



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107408490 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201580078308.0

G.D.S.赫德尔森 A.M.罗伦斯

(22) 申请日 2015.10.14

E.M.萨赫斯

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

申请公布号 CN 107408490 A

代理人 申屠伟进 郑冀之

(43) 申请公布日 2017.11.28

(51) Int.CI.

H01L 21/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

62/107711 2015.01.26 US

(56) 对比文件

62/239115 2015.10.08 US

CN 103155178 A, 2013.06.12

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 103155178 A, 2013.06.12

2017.09.26

US 2008/0220544 A1, 2008.09.11

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2010/0006138 A1, 2010.01.14

PCT/US2015/055460 2015.10.14

US 2014/0065764 A1, 2014.03.06

(87) PCT国际申请的公布数据

US 2015/0017793 A1, 2015.01.15

W02016/122731 EN 2016.08.04

CN 102549765 A, 2012.07.04

(73) 专利权人 1366科技公司

CN 102484051 A, 2012.05.30

地址 美国马萨诸塞州

审查员 纪金国

(72) 发明人 R.荣茨克 B.D.克南

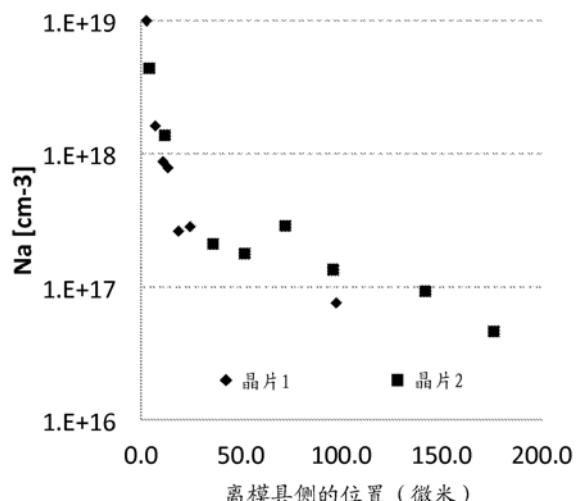
权利要求书4页 说明书21页 附图6页

(54) 发明名称

创建具有分布掺杂的半导体晶片的方法和含分布场的晶片

(57) 摘要

半导体晶片在包含掺杂剂的模具上形成。掺杂剂对邻近模具的熔体区域进行掺杂。在那里，掺杂剂浓度高于熔体块体中的掺杂剂浓度。晶片开始凝固。掺杂剂在固体半导体中不良地扩散。在晶片开始凝固之后，掺杂剂不能进入熔体。之后，邻近晶片表面的熔体中的掺杂剂的浓度小于晶片开始形成的地方存在的掺杂剂的浓度。新的晶片区域从其掺杂剂浓度随时间的推移减少的熔体区域生长。这在晶片中建立了掺杂剂梯度，邻近模具具有较高浓度。能够修整梯度。梯度产生能够起漂移场或背表面场的作用的场。太阳能收集器能够在背表面上具有开放栅格导体和更好的光学反射器，固有的背表面场使所述更好的光学反射器变得可能。



1. 一种用于制作供用作太阳能收集器的半导体晶片的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 提供具有表面的熔融半导体材料;
 - b. 提供包括成形表面的模具,所述模具还包括与所述半导体材料有关的主要掺杂剂;
 - c. 使所述成形表面与所述熔融半导体材料接触,使得主要掺杂剂从所述模具迁移到所述熔融半导体材料中;以及
 - d. 维持条件,使得以晶片形式的半导体材料的本体在所述成形表面上凝固,其中第一表面接触所述成形表面,所述晶片具有主要掺杂剂浓度的分布图,在所述晶片的第一表面处存在较大的主要掺杂剂浓度,并且在所述晶片的第二表面处存在比所述晶片的第一表面处的更小的主要掺杂剂浓度,其中晶片的第二表面与所述晶片的第一表面相对。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括把凝固的晶片从所述成形表面卸下的步骤。
3. 根据权利要求1所述的方法,所述模具包括在一个表面上的涂层,所述涂层包含所述主要掺杂剂。
4. 根据权利要求1所述的方法,所述模具还包括本体,其中,所述主要掺杂剂分布在所述模具体体内。
5. 根据权利要求1所述的方法,所述模具还包括本体,其中,所述主要掺杂剂以靠近一个表面的较高浓度处于所述模具体体内。
6. 根据权利要求1所述的方法,所述主要掺杂剂包括施主和受主类型中仅一种类型的电荷载流子,所述方法还包括:

