

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 29/06

H01L 31/0256

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00118627.2

[43] 公开日 2001 年 1 月 3 日

[11] 公开号 CN 1278565A

[22] 申请日 2000.6.16 [21] 申请号 00118627.2

[30] 优先权

[32] 1999.6.17 [33] DE [31] 19927604.8

[71] 申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 C·海斯勒 H·U·赫夫斯

W·科克 S·图尔姆

O·布雷滕斯坦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 具有结构氧掺杂的硅及其生产方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及具有高的氧含量同时具有高的晶格位错密度的硅及其生产方法。这种硅可以用在光电转换中。基于按照本发明的这种材料的太阳能电池表现出高水平的效率,尽管其高的氧含量。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种硅，其特征在于，它的总氧含量为 8×10^{17} 原子 / cm^3 到 1×10^{19} 原子 / cm^3 ，位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。

5 2. 权利要求 1 的硅，其特征在于，其中包含的至少 25% 的氧呈硅 / 氧沉积物形式。

3. 权利要求 1-2 中至少之一所述的硅，其特征在于，硅 / 氧沉积物集中在颗粒边界和位错区。

10 4. 权利要求 1-3 中至少之一所述的硅，其特征在于，硅是 p-掺杂的。

5. 权利要求 1-3 中至少之一所述的硅，其特征在于，硅是 n-掺杂的。

15 6. 一种生产硅的方法，所说的硅的总氧含量为 8×10^{17} 原子 / cm^3 到 1×10^{19} 原子 / cm^3 ，位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，其特征在于，与硅的单氧化物和 / 或硅的二氧化物接触的熔化的硅可以变为基本上氧饱和，和 / 或在结晶之前或在结晶期间用含氧气体处理熔化的硅，其特征还在于，借助于硅的冷却速率设定位错密度。

20 7. 一种生产硅的方法，所说的硅的总氧含量为 8×10^{17} 原子 / cm^3 到 1×10^{19} 原子 / cm^3 ，位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，其中包含的至少 25% 的氧呈硅 / 氧沉积物形式，硅 / 氧沉积物集中在颗粒边界和位错区，其特征在于，与硅的单氧化物和 / 或硅的二氧化物接触的熔化的硅可以变为基本上氧饱和，和 / 或在结晶之前或在结晶期间用含氧气体处理熔化的硅，其特征还在于，借助于硅的冷却速率设定位错密度，其特征还在于，通过硅的热处理实现由硅 / 氧沉积物构成的
25 总氧含量比例和其在颗粒边界及位错处的浓度。

8. 权利要求 7 的方法，其特征在于，在温度为 500°C - 1250°C 下，加热硅 1 分钟到 10 个小时，在所示的这个范围内，温度可以保持不变，或者温度可以变化，但这个温度必须超过 950°C 至少 1 分钟。

30 9. 权利要求 7 或 8 的方法，其特征在于，在温度为 800°C 到 1150°C 下，加热硅 1 分钟到 10 个小时，在所示的这个范围内，温度可以保持不变，或者温度可以变化，但这个温度必须超过 950°C 至少 1 分钟。

10. 权利要求 7-9 中至少之一所述的硅，其特征在于，硅是使



用拉膜方法或铸膜方法产生的。

11. 权利要求 7-10 中至少之一所述的硅，其特征在于，硅是使用 RGS 方法产生的。

12. 按照权利要求 1-5 之一所述的硅在光电转换中的应用。

5 13. 包含权利要求 1-5 之一所述的硅的太阳能电池。

14. 一种 n^+p 型太阳能电池，其特征在于，它们包含按权利要求 4 所述的 p -掺杂硅。

15. 一种 p^+n 型太阳能电池，其特征在于，它们包含按权利要求 5 所述的 n -掺杂硅。

说明书

具有结构氧掺杂的硅及其生产方法和用途

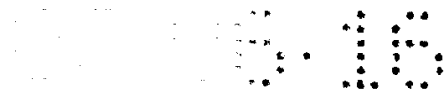
5 本发明涉及具有高的氧含量和高的位错密度的硅，它的生产方法和它用于太阳能电池的用途。

