

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C30B 29/06 (2006.01)

C30B 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910099989.5

[43] 公开日 2009 年 12 月 2 日

[11] 公开号 CN 101591807A

[22] 申请日 2009.6.24

[21] 申请号 200910099989.5

[71] 申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路 38 号

[72] 发明人 余学功 杨德仁

[74] 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司

代理人 胡红娟

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

掺氮的定向凝固铸造单晶硅及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种掺氮的定向凝固铸造单晶硅，含有浓度为 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的硼、镓和磷，还含有浓度为 $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的氮。本发明还公开了其制备方法，利用便宜的氮气取代昂贵的氩气作为保护气体，以未融化的部分无位错的单晶硅块作为籽晶，定向凝固铸造单晶硅，减少单晶硅的生产成本，并提高单晶硅的机械强度。这种方法得到的铸造单晶硅产物机械强度高，可用于高效率的薄片太阳能电池的制备，生产成本大大降低。

1、一种掺氮的定向凝固铸造单晶硅，其特征在于：含有浓度为 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 的硼、镓或磷，还含有浓度为 $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的氮。

2、如权利要求 1 所述的掺氮的定向凝固铸造单晶硅的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将无位错的原料单晶硅块铺满坩埚底部，再将多晶硅置于原料单晶硅块上，加入电活性掺杂剂，装炉；

其中，所述的电活性掺杂剂为硼、镓或磷；

(2) 将炉室抽成真空后通入氮气，氮气的压力为 $5 \sim 200\text{Torr}$ ，流量为 $1 \sim 200\text{L/min}$ ；调整炉内保温罩的位置并加热到 1400°C 以上，使得电活性掺杂剂、多晶硅和靠近多晶硅的部分原料单晶硅块融化成液体；

(3) 以 $1 \sim 4\text{mm/min}$ 的速度提升炉内保温罩，同时冷却坩埚底部，以在坩埚底部下部未融化的部分原料单晶硅块作为籽晶，定向凝固形成掺氮的定向凝固铸造单晶硅。

3、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (1) 中，所述的无位错的原料单晶硅块的厚度为 $5 \sim 20\text{mm}$ 。

4、如权利要求 2 或 3 所述的制备方法，其特征在于：步骤 (2) 中，融化的部分原料单晶硅块的厚度为原料单晶硅块的总厚度的 $10\% \sim 90\%$ 。

掺氮的定向凝固铸造单晶硅及其制备方法

技术领域

本发明涉及半导体技术领域，尤其涉及一种掺氮的定向凝固铸造单晶硅及其制备方法。

背景技术

能源和环境是当今世界广泛关注的两大问题，太阳能作为一种可再生的绿色能源自然成为人们开发和研究的焦点。自 1954 年美国贝尔实验室成功研制出第一块单晶硅太阳能电池以来，经过全球科技和产业界的不懈努力，太阳能电池技术和产业得到了巨大发展。而太阳能电池的发展主要是建立在半导体硅材料的基础上的。

一般情况下，单晶硅的制备是利用直拉技术或区熔技术而获得的，可以用在电子工业和太阳能光伏工业，它制备的太阳电池效率高，但是晶体制备成本高、能耗高。

而利用定向铸造技术，可以制备铸造多晶硅，能用在太阳能光伏行业，虽然成本相对较低，但是由于它是多晶，不是单晶，所以其制备的太阳电池效率低，限制了其在太阳能电池的广泛应用。

此外，现有的定向铸造技术制备得到的硅材料中位错较多，因此机械强度较低。而当前影响太阳能电池广泛使用的一个主要障碍是成本较高。太阳能电池的成本主要在硅片，如减少每一片硅片的厚度，使得每一片硅片的材料用量减少，可有效降低太阳能电池的成本。但是由于铸造硅片的机械强度低，一旦降低单一硅片的厚度，就会使硅片在加工、电池制备和电池组装成组件等过程中，容易发生损伤和破碎，硅片的破碎率增加，仍

