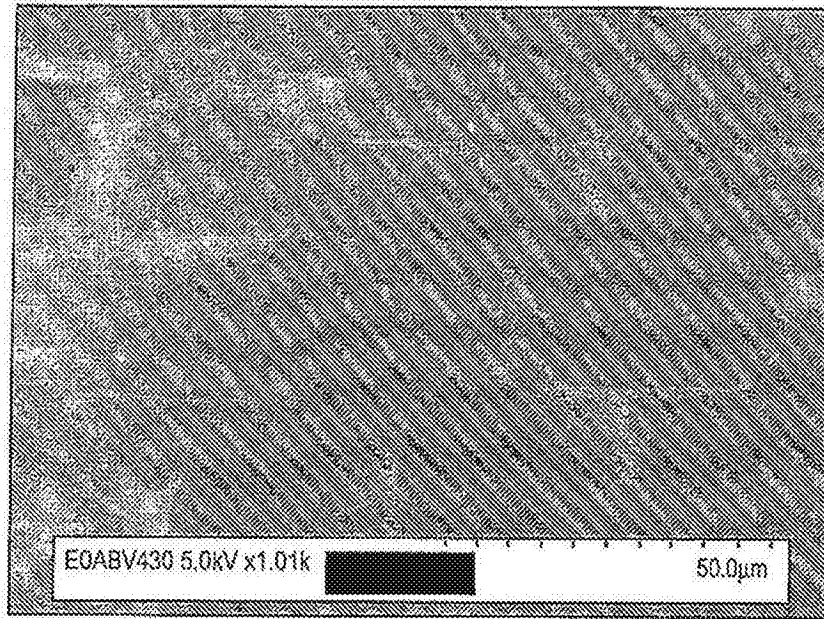


图50A

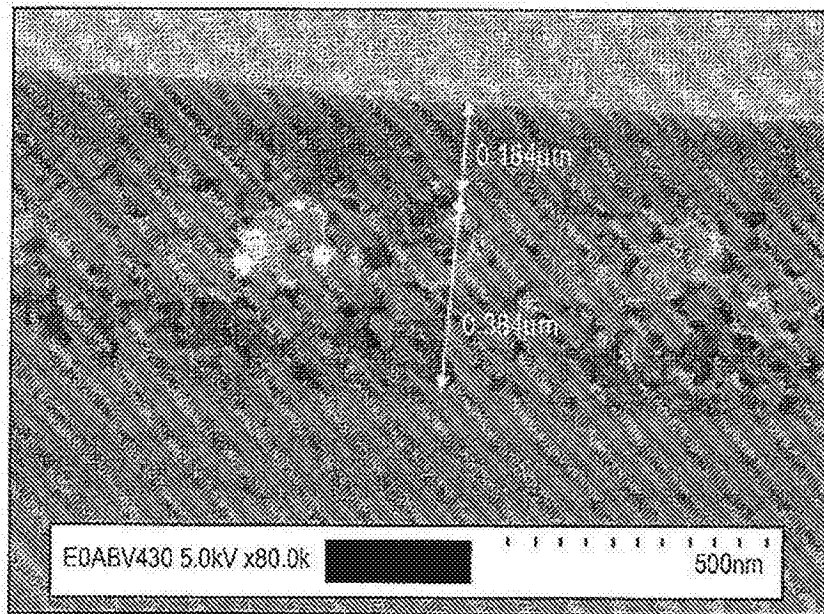


图50B

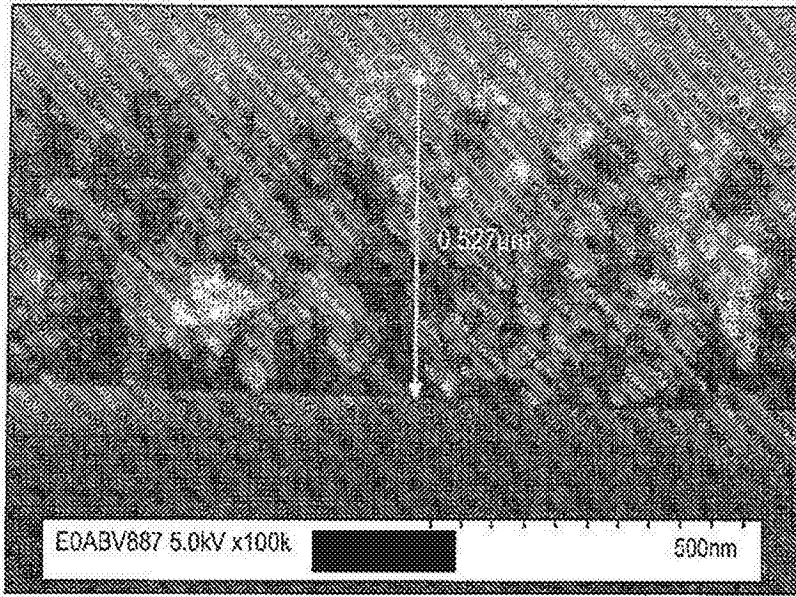