10 结晶硅是当前制造绝大多数全太阳能电池的材料，太阳能电池可以把阳光光电转换成电能。单晶硅和多晶硅是形成用来制造太阳能电池的硅材料的两种主要的变型。虽然单晶硅通常是从使用切克劳斯基法熔化的硅以单晶拉出的，但多晶硅的生产方法也有许多。最有效的方法是各种块-结晶方法，其中通过锯割固体的多晶硅块可以获得用于制造太阳能电池的硅片，还有各种拉膜方法和铸膜方法，其中从熔化的材料拉出或铸出具有最终厚度的晶片，即硅膜。拉膜方法的例子是 EFG 方法（边缘确定的供膜生长法）（EP0369574A2）和 RGS 方法（EP0165449A1，DE4105910A1）。

15 太阳能电池是大面积的 pn 结二极管，太阳光在它的体积内产生少数电荷载流子，这些少数电荷载流子必须能够向位于电池表面的发射极扩散，从而使这些少数电荷载流子在 pn 结处被电场分开，对外部电流作出贡献。少数电荷载流子的服务寿命越长，并且因此少数电荷载流子在基极的扩散长度越大，则这种方法就越有效。因此，对于
20 用来生产太阳能电池的硅材料的质量要附加特殊的要求：这种材料必须尽可能是不含杂质和晶体缺陷，从而可以得到少数电荷载流子的最大扩散长度。

25 氧在硅中通常是主要杂质，因为熔化的硅通常是在一个石英坩锅（ SiO_2 ）中熔化的。虽然氧作为填隙式溶解的杂质在电的方面是不活泼的，但众所周知的是，如果由于高温步骤引起的硅材料中的氧含量超过约 8×10^{17} 个原子 / cm^2 （J. Vanhellemont 等人，J. Appl. Phys.（应用物理杂质）77(11)，5669(1995)），少数电荷载流子的寿命也要缩短，因此太阳能电池的效率也要降低。因此，到目前为止的规则一直都是氧含量超过 8×10^{17} 个原子 / cm^2 的硅材料是不适合于制造太阳能电池的。
30

尤其是对于高产量的拉膜方法和铸膜方法，产生具有足够低的氧含量的硅材料是极其困难和昂贵的。特别是对于 RGS 材料，为了建立



足够平滑的表面，必须向硬化的表面施加氧气流 (DE4105910A1)。结果，在 RGS 材料的体积中出现了相当高的氧浓度。在接近表面的硅层中，氧含量甚致于更大，并且事实上，未经处理的样品的表面在很大程度上由一层二氧化硅层覆盖。为了使已经离析出来的杂质固定不动，这是必然的和期望的。对于薄的硅膜，例如厚度约为 300 微米的 RGS 膜，在没有靠近表面的氧气作用的条件下，刚刚集中在这个薄区的金属杂质立即又扩散回膜的内部，这里仍旧是超过 1000°C 的温度。

5 动，这是必然的和期望的。对于薄的硅膜，例如厚度约为 300 微米的 RGS 膜，在没有靠近表面的氧气作用的条件下，刚刚集中在这个薄区的金属杂质立即又扩散回膜的内部，这里仍旧是超过 1000°C 的温度。

本发明的目的是制造适于用在光电转换中的硅，尽管它具有高的氧含量，即，允许含有这种硅的太阳能电池能达到经济利用硅的效率水平。

10

现在已经发现，在光电转换中可以使用具有高的氧浓度的硅，条件只是这种硅还有高的晶格位错密度（下面称为位错）。因为高的位错密度一般来说将导致较不适合于光电转换的材料，所以这将更加令人惊奇。

