



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월10일
(11) 등록번호 10-1807381
(24) 등록일자 2017년12월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0236 (2006.01) H01L 31/068 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/02363 (2013.01)
H01L 31/068 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7035754
(22) 출원일자(국제) 2013년09월26일
심사청구일자 2016년08월04일
(85) 번역문제출일자 2015년12월17일
(65) 공개번호 10-2016-0023687
(43) 공개일자 2016년03월03일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/070104
(87) 국제공개번호 WO 2014/206504
국제공개일자 2014년12월31일
(30) 우선권주장
10 2013 010 575.7 2013년06월26일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009267380 A*
US20130102129 A1*
KR1019940010161 B1
JP2010171263 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
우니페르시테트 콘스탄츠
독일 콘스탄츠 78464 우니페르시테트스트라쎄 10
(72) 발명자
헤르구트, 악셀
독일 78464 콘스탄츠 마이нау스타라쎄 194
윌킹, 스벤자
독일 89604 알멘딘겐 베임 오스테르홀츠 13
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이규재

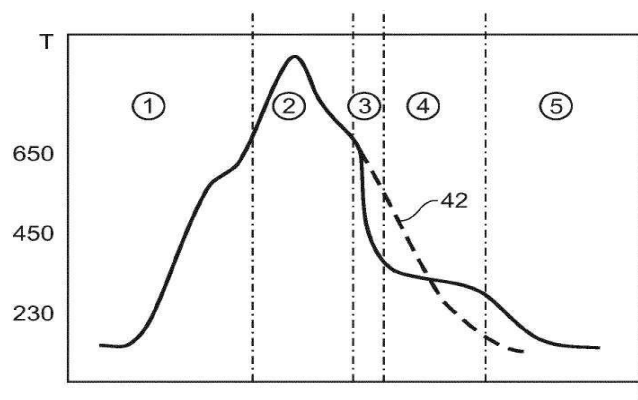
(54) 발명의 명칭 안정화된 효율을 가지는 광기전력 소자를 생산하기 위한 방법 및 디바이스

(57) 요약

안정화된 효율을 가지는 광기전력 소자를 생산하기 위한 방법, 및 예를 들어, 특별히 개조된 연속로의 형태에서, 상기 방법을 수행하기 위해 사용될 수도 있는 디바이스가 제공된다. 에미터 층 및 전기 접촉이 제공되는 실리콘 기판은, 그렇게 함으로써, 안정화 처리 단계를 받는다. 그러한 단계에서, 예를 들어, 수소화된 질화 실리콘 층

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



으로부터의 수소는, 예를 들어, 최대 온도의 영역(2) 내의 상기 실리콘 기관으로 도입된다. 그 다음에, 상기 실리콘 기관은, 수소 유출을 피하기 위해, 목적으로 영역(3)에서 빠르게 냉각될 수도 있다. 그 다음에, 상기 실리콘 기관은, 예를 들어, 적어도 10 초의 기간 동안, 230 ℃ 내지 450 ℃의 온도 범위 내에, 예를 들어, 영역(4)에서 목적으로 유지될 수도 있다. 상기 이전에 도입된 수소는, 그렇게 함으로써 유리한 결합 상태를 추정할 수도 있다. 동시에 또는 그 후에, 재생은, 적어도 90 ℃, 바람직하게는 적어도 230 ℃의 온도에서 상기 기관에서의 과잉 소수 전하 캐리어를 발생시킴으로써 수행될 수도 있다. 전체적으로, 제안된 방법과 함께, 광기전력 소자의 생산에서 재생 공정은, 이는 예를 들어, 적합하게 변형된 연속로에서 수행될 수도 있도록 현저하게 가속화될 수도 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2013.01)

H01L 31/1804 (2013.01)

H01L 31/1864 (2013.01)

H01L 31/1868 (2013.01)

Y02E 10/546 (2013.01)

Y02E 10/547 (2013.01)

Y02P 70/521 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 기판을 제공하는 단계;

상기 실리콘 기판의 표면에 에미터 층(emitter layer)을 형성하는 단계; 및

상기 실리콘 기판 상에 전기 접촉(electrical contact)을 형성하는 단계;

를 포함하는, 안정화된 효율을 가지는 광기전력 소자를 생산하기 위한 방법으로서,

상기 방법은,

상기 실리콘 기판 위로 적용된 수소-함유 유전체 층으로부터 상기 실리콘 기판으로(into) 수소를 도입하는 단계; 및

상기 실리콘 기판이 230 °C 이상의 온도에 있는 동안, 상기 실리콘 기판에 조명을 비추는 것에 의해, 상기 실리콘 기판에서 과잉 소수 전하 캐리어(excess minority charge carriers)를 발생시키는 단계;

를 포함하는 안정화 처리 단계를 더 포함하고,

상기 과잉 소수 전하 캐리어는, 1180 nm 미만의 파장을 가지는 빛으로, 1 kW/m^2 초과의 조명강도(illumination intensity)를 가지는 조명에 의해 발생하는 것이고,

상기 수소는 650 °C 이상의 온도에서 도입되고, 그 다음에 450 °C까지 냉각하는 것은, 550 °C 이상에서 적어도 10 °C/s의 냉각 속도로 램프에서 수행되는 것을 특징으로 하는 것인, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 안정화 처리 단계는, 수소가 상기 실리콘 기판으로(into) 도입된 후에, 적어도 10 초의 기간 동안 230 °C 내지 450 °C의 온도 범위 내로 상기 실리콘 기판을 유지하는 단계를 더 포함하는 것인, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 과잉 소수 전하 캐리어는, 상기 실리콘 기판이 230 °C 내지 450 °C의 온도 범위 내로 유지된 후에, 발생하는 것인, 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 과잉 소수 전하 캐리어는, 230 °C 내지 450 °C의 온도 범위 내로의 상기 실리콘 기판의 유지와 동시에, 발생하는 것인, 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 파잉 소수 전하 캐리어는, 230 ℃ 내지 450 ℃ 사이의 상기 실리콘 기판의 온도에서 발생하는 것인, 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 기판의 적어도 하나의 표면 상에, 상기 실리콘 기판으로(into) 수소의 도입 동안에 수소원(hydrogen source)으로서 역할을 하는 상기 수소-함유 유전체 층을 증착하는 것을 더 포함하는 것인, 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수소-함유 유전체 층은 수소화된 질화 실리콘 층(hydrogenated silicon nitride layer)인 것인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 수소-함유 유전체 층은, 상기 수소-함유 층보다 수소에 대한 낮은 투과성의 적어도 하나의 층으로 덮여있는 것인, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 실리콘 기판은 상기 수소-함유 유전체 층으로 코팅되어 있고, 그리고 난 다음에 상기 실리콘 기판은, 상기 안정화 처리 단계 동안의 온도를 설정하도록 이의 온도가 조절되는 영역을 통해 연속로에서 이동되는 것인, 방법.

청구항 12

광기전력 소자의 생산에서 실리콘 기판을 처리하기 위한 디바이스(10)로서,

상기 디바이스는, 상이한 온도로 조절될 수도 있는, 최대 가열 영역(22), 냉각 영역(26) 및 온도 유지 영역(30)을 포함하는 다수의 영역(18, 22, 26, 30, 34)을 가지는 연속로(10)이고, 조명 디바이스(36)를 포함하고, 상기 디바이스(10)는 이의 최대 가열 영역(22) 및 온도 유지 영역(30)의 각각에, 상기 실리콘 기판을 상승된 온도로 가열하기 위한 하나 이상의 복사 난방기를 포함하고, 상기 디바이스(10)는 이의 냉각 영역(26)에 지나가는 실리콘 기판을 적극적으로(actively) 냉각시키기 위한 냉각 디바이스(28)를 포함하고 복사 난방기는 포함하지 않으며,

상기 영역의 온도가 또한 조절될 수도 있고, 상기 조명 디바이스를 포함하는 상기 디바이스는, 상기 연속로를 통과하는 실리콘 기판이 최대 가열 영역(22)에서 650 ℃ 이상의 온도에서 짧은 시간 동안 첫 번째로 가열되고, 그 다음에 550 ℃ 이상에서 적어도 10 ℃/s의 냉각 속도로 냉각 영역(26)에서 450 ℃ 이하의 온도로 냉각된 다음에, 온도 유지 영역(30)에서 230 ℃ 내지 450 ℃ 사이의 온도로 유지되면서 동시에, 또는 상기 온도로 유지된

후에, 상기 실리콘 기판은 1180 nm 미만의 파장을 가지는 빛으로 1 kW/m^2 초과의 조명강도로 적어도 90 °C의 온도에서 조명되도록, 설정된 것인, 디바이스.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 온도 유지 영역(30)은, 상기 실리콘 기판이 적어도 10 초 동안 230 °C 내지 450 °C 사이의 온도로 유지되도록 설정된 것인, 디바이스.

청구항 14

삭제

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 냉각 디바이스는, 상기 냉각 영역(26) 내로 냉각 가스를 불기 위한 팬을 포함하는 것인, 디바이스.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 분야

[0002] 본 발명은, 안정화 처리 단계에 의한 광기전력 소자(photovoltaic element)를 생산하기 위한 방법에 관한 것으로서, 상기 광기전력 소자의 효율은 안정화 처리 단계에 의해 안정화된다. 특히, 본 발명은, 붕소-도핑된, 산소-함유하는 실리콘 기판에 기초한 태양 전지를 생산하기 위한 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가적으로, 광기전력 소자의 생산의 내용 내의 실리콘 기판을 처리하기 위한 디바이스에 관한 것으로서, 상기 디바이스는, 본 발명에 따른 방법의 안정화 처리 단계를 실행하기 위해 설정된 것이다.

배경 기술

[0003] 기술적인 배경

[0004] 광기전력 소자로서 태양 전지는, 빛을 전류로 전환시키기 위한 역할을 한다. 예를 들어, 에미터 영역(emitter region)과 베이스 영역(base region) 사이의 pn 접합에서 공간적으로 분리된, 빛-발생된 전하 운반체 쌍은, 상기 태양 전지의 전기 접점의 도움으로 외부의 전류 회로로 공급되어야 한다. 전기 접점 배열은, 상기 태양 전지의 상기 에미터와 상기 베이스 둘 다에서 그러한 목적을 위해 제공되어야 한다.

[0005] 태양 전지는 오늘날, 주로 반도체 기판 물질로서 실리콘을 기초로 제조되고 있다. 실리콘 기판은 그렇게 함으로써 단결정 또는 다결정 웨이퍼의 형태로 자주 제공된다. 결정질 실리콘 웨이퍼를 기초로 생산된 태양 전지의 경우에, 시간에 따라(over time) 상기 태양 전지의 효율을 감소시키는 열화 효과(degradation effect)가 발생할 수도 있음을 여러 번 관찰되고 있다. 1 % 이상의 현저한 효율 손실이 관찰되고 있다.

[0006] DE 10 2006 012 920 A1은, 안정화된 효율을 가지는 광기전력 소자를 제조하기 위한 방법을 개시하고 있다. 본원에 기재된 발명은, 본 출원으로서 동일한 발명자와 적어도 부분적으로 속한다. 광기전력 소자의 효율이 안정화될 수도 있고, 다시 말해서, 광기전력 소자의 효율이, 상기 광기전력 소자가 충분히 긴 기간 동안에 상승된

온도 범위 내에 유지되고, 동시에, 과량의 소수 전하 캐리어가, 예를 들어, 조명 또는 전기 전압(electric voltage)의 적용에 의해 상기 실리콘 기판에 발생하는, 안정화 처리 단계를 상기 광기전력 소자에서 실행됨으로써 저하가 예방될 수도 있음을 그 때에 인식하였다.

[0007] 그러나, 실리콘 기판이 안정화 처리 단계를 받아야 하는 공정 시간이, 효율의 충분한 안정화를 달성하기 위해, 비교적 길어질 것으로 지금까지 추정되고 있다. 특히 자동화된 산업 제조 라인의 경우에, 이는 지연 및 그 결과로서 병목현상(bottleneck)의 형성을 유도할 수도 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명의 요약

[0009] 안정화된 효율을 가지는 광기전력 소자를 생산하기 위한 개선된 방법의 필요성이 있을 수 있다. 특히, 효율이 짧은 공정 시간 내에 안정화되는 것을 가능하게 하는 이러한 방법에 대한 필요성이 있을 수 있다. 게다가, 특히 기재된 방법의 안정화 처리 단계를 수행하는 것을 가능하게 하는 광기전력 소자의 생산의 상황 내에 실리콘 기판을 처리하기 위한 디바이스에 대한 필요성이 있을 수 있다(there may be a need for a device for treating a silicon substrate within the context of a production of a photovoltaic element which in particular allows the stabilisation treatment step of the described method to be carried out).