然导致成本的增加。因此，现有的铸造硅难以制成薄的硅片的缺陷，造成硅片成本增加，也限制了其使用。

发明内容

本发明提供了一种掺氮的定向凝固铸造单晶硅，克服了现有技术中硅材料机械强度低的缺点，可以切成更薄的硅片应用于太阳能电池，降低太阳能电池的制造成本。

一种掺氮的定向凝固铸造单晶硅，含有浓度为 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 硼、镓或磷，还含有浓度为 $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 的氮。

本发明还提供了上述的掺氮的定向凝固铸造单晶硅的制备方法，克服了现有技术中在高纯氮气下保护制备硅材料成本过高的缺点，并在通入氮气提供氮气保护的同时掺入氮改善硅材料的性能，在降低硅材料的生产成本的同时提高其产品质量。

上述的掺氮的定向凝固铸造单晶硅的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将无位错的原料单晶硅块铺满坩埚底部，再将多晶硅置于原料单晶硅块之上，并按目标掺杂浓度计算的投料量加入电活性掺杂剂，装炉；

其中，所述的电活性掺杂剂为硼、镓或磷；所述的目标掺杂浓度为本发明要制备得到的目标产物中电活性掺杂剂的浓度。本发明中，电活性掺杂剂的目标掺杂浓度为 $1 \times 10^{15} \sim 1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。

所述的原料单晶硅块的厚度优选为 5~20mm。使用太薄的单晶硅块，对铸造炉热场的设计要求较高，同时铸造单晶硅的实际生长过程的控制要求太高；而使用太厚的单晶硅块，将导致铸造单晶硅成本的增加。

(2) 将炉室抽成真空后直接通入氮气，氮气的压力为 5~200Torr，流量为 1~200L/min；调整炉内保温罩的位置，使得电活性掺杂剂、多晶硅和靠近多晶硅的部分原料单晶硅块受热；逐渐加热到 1400℃ 以上使得多晶硅开始融化，并保持温度在 1400℃ 以上一段时间，使得电活性掺杂剂、

多晶硅和靠近多晶硅的部分原料单晶硅块融化成液体以形成硅熔体，而坩埚底部下部的部分原料单晶硅块不融化。

由于要确保坩埚底部下部存在部分原料单晶硅块不被融化以便作为生长单晶硅的籽晶，优选的技术方案中，未融化的部分原料单晶硅块的厚度至少为原料单晶硅块总厚度的 10%，即融化的部分原料单晶硅块的厚度不超过原料单晶硅块总厚度的 90%；同时，为了保证与原料单晶硅块相接触的多晶硅全部完全融化，优选的技术方案中，融化的部分原料单晶硅块的厚度至少为原料单晶硅块总厚度的 10%，因此，在优选的技术方案中，位于坩埚底部的单晶硅原料中，置于上部的、靠近多晶硅的、厚度为原料单晶硅块总厚度的 10%~90%的部分单晶硅原料融化。

(3) 冷却坩埚底部，使得硅熔体的热交换主要发生在坩埚底部；同时以 1~4mm/min 的速度提升炉内保温罩，使得硅熔体从底部向上逐渐定向凝固，由于坩埚底部保留有未融化的部分单晶硅，在此作为籽晶诱导生长，从而形成掺氮的定向凝固铸造单晶硅。该定向凝固铸造掺氮单晶硅的过程也是在氮气气氛中进行的。

本发明中，通过冷却坩埚底部和调整炉内保温罩位置来调节热场，形成单方向的热流（晶体的生长方向垂直向上，热流方向垂直向下）进行定向凝固，该过程中仅在固-液界面处存在一定的轴向温度梯度，而在横向的平面温度梯度较小，从而实现从下至上的铸造单晶硅的生长。通常，采取在坩埚底部吹入冷却气体或通入冷却水来冷却坩埚底部。其中，冷却气体可采用安全、便宜、易得的常用气体，一般采用冷却氮气。