15 因此，本发明涉及的硅的总氧含量为 8×10^{17} 原子 / cm^3 到 1×10^{19} 原子 / cm^3 ，位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。位错密度优选的为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。

本发明进而涉及制造硅的方法，所说的硅的总氧含量为 8×10^{17} 原子 / cm^3 到 1×10^{19} 原子 / cm^3 ，位错密度为 $1 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ ，并且本发明还涉及包含这种硅的太阳能电池。

20

可以使用高产量的方法，例如铸膜或拉膜方法，低成本地制造按照本发明的硅，并且可以使用本发明的硅在光电转换中得到好的效果。包含按照本发明的硅的的太阳能电池和基于切克劳斯基法单晶硅（一种用于光电转换的特别高质量的材料）的一种用相同方法处理的太阳能电池相比，在某些情况下具有较高的短路电流。

25

例如，通过在结晶过程期间向液态硅施加含氧气体或气体混合物，可以实现按照本发明的硅中的高氧含量。有益地，所用的气体混合物可由惰性气体组分和反应性气体组分组成。可以使用的惰性气是氩，而可以使用的反应性气体是氧。还可以建立高氧含量，其方法例如是控制使用具有高比例表面积的石英组分的石英 (SiO_2) 坩锅及其内部结构，在生产硅材料期间这些石英组分被液态的硅湿润到液态硅的体积内。多种方法的组合是有益的。如果使用以上所述的 RGS 方法

30



生产硅，例如按 DE4105910A1，并过程中将硅暴露到至少有 50%（体积）的氧的气体混合物中，则可按照特别有益的方式实现了高的氧含量。

5 借助于在生产硅期间的结晶速率来设定位错密度。高的结晶速率通常导致高的晶体缺陷，因而导致高的位错密度。为此，借助于液态硅结晶过程的温度分布曲线可设定结晶速率。液态硅的快速冷却产生高的结晶速率，因此产生高的位错密度。刚刚结晶的硅的快速冷却一般和陡峭的温度梯度有关；这些都将导致机械应力，这一机械应力又引起另外的位错的形成。

10 按照本发明，通过设定合适的分布曲线，还可能影响氧在硅中的存在形式。为了在光电转换中使用硅，总氧量的至少 25%、优选的至少 50%、特别优选的至少 75% 是以硅/氧沉积物形式存在，其余的氧作为填隙式（溶解的）氧在硅中扩散。为此，例如通过在温度 500°C - 1250°C 、优选的从 800°C - 1150°C 加热 1 分钟到 10 个小时，优选的
15 从 15 分钟到 2 小时，但这个温度必须超过 950°C 持续至少 1 分钟。在所示的范围内，可以保持温度不变，或者可以改变所说的温度。然后将硅冷却至室温。

按照 DIN50438 第 1 部分通过 FTIR（付里叶变换红外光谱测量法）测量溶解的（填隙式）氧含量。如果不能避开来源于这个标准的偏差
20 （如样品厚度），要尽可能基于上述标准进行测量。为此目的，硅要在结晶后的小于 2 分钟内立即从 $T > 1250^{\circ}\text{C}$ 急冷到 $T < 500^{\circ}\text{C}$ ，或者，如果这不可能或不合适，所说的硅为了测量的目的要在大于 1250°C 的温度开始加热历时 1 小时以上，然后在小于 2 分钟内急冷到小于 500°C 的温度。

25 使用下述方法测量位错密度：

开始时，用粘结方法使用一种有两种成分的粘结剂将硅材料样品
30 粘结到 PVC 样品夹持器上，并且在粘结剂固化后，使用 400 号碳化硅磨擦砂纸（Struers）对硅材料样品进行表面研磨，并进行清洗。接下去的步骤是：用 800 号、1000 号、2400 号纸精磨和清洗，每个研磨操作历时约 1 分钟。所用的清洗液是软化水。然后，在适当的织物布上用金刚石液（3 微米）（Struers）研磨样品。最终的抛光操作是在一块织物布上进行的，并且使用由 BAYER AG（商标为 Levasil