[0010] 이러한 필요성은 독립된 청구항에 따른 방법 및 디바이스에 충족될 수도 있다. 본 발명의 실시형태는, 종속항 및 하기의 기재에 기재되어 있다.

[0011] 본 발명의 첫 번째 측면에 따라, 개선된 효율을 가지는 광기전력 소자를 생산하기 위한 방법이 기재되어 있고, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다: 실리콘 기판이 제공된다. 에미터층은 상기 실리콘 기판의 표면에 형성된다. 전기 접촉(Electrical contacts)은 상기 실리콘 기판 상에 추가적으로 형성된다. 상기 방법은 안정화 처리 단계가 추가적으로 수행하는 것을 특징으로 한다. 그러한 단계는 상기 실리콘 기판으로 수소를 도입하는 것을 목적으로 포함한다(That step comprises purposively introducing hydrogen into the silicon substrate). 수소가 상기 실리콘 기판으로 도입될 때에, 상기 실리콘 기판이 적어도 90 °C, 바람직하게 적어도 230 °C의 온도에 있는 동안에, 과잉 소수 전하 캐리어는, 상기 실리콘 기판에서 발생된다(excess minority charge carriers are generated in the silicon substrate while the silicon substrate is at a temperature of at least 90 °C, preferably at least 230 °C).

[0012] 본 발명의 두 번째 측면에 따라, 광기전력 소자의 생산의 상황 내에 실리콘 기판을 처리하기 위한 디바이스가 있고, 상기 기판은 본 발명에 따른 방법의 안정화 처리 단계를 수행하도록 설정된 것이다.

[0013] 상기 디바이스는, 예를 들어, 상이한 온도로 조절될 수도 있고, 이에 의해 소수 전하 캐리어가 상기 실리콘 기판에 발생할 수도 있는 조명 디바이스를 가질 수도 있는 다수의 영역을 가지는 연속로의 형태로 있을 수도 있다(The device may be in a form of, for example, a continuous furnace having a plurality of zones which may be adjusted to different temperatures, and may have an illumination device by means of which minority charge carriers may be generated in the silicon substrate). 상기 영역의 온도는 따라서 조절될 수도 있고, 조명 디바이스를 포함하는 디바이스는, 상기 연속로를 통과하는 실리콘 기판이 높은 온도 영역에서 650 °C 이상의 온도에서 짧은 시간 동안 첫 번째로 가열된 다음에, 450 °C 이하의 온도에서 적어도 10 K/s의 550 °C 이상의 냉각 속도에서 냉각 영역에서 냉각된 다음에, 임의적으로 적어도 10 초 동안에, 온도 유지 영역에서 230 °C 내지 450 °C 사이의 온도에서 유지되고, 동시에 또는 그 후에, 상기 실리콘 기판은, 0.3 kW/m² 초과의 조명 강도로, 적어도 90 °C의 온도, 바람직하게는 230 °C 이상의 온도에서 조명된다.

[0014] 본 발명의 보호의 범위의 제한 없이, 본 발명에 따른 방법 또는 본 발명에 따른 디바이스의 실시형태와 관련된 아이디어는, 그 중에서도 하기에 기재된 발견 및 개념을 기초로 간주될 수도 있다:

[0015] 그 외에 상기 광기전력 소자의 작동 동안에 발생하는, 저하(degradation)에 대항하는, 또한 재생(regeneration)으로서 때때로 나타내는, 이의 적절한 안정화 처리 단계에 의하여 광기전력 소자의 생산의 상황 내에 사용된 실리콘 기판의 보호 또는 안정화의 가능성은, 상대적으로 장기간 동안인 것으로 알려져 있다. 이의 뒤에 놓여 있는 것으로 추정되는, 어떻게 안정화 처리 단계가 수행되는지의 상세한 내용은 DE 10 2006 012 920 A1에 상세하게 기재되어 있다.

[0016] 추가적인 공정 단계 또는 적절한 선택된 공정 파라미터의 도움으로, 상기 안정화 처리 단계 동안의 재생의 속도

가 상당히 증가될 수도 있고, 상기 안정화 처리 단계는, 궁극적으로 생산되는 상기 광기전력 소자에 대한 충분한 효율 안정화를 달성하기 위해 수행되기 위한 기간은 따라서 가능한 짧게 유지될 수도 있음을 인지하고 있다.

[0017] 특히, 다시 말해서, 과잉 소수 전하 캐리어가 증가된 기판 온도에서 상기 실리콘 기판에 발생하는 동안, 재생의 속도가, 실제의 재생 작동 동안에 상기 실리콘 기판에 존재하는 수소의 양에 따라 충분하게 의존하는 것으로 나타냄이 관찰된다. 게다가, 상기 수소가 상기 기판에 어떻게 분포되는지 및 상기 실리콘 기판 내의 상기 수소의 결합 상태가 또한 중요한 것으로 나타내었다.

[0018] 따라서, 상기 실리콘 기판으로 수소를 도입하기 위한 것인 첫 번째 목표이다. 하기에 보다 자세하게 기재된 바와 같이, 이는 다양한 방식으로 수행될 수도 있다. 적어도 짧은 시간, 예를 들어 적어도 5 초 또는 적어도 10 초 동안에 230 °C 내지 450 °C의 온도 범위 내에 상기 실리콘 기판을 유지하는 것이 유리한 것으로 발견되었다. 상기 선택된 유지 시간이 보다 짧아질 수도 있고, 상기 실리콘 기판이 유지되는 온도는 보다 높아짐을 나타내었다. 이러한 방식에서 증진된 온도에서 상기 실리콘 기판을 유지하는 것은, 이전에 도입된 상기 수소의 결합 상태에서 유리한 효과를 가지는 것으로 추정된다. 상기 실질적인 재생 작동은, 상기 실리콘 기판이 적어도 90 °C, 바람직하게는 적어도 230 °C 이상이지만, 바람직하게는 450 °C 이하의 증가된 온도에서 유지하는 동안에, 상기 실리콘 기판에서 과잉 소수 전하 캐리어를 발생시킴으로써 수행될 수도 있다. 상기에 기재된 바와 같이 230 °C 내지 450 °C의 온도 범위 내에 유지되는 동안에, 상기 과잉 소수 전하 캐리어는 상기 실리콘 기판에서 임의적으로 발생될 수도 있다.

[0019] 상기 재생 작동이, 수소의 목적이 분명한 도입 및 그 다음의 상승된 온도에서의 재생에 의해 상당히 가속화될 수도 있음이 관찰되고 있다. 지금까지 추정된 바와 같이, 적어도 몇 분의 필요로 하는 대신에, 상기 재생은 몇 초 내에 수행될 수도 있고, 전체적인 안정화 처리 단계는, 예를 들어, 연속로와 같은 단일 디바이스 내로 적절하게 수행될 수도 있는 것으로 추정된다.

[0020] 상기 안정화 처리 단계가 또한 동시에 수행될 수도 있도록, 이러한 것은, 연속로를 변형하기 위해, 예를 들어, 스크린 프린트된 접촉(screen printed contacts)이 상기 연속로 내에서 점화되는, 산업적으로 자주 사용되는 생산 순서 내로 이를 가능하게 만들 수도 있다. 이러한 적절하게 변형된 연속로에 의해, 이는, 스크린 프린트된 금속성 페이스트 구조의 발화(firing) 및 상기 실리콘 기판의 재생에 의해 접촉 형성 둘 다를 동시에 수행하는 것을 가능하게 하고, 따라서 궁극적으로 생산된 태양 전지의 효율의 안정화를 가능하게 한다.

[0021] 하나의 실시형태에 따라, 상기 수소는 650 °C 이상의 온도에서 도입되고, 그 다음에 450 °C까지 냉각하는 것은, 적어도 10 K/s, 바람직하게는 적어도 20 K/s, 보다 바람직하게는 적어도 30 K/s 및 더욱 보다 바람직하게는 적어도 60 K/s에서 램프에서 수행된다(the hydrogen is introduced at temperatures above 650 °C, and subsequent cooling to 450 °C is carried out with a ramp at a cooling rate above 550 °C of at least 10 K/s, preferably at least 20 K/s, more preferably at least 30 K/s and yet more preferably at least 60 K/s). 다시 말해서, 상기 실리콘 기판은 상기 수소에서 유도되도록 650 °C 이상으로 첫 번째로 가열된 다음에, 450 °C 이하로 빠르게 냉각되고, 이에 의해서 적어도 550 °C까지 냉각하는 것은, 적어도 10 K/s의 냉각 속도로 특히 빠르게 일어나는 것이다.

[0022] 450 °C 이상, 특히 550 °C 이상의 현저한 높은 온도에서, 수소는 상기 실리콘 기판 내로 매우 빠르게, 다시 말해서 몇 초 또는 초의 분획 내로 분산될 수 있고, 바람직하게는 가능한 빠르게 균등하게 분포될 수 있다. 예를 들어, 충분히 높은 온도에서, 상기 실리콘 기판에 적용된 수소-함유 층으로부터 수소는, 밑에 있는(underlying) 실리콘 기판 내로 빠르게 분산될 수 있다.

[0023] 그러나, 매우 긴 시간 동안 높은 온도 동안 우세하여야 하고, 상기 수소원이 초과 시간에 다 써야하고, 수소가 상기 실리콘 기판으로 또다시 분산될 수 있고, 다시 말해서, 수소의 유출이 발생할 수도 있는 점에서 위험이 있는 것으로 인식되고 있다. 특히, 상기 실리콘 기판의 표면에서 수소의 고갈이 있을 수도 있고, 다시 말해서, 상기 에미터 층은 예를 들어 상기 완성된 태양 전지에 위치되어 있고, 상기 태양 전지는 결함을 초래하는 저하 효과(degradation effect)에 대해 특히 민감하다. 상기 수소가, 그 다음에 수행하기 위한 것인 재생을 지지하기 위해 충분하게 나타내기 때문에, 따라서 수소 유출은 가능한 피하기 위한 것이다(Since the hydrogen appears significantly to support a regeneration that is subsequently to be carried out, hydrogen effusion is therefore to be avoided as far as possible).

[0024] 따라서, 수소가 충분하게 높은 온도에서 도입된 후에, 매우 빠르게 온도를 감소시키기 위한 것, 다시 말해서,

수소가 가능한 짧게 상기 실리콘 기판으로 분산되는 동안의 시간을 유지하기 위해, 높은 냉각 속도로 450 °C 이하까지 실리콘 기판을 냉각시키는 것이 제안된다. 만약 수소원이 소모의 경계(the verge of running out)에 있는 경우에, 다시 말해서, 어떠한 추가적인 수소도 예를 들어, 너무 긴 높은-온도 시기 후에 공급될 수 없거나, 또는 상기 수소원이 수소, 예를 들어, 온도가 너무 낮기 때문에, 수소를 더 이상 방출할 수 없을 수도 없다면, 이러한 빠른 냉각은 특히 바람직하다.