图51

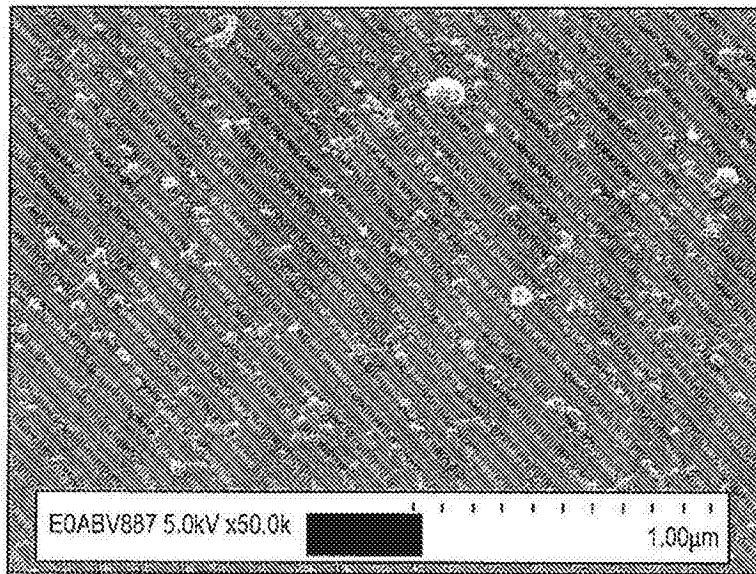


图52

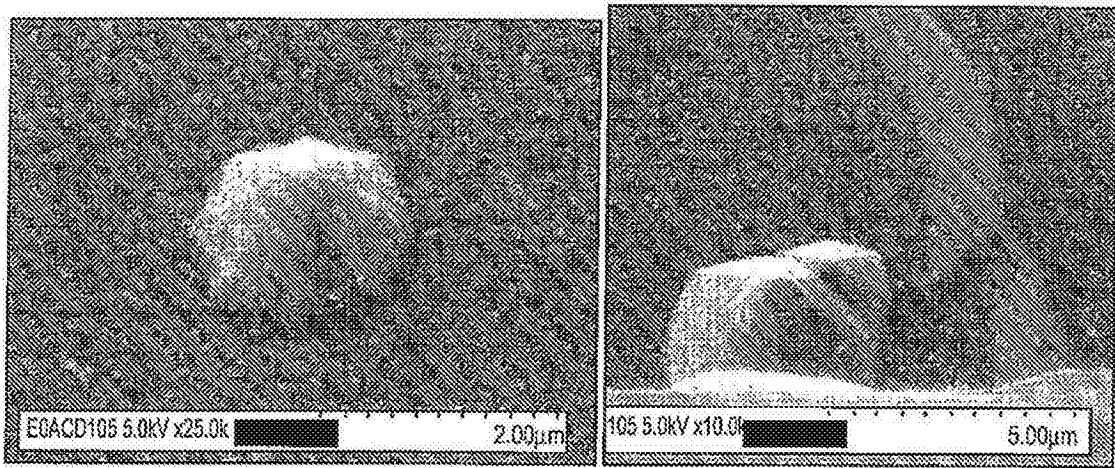


图53