进行权利要求1的步骤a,b,c和d至少两次;并且

在所述熔融半导体材料中提供一些与所述主要掺杂剂相反的电荷载流子施主/受主类型的补偿掺杂剂。
7. 根据权利要求6所述的方法,还包括:在所述熔融半导体材料中提供一些与所述补偿掺杂剂相反的电荷载流子施主/受主类型的反补偿掺杂剂的步骤。
8. 根据权利要求7所述的方法,所述补偿掺杂剂和所述反补偿掺杂剂均具有平衡偏析系数,所述反补偿掺杂剂的平衡偏析系数等于或小于所述补偿掺杂剂的平衡偏析系数。
9. 根据权利要求6所述的方法,其中,提供一些补偿掺杂剂的步骤通过以根据以下关系的浓度 C_{cd} 在包括所述熔融半导体材料的熔体中提供所述补偿掺杂剂来实现:

C_{cd} 等于 $C_{md} * (k_{md}/k_{cd})$,其中:

C_{md} 是所述主要掺杂剂的熔体浓度;

C_{cd} 是所述补偿掺杂剂的熔体浓度;

k_{md} 是所述主要掺杂剂的有效偏析系数;以及

k_{cd} 是所述补偿掺杂剂的有效偏析系数。
10. 根据权利要求1所述的方法,主要掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于或等于 $1 \times 10^{20} N_x/cm^3$,并且在所述晶片的第二表面处大于或等于 $1 \times 10^{15} N_x/cm^3$,其中,对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a ,并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。
11. 根据权利要求1所述的方法,主要掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于或等于 $1 \times 10^{19} N_x/cm^3$,并且在所述晶片的第二表面处大于或等于 $1 \times 10^{17} N_x/cm^3$,其中,对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a ,并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x

意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

12. 根据权利要求1所述的方法,所述半导体材料包括p型半导体,所述主要掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

13. 根据权利要求1所述的方法,所述半导体材料包括n型半导体,所述主要掺杂剂选自由磷、砷、锑(Sb)和铋组成的组。

14. 根据权利要求6所述的方法,所述半导体材料包括p型半导体,所述补偿掺杂剂选自由磷、砷、锑(Sb)和铋组成的组。

15. 根据权利要求6所述的方法,所述半导体材料包括n型半导体,所述补偿掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

16. 根据权利要求14所述的方法,还包括在所述熔融半导体材料中提供如下反补偿掺杂剂的步骤:该反补偿掺杂剂选自由铝、镓和铟组成的组。

17. 根据权利要求15所述的方法,还包括在所述熔融半导体材料中提供如下反补偿掺杂剂的步骤:该反补偿掺杂剂选自由砷、锑和铋组成的组。

18. 根据权利要求1所述的方法,所述主要掺杂剂包括选自由碳化物、氧化物、氮化物和硅化物组成的组的化合物,或者选自由硼、铝、镓、铟、磷、砷、锑和铋组成的组的元素。

19. 根据权利要求1所述的方法,进行维持步骤,以便在所述晶片的第一表面处提供足够以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场的主要掺杂剂浓度。

20. 根据权利要求1所述的方法,所述主要掺杂剂浓度的分布图具有如下形状:该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场,所述漂移电场目的在于将少数电荷载流子驱策到收集p/n结。

21. 一种供用作太阳能收集器的半导体晶片,所述晶片包括具有第一表面和第二表面的本体,所述本体具有掺杂剂浓度分布图,存在位于所述晶片的第一表面处的较大的掺杂剂浓度,以及到所述晶片的第二表面处的较小的掺杂剂浓度的连续过渡,较大浓度是较小浓度的至少三倍,进一步地,其中,存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面,其中所述晶片的第一表面和所述晶片的第二表面是晶片的通过本体分离的相对表面。

22. 根据权利要求21所述的半导体晶片,所述本体的半导体材料包括硅,并且所述掺杂剂包括硼。

23. 根据权利要求21所述的半导体晶片,所述本体的半导体材料包括硅,并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

24. 根据权利要求21所述的半导体晶片,所述本体的半导体材料包括p型半导体,并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

25. 根据权利要求21所述的半导体晶片,所述本体的半导体材料包括n型半导体,并且所述掺杂剂选自由磷、砷、锑和铋组成的组。

26. 根据权利要求21所述的半导体晶片,掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于或等于 $1 \times 10^{20} N_x/cm^3$,并且在所述晶片的第二表面处大于或等于 $1 \times 10^{15} N_x/cm^3$,其中,对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a ,并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