- [0025] 상기 실리콘 기판은 충분히 긴 시간 동안 450 °C 이하의 온도에서 그 다음에 유지될 수도 있고, 상대적으로 낮은 이러한 온도에서 수소의 어떠한 유출도 없지만, 상기 수소는 재생을 위해 필요로 하는 결합 상태를 상기 실리콘 기판 내에 추정할 수 있다.
- [0026] 하나의 실시형태에 따라, 상기 과잉 소수 전하 캐리어는, 1180 nm 이하의 파장을 가지는 조명으로, 0.3 kW/m^2 초과, 바람직하게는 1 kW/m^2 초과, 보다 바람직하게는 3 kW/m^2 초과의 조명 강도를 가지는 빛(light)에 의해 재생 동안에 발생될 수도 있다.
- [0027] 재생이 보다 빠르게 발생하고, 다시 말해서 재생의 속도가 보다 빠르고, 과잉 소수 전하 캐리어의 밀도가 보다 높게 발생하는 것으로 관찰되고 있다. 과잉 소수 전하 캐리어는, 그 중에서도 상기 실리콘 기판 내의 조명에 의해 발생될 수도 있다. 높은 조명 강도는 이에 의해서 빠른 재생을 뒷받침할 수도 있다.
- [0028] 하나의 실시형태에 따라서, 상기 과잉 소수 전하 캐리어는, 230 °C 내지 450 °C 사이, 바람직하게는 230 °C 내지 400 °C 사이, 및 보다 더 바람직하게는 230 °C 내지 350 °C 사이, 보다 더욱 바람직하게는 230 °C 내지 300 °C 사이의 실리콘의 온도에서 발생될 수도 있다.
- [0029] 온도가 50 °C 이상, 특히 90 °C 이상으로 증가됨에 따라 초기에 재생의 속도가 증가될지라도, 짐작건대 경쟁 효과(competing effect) 때문에, 대략 180 °C 이상에서 또 다시 떨어지는 것을 나타내는 것으로 지금까지 추정되고 있으면서, 수소를 이전에 도입함으로써 및 임의적으로 그 다음에 적절하게 긴 시간 동안 적절한 온도에서 상기 실리콘 기판을 유지함으로써, 상기 실리콘 기판은, 재생 작동이 심지어 230 °C 이상의 보다 높은 온도에서 수행될 수도 있도록, 사전에 처리될 수도 있음을 현재 분명히 인지될 수 있다. 재생은 보다 높은 온도에서 보다 빠르게 진행되었다. 이전에 도입된 수소 및 온도 사전 처리의 결과로서, 대응하는, 경쟁하는 효과(counteracting, competing effects)는, 사전 처리 때문에 가속화된 방식으로 일어나는 효과보다 현저하게 느리게 작용하거나 더 약한 것 같고, 재생을 초래한다. 따라서, 상기 경쟁하는 효과는 상당히, 예를 들어, 현저하게 300 °C 이상의 실질적으로 보다 높은 온도에서만 상기 재생 효과를 대응하는 것 같다. 따라서, 전체적으로, 상기 실리콘 기판의 재생은, 이렇게 함으로써 가능하게 된 상기 실질적인 재생 공정 동안에 실질적으로 보다 높은 온도 및 상기 사전 처리 때문에 상당히 가속화될 수도 있다.
- [0030] 하나의 실시형태에 따라, 나타낸 방법은, 상기 실리콘 기판의 표면 상에 수소-함유 층을 증착시키는 것을 포함할 수도 있고, 상기 층은 상기 실리콘 기판으로 수소의 도입 동안에 수소원으로서의 역할을 할 수도 있다.
- [0031] 수소-함유 층의 이러한 증착은, 수행하기에 기술적으로 단순한 것이다. 예를 들어, 상기 수소-함유 층은 수소화된 실리콘 질화 층, 다시 말해서, 수소가 첨가된 실리콘 질화 층의 형태로 있을 수도 있다. 이러한 층은, 예를 들어 PECVD(플라즈마 증진된 화학 증기 증착)와 같은, 예를 들어, 산업적으로 입증된 방법에 의해, 증착될 수도 있다. 수소는, 증진된 온도에서 상기 수소-함유 층에서 상기 실리콘 기판으로 분산될 수 있다.
- [0032] 하나의 실시형태에 따라, 상기 수소-함유 층은, 이 자체로 상기 수소-함유 층보다 수소에 대한 낮은 투과성이 있는 적어도 하나의 추가적인 확산 장벽 층(diffusion barrier layer)으로 덮여있을 수도 있다. 상기 추가적인 층은, 수소가 상기 수소-함유 층에서 상기 실리콘 기판으로 분산될 수 있지만, 상기 주위 대기(surrounding atmosphere)로 거의 확산되지 않도록, 예를 들어, 높은 온도에서 상기 실리콘 기판으로 수소의 도입 동안에 확산 장벽으로 표면상으로 작용하는 바와 같이, 이렇게 함으로써 작용될 수도 있다. 상기 확산 장벽 층은, 예를 들어 충분한 밀도의 유전체에 의해 형성될 수도 있다.
- [0033] 하나의 실시형태에 따라, 상기 소수-함유 층으로 코팅된 상기 실리콘 기판은 연속로에서 적절하게 온도-조절된 영역을 통해 이동될 수도 있다.
- [0034] 산업적으로 시행되기 위해 특히 간단한 방법의 이러한 형태에서, 예를 들어, 상기 에미터 층이 상기 실리콘 기판의 표면에 형성된 후에, 예를 들어, 상기 실리콘 기판의 표면 상에 수소화된 실리콘 질화 층과 같은, 수소-함유 유전체 층을 증착하는 것이 가능하다. 이러한 층은, 예를 들어, 상기 태양 전지에 대한 반사방지 층(antireflection layer), 패시베이션 층(passivating layer) 또는 유전체 미러(dielectric mirror)로서 역할할

수도 있도록, 적절한 두께로 증착될 수도 있다. 주요한 추가적인 경비 없이, 예를 들어, 실란 및 암모니아의 기체 유량(전구체 가스로서)을 상대적으로 조정함으로써, 확산 장벽 층으로서 예를 들어, 보다 더 밀도가 높은 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 층을 적용하는 것을 또한 가능하게 한다. 따라서, 가능한 유리할 수도 있는, 이중 반사방지 코팅을 형성하기 위해, 적절한 두께를 선택함으로써 또한 가능하다.

[0035] 그리고 난 다음에, 스크린 프린트된 접촉 구조는, 그러한 층 상에 임의적으로 프린트될 수도 있다. 한편으로는, 상기 스크린 프린트된 접촉이 점화될 수도 있고, 다른 한편으로는, 연속로 내의 적절한 온도 프로파일을 설정함으로써, 안정화 처리 단계의 적어도 일부가 전체적으로 상기 태양 전지의 효율을 안정화시키기 위해 동시에 또한 수행될 수도 있도록, 공통의 높은-온도 단계에서, 제조된 상기 실리콘 기판은 연속로를 따라 보내진 다음에, 이렇게 함으로써 상이한 온도 영역을 따라 통과한다. 예를 들어, 상기 수소-함유 층에 함유된 수소의 상기 실리콘 기판으로의 침투가 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 점화 단계(firing step) 동안에 일어날 수도 있고, 그 다음에 상기 기판은 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 빠르게 냉각될 수도 있고, 예를 들어 적어도 10 초의 기간 동안에 바람직하게는 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 유지될 수도 있다. 상기 연속로 안의 이러한 사전 처리와 함께, 과잉 소수 전하 캐리어의 발생에 의한 실질적인 재생은 상승된 온도에서 수행될 수도 있다.

[0036] 하나의 실시형태에 따라서, 상기 과잉 소수 전하 캐리어는, 예를 들어, 상기 실리콘 기판이 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에 유지된 후에, 그 다음의 방법 단계에서 발생될 수도 있다. 다시 말해서, 수소가 상기 실리콘 기판으로 도입된 후에, 상기 실리콘 기판은, 과잉 소수 전하 캐리어의 발생 없이, 상승된 온도에서 첫 번째로 유지될 수도 있다. 상기 수소화된 실리콘 기판은 이런 이유로 첫 번째로만 예비처리되고, 상기 실질적인 재생 공정은, 동일한 디바이스 또는 상이한 디바이스에서, 별도로 그 다음에 수행된다.

[0037] 대안적으로, 하나의 실시형태에 따라서, 상기 과잉 소수 전하 캐리어는, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위 내에 상기 실리콘 기판의 유지와 함께 공통의 방법 단계에서 발생될 수도 있다. 다시 말해서, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 상기 실리콘 기판을 유지하는 단계는, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 특히 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 과잉 소수 전하 캐리어를 발생시키는 단계와 결합될 수도 있는 것으로 관찰되고 있다. 과잉 소수 전하 캐리어는, 이렇게 함으로써, 상기 실리콘 기판이 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 유지되는 한, 예를 들어, 조명에 의해 상기 실리콘 기판에서 이미 발생될 수도 있다. 전체적으로, 상기 안정화 처리 단계의 지속의 상당한 단축(considerable shortening)은, 결과로서 예상될 것이다.

[0038] 하나의 실시형태에 따라, 광기전력 소자의 생산의 상황 내의 상기 안정화 처리 단계를 수행하기 위해 명확하게 설계된 디바이스는, 냉각 영역 내의 상기 실리콘 기판을 적극적으로 냉각시키기 위한 냉각 디바이스를 포함할 수도 있다. 적극적인 냉각(Active cooling)은, 이로 인하여, 상기 실리콘 기판이 방사능에 의해 주로 환경(surroundings)으로 열을 수동적으로 발산하지 않고, 상기 실리콘 기판의 열 손실은, 예를 들어, 강제 대류(forced convection)와 같은, 추가적인 측정 및/또는 효과에 의해 적극적으로 뒷받침됨을 의미하는 것으로 이해될 수도 있다.

[0039] 하나의 실시형태에 따라, 상기 냉각 디바이스는, 예를 들어, 상기 냉각 영역으로 냉각 가스를 불기 위한 팬을 포함할 수도 있다(the cooling device may comprise, for example, a fan for blowing a cooling gas into the cooling zone). 예를 들어, 상기 냉각 디바이스는, 상기 냉각 영역으로 국부적으로, 비활성 기체, 예를 들어, 질소를 불기 위한 목적으로 디자인 될 수도 있다. 이렇게 함으로써, 상기 가스는, 예를 들어, 주위 온도의 영역에서 낮은 온도, 바람직하게는 적어도 현저하게 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하이지만, 적어도 현저하게 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하를 가질 수도 있다. 상기 들어온 가스(blow-in gas)의 온도 및 흐름은, 예를 들어 60 K/s 이상의 상기 실리콘 기판에 대한 원하는 높은 냉각 속도가 상기 냉각 영역에서 달성되도록 적절하게 선택될 수도 있다.

[0040] 본 발명의 실시형태의 가능한 특징 및 장점이, 본 발명에 따른 방법에 관하여 일부 및 본 발명에 따른 디바이스에 관하여 일부에서 본원에 기재되어 있음이 지적되고 있다. 본 분야에서의 통상의 기술자는, 상기 기재된 특징이 적절하게 교환될 수도 있거나 조합될 수도 있고, 상기 방법에서 디바이스로 및 그 반대의 유사한 방식으로 전환될 수도 있음을 인식할 것이다.

[0041] 본 분야의 통상의 기술자는, 광기전력 소자를 생산하기 위한 본 발명에 따른 방법은, 추가적인 방법 단계, 예를 들어 세정 단계, 반사방지 층, 패시베이션 층 또는 반사 층 등으로서 적절한 유전체 층을 형성하기 위한 단계, 상기 실리콘 기판 내의 전기 접촉 또는 추가적인 도핑된 영역을 형성하기 위한 추가적인 단계를 또한 포함할 수도 있음을 추가적으로 인식할 것이다. 상기 안정화 처리 단계를 수행하기 위한 상기 기재된 디바이스는 또한, 예를 들어, 상기 실리콘 태양 전지의 생산에서 유리하게 사용될 수도 있는 바와 같이, 상기 기재된 특징, 추가

적인 구조적인 및 기능적인 특징을 더할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0042]

본 발명의 상기 기재된 및 추가적인 가능한 측면, 특징 및 장점은, 수반하는 도면에 관하여 특정한 실시형태의 하기의 기술로부터 분명할 것이고, 어떠한 기재 및 도면도 본 발명을 한정하는 것으로 이해되지 않아야 한다.

도 1은, 예를 들어, 저하 또는 재생과 같은 개별적인 상태 사이에 연관된 전이 및 실리콘 기관 내의 결합 상태가 설명될 수도 있는, 3 상태 모델(three-state model)을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시형태에 따른 광기전력 소자의 생산의 상황 내의 실리콘 기관을 처리하기 위한 디바이스를 나타낸 것이다.

도 3은, 도 2에 나타난 디바이스를 통해 통과 동안의 기관의 온도 프로파일을 나타낸 것이다.