本发明中，融硅和铸造过程中通入的氮气优选采用纯度为 99.999~99.9999%的，可保证不会因纯度过低引入杂质影响产品质量，又不至因使用过高纯度的氮气增加成本。

通常，单晶硅采用直拉法制备，直拉法生长单晶硅的过程中，在引晶后必须经过缩颈阶段，以便排出位错，避免在拉晶过程中由于位错太多出

现裂纹，甚至造成晶体断裂。本发明中，通过在坩埚底部预先平铺无位错单晶硅块，覆盖坩埚底部，并通过热场控制，保留无位错单晶硅块的下部不融化，将其作为在多晶硅融化后定向凝固时的籽晶，诱导生长单晶硅；同时，热场控制使得仅在固-液界面轴向产生温度梯度，进行定向凝固，实现了无缩颈铸造得到不含有晶界的单晶硅块。本发明中，避免了直拉法制备单晶硅的高成本和高能耗的问题，用低成本的定向凝固铸造方法生产具有较高电池转换效率的单晶硅。

进一步地，虽然现有技术中采用的氩气为不与融硅反应的惰性气体，且可阻隔炉腔中可能存在的其他活性较高的气体与融硅反应，但其制备成本比较高；本发明中，用价格便宜的氮气代替氩气，采取在氮气保护下融化多晶硅并进行定向凝固，得到掺氮的铸造单晶硅锭块。本发明方法避免了氩气作为保护气体的高成本问题，同时得到的掺氮的铸造单晶硅锭块机械强度较高，可用于高效率的薄片太阳能电池的制备，可大幅降低成本。

更进一步地，在定向凝固铸造的无缩颈铸造单晶硅的过程中，即使有氮化硅的偏析，但由于氮化硅的密度小于融硅，它们只会存在于融硅液面表面，因而不会影响单晶硅从底部向上的定向凝固；而对于直拉法，单晶硅是从融硅表面处凝固得到，因而融硅表面的氮化硅析出物必将导致大量位错和晶界的形成，无法保证单晶硅的生长。所以在掺入更高浓度的氮时，铸造单晶硅突破了直拉法中掺氮的限制，可以掺入更高浓度的氮。而且可通过控制通入氮气的流量和压力，控制氮的掺杂浓度。氮能够钉扎硅中位错，提高铸造单晶硅的机械强度。通过控制单晶硅中氮的掺杂浓度，可实现对可控机械强度的单晶硅的制备。

附图说明

图1为本发明实施例1中得到的掺氮的定向凝固铸造单晶硅底部样品腐蚀后的光学显微镜照片。

具体实施方式

实施例 1

先将厚度为 20mm 的无位错单晶硅块铺满坩埚底部，然后将 240kg 的多晶硅置于坩埚，掺入 20mg 的掺杂剂硼，实现装炉。将炉室抽成真空后通入氮气，氮气的纯度为 99.999%，氮气的压力为 10 Torr，流量为 100L/min，调整炉内保温罩的位置并加热到 1430℃，使硼、多晶硅和靠近多晶硅的 5mm 厚的单晶硅块受热，保持温度在 1430℃以上，使得靠近多晶硅的 5mm 厚的单晶硅块、全部的多晶硅和硼均融化成液体，形成硅熔体。然后在坩埚底部通入冷却水，并以 1 mm/min 的速度提升炉内保温罩，使得硅熔体从底部向上逐渐定向凝固，通过铺在坩埚底部下部的未融化的 15 mm 厚的单晶硅块作为籽晶诱导生长，铸造形成掺氮的单晶硅。从开始融化多晶硅到铸造单晶硅结束，通入氮气时间为 76 小时。

通过四探针法测试电阻率和红外吸收光谱测试氮浓度，得到掺氮的铸造硅单晶中硼的浓度为 $6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ，氮的浓度为 $2 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。