27. 根据权利要求21所述的半导体晶片,所述晶片的第一表面处的掺杂剂的浓度足够

高,以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

28. 根据权利要求27所述的半导体晶片,还包括:

a. 以开放栅格形式的金属导体,所述金属导体耦合到所述晶片,接触所述晶片的所述第一表面;以及

b. 光学反射器,所述光学反射器与所述第一表面隔开布置使得所述金属导体位于所述第一表面和所述光学反射器之间。

29. 根据权利要求21所述的半导体晶片,掺杂剂浓度的分布图具有如下形状:该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场,所述漂移电场目的在于将少数电荷载流子驱策到收集p/n结。

30. 一种供用作太阳能收集器的半导体晶片,所述晶片包括具有第一表面和第二表面的本体,所述本体具有电阻率分布图,存在位于所述晶片的第一表面处的较小电阻率,以及到所述晶片的第二表面处的较大电阻率的连续过渡,较大电阻率是较小电阻率的至少三倍,进一步地,其中,存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面,其中所述晶片的第一表面和所述晶片的第二表面是晶片的通过本体分离的相对表面。

31. 根据权利要求30所述的半导体晶片,所述电阻率在所述晶片的第一表面处大于或等于0.001欧姆·厘米,并且在所述晶片的第二表面处小于或等于10欧姆·厘米。

32. 根据权利要求30所述的半导体晶片,所述晶片的第一表面处的电阻率足够低,以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

33. 根据权利要求30所述的半导体晶片,所述电阻率的分布图具有如下形状:该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场,所述漂移电场目的在于将少数电荷载流子驱策到收集p/n结。

34. 一种太阳能收集器,包括多个半导体晶片,每个晶片包括具有第一表面和第二表面的本体,所述本体具有掺杂剂浓度分布图,存在位于所述晶片的第一表面处的较大的掺杂剂浓度,以及到所述晶片的第二表面处的较小的掺杂剂浓度的连续过渡,较大浓度是较小浓度的至少三倍,进一步地,其中,存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面,其中所述晶片的第一表面和所述晶片的第二表面是晶片的通过本体分离的相对表面。

35. 根据权利要求34所述的太阳能收集器,所述本体的半导体材料包括硅,并且所述掺杂剂包括硼。

36. 根据权利要求34所述的太阳能收集器,所述本体的半导体材料包括硅,并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

37. 根据权利要求34所述的太阳能收集器,所述本体的半导体材料包括p型半导体,并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

38. 根据权利要求34所述的太阳能收集器,所述本体的半导体材料包括n型半导体,并且所述掺杂剂选自由磷、砷、锑和铋组成的组。

39. 根据权利要求34所述的太阳能收集器,掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于或等于 $1 \times 10^{20} N_x/cm^3$,并且在所述晶片的第二表面处大于或等于 $1 \times 10^{15} N_x/cm^3$,其中,对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a ,并且对于电荷载流子施主掺杂

剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

40. 根据权利要求34所述的太阳能收集器, 所述晶片的第一表面处的掺杂剂的浓度足够高, 以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

41. 根据权利要求40所述的太阳能收集器, 还包括:

a. 以开放栅格形式的金属导体, 所述金属导体耦合到所述晶片, 接触所述晶片的所述第一表面; 以及

b. 光学反射器, 所述光学反射器与所述第一表面隔开布置使得所述金属导体位于所述第一表面和所述光学反射器之间。

42. 根据权利要求34所述的太阳能收集器, 掺杂剂浓度的分布图具有如下形状: 该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场, 所述漂移电场目的在于将少数电荷载流子驱策到收集p/n结。

43. 一种太阳能收集器, 包括多个根据权利要求30所述的半导体晶片。

44. 根据权利要求43所述的太阳能收集器, 所述电阻率在所述晶片的第一表面处大于或等于0.001欧姆-厘米, 并且在所述晶片的第二表面处小于或等于10欧姆-厘米。

45. 根据权利要求43所述的太阳能收集器, 所述晶片的第一表面处的电阻率足够低, 以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

46. 根据权利要求43所述的太阳能收集器, 所述电阻率的分布图具有如下形状: 该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场, 所述漂移电场目的在于将少数电荷载流子驱策到收集p/n结。

创建具有分布掺杂的半导体晶片的方法和含分布场的晶片

[0001] 相关文献

[0002] 据此要求保护于2015年1月26日提交的、题为“METHODS OF CREATING A SEMICONDUCTOR WAFER HAVING A DRIFT FIELD WITH PROFILED DOPING AND WAFERS HAVING A PROFILED DRIFT FIELD”、发明人为Ralf Jonczyk等、申请人为马萨诸塞州贝德福德的1366 Technologies有限公司的美国临时申请号62/107,711的优先权，据此通过引用并入其完整的公开。据此还要求保护于2015年10月8日提交的、题为“METHODS FOR CREATING A SEMICONDUCTOR WAFER HAVING PROFILED DOPING AND WAFERS AND SOLAR CELL COMPONENTS HAVING A PROFILED FIELD, SUCH AS DRIFT AND BACK SURFACE”、发明人为Ralf Jonczyk等、申请人为马萨诸塞州贝德福德的1366 Technologies有限公司的美国临时申请号62/239,115的优先权，据此也通过引用并入其完整的公开。