상기 도면은, 단지 도식적으로 나타낸 것이고, 규모에 충실하지 않다. 도면에서, 이러한 참고 번호는 동일한 것 또는 동일한 효과를 가지는 특징을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043]

본 발명의 선호되는 실시형태의 서술

[0044]

본원의 하기에 기재된 본 발명의 실시형태는, 가장 넓은 의미에서의 예를 들어, 태양 전지 및 태양광 모듈(solar modules)과 같은, 실리콘-기초된 광기전력 소자에서 무해한 전기학상으로 활동적인 결합을 제공하거나 부동태화(passivating)를 위한 방법에 관한 것이다. 특히, 상기 결합은, 상기 태양 전지(조명 하의 효율, 전류, 전압)의, 특히 단결정의, 뿐만 아니라 또한 일반적으로 다결정 실리콘 또는 태양 전지의, 이에 대해 의존적인 것인, 출발 물질 및 전기 성능 파라미터의 품질(소수 전하 캐리어의 (통계적인) 수명에 의해 기재됨)을 상당히 감소시킬 수도 있는, 문헌에 기재된 바와 같은, 붕소-산소 연관된 결합일 수도 있다. 본원에 제안된 상기 방법의 작용은, 그 밖의 결합에서 너무 배제되는 것은 아니다.

[0045]

태양 전지 또는 태양광 모듈은, 중간 형태로서 열 사용 없이 부수적인 자외선/가시광선/적외선의 에너지를 전기적으로 사용가능한 에너지로 전환하기 위해 사용된다. 상기 내부의 광 효과(photo effect)는, 반도체 물질(예를 들어, 실리콘)에서의 전자가, 활동적으로 방해된 밴드 갭을 넘어서 전자기 방사선에 의해 여기되고, 이에 따라 상기 반도체의 밴드 갭에 상응하는 에너지를 적어도 흡수하는 것을 목적으로 사용된다. 본 분야의 통상의 기술자는, 여기된 (현재 이동성이 있는) 전자가 이의 원래의 원자를 떠나고, 그리고 난 다음에 상기 원래(중성의) 원자는 과잉 양전하("분실한" 전자 = 홀)이 남아있기 때문에, 이런 연유로 전자-홀 쌍의 여기를 나타낸다(The person skilled in the art refers in this connection to the excitation of an electron-hole pair, because the excited (now mobile) electron leaves its original atom and the original (neutral) atom is then left with an excess positive charge (a "missing" electron = hole)). 여기된다면, 이동 전자(mobile electron)가 (양전하된) 원자에 의해 또 다시 포획되고(trapped), 중간에 있어서 저장된 에너지(상기 밴드 갭에 상응하는)는 또 다시 상실된다. 이러한 경우에 본 분야의 통상의 기술자는, 전자-홀 쌍의 재결합(recombination)을 나타낸다. 재결합 작동은 적어도 하나의 전자 및 하나의 홀을 필연적으로 필요로 한다.

[0046]

사용가능한 빛의 포획된 에너지를 제공하기 위해, 전자 및 홀은 서로 분리되어야 한다. 일반적인 태양 전지에, 이는, 구성요소에서 서로 인접한 전자-풍부(n-타입 도핑된) 영역[electron-rich (n-type doped) region] 및 전자-고갈된 홀-풍부(p-타입 도핑된) 영역[electron-depleted hole-rich (p-type doped) region]을 배열하고, 소위 pn 접합을 형성함으로써 달성된다. 인접한 영역에서 이동 전자 또는 홀의 농도 차이 및 상기 전하 운반체의 결과적으로 형성된 확산으로 인하여, 전위 기울기는 상기 pn 접합에서 형성된다. 이러한 잠재적인 기울기는, 재결합이 억제된 결과로서, 전자-홀 쌍의 공간적인 분리를 가능하게 하고, 상기 저장된 에너지는, 양극성에 따라 분리된 이에 상응하여 배열된 금속 접촉을 통해 외부의 소비자에게 이용될 수도 있다. 보다 상세한 기재는, 상기 설정된 문헌에서 발견될 것이다.

[0047]

발생하기 위한 전자-홀 쌍의 이러한 공간 분리를 위해, 소수 전하 캐리어, 다시 말해서 반도체 기관의 흡수체 물질의 상기 반도체 타입과 상호 보완적인 전하 캐리어는, 상기 흡수체 물질에서 상기 pn 접합의 영역으로 확산할 수 있어야 한다. 만약 상기 흡수체 물질이, 전자 및 홀이 서로 교대로 결합될 수도 있고, 따라서 재결합 공정(recombination process)을 가져올 수도 있는 다수의 재결합-활동적인 결합을 가진다면, 그렇지 않으면 전기

적으로 사용가능한 에너지는, 외부의 소비자에게 상실되고, 상기 태양 전지의 전기적인 성능은 악화된다.

- [0048] 결정의 밀도, 또는 전자-홀 쌍의 결과로 초래된 (쉽게 측정가능한) 수단 수명은, 따라서, 그것으로부터 생산된 상기 태양 전지의 전기적 성능 및 반도체 물질의 품질에 대한 중요한 파라미터이다.
- [0049] 태양 전지에 대해, 결정질 실리콘은, 전자-홀 쌍이 발생하는 흡수체 물질로서 사용될 수도 있다. 본 분야의 통상의 기술자는 단결정 및 다결정 물질을 구별하고, 다결정 물질은 사용된 상기 생산 공정 때문에, 다수의 개별적인 결정으로 구성된 것이다. 상기 상이한 생산 공정은 이렇게 함으로써 상기 물질의 상이한 특징을 결정한다.
- [0050] 단결정 실리콘의 경우에, 초크랄스키(Cz-Si)에 따른 공정이 주로 사용되고, 단일 실리콘 결정은 상기 용해된 실리콘으로부터 당겨진다. 상기 사용된 미가공의 실리콘은 주로 매우 순수하고, 주목할 만한 오염물질, 특히 산소가 없는 것이다. 그러나, 초크랄스키 공정에서, 상기 실리콘의 높은 화학적 반응성, 상기 사용된 온도(실리콘의 용해 온도: 1410 °C), 용해에서의 관습적인 방식(convention in the melt) 및 도가니의 회전에 의해 공격을 받고, 상기 잔류한 용해물 내로 부분적으로 용해된다. 이러한 것은 일반적으로, 석영 도가니로부터 산소가 바람직하지 않게 상기 용해물에서 축적되고, 이질적인 물질 오염물질로서 상기 단일 실리콘 결정 내로 포함되는 결과를 가진다. 일반적으로, Cz-Si의 격자 사이의 산소 함량(interstitial oxygen content)은, 5×10^{17} 내지 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에 있다. 상한 치수는, 용해도에 의해 제공된다. 초크랄스키 공정에서, 전체로서 상기 결정에서 더 낮은 산소 농도는, 예를 들어, 용해물에서 대류를 방해하는 자기장에 의하여, 추진된 방법에 의해서만 쉽게 달성될 수도 있다.
- [0051] 매우 순수하고, 또한 특히 전자 산업을 위해 낮은-산소 단일 실리콘 결정을 제공하는 "플롯-존(float-zone)" 공정에 의해 생산된 단결정 물질은, 높은 비용으로 인하여 실리콘-기초된 태양 전지의 생산에서 좀처럼 사용되지 않는다.
- [0052] 다결정 실리콘은 상이한 공정에 의해 일반적으로 생산되고, 용해된 실리콘은, (코팅된) 석영 주형(예를 들어, 브릿지만 공정(Bridgman process))에서 1 방향으로 결정체를 이루고, 다수의 미결정은 일반적으로 단일 결정을 대신하여 형성한다. 초크랄스키 공정과 대조적으로, 상기 용해물은 이러한 경우에 회전하지 않고, 대류 움직임이 더 작아진다. 이러한 이유에서, 상기 사용된 석영 주형은, 상기 용해된 실리콘에 의해 덜 공격을 받고, 보다 적은 산소가 상기 용해된 실리콘 내로 이동한다. 상기 공정에 따라, 상기 다결정 물질의 상기 산소 함량은 초크랄스키 공정에서보다 더 낮고, 전형적으로 5×10^{16} 내지 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에 있다. 그러나, 적절한 실행과 함께, 상기 미결정은 나중에 생산된 상기 태양 전지의 크기에 도달할 수도 있고, 그 결과 이는 사실상 단결정 물질이다. 본 분야의 통상의 기술자는, 유사-단결정 물질, 그러나 상기 초크랄스키 공정에 의해 생산된 물질과 비교된 보다 낮은 산소 함량을 가질 수도 있는 물질을 나타낸다.
- [0053] 인접한 미결정 사이의 결정 경계가 강한 재결합 중심으로서 작용하고, 관점의 공정 포인트로부터 문제가 있을 수도 있기 때문에, 상기 다결정 물질의 품질은 이에 대응하는 단결정 물질의 품질보다 낮다(The quality of the multicrystalline material is often lower than that of the corresponding monocrystalline material because the grain boundaries between adjacent crystallites act as strong recombination centres and may be problematic from a process point of view). 이러한 것은, 단결정 태양 전지가 일반적으로 비교가능한 다결정 태양 전지보다 높은 효율을 가지는 결과를 가진다.
- [0054] pn 접합을 생산할 수도 있도록, 상기 흡수체 물질은 도핑되어야 한다. 상기 생산된 물질은, 인이 도판트로서 주로 사용되는 경우에, 전자-풍부(n-타입), 또는 붕소 또는 갈륨이 도판트로서 선택되는 경우에, 홀-풍부(p-타입)일 수도 있다. 그러나, 결정 및 용해물에서 이의 보다 나은(거의 동일한) 용해성 행동으로 인하여, 붕소는 상기 실리콘 결정의 성장 방향에 따라 갈륨보다 더 균일하게 분포되고, 따라서, 갈륨보다 도판트로서 보다 널리 사용된다. 의도적으로 또는 비의도적인 혼합된 도핑이 또한 통상적이다. 통상적인 도핑은 1×10^{14} 내지 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에 있고, 상기 수치는 상기 흡수체 물질의 양극성, 상기 태양 전지의 구성에 따라 구체적으로 사용된다.
- [0055] 붕소 및 산소가 상기 실리콘 결정에 동시에 존재하는 경우에, 붕소-산소 연관된 결함은, 조명 또는 전하 캐리어 주입 하에, 다시 말해서 태양 전지 및 모듈의 전형적인 작업 조건 하에서, 실온에서 수 시간 내에 활성화되거나 형성될 수도 있는 것으로 추가적으로 알려져 있고; 강한 재결합-활성 중심으로서 이러한 결함은, 상기 소수 전하 캐리어의 수명, 따라서 또한 상기 태양 전지/태양광 모듈의 전기적 성능을 제한할 수도 있다. 이러한 연유

로, 본 분야의 통상의 기술자는, 붕소-산소 연관된 결함[도 1을 참고하라: 저하에 의해 비활성(어닐 처리된) 상태 A에서 활성(저하된) 상태 B로의 전이(transition from the inactive (annealed) state A by degradation to the active (degraded) state B)] 또는 붕소-산소 관련된 결함에 의한 제한을 나타낸다. 붕소-산소 관련된 결함 뿐만 아니라 그 밖의 조명-유도된 결함으로 인한 것은, 덜 정확한 표현 빛-유도된 결함은, 또한 공통의 이러한 이유로 인한 것이다.

[0056] 상기 활성화된 및 따라서 재결합-활성 붕소-산소 관련된 결함(도 1을 참고하라: 상태 B)은, 어둠에서 100 내지 200 °C 또는 100 내지 300 °C의 짧은 시간 동안 열을 가함으로서 또 다시 재결합-비활성 상태로 전환(도 1을 참고하라: 어닐링에 의해 활성 상태 B에서 상기 비활성 상태 A로의 전환)될 수도 있다. 그러나, 상기 붕소-산소 관련된 저하는, 상기 결함이 준안정(metastable)으로 또한 불리도록, 회복된 조명 또는 전하 캐리어 주입으로 또 다시 진행한다.

[0057] 상기 (활성화된) 결함의 비중은, 상기 실리콘 기판에서, 붕소 농도에 대략 선형적으로(linearly) 달라지고, 산소 농도에 따라 대략 이차식적으로(quadratically) 달라진다. 따라서, 이러한 효과는, 특히, 초크랄스키 공정에 의해 생산된 붕소-도핑된 산소-풍부 실리콘 물질에 관련된 것이다. 많이 도핑된(붕소 함량 1×10^{16} 또는 적어도 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), 산소-풍부(함량 1×10^{18} 또는 적어도 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 기판을 기초로 한 태양 전지의 경우에, 상기 효율은 이로 인하여 현저하게 감소될 수도 있다(~ 1 %abs 효율 손실). 구체적인 저하 손실은 사용된 태양 전지의 구성에 따라 다양할 수도 있다.