100®) 制造的 45% 浓度的硅溶胶。抛光持续到样品表面用目视检查为光滑时为止 (30 分钟到 1 小时)。

5 然后, 对样品进行彻底的清洗, 接下去, 用一种蚀刻溶液进行处理, 这种蚀刻溶液能够有选择地作用在晶体缺陷上。样品在新制备的重铬酸钾和氢氟酸溶液中腐蚀 1 分钟, 在这期间要不停地有力搅拌。蚀刻溶液由 40 毫升的 45% 浓度的重铬酸钾水溶液和 60 毫升 40% 浓度的氢氟酸组成。蚀刻处理在位错线通过表面延伸的一些位置产生一些小的漏斗, 即所谓的凹坑, 随后通过图像分析可以对这些凹坑进行计数。

10 为了进行这种分析, 在放大倍数为 500 的一台光学显微镜暗视场下观察样品表面。图像通过一台 CCD 摄像机引到图像处理系统, 在这里图像数字化成 768×512 像素, 并进行存储。借助于有选择的暗视场照明, 颗粒边界和蚀刻凹坑都作为亮区表现出来。在 5-500 像素之间覆盖的并且椭圆因子 (长椭圆轴和短椭圆轴之比) 大于 0.3 的所有的亮体都被解释为位错腐蚀凹坑并且对其进行计数, 从计数中扣除颗粒边界。

20 可以使用用来生产太阳能电池的基础材料的标准方法来获得本发明的硅, 其条件是使用上述的度量方法设定了高氧含量和高位错密度。使用拉膜和铸膜方法是有益的, 并且优选地使用 RGS 方法生产本发明的硅。

可以使用本发明的硅很好地实现光电转换。可使用本领域的普通技术人员公知的标准方法进行 p 或 n 掺杂。可以按已知的方法使用掺杂硅作为太阳能电池的起始材料。

25 硅的掺杂例如在它的结晶期间发生。例如通过向熔化的硅或者将要熔化的硅添加硼化合物或优选地添加硼硅源合金, 就可获得 p 掺杂的硅。例如通过向熔化的硅或者将要熔化的硅添加磷化合物或优选地添加磷硅源合金, 就可获得 n 掺杂的硅。通过硅原材料的一种适当的组合物或者包含期望的例如硼或磷的总掺杂量的二次硅的一种适当组合物, 就可获得 n 或 p 掺杂的硅。

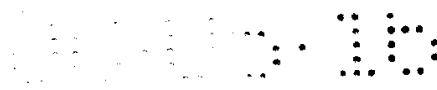
30 从具有按照本发明的高氧含量和高位错密度的 p 掺杂硅, 例如可以产生 n⁺p 太阳能电池, 并且, n 掺杂硅适于用作 p⁺n 太阳能电池的起始材料。从掺杂硅加工太阳能电池的方法形成现有技术的一部分, 本

领域的普通技术人员是公知的。

按照本发明的硅，尽管它具有高的氧含量，但都是太阳能电池的一种特别合适的起始材料。硅中的高位错密度在这一方面起特殊的作用。如果在硅材料中有高的氧浓度和高位错密度，则在高温步骤进行的同时（在太阳能电池的处理期间或之前），氧以硅/氧聚集体的形式优选地在位错位置沉积出来。因此，氧沉积物不像通常发生的那样是孤立的颗粒形式，而是安排成沿位错的链式结构。如果氧含量充分地高，并足够多的氧沉积出来，那么这沉积物链就要由通常冻结在氧化物中的氧电荷正向充电，并且形成正向充电的丝，丝的直径优选为 1 和 100nm 之间。这些充电的沉积物丝根据一般通用的太阳能电池是由 p 型导电起始材料（n⁺p 结构）还是由 n 型导电起始材料（p⁺n 结构）制成的而有不同的效果。