背景技术

[0003] 通常能够使用Sachs等人的、题为“METHODS FOR EFFICIENTLY MAKING THIN SEMICONDUCTOR BODIES FROM MOLTEN MATERIAL FOR SOLAR CELLS AND THE LIKE”的于2012年10月23日授权的美国专利号8,293,009中公开的技术，从半导体熔体直接形成半导体晶片，该美国专利号8,293,009通过引用全部并入本文中)。

[0004] 常规的太阳能收集器由如下半导体晶片组成：该半导体晶片具有其中存在例如晶格空穴的多数载流子的相对较厚的部分和其中相反类型的载流子(在该情况下，为电子)为多数载流子的薄得多的部分。这两部分在称为p/n结的地方相接。在180微米厚的工业标准晶片中，p型部分将是180微米厚，并且n型部分将是约0.5微米厚。在这样的常规晶片中，遍及晶片的较厚部分，诸如p型晶片(诸如掺杂有硼的硅晶片)中的掺杂有受主(空穴)的p型部分，掺杂是均匀的。在这样的收集器中，少数电荷载流子以基本上随机的形式自由移动，(在每个部分中，但是这里主要关注的是较厚的部分)从其生成点随机扩散。一些少数载流子可能去向p/n结收集区域，一些可能去其他方向。这样的情形缺乏效率。已知的是，建立将朝向p/n结收集区域驱策少数电荷载流子的电场能够在其他事物相同的情况下提高效率。这样的电场被说成指向p/n结，并且将使生成的少数电荷载流子优先朝向收集p/n结移动。这样的方向偏好将增加太阳能电池的收集效率。据信这种效果不能通过用于从厚的铸块或砖块(brick)切下晶片的任何常规熔体凝固方法来实现。这样的场有时被称为漂移场。

[0005] 用以在晶片中创建这样的电漂移场的已知尝试建立了掺杂梯度，其建立了指向收集p/n结的电场。在公开为“W02005122287A1”、题为“Method for the production of crystalline silicon foils”的PCT专利申请号PCT/NL2005/000422中描述了该已知工作。该专利申请被转让给Stichting Energie，并且下面该工作称为Stichting工作。Stichting工作具有显著的负面影响。主要的半导体材料是硅，并且掺杂剂是镓。通过对熔融本体进行快速冷却来创建掺杂水平的分布图，其中初始的快速冷却导致在初始凝固的表面处的受损偏析，并且随着冷却减缓，镓将优先偏析离开随后稍晚凝固的表面，这归因于镓的显著的平衡偏析系数(约0.008)。受损的偏析暗示冷却足够快地发生，使得镓杂质的实际偏析系数是

平衡偏析系数的10倍以上。偏析系数1表示液相和固相之间不存在偏析偏好,代表偏析系数的最大值。对于弱偏析掺杂剂,诸如平衡系数为0.8的硼,根据该损伤机制,最大增加将仅为1.25倍。

[0006] Stichting专利申请中没有提及这种快速冷却的必然结果,但是对于技术从业人员来说其是显然的。熔融材料内的金属杂质将也必然在大的且不可接受的程度上并入到初始快速冷却和凝固的半导体晶体的固体中。Stichting工作方法利用稼的相对显著的(数值上非常小的)偏析系数来实现浓度中的梯度。但是金属杂质也具有相对显著的(数值上非常小的)偏析系数,并且对于稼要在足以提供可用的掺杂分布图的程度上存在,还将必然的是,任何金属杂质也将在高的且因此不可接受的程度上存在于凝固晶体中。因此,尽管通过Stichting方法会创建掺杂分布图,但是具有在如下程度上的杂质的任何形成本体对于太阳能收集将不是实际有用的:相对于平衡偏析的至少一个数量级那么高的金属含量。

[0007] 稍微不同地说,为了从晶片的一部分到另一部分实现10倍的掺杂差异(一个数量级),Stichting方法将固有地具有该相同因子,即,在较高掺杂的区域中的金属是将存在于较低掺杂的区域中的金属的10倍。本领域的从业者理解,这样高的金属含量(以及还有这样的变化的金属含量(或其他杂质))具有严重的有害影响。例如,少数载流子寿命将低于另外没有这些杂质的情况下少数载流子寿命。这样的较低的寿命导致运行不如具有较高寿命的电池的电池。