[0058] 그러나, 전형적으로 더 낮은 산소 오염물질을 가지는 다결정 실리콘 물질은 또한, 붕소가 우세한 도판트가 아닌 실리콘 물질, 특히 붕소 첨가로 부분적으로 보충된 인-도핑된 물질이 하는 것처럼, 효과를 나타냄을 또한 보여주고 있다(It has also been shown, however, that multicrystalline silicon materials having typically lower oxygen contamination also exhibit the effect, as do silicon materials in which boron is not the dominant dopant, in particular also phosphorus-doped partially compensated materials with boron additions).

[0059] 지금까지, 붕소-산소 연관된 저하의 문제를 해결하거나 피하기 위한 4 가지 접근법이 특히 알려져 있다.

[0060] 첫 번째 접근법은, 실리콘 결정의 원하지 않는 산소 오염을 최소화함으로써 출발한다. 한편으로는, 석영 도가니의 신규한 코팅은, 이의 용해를 예방하기 위한 것이다. 다른 한편으로는, 특히 초크랄스키 공정에서, 상기 석영 도가니로부터의 물질의 제거가 최소화될 수도 있는 것의 결과로서, 자기장은, 상기 용해된 실리콘의 대류 움직임이 상기 석영 도가니에서 직접적으로 억제되는데 사용된다. 이에 부응하여 생산된 MCz 실리콘은, 1×10^{17} 내지 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에서 이에 해당하는 보다 낮은 산소 농도를 가진다. 그러나, 상기 생산 공정은 일반적으로 보다 비싸고, 상기 보통의 공정과 비교된 바와 같이 단점에 보다 취약하다.

[0061] 두 번째 접근법은, 출발 물질에서 붕소의 농도를 감소시키는 것을 기초로 한다. 붕소-산소 연관된 결함에 의한 제한이 없는 잠재적인 효율이 약 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 의 도핑에서 최대화되면서, 만약 상기 붕소-산소 연관된 저하가 고려된다면 보다 낮은 도핑에서만 최대치에 도달함을 상기 이론적인 계산은 나타낸다. 그러나, 보다 낮게 도핑된 물질이 보다 낮은 저하 손실을 당할지라도, 상기 최대 효율 가능성이 완전하게 이용되지 않을 수도 있도록, 상기 최대한의 효율 가능성이 도핑 감소(doping fall)로서 감소한다. 상기 실리콘 기판의 최적의 도핑은 상기 태양 전지의 구체적인 구성에 따라 달라진다. 이러한 접근은 특히, 산소-풍부한 Cz 실리콘의 경우에, 1×10^{15} 내지 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에서 붕소 농도를 가지는 물질을 사용한, 대부분의 제조자에 의해 현재 적용된 것이다.

[0062] 세 번째 접근법에서, 상기 도판트 붕소는, 예를 들어 갈륨으로 대체된다. 갈륨이 사용된 경우에, 어떠한 해당하는 결함이 발생하지 않거나 또는 상기 결함이 재결합-비활성임을 나타낼 가능성이 있다. 그러나, 붕소와 달리, 갈륨은, 상기 결정화 방향 상에 균일하게 도핑된 결정을 생산하기 위한 기술적인 도전의 결과로서, 결정 및 용해에서의 최적의 용해도 행동(optimum solubility behaviour)을 가지지 않는다. 결정에 대한 상기 공정의 보다 높은 민감성 및 보다 많은 물질의 낭비 및 이에 따른 보다 높은 비용이 결과이다. 따라서, 이러한 접근이 경제적으로 실현가능할지 여부는 의심스럽다.

[0063] 네 번째 접근법은, 상기 붕소-산소 연관된 결함이 전하 캐리어 주입, 다시 말해서, 저하, 또는 어둠 속에서의 가열, 다시 말해서 어닐링에 의해 서로 전환될 수도 있는, 비활성(도 1을 참고하라: 상태 A) 및 활성 상태(도 1을 참고하라: 상태 B)에서 뿐만 아니라, 현재의 지식에 따르면, 재생에 활성 상태 B로부터 형성되는, 세 번째

재결합-비활성 "재생된" 상태(도 1을 참고하라: 상태 C)를 나타낼 수도 있음을 사실의 사용을 이용한다[The fourth approach makes use of the fact that the boron-oxygen correlated defect may be present not only in an inactive (see Figure 1: state A) and an active state (see Figure 1: state B), which may be converted into one another by charge carrier injection, that is to say degradation, or heating in the dark, that is to say annealing, but also in a third recombination-inactive "regenerated" state (see Figure 1: state C) which, according to current knowledge, forms from the active state B by regeneration].

- [0064] 이러한 상태는, (a) 이러한 것은 약하거나 또는 무시해도 될 정도의 재결합 활성도를 소유하고, (b) 조명 또는 온도 < 150 °C에서의 전하 캐리어 주입 하에, 다시 말해서, 결함의 갱신된 활성화(renewed activation), 초기에 존재하는 비활성 상태와 대조적으로 안정적이고, 따라서 저하가 발생하지 않는 것을 특히 특징으로 한다.
- [0065] 본 지식에 따라, 활성 결함, 다시 말해서 상태 B의 비활성 세 번째 상태 C로의 전환은, 50 내지 230 °C의 범위에서 예를 들어, 약간 증가된 온도에서 순방향으로 상기 태양 전지의 작동 또는 조명에 의한 전하 캐리어 주입, 결함의 전환을 가속화하는 보다 높은 온도 또는 보다 많은 과잉 전하 캐리어 밀도를 필요로 한다. 상기 존재하는 결함의 전환으로 인하여, 산소 및 붕소 함량과 관련하여 이러한 접근에서의 어떠한 제한이 없다.
- [0066] 활성 결함(상태 B)에서 상기 기재된 세 번째 "재생된" 상태 C로의 전환하는 공정은, "재생"으로서 하기의 본원에 나타내어 있고, DE 10 2006 012 920.2에 상세하게 기재되어 있고 청구되어 있다.
- [0067] 재생 공정의 경제는, 재생된, 유리한 상태 C로의 충분한 다수의 결함을 제공하기 위해 필요로 하는 시간의 기간, 또는 재생의 속도에 따라 실질적으로 달라진다. 따라서, 시간의 필요로 하는 기간을 감소시키고, 재생의 속도를 증가시킬 수 있는 공정은 많은 경제적인 관심이다.
- [0068] "재생"으로서 나타낸 상기 공정이, 보다 효율적으로 다시 말해서, 보다 짧은 시간 및 보다 낮은 비용으로 수행될 수도 있도록, 광기전력 소자를 생산하기 위한 방법을 제공하는 것을 그 중에서도 본 발명의 목적으로 나타낼 수도 있고, 따라서, 실리콘-기초 태양 전지의 효율 가능성이 보다 좋게 사용될 수도 있다. 상기 기재된 생산 공정은 또한 실리콘에서 그 밖의 결함에도 작용하는 것이 제외되지 않고, 또한 약간의 개조가 사용될 수도 있다.
- [0069] 본 발명의 하나의 실시형태에 따라, 하기의 단계를 포함하는, 광기전력 소자, 예를 들어 사용가능한 태양 전지 또는 모듈 또는 전구체를 생산하기 위한 방법이 제공되어 있다:
- [0070] 예를 들어, 붕소 또는 임의적으로 상이한 도판트로 도핑된 산소-함유 실리콘 기판을 제공하는 단계, 및 상기 실리콘 기판의 표면에 pn 접합을 형성하기 위한 에미터 층을 형성하는 단계로서, 이로 인하여,
- [0071] (a) 수소는 상기 실리콘 기판 내로 도입되고,
- [0072] (b) 만약 구체적인 공정에서 필요로 한다면, 상기 기판은, 만약 어떠한 신선한 수소가 이러한 시기(phase)에 상기 실리콘 기판 내로 도입되지 않는다면, 오직 짧은 시간 동안 > 450 °C의 온도를 경험하고,
- [0073] (c) 상기 기판은 시간의 특정한 기간 동안에 230 내지 450 °C의 온도 범위에서 임의적으로 유지되고, 과잉 소수 전하 캐리어는 이러한 시기 동안에 상기 기판에서 임의적으로 발생되고, 그 다음에, 임의적으로,
- [0074] (d) 상기 기판은 온도 범위 50 내지 230 °C에서 유지되고, 과잉 소수 전하 캐리어는 이러한 시기 동안에 발생된다.
- [0075] 공정 단계 (d)는 DE 10 2006 012 920 A1에 따른 방법에 부합한다. 본원에 나타낸 부분적인 단계 (a) 내지 (c)를 가지는 방법은, DE 10 2006 012 920 A1에 기재된 공정이 최적화될 수도 있는 이러한 방식으로 광기전력 소자를 변경하는 것을 그 중에서도 목표로 하고, 따라서 경제적으로 매력적인 방식으로 진행될 수도 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 방법에 사용된 상기 실리콘 기판은, 초크랄스키 공정에 의해 생산된 웨이퍼일 수도 있고, 1×10^{15} 내지 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 의 범위에서 붕소 도핑을 가진다. 이러한 웨이퍼는, 예를 들어, 1×10^{17} 내지 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 이의 생산으로부터 기인하여, 특정한 산소 농도를 가진다. 그러나, 상기 가스 또는 액체 상으로부터 캐리어 상에 증착된 예를 들어, 다결정 실리콘 웨이퍼 또는 실리콘 층과 같은, 그 밖의 붕소-도핑된, 산소-함유 실리콘 기판을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0077] 전자-홀 쌍의 분리를 필요로 하는 전위 기울기(pn 접합)을 야기하기 위해, 에미터는 상기 실리콘 기판의 표면

상에 본 발명에 따라 형성된다. 이러한 것은, 상기 기관의 상기 반도체 유형에 상반되는 반도체 유형을 일반적으로 가지는 영역이다. 만약 붕소가 상기 기관에서 우세한 도판트라면, 상기 기관은 p-도핑된 것이다. 상기 기관의 상기 반도체 유형은, 만약 인과 같은, n-도핑 물질의 이에 대응하는 양이 존재한다면, 붕소 도핑에도 불구하고 n-타입임을, 배제할 수 없다. 상기 에미터의 형성은, 예를 들어, 인(p-타입 기관의 경우에) 또는 붕소(n-타입 기관의 경우에)과 같은 도판트의 표면적인 확산(superficial diffusion)에 의해 일어날 수도 있다. 이러한 확산은, 800 °C 이상의 온도에서 일반적으로 수행된다. 그러나, 상이한 방법은, 이에 대응하는 에미터 층을 생산하기 위해 또한 사용될 수도 있다. 예를 들어, 이에 해당하는 양극성의 에미터 층은, 기체 또는 액체 상 또는 플라즈마로부터 상기 기관 표면 상에 증착될 수도 있다. 에미터 층을 생산하기 위한 추가적인 가능성은, 이에 대응하는 물질의 합금일 수도 있다. 게다가, 상기 실리콘 기관의 표면은, 완전하게 뒤덮이지 않아야 한다. 에미터 층과 상기 전면 및/또는 후면 상의 표면의 부분적인 영역만을 덮는 것으로 충분할 수도 있다.

[0078] 상기 에미터 및 상기 기관이 상기 동일한 반도체 유형의 것인 경우는, 상기 원하는 가능한 기울기를 조래하는 밴드 밴딩(band bending)을 인터페이스에서 확립되도록, 예를 들어, 만약 상기 기관 및 상기 에미터 층이 매우 상이한 밴드 구조(헤테로 구조)를 가진다면, 또한 달성될 수도 있다. 경계선상의 경우에서, 이에 대응하는 선택된 금속이 이러한 밴드 밴딩(MIS 구조)를 또한 유도할 수도 있기 때문에, 반도체는 사용되어야 할 필요는 없다.

[0079] 실리콘 결정이 수소의 충분한 양을 전형적으로 포함하지 않기 때문에, 실리콘 기관으로 수소의 도입은, 본 발명에 따른 방법의 상황 내에서 필수적이다.