对于 n⁺p 结构，大多数沉积物丝定位在电池基极的 p 型导电材料上。如果氧化物电荷足够多，丝的直接周围要经受电荷载流子的反转，即，丝周围变为 n 型导电。因此，它们对电子的重组活性明显减小，这是因为不再有任何空穴可以作为重组的配偶子，这就是在氧化的 p 型硅表面下发生的已知的自发表面反转的情况。类似地，按相同的方式，沉积物丝起通过该晶体的少数电荷载流子（在这个情况下是电子）的导体的作用。由于相当大数目的丝突出穿过 pn 结，并因此和发射极电连接，所以少数电荷载流子可以从基极的深部流出，经所说的丝到达位于表面的 pn 结，结果是明显改进了太阳能电池的电流效率。因此，使用按照本发明的硅制造 n⁺p 型太阳能电池的效果是：在处理期间形成的沉积物丝形成了导电沟道系统（n 导电沟道或电子导电沟道），这个导电沟道系统电连接到发射极并且因此特别有效地输送少数电荷载流子离开基极到发射极。因而，已经有可能使太阳能电池具有少数电荷载流子的扩散长度小于晶片厚度的功能。

如果太阳能电池是从具有 p 掺杂的发射极的 n 型导电起始材料（p⁺n 结构）产生的，通过使用按照本发明的材料在处理期间形成带有正电荷的氧沉积物，其作用如下：它们对于光生的少数电荷载流子（在此情况下是空穴）具有静电排斥作用，但吸引多数电荷载流子（电子）。因此，在所说的丝的周围形成排斥少数电荷载流子的加强沟道。这和借助于后表面触点（称之为后表面场，BSF）的附加 p⁺掺杂对于



常规的 n⁺p 太阳能电池得到的效果相同。还是在这种情况下，通过排斥电场使电池的后表面钝化，因而使后表面呈重组非活性。因此，使用按照本发明的硅产生 p⁺n 太阳能电池将导致位错和其它的晶体缺陷，这些位错和晶体缺陷由在处理期间形成的带有正电荷的硅/氧沉积物有效地加以钝化，使硅中的电荷载流子产生足够大的扩散长度，
5 尽管其高缺陷密度。

和到目前为止一直使用的用来制造太阳能电池的材料相比，使用按照本发明的硅制造太阳能电池的优点是这种硅的生产成本特别地低，这是因为在生产期间不需要遵从最大可允许的氧含量。熔融富氧的硅材料比熔融贫氧的硅材料更容易。另一个优点是：材料可以有较高的晶体缺陷密度，因为在 p 掺杂硅的情况下，有意地使用这些缺陷用于电流传导，而在 n 掺杂硅的情况下，这些缺陷得到了有效的钝化。
10

参照下面的例子详细说明按照本发明的硅的生产方法、它在光电转换中的用途、以及基于这种硅的太阳能电池的制造方法和性质。然而，这些例子不构成对于本发明的构思的任何限制，只是对于这一构思的说明。
15

实施例

下面的内容描述按照 EP0165499A1 和 DE4105910A1 使用 RGS 方法 (Ribbon Growth on Substrate (基板上的晶带生长)) 制造的 p-和 n-导电硅膜，以此作为按照本发明制造用于生产太阳能电池的硅材料的说明性实施例。
20

实施例 1

在石英玻璃坩锅中熔化 300 克硅颗粒和 1.2856 克含 43ppmg 硼的硼硅源合金，然后将它们倒入不连续操作的 RGS 设备的模具中。然后，以 6.5 米/分钟的速度沿铸架底部移动 RGS 设备的石墨基板。与此同时，在模具的后部并在固化的硅的表面上方通过 7.5 米³/小时的气流，这个气流由按体积计 67% 的氧和按体积计 33% 的氢组成。借助于补偿加热法使最终的硅膜初始保持在约 1130°C 下 1 小时，然后，通过适当地降低热量以大约 -50°C/小时的速率将其温度降低到约
25 990°C，最后通过切断热量在约 2 小时内冷却到室温。
30