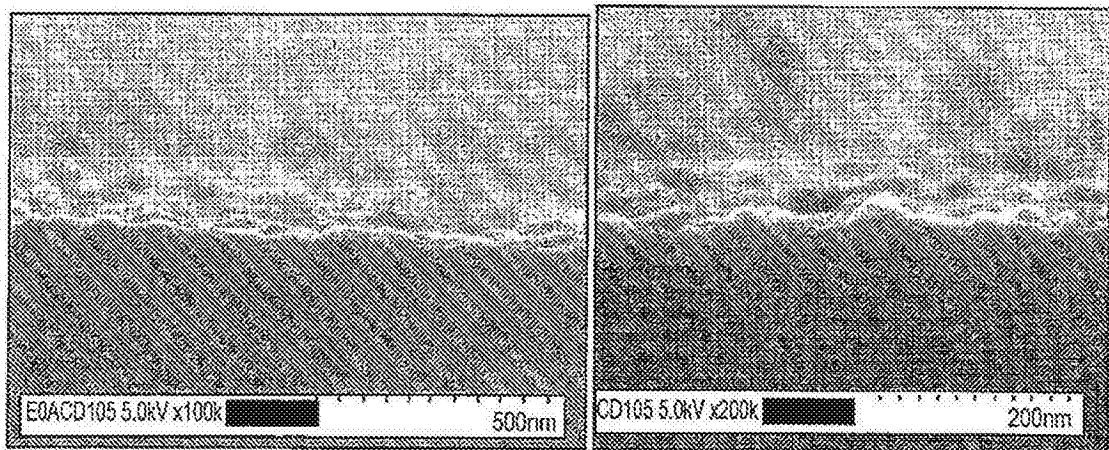


图54

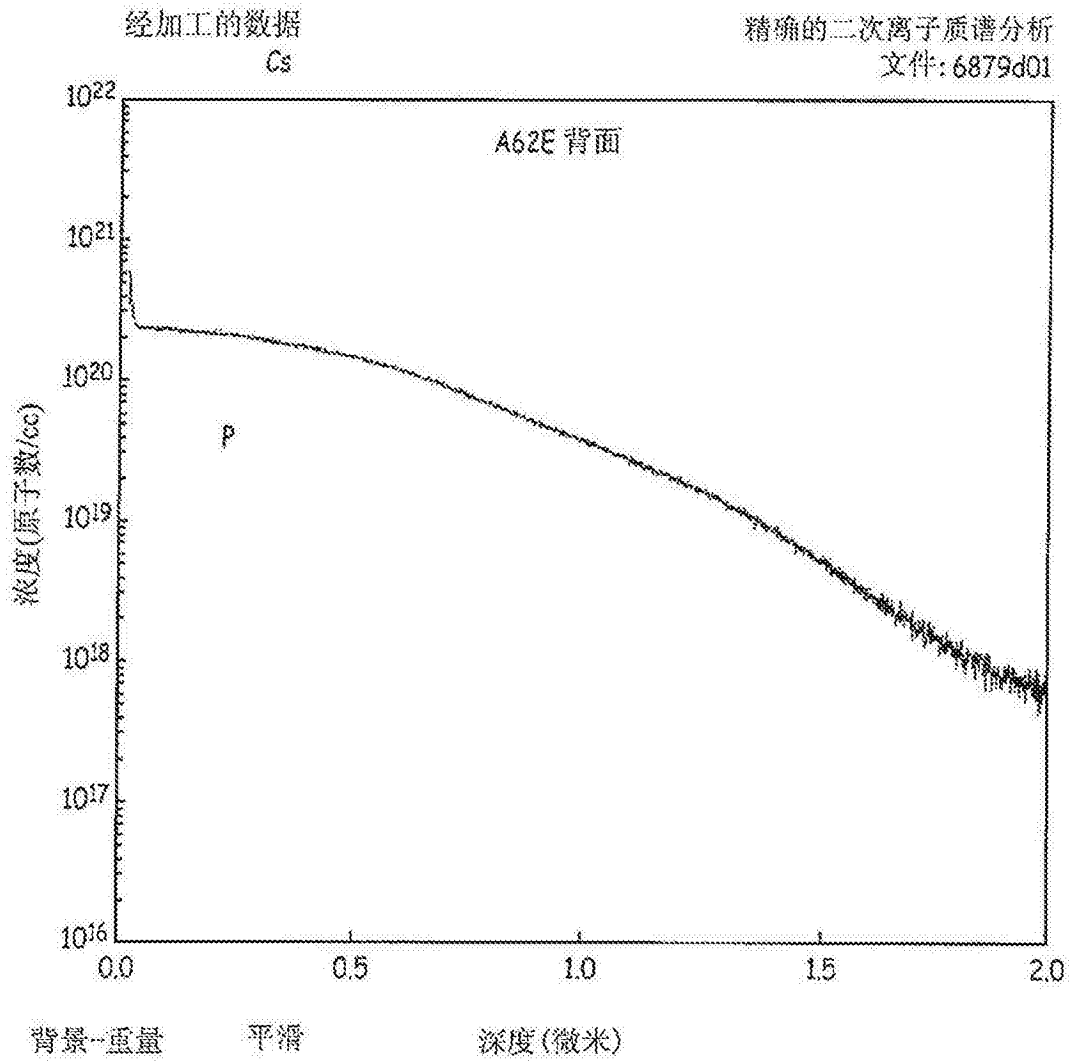


图55

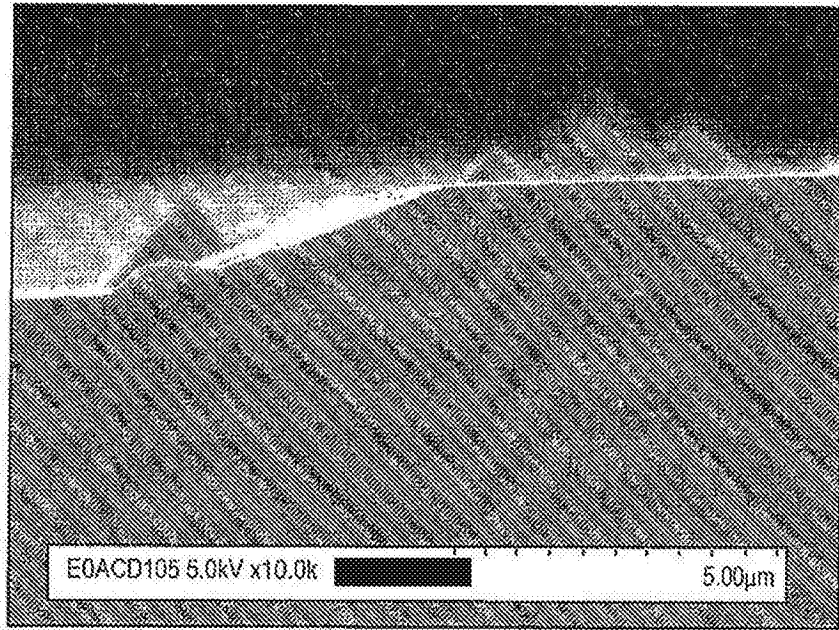


图56