[0080] 수소는 매우 넓은 다양한 방법에 의해 도입될 수도 있다. 예를 들어, 상기 수소는, 상이한 기능(예를 들어, 상기 표면의 패시베이션(passivation), 반사방지 코팅)을 가질 수도 있고, 상기 실리콘 결정을 관통할 수도 있는, 수소화된 질화 실리콘(a-SiNx:H), 수소화된 탄화 실리콘(a-SiCx:H), 수소화된 산화 실리콘(a-SiOx:H), 수소화된 실리콘 산화 질소(a-SiOxNy:H), 수소화된 산화 알루미늄(Al_2O_3), 수소화된 비결정질 실리콘(a-Si:H) 또는 비교 가능한 층과 같은, 하나 또는 둘 다의 면에 적용된 코팅으로부터의 온도 단계의 상황 내에 방출될 수도 있다. 특히, 상기 층에 결합된 수소가 방출되는 온도와 관련하여, 정확한 파라미터는, 층에서 층으로 다양하고, 상이한 실시형태에서 기재되어 있다. 비교가능한 층에 대한 해당하는 유사한 실시형태는, 본 분야의 통상의 기술자에게 분명할 것이다.

[0081] 상기 금속 접촉의 생산이 수소화된 코팅으로부터 수소의 방출을 또한 유도할 수도 있는 높은-온도 단계를 필요로 할 수도 있는 이러한 지점에서 언급되어야 한다.

[0082] 하나의 실시형태에 따라서, 상기 실리콘 기관으로 침투될 수 있는, 600 °C 이상의 온도에서 높은-온도 단계 동안에 재구조화되고, 원자 및 분자 형태에서의 수소를 방출하는, 수소원 수소화된 질화실리콘(a-SiNx:H)으로서 사용된다. 방출된 수소의 양은

[0083] (a) 높은-온도 단계 전에 상기 층의 조성,

[0084] (b) 최대 온도,

[0085] (c) 온도 프로파일, 특히 높은-온도 단계의 기간

[0086] 에 따라 달라질 수도 있다.

[0087] 일반적으로, 보다 많은 수소가 보다 높은 온도에서 보다 빠른 속도로 방출된다. 게다가, 만약 상기 수소가 상기 기관의 도처에 분포되고, 또한 특히 상기 기관 내로 깊이 침투한다면, 이는 편리하다.

[0088] 상기 높은-온도 단계 동안에 상기 온도 관리는,

[0089] (I) 600 °C 초과와 온도가 수소의 방출을 유도하는 것을 달성하고,

[0090] (II) 상기 온도 관리 및 기간은 수소의 충분한 양이 상기 기관 내로 확산되도록 하고, 및

[0091] (III) 상기 기관에서의 수소의 분포가 보장하는,

[0092] 것을 선택하도록 한 것이다.

[0093] 예를 들어, 이러한 것은, 온도 > 750 °C가 몇 초 동안 존재하는, 태양 전지의 상기 금속 접촉을 합금하는 공정의 상황 내에서 달성될 수도 있다.

- [0094] 논증은, 예를 들어, 수소화된 탄화실리콘, 수소화된 산화실리콘 또는 수소화된 실리콘 산질화물(hydrogenated silicon oxynitrides)과 같은, 높은-온도 단계의 상황 내에 수소를 방출하는 유사한 층과 유사하다. 상기 온도 관리의 이에 대응하는 유사한 개조는, 본 분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다.
- [0095] 추가적인 실시형태에 따라, 온도 > 250 °C에서 온도 단계의 상황 내에, 상기 기판 내로 침투할 수도 있는, 수소를 방출할 수 있는, 수소원 수소화된 산화 알루미늄(Al_2O_3)으로서 사용된다. 여기에, 상기에 기재된 질화 실리콘의 경우와 유사하게, 최대 온도, 온도 프로파일 및 기간은, 상기 기판에서 충분히 높고 잘 분포된 수소 농도를 달성하기 위해, 이에 따라 선택될 것이다. 상기 기판에서 수소의 분포를 뒷받침하기 위해, 과잉 소수 전하 캐리어는 상기 온도 단계 동안에 상기 기판에 발생될 수도 있다. 이러한 것은, 예를 들어, 조명 또는 예를 들어, 외부 전류에서의 통과에 의해, 영향을 받을 수도 있다.
- [0096] 추가적인 실시형태에 따라, 수소화된 비결정질 실리콘(a-Si:H)은 수소원으로서 사용되고, 수소는 온도 > 100 °C의 온도의 상황 내에 방출된다. 여기에, 예를 들어, 질화 실리콘 층 및 산화 알루미늄의 상기에 기재된 경우와 유사하게, 상기 최대 온도 및 온도 프로파일 및 기간은, 상기 기판에서 충분하게 높고 널리 분포된 수소 농도를 달성하기 위해, 이에 따라 선택될 것이다. 상기 기판에서 수소의 분포를 뒷받침하기 위해, 과잉 소수 전하 캐리어는 상기 온도 단계 동안에 상기 기판에서 발생될 수도 있다. 이러한 것은, 예를 들어 조명 또는 예를 들어 외부 전류에서의 통과에 의해 영향을 받을 수도 있다.
- [0097] 추가적인 실시형태에 따라서, 예를 들어, 상기에 언급된 층의 다층 시스템이 또한 사용될 수도 있다. 예를 들어, 상기 층 시스템은, 상기 기판에 인접한 층이 수소원으로서 제공되고, 적어도 하나의 추가적인 층이 이에 위치되는 이러한 형태로 있을 수도 있다.
- [0098] 상기 추가적인 층의 적어도 하나는 수소 확산 장벽층으로서 작용할 수도 있고, 다시 말해서, 추가적인 층은 밑에 있는 수소-함유 층보다 수소에 덜 투과시킬 수 있고, 높은-온도 단계의 상황 내의 그러한 층을 따라 수소의 확산이 상대적으로 느리게만 진행된다. 이러한 경우에, 이러한 층은 수소 반사면(hydrogen reflector)으로서 작용하고, 상기 수소원으로부터 방출된 상기 수소는 상기 기판에서 보다 좋게 유지된다. 상기 소스 층으로부터 수소의 산출량, 다시 말해서, 기판 내로 확산된 수소의 양 대 방출되는 양의 비율이 이러한 경우에 더 좋고, 나중에 논의된 바와 같이, 보다 낮은 온도에서 외부-확산이 또한 최소화되기 때문에, 유리하다.
- [0099] 다른 층이 상기 소스층에서 상기 기판으로 수소의 확산에 영향을 미치지 않는, 상기 소스 층 및 상기 기판 사이의 또 다른 층을 배치하는 것이 원칙적으로 또한 가능할 수 있다. 수소에 대한 장벽 층은, 특정한 경우에 동일한 위치에서 유사하게 가능하다.
- [0100] 상기 기판 내로의 수소의 도입은 상이한 방식으로 또한 수행될 수도 있다. 예를 들어, 상기 수소는 상기 실리콘 기판 내로 주입될 수도 있고, 다시 말해서, 양성자는 이에 대응하여 가속화되고, 또한 상기 기판으로 향하여 발사된다. 상기 선택된 공정 파라미터, 특히 양성자의 에너지 뿐만 아니라 이의 양에 따라, 상기 기판에서의 수소 분포가 목적이 분명하게 생산될 수도 있다. 실제의 이온 주입은, 한편으로, 양성자의 깨짐이 발생할 수도 있는 결정 손상(crystal damage)을 치유하고, 다른 한편으로, 수소의 추가적인 재분배에 영향을 미칠 수도 있는, 높은-온도 단계 > 500 °C가 뒤따른다.
- [0101] 상기 기판 내로의 수소의 도입은, 예를 들어, 수소-함유 플라스마에서 또는 수소로 풍부한 대기로부터의 원자 수소(atomic hydrogen)의 확산에 의해 또한 추가적으로 일어날 수도 있다.
- [0102] 게다가, 상기 실리콘 기판으로 수소를 도입하는 그 밖의 방법은, 이들이 본원에 명쾌하게 언급되지 않을지라도, 또한 가능하다.
- [0103] 본 발명에 따른 방법의 상황 내에, 도입된 수소의 충분한 양이 상기 기판에 잔여하는 것이 추가적으로 바람직하다. 그 목적을 달성하기 위해, 그렇지 않다면, 수소 확산이 그렇지 않으면 중요한 정도로 발생하기 때문에, 상기 기판은, 상기-언급된 또는 그 밖의 소스로부터의 신선한 수소가 이용가능하지 않는 한, 연장된 기간 동안에, 온도 > 400 °C, 특히 > 450 °C에 있지 않아야 한다.
- [0104] 특히, 수소의 도입이 보다 높은 온도에서 필요로 하는 경우에, 예를 들어, 수소가 질화 실리콘과 같은 수소화된 층으로부터 방출되는 경우에, 상기 층이 상기 기판의 외부로 유출되는 것보다 상기 기판 내로 보다 낮은 수소를 방출하는, 온도 범위에서의 시간의 기간이 최소화되어야 한다.
- [0105] 이러한 것은, 보다 이동성이 있는 전하 상태에서의 수소를 배치할 수도 있고, 따라서 이의 유출을 뒷받침하기 때문에, 400 °C 이상, 특히 450 °C 이상의 온도에서 과잉 소수 전하 캐리어를 발생시키는 것이 추가적으로 유리할

수도 있다.

- [0106] 수소화된 질화 규소 층(a-SiNx:H)이 수소원으로서 사용된 실시형태에 따라, 예를 들어, 400 °C 내지 450 °C 사이의 온도 범위 및 600-650°C를 피하는 것 및 온도 650 °C 이상 내지 온도 450 °C 이하의 짧은 시간에 기판 온도를 보다 낮추는 것이 적절하고, 이에 의하여, 3 K/s 초과, 보다 30 K/s 초과와 특히 550 °C 이상에서의 냉각 속도가 적절하다.
- [0107] 이 점에서, 상기에 이미 기재된 바와 같이, 수소에 대한 적어도 하나의 확산 장벽 층을 가지는 실시형태는, 상기 수소가 논의되고 있는 > 400 °C 또는 > 450 °C의 온도 범위에서도 상기 기판으로부터 유출되는 것을 예방하기 때문에, 특히 유리할 수도 있다. 이러한 경우에, 0.3 K/s 초과와 보다 낮은 냉각 속도가 또한 허용될 수도 있다.
- [0108] 본 발명에 따른 방법의 상황 내에, 이는, 적어도 10 초 및 많아야 30 분의 시간의 특정한 기간 동안에 온도 범위 230 내지 450 °C에서 상기 기판을 유지하는 것이 유리할 수도 있다. 이러한 것은, 예를 들어, 온도 램프(temperature ramp)의 형태로, 또는 예를 들어, 안정기(plateau)의 형태로 달성될 수도 있다.
- [0109] 상기 기판 온도로서 재생의 속도를 증가시키는 것의 본 발명에 따른 방법에 의해 달성되기 위한 원하는 효과가, 보다 짧은 처리 시간 내에 달성될 수도 있음이 발견되었다. 게다가, 재생의 속도를 증가시키는 원하는 효과를 위해, 상기 기판에서 과잉 소수 전하 캐리어를 발생하는 것이 원칙적으로 필요로 하지 않는다. 하기에 설명된 바와 같이, 또한 상기 전하 상태(charge state)를 조정함으로써 상기 언급된 온도 범위에서의 수소의 확산에 영향을 주기 위해, 상기 기판에서 과잉 소수 전하 캐리어를 발생하는 것이 그럼에도 불구하고 유리할 수도 있다.
- [0110] 하나의 실시형태에 따라, 상기 기판은, 과잉 소수 전하 캐리어의 발생 없이 230 내지 450 °C의 범위의 온도에서 유지되고, 이에 의해 보다 높은 온도는, 상기 원하는 효과가 달성될 때까지, 상기 필요한 유지 시간을 감소시킨다. 그리고 난 다음에, 상기 기판은, 가파른 온도 램프(steep temperature ramp)를 가지는 실온으로 냉각된다. 상기 기판은 그 뒤에, DE 10 2006 012 920 A1에 기재된 바와 같이, 재생 공정으로 제공될 수도 있다.
- [0111] 또 다른 실시형태에 따라, 상기 기판은 과잉 소수 전하 캐리어의 발생 없이 230 내지 450 °C의 범위에서의 온도에서 유지되고, 이에 의해, 보다 높은 온도는 상기 원하는 효과가 달성될 때까지, 필요한 유지 시간을 감소시킨다. 즉시 그 후에, 상기 기판은 50 내지 230 °C의 온도 범위로 이동되고, 상기 재생 공정은, DE 10 2006 012 920 A1에 기재된 바와 유사한 방식으로 진행될 수도 있다.
- [0112] 또 다른 실시형태에 따라, 상기 기판은, 예를 들어 조명에 의해, 과잉 소수 전하 캐리어의 발생과 함께 230 내지 450 °C의 범위에서의 온도에서 유지되고, 이에 의해 보다 높은 온도는, 상기 원하는 효과가 달성될 때까지 상기 필요한 유지 시간을 감소시킨다. 재생의 속도를 증가시키는 것에 더하여, 특정한 상황 하에서 온도 > 230 °C에서도 부분적인 또는 완전한 재생될 수도 있다. 즉시 그 후에, 상기 기판은 50 내지 230 °C의 온도 범위로 이동되고, 상기 재생 공정은 필요에 따라 유지되고, 이미 부분적으로 발생하는 상기 재생으로 인하여 가속화된 방식으로 진행될 수도 있다.
- [0113] 본 발명에 따른 방법의 완전한 실시형태는, 하기의 실시예를 거쳐 설명될 것이다. 이러한 실시형태에서, 수소화된 질화 실리콘은 수소원으로서 사용되고, 상기 층은, 실리콘 웨이퍼의 하나의 면에만 적용된 것을 가지고, 그 맞은편 면(opposite side)은, 알루미늄으로 완전하게 뒤덮힌 것이다. 반사방지 코팅 및 패시베이션 층으로 또한 작용하는, 상기 질화 실리콘 층 상에, 예를 들어, 높은 온도에서 상기 질화 실리콘 층을 공격하는, 스크린 프린팅(screen printing)에 의해 국부적으로 적용되고, 따라서, 밑에 있는 실리콘과의 접촉을 확립하는, 금속성 페이스트가 있다. 상기 질화 실리콘 층으로부터의 수소의 방출은, 벨트 용광로(belt furnace)에서 750 °C 이상에서 전형적으로 일어나는, 광기전력 소자의 금속화의 전형적인 합금 공정의 상황 내에 일어난다.
- [0114] 도 2는, 태양 전지의 생산의 상황 내의 실리콘 기판의 처리를 위해 사용될 수도 있고, 본원에 기재된 상기 생산 방법의, 특히 이에 의해 수행될 안정화 처리 단계의 실시형태를 실행하기 위해 설계된, 특히 설정된 연속로 10의 형태에서의 디바이스를 나타낸 것이다.
- [0115] 상기 연속로(10)는, 유도된 롤러(driven rollers)(12)에 의해 움직일 수도 있는 벨트(14)를 가진다. 주입구 면(16) 상에, 실리콘 기판이 상기 벨트(14) 위에 배치될 수도 있고, 그 다음에, 상기 연속로(10)의 상이하게 가열된 영역을 통해 상기 벨트(14)에 의해 움직여진다. 상기 실리콘 기판은, 이전에 수소-함유 층으로 이들의 표면 상에 제공될 수도 있다. 게다가, 금속-함유 페이스트의 패턴은 상기 수소-함유 층으로 프린트될 수도 있고, 이로 인하여 상기 태양 전지에 대한 상기 금속 접촉은 궁극적으로 형성될 것이다.