FTIR 光谱测量揭示出：在硅膜中的填隙式的氧含量为 1.4×10^{17} 原子/cm³。对于用类似的方法制造的但在 20 秒内冷却到 500°C 并且

在 1 个小时内冷却到室温的硅膜，如果不经以上所述的热处理，则对应的填隙式的氧含量为 2.6×10^{18} 原子 / cm^3 。

实施例 2

方法如例 1 所述，只是使用了 300 克来源于半导体工业的并具有
5 对应于 1 欧姆厘米的磷掺杂的二次硅原材料。

FTIR 光谱测量揭示出：在硅膜中的填隙式的氧含量为 4.0×10^{17} 原子 / cm^3 。对于用类似的方法制造的但在 20 秒内冷却到 500°C 并且在 1 个小时内冷却到室温的硅膜，如果不经以上所述的热处理，则对应的填隙式的氧含量为 2.2×10^{18} 原子 / cm^3 。

10 下面的内容描述分别从 p-和 n-导电起始材料产生 n⁺p 太阳能电池和 p⁺n 太阳能电池，以此作为使用本发明的硅材料生产太阳能电池的说明性实施例。

实施例 3

从按照本发明的硅制造的 n⁺p 型太阳能电池已经多次制造，其尺寸
15 寸为 $2 \times 2\text{cm}^2$ ，这是实验室用的样品。P-型导电起始材料的硼掺杂为 10^{16} 原子 / cm^3 ，其厚度为 350 微米，并且，按照本发明，这种起始材料的氧含量为 3.2×10^{18} 原子 / cm^3 和平均位错密度约为 $5 \times 10^5\text{cm}^{-2}$ 。按传统方式利用磷扩散步骤在氧化环境中并在温度为 825°C 下扩散发射极 1 个小时。后表面触点是通过蒸汽淀积以下的各层的组合施加的：
20 0.2 微米 Al、0.2 微米 Ti、0.02 微米 Pd、2 微米 Ag。然后，使按这种方式预处理过的硅片在氮-氢气氛中并在 625°C 温度下经受热处理 30 分钟，以便产生良好的欧姆接触。前表面触点栅极是通过蒸汽淀积以下的各层的组合产生的：0.2 微米 Ti、0.02 微米 Pd、2 微米 Ag。没有抗反射涂层。处理之后，电池的基极材料中的位错转化为沉积物
25 丝，丝的直径的数量级为 10nm，这是由透射式电子显微镜显示出来的。对于具有这个缺陷密度的材料，太阳能电池的 18.55 毫安 / cm^2 的短路电流是意外地高，可以说明的不存在任何问题的事实是因为在沉积物丝的周围有创造性地形成了反向的导电沟道（n-导电沟道）。使用相同方法处理的由切克劳斯基法单晶硅（一种用于光电转换的极
30 高级别的材料）制造的硅片的短路电流只有 18.2155 毫安 / cm^2 。

实施例 4

从 n-导电硅可以获得 p⁺n-n⁺型太阳能电池。n-导电起始材料的磷



掺杂为 10^{16} 原子 / cm^3 ，并且，按照本发明，氧含量为 3.2×10^{18} 原子 / cm^3 ，平均位错密度约为 $5 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 。通过用铝扩散产生 p-掺杂的发射极，并且通过磷扩散在后表面产生后表面场 (BSM)。后表面触点例如由层系统构成，这个层系统包括 0.2 微米 Ti、0.02 微米 Pd、2 微米 Ag，前表面栅极是通过施加 Al 层产生的。富氧程度极大的起始材料按照本发明的使用产生了在基极中被钝化的晶体缺陷，所以这些缺陷对于材料的扩散长度的短路没有贡献，或者说几乎没有贡献。

作为一种替换，发射极例如还可以通过用硼扩散产生。