采用择优腐蚀液对上述方法得到的掺氮的定向凝固铸造单晶硅的底部样品进行腐蚀后，其缺陷被放大，通过光学显微镜进行观察，结果如附图 1 所示。采用的腐蚀液为 Secco 腐蚀液，其配比为 $\text{HF}: 0.15\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1 : 2$ 。图 1 中可以看到在底部的籽晶 A 与铸造的单晶体 B 的界面 C 之上的晶体（即本发明的掺氮的定向凝固铸造单晶硅 B）中没有晶界，为单晶硅。图中的几个黑点是位错的腐蚀坑，它们可能是在晶体冷却过程中由于热应力引起的。

本实施例在纯度为 99.999% 的氮气保护下定向凝固铸造单晶硅的制造成本比在比相同条件的氩气保护下直拉单晶硅要节约 50000 元；u-PCD 测得其在未钝化表面复合的情况下少子寿命为 4 微秒，可用于太阳能电池的制备。

实施例 2

先将厚度为 10mm 的无位错单晶硅块铺满坩埚底部，然后将 240kg 的多晶硅置于坩埚，掺入 20mg 的掺杂剂硼，实现装炉。将炉室抽成真空后通入氮气，氮气的纯度为 99.9999%，氮气的压力为 10 Torr，流量为 10L/min，调整炉内保温罩的位置并加热到 1450℃，使硼、多晶硅和靠近多晶硅的 3mm 厚的单晶硅块受热，保持温度在 1450℃以上，使得靠近多晶硅的 3mm 厚的单晶硅块、全部的多晶硅和硼均融化成液体，形成硅熔体。然后在坩埚底部吹入冷却氮气，并以 3 mm/min 的速度提升保温罩，使得硅熔体从底部向上逐渐定向凝固，通过铺在坩埚底部下部的未融化的 7mm 厚的单晶硅块作为籽晶诱导生长，铸造形成掺氮的单晶硅。从开始融化多晶硅到铸造单晶硅结束，通入氮气时间为 62 小时。

通过四探针法测试电阻率和红外吸收光谱测试氮浓度，得到掺氮的铸造硅单晶中硼的浓度为 $6 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ ，氮的浓度为 $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 。

本实施例在纯度为 99.9999%的氮气保护下定向凝固铸造单晶硅的制造成本比在比相同条件的氮气保护下直拉单晶硅要节约 25000 元；u-PCD 测得在未钝化表面复合的情况下其少子寿命为 4.5 微秒，可用于太阳能电池的制备。

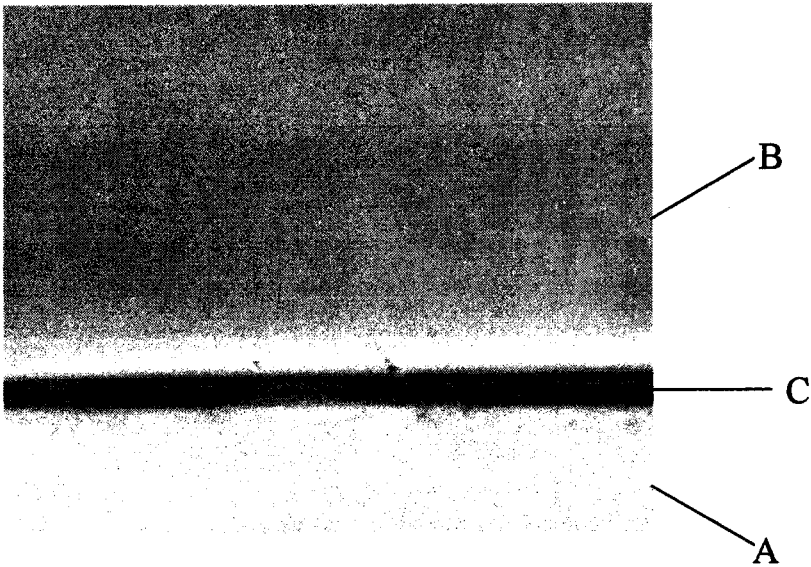


图 1