- [0116] 예열하는 영역(18)에서, 상기 벨트(14) 상에 수송된 상기 실리콘 기관이 500 °C 이상까지의 온도로 예열될 수도 있는, 배열된 하나 또는 그 이상의 복사 난방기(radiant heaters)(20)가 있다.
- [0117] 인접한 최대한의 가열 영역(22)에서, 이를 통해 통과하는 실리콘 기관이 700 °C 이상까지의 온도로 짧은 시간 동안 가열될 수도 있는, 적어도 하나의 추가적인 복사 난방기(22)가 제공된다.
- [0118] 그 후에 냉각 영역(26)이 있다. 냉각 영역(26)에서, 바람직하게는 어떠한 복사 난방기가 없을 뿐만 아니라, 이를 통해 통과하는 실리콘 기관이 능동적으로 냉각될 수도 있는 냉각 디바이스(28)가 제공된다. 상기 냉각 디바이스는, 예를 들어, 상기 냉각 영역(26)으로 차가운 질소 가스를 불기 위한 팬의 형태로 있을 수도 있다.
- [0119] 온도 유지 영역(30)이 그 다음에 따른다. 온도 유지 영역(30)에서, 상기 실리콘 기관의 온도가 온도 유지 영역(30) 내의 230 °C 내지 450 °C의 범위에 유지될 수도 있는, 추가적인 복사 가열기(32)가 제공된다. 상기 온도 유지 영역(30)의 길이가, 제공된 처리량 속도에서, 벨트(14)에 의해 수송된 실리콘 기관은, 상기 온도 유지 영역(30)을 통해 이동되도록, 적어도 10 초를 필요로 하는 것과 같을 수도 있고, 이에 의해 이는 230 내지 450 °C의 온도 범위 내의 원하는 온도로 복사 난방기(32)에 의해 유지된다. 특히, 상기 온도 유지 영역(30)은, 예를 들어, 적어도 상기 최대 가열 영역(22)만큼, 바람직하게는 상기 최대 가열 영역보다 적어도 3 배, 바람직하게는 적어도 6 배 더 길 수도 있다. 전체로서 상기 연속로는, 예를 들어, 온도 유지 영역(30) 없이 통상적인 연속로의 2 배 이상일 수도 있다.
- [0120] 상기 실리콘 기관은, 그 다음에 이를 추가적으로 냉각시킬 수도 있는 쿨링 다운 영역(cooling down zone)(34)에 도달한다. 상기 쿨링 다운 영역(34)에서, 적어도 0.3 kW/m²의 조명 강도로 이를 통과하는 상기 실리콘 기관을 비추기 위해서, 예를 들어, 보다 넓어진 레이저 빔을 가지는 레이저의 형태로, 또는 상기 실리콘 기관에 의해 흡수될 수도 있는 파장을 가지는 강한 램프의 형태로, 강한 광원(36)이 제공될 수도 있다. 상기 실리콘 기관이 적어도 상기 쿨링 다운 영역(34)의 출발에서 현저하게 90 °C 초과에 여전히 있기 때문에, 상기 재생 공정은 이로 인하여 영향을 받을 수도 있고, 궁극적으로 생산된 상기 태양 전지는 이들의 효율의 면에서 안정화될 수도 있다.
- [0121] 대안적으로 또는 게다가, 광원은, 상기 온도 유지 영역(30)에서 또한 제공될 수도 있다(도 2에 나타난 실시형태에 제공되지 않음). 상기 온도 유지 영역(30)에서 이미 상기 실리콘 기관을 적절하게 조명함으로써, 상기 실리콘 기관 내로 침투되는 상기 수소가 임의적으로, 그 다음의 재생을 위해 유리한 상태를 추정하는데 임의적으로 뒷받침될 수도 있다. 다른 한편으로는, 상기 온도 유지 영역(30) 내의 이미 적절한 조명의 도움으로, 상기 실리콘 기관 내의 재생은, 적어도 부분적으로, 또는 임의적으로 또한 완전하게 적절한 공정 관리와 함께 수행될 수도 있다.
- [0122] 상기 연속로(10)의 원하는 구성 요소의 모두는, 공통의 제어 시스템(40)에 의해 바람직하게 조절될 수도 있다.
- [0123] 상기 실리콘 기관이 전체적인 연속로(10)을 통해 통과하는 경우에, 이들은, 배출구 면(38)에서 제거될 수도 있고, 추가적인 공정 또는 특성화 단계를 받을 수도 있다.
- [0124] 도 3은, 한 예로서, 상기 벨트 용광로(10)의 다양한 영역을 통해 상기 웨이퍼의 통과 동안에 온도 유지를 나타낸 것이다.
- [0125] 상기 벨트 용광로 내로의 들어감 및 상기 예열 영역(18)을 통한 통과에서(영역 1), 상기 실리콘 기관으로서 역할을 하는 상기 웨이퍼는 약 650 °C에서, 이에 이전에 증착된 상기 수소화된 질화 실리콘 층으로부터 수소의 방출 및 상기 웨이퍼 내로 확산(영역 2)이 시작될 때까지, 첫 번째로 가열된다. 상기 최대 온도가 상기 최대 가열 영역(22)에 도달할 경우에, 상기 질화 실리콘 층으로부터의 수소의 방출이 또 다시 감소된다. 동시에, 상기 웨이퍼 내로 확산된 수소의 일부가 이미 또 다시 유출된다. 만약 온도가 대략 650 °C 이하로 떨어진다면, 상기 웨이퍼로부터의 유출은, 상기 질화 실리콘 층으로부터의 수소의 방출, 또는 상기 웨이퍼로의 확산을 초과하고, 상기 웨이퍼의 상기 수소 함량은 또 다시 떨어진다. 가능한 한 이러한 것을 예방하기 위해, 상기 웨이퍼는, 예를 들어, 20 K/s 초과와 높은 냉각 속도에서 가파른 온도 램프를 가지는 냉각 영역(26)(영역 3)에서 냉각되고, 상기 수소의 추가적인 유출이 억제된다. 상기 인접한 온도 유지 영역(30)에서 즉시 그 후에(영역 4), 상기 웨이퍼는 230 내지 450 °C의 온도 범위에서 유지되고, 상기 기재된 방법에 따라, 나중의 재생 공정 단계에서 이 자체로 나타내는, 재생의 속도를 증가시키는 공정이 시작된다. 나중에 필요로 하는 상기 재생 시간은, 예를 들어, 영역 4에서 조명에 의해, 파인 전하 캐리어를 발생시킴으로써 추가적으로 짧아질 수도 있다. 이러한 것은 절대적으로 필수적이지 않고, 본원에 기재된 방법 및 임의적으로 이미 포함되거나 분리하여 수행되는 DE 10 2006 012 920 A1에 따른 방법으로 이루어진 전체적인 공정의 경제에 이롭다. DE 10 2006 012 920 A1와 유사한

상기 재생 방법은 영역 5에 바로 뒤따를 수도 있다. 그러나, 이는 또한, 원한다면 분리하여 일어날 수도 있다.

[0126] 도 3에서, 예를 들어, 스크린 프린트된 접촉(screen printed contacts)의 착화(firing)를 위해 통상적으로 사용된 바와 같은, 통상적인 연속로를 통한 전형적인 온도 프로파일 파선(42)로서 첨가하여 나타낸 것이 있다. 상기 실리콘 기판은, 지속적으로 및 최대의 온도에 도달한 후에 대략 연속적으로 냉각됨을 나타낼 것이다. 450 °C 이상의 온도 범위 내의 체류 시간(dwell time)은 본 발명에 따른 연속로에서 보다 현저하게 더 긴 반면에, 230 °C 내지 450 °C 사이의 온도 범위 내의 체류 시간은 본 발명에 따른 연속로에서 보다 현저하게 더 짧다.

[0127] 본 발명의 실시형태의 추가적인 세부 사항, 특징 및 장점은, 근본적인 모델(underlying model)의 그 다음의 설명으로부터 본 분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다.

[0128] 그 다음에, 모델은, 재생 공정의 시간 상수의 짧아짐(shortening)과 설명될 수 있음을 나타낼 것이다. 본 발명에 따른 방법에서 관찰된 재생의 속도에서의 증가 및 따라서 상기 재생 공정의 보다 효율적인 실행을 유도하는 정확한 인과관계의 관계는, 본 특허 출원을 준비하는 시간에 상세하게 이해되지 않음이 지적되고 있다. 따라서, 나타낸 모델은, 어떠한 방식으로, 첨부하는 청구항에 의해 정의된 바와 같이, 보호의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

[0129] 본 발명자는, 상기 실리콘 결정에서 수소, 특히 이의 양, 이의 결합 상태 및 이의 전하 상태가, 예를 들어, 결합에 대한 수소의 부착에 의해, 상기 재결합-활성 결합에서 세 번째, 재생된 상태(상태 C)로의 전환에서의 결정적인 영향을 가짐을 추정한다. 결정 성장 후에 바로 상기 실리콘 결정에서 일반적으로 어떠한 수소가 없거나 너무 작은 수소가 있기 때문에, 수소는, 상기 재생 상태로의 전환을 가능하게 하기 위해, 상기 결정 내로 첫 번째로 도입되어야 한다.

[0130] 궁극적으로, 본 발명자는, 대략 450 °C 이하의 온도 범위에서 상기 실리콘 기판의 결정에서 현저하게 높은 농도로 있고, 측면으로 및 깊이의 면에서 둘 다 충분히 균등으로 분포되어 있는 한, 상기 수소의 기원은 이러한 모델의 상황 내의 더 적은 중요성에 있는 것임을 추정한다. 대략 400 °C 이상 또는 대략 450 °C, 수소는, 상기 실리콘 결정에서 주위로 현저한 정도로 여전히 벗어날 수도 있다. 본 발명에 따른 상기 기재된 생산 공정은, > 400 또는 > 450 °C의 온도 범위로 생산 공정에서 상기 태양 전지를 잠시 노출시키는 것만을 고려하고, 상기 수소는 분산되지만, 신선한 수소는 예를 들어 층으로부터 공급되지 않는다.

[0131] 게다가, 본 발명자에 의한 연구는, 상기 수소의 결합 상태 또는 전하 상태가 결정적인 중요한 것이라는 것이 분명하다(studies by the inventors make it appear plausible that the bond state or charge state of the hydrogen is of critical importance). 이에 따라서, 상기 수소는, 적어도 두 가지의 상이한 결합 상태, 예를 들어, B-H 쌍으로서 붕소 원자에 결합된 또는 H₂ 분자의 형태의 형태로, 대부분 대략 500 °C 이하의 온도 범위에 존재할 수 있다. 그러나, 이러한 결합 형태에서 수소는 충분히 이동되지 않을 것이다. 상기 재생은, 수소의 분리, 원자 형태에서의 차후의 확산 및 붕소-산소 연관된 결합에 대한 부착에 대한 이러한 서술에 해당할 것이다. 재생의 속도, 다시 말해서, 상기 분해된 상태(상태 B)에서 결합에서 상기 재생된 상태(상태 C)로의 전환의 속도, 및 또한 진행하기 위한 상기 재생 공정에 대해 필요로 하는 시간의 기간은, 어떻게 상기 수소가, 전적으로 열의 지원 또는 또한 상기 전하 상태의 변화에 의해, 이의 결합된 상태로부터 쉽게 자유로울 수 있는지를, 그 중에서도 이러한 모델에 따라 달라진다. 본 발명에 따른 상기 기재된 생산 공정은, 수소의 충분한 양이 약간 결합된(전하 캐리어 주입 하의 적어도) 상태로만 존재하고, 따라서 상기 재생 공정에 대해 이용할 수 있음을 임의적으로 보장할 수도 있다. 게다가, 분열 후의 원자의 수소의 이동성은 이의 전하 상태에 따라 달라진다. p-타입 실리콘에서, 상기 수소는 일반적으로 양전하에 의해 전하되고, 이의 확산은 상기 결정 격자에서 정전 상호작용(electrostatic interaction)에 의해 저해된다. 다른 한편으로, 만약 수소가 중성의 전하 상태로 있다면, 이의 이동성은 현저하게 높아진다. 상기 전하 상태가 전하 캐리어 주입(전류에서의 통과시킴으로써 또는 조명)에 의해 조종될 수도 있다. 이에 따라서, 전하 캐리어 주입의 도움으로, 상기 수소의 이동성은, 이의 보다 높은 이동성 때문에, 보다 빠르게 상기 실리콘 결정에서의 결합에 도달하는데 영향을 미칠 수도 있고, 또한 이의 전하 상태 때문에 이들은 보호될 수도 있다(may also passivate them on account of its charge state).

[0132] 어떠한 방식으로 본 발명을 제한하려는 의도는 아닌 것인, 단지 공식화(formulation)에서 추가적인 시도로서, 본 발명의 형태 및 실시형태의 기본적인 개념은 또한 하기에 기재될 수도 있다:

[0133] 1. 하기의 단계를 포함하는, 결정질 실리콘에서의 전기적으로 활동적인 결합을 보호하는 증가된 능력 또는 속도를 가지는 광기전력 소자를 생산하기 위한 방법:

- [0134] 결함을 가지는 실리콘 기판을 제공하는 단계;
- [0135] 상기 실리콘 기판의 표면 상에 에미터 층을 형성하는 단계;
- [0136] 수소는 상기 실리콘 기판으로 도입되고, 상기 실리콘 기판은 230 내지 450 °C의 온도 범위에서 유지되는 것을 특징으로 한다.
- [0137] 2. 유형 1에 따른 방법에서, 상기 실리콘 기판은 적어도 2초, 바람직하게는 적어도 10 초, 보다 바람직하게 적어도 30 초, 더욱 더 바람직하게는 적어도 90 초의 기간 동안 230 내지 450 °C의 온도 범위에서 유지된다.
- [0138] 3. 상기에 기재된 어떠한 유형 중의 하나에 따른 방법에서, 상기 수소는 450 °C 이상의 온도에서 도입되고, 냉각하는 것(cooling)은, 450 °C 이상에서 적어도 3 K/s, 바람직하게는 10 K/s, 보다 바람직하게는 30 K/s, 더욱 더 바람직하게는 60 K/s의 램프로 일어난다.
- [0139] 4. 유형 3에 따른 방법에서, 상기 냉각하는 램프는, 700 °C 내지 450 °C의 온도 범위와 관련된 것이다.
- [0140] 5. 상기에 기재된 어떠한 유형 중의 하나에 따른 방법에서, 과잉 소수 전하 캐리어는 상기 실리콘 기판에 발생된다.
- [0141] 6. 유형 5에 따른 방법에서, 상기 조명 강도는, 0.3 kW/m^2 초과, 바람직하게는 1 kW/m^2 초과, 보다 바람직하게는 3 kW/m^2 초과이고, 파장 $< 1180 \text{ nm}$ 를 가지는 빛이 사용된다.
- [0142] 7. 상기에 기재된 어떠한 유형 중의 하나에 따른 방법에서, 상기 과잉 전하 캐리어는, 230 °C 내지 450 °C, 또는 바람직하게는 230 °C 내지 400 °C, 또는 보다 바람직하게는 230 °C 내지 350 °C 또는 더욱 더 보다 바람직하게는 230 °C 내지 300 °C 사이의 기판 온도에서 발생된다.
- [0143] 8. 상기에 기재된 어떠한 유형 중의 하나에 따른 방법에서, 적어도 하나의 수소-함유 코팅은 수소원으로서 역할을 한다.
- [0144] 9. 유형 8에 따른 방법에서, 상기 수소-함유 코팅의 적어도 하나는 수소화된 질화 실리콘(hydrogenated silicon nitride)이다.
- [0145] 10. 상기에 기재된 어떠한 유형 중의 하나에 따른 방법에서, 상기 수소는, 온도 650 °C 이상, 바람직하게는 700 °C, 보다 바람직하게는 750 °C에서 높은-온도 단계에 의하여 도입된다.
- [0146] 11. 상기에 기재된 어떠한 유형 중의 하나에 따른 방법에서, 상기 수소-방출 층은, 수소-방출 층보다 수소에 대한 낮은 투과성의 적어도 하나의 확산 장벽 층으로 덮여있다.
- [0147] 최종적으로, 용어 "포함하는", "가지는" 등은 추가적인 다른 요소의 존재를 제외하는 것이 아님을 언급되고 있다. 상기 용어 "하나" 또는 "a"는 또한, 다수의 요소 또는 대상의 존재를 제외하는 것이 아니다. 게다가, 상기 청구항에서 언급된 상기 방법 단계에 더하여, 추가적인 방법 단계는, 예를 들어, 태양 전지를 완성하기 위해 최종적으로 필수적이거나 유리할 수도 있다. 청구항에서 참고 숫자는, 단지 보다 나은 읽기 쉬움을 위한 것을 제공하는 것이고, 어떠한 방식으로 청구항의 보호의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

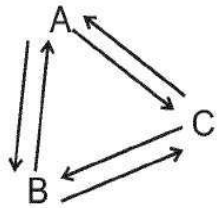
부호의 설명

- [0148] 참조 번호의 목록
- A 어닐 처리된, 비활성 상태(annealed, inactive state)
- B 저하된, 활성 상태(degraded, active state)
- C 재생된, 비활성 상태(regenerated, inactive state)
- (1)-(5) 가열 영역(heating zones)
- 10 연속로(continuous furnace)
- 12 유도된 롤러(driven rollers)
- 14 벨트(belt)
- 16 주입구 면(inlet side)

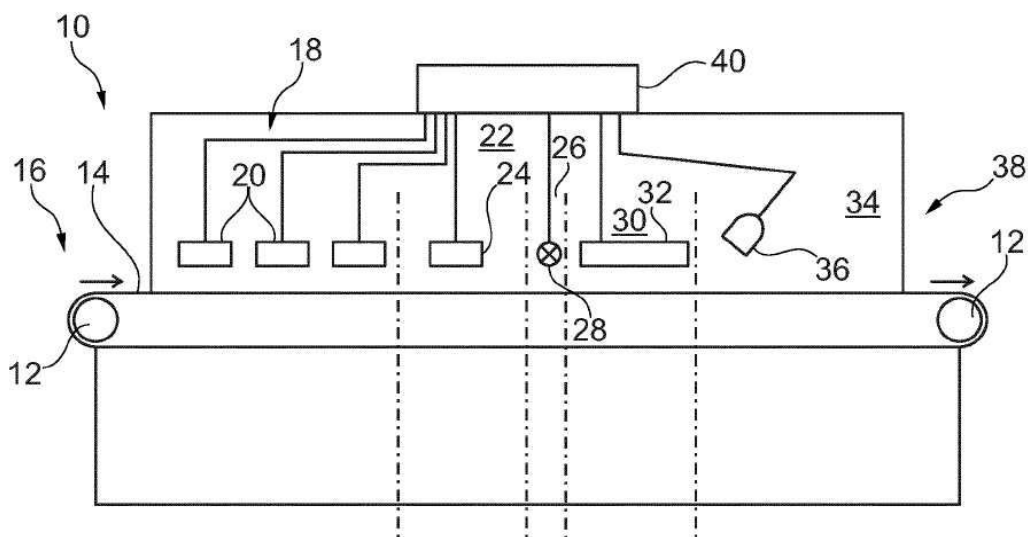
- 18 예열하는 영역(preheating zone)
- 20 복사 난방기(radiant heater)
- 22 최대 가열 영역(maximum heating zone)
- 24 복사 난방기(radiant heater)
- 26 냉각 영역(cooling zone)
- 28 냉각 디바이스(cooling device)
- 30 온도 유지 영역(temperature maintenance zone)
- 32 복사 난방기(radiant heater)
- 34 쿨링 다운 영역(cooling down zone)
- 36 광원(light source)
- 38 배출구 면(outlet side)
- 40 제어 시스템(control system)
- 42 통상적인 연속로에서의 온도 곡선(temperature curve in a conventional continuous furnace)

도면

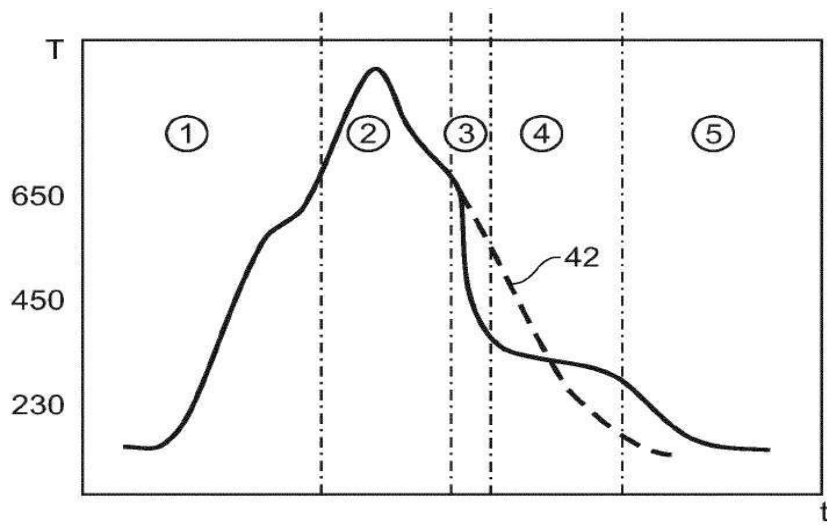
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

상기 수소-함유 층을

【변경후】

상기 수소-함유 유전체 층을

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

상기 수소-함유 층으로

【변경후】

상기 수소-함유 유전체 층으로

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

상기 수소-함유 층은

【변경후】

상기 수소-함유 유전체 층은

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

상기 수소-함유 층은

【변경후】

상기 수소-함유 유전체 층은