[0008] 一个假设但合理的情况说明了这些问题。考虑熔体中存在1ppm的金属的情况,其中,平衡偏析系数 $k = 10^{-6}$,例如铁(Fe)。利用Stichting方法,这将导致晶片中的 5×10^{11} 原子/ cm^3 的金属。这将导致约7微秒的少数载流子寿命,这引起16.4%的效率。

[0009] 在已知的太阳能收集器中使用的、施加在晶片上的另一种场被称为背表面场(BSF)。常规电池通常具有背表面场。该场降低有效的背表面复合速率,并且提高了少数载流子的收集概率。实现这一点的典型方式是在处理期间,在背表面上提供铝或铝合金的薄层。铝的施加具有缺点。首先,其是处理中的单独步骤,由此添加复杂化,其在不要求这样的铝层的情况下将是不存在的。其次,铝是长波长光的相当差的反射器。因此,当存在铝背表面层时,相对高的量的这样的长波长的光不被反射并且被损失。能够反射并因此捕获这样的长波长的光中的一些或全部将是有益的。(作为澄清的一点,应该注意,BSF讨论需要两个完全不同的实体的排斥或反射—BSF驱策少数载流子离开背表面。某些光子不被充分地从背表面反射,因为它们被产生BSF的铝层吸收或至少没有被其反射)。

[0010] 因此,存在对如下半导体晶片的需要:该半导体晶片具有机构,其用于在某一方向上建立电场以将(主要是晶片的较厚部分中的)少数电荷载流子驱策到收集p/n结。还存在对具有优异电气性质和可接受的低杂质水平的这样的晶片的需要。还存在对由不具有显著偏析系数的掺杂剂掺杂的这样的晶片的需要。还存在对p型半导体的以及还有n型半导体的这样的掺杂剂分布的晶片的需要。还存在对制作这样的晶片的方法的需要。还存在对并入这样的晶片的太阳能收集器和太阳能板的需要。

[0011] 还存在对用于太阳能电池中的晶片的需要,其中能够建立BSF,而不需要专门用于该目的的处理步骤,并且在背表面处还不需要在光学上弱反射的铝层。还存在对如下晶片的需要:这样的晶片能够被构造成使得能够实现相对高的量的长波长光的反射,以及因此其在晶片和电池内的捕获。

[0012] 因此,本发明的目的包括半导体晶片,其具有机构,所述机构用于在某一方向上建立电场以将少数电荷载流子驱策到收集p/n结。另外的目的包括具有优异的电气性质和相对低的杂质水平的这样的晶片。另外的目的是由不具有显著偏析系数的掺杂剂掺杂的这样的晶片。又另一目的包括p型半导体的以及还有n型半导体的这样的掺杂剂分布的晶片。还有另一目的是具有BSF的晶片,其不具有铝背表面。还有其他的目的是制备任何和所有这样的晶片的方法。还有另一目的是并入具有这样的漂移场或BSF或者两者的晶片的太阳能电池。又另一目的是比具有铝BSF平面的电池具有更高的用于收集长波长光的效率的太阳能电池。

附图说明

[0013] 这些目的和其他目的通过本发明来实现,其更全面地示出在附图的若干图中,若干图是:

[0014] 图1A,其在横截面中示意性地示出用接近半导体材料的熔体的掺杂剂处理的模具;

[0015] 图1B,其在横截面中示意性地示出与熔体接触的、经处理的图1A的模具,其中,熔体的上部分具有一些进入熔体的处理材料;

[0016] 图1C,其在横截面中示意性地示出仍与熔体接触的、经处理的图1B的模具,其中,晶片在模具上凝固,并且其中,熔体的比图1B所示出的部分更大的部分具有一些进入熔体的更大部分的处理材料;

[0017] 图1D,其在横截面中示意性地示出仍与熔体接触的、经处理的图1C的模具,其中较厚的量的晶片在模具上凝固,并且其中,熔体的甚至比图1C所示出的部分更大的部分具有一些进入熔体的更大部分的处理材料;

[0018] 图2A,其在横截面中示意性地示出形成在如图1D所示出的模具上的晶片,其具有掺杂的梯度分布图;

[0019] 图2B,其在横截面中示意性地示出在如下处理之后的图2A的晶片:已经向一侧添加n型材料的掺杂,由此形成p/n结,并且已经在与n型材料相反侧上形成更高掺杂的区域,其将使得产生BSF;

[0020] 图3,其在横截面中示意性地示出本发明的模具,遍及其体积,所述模具被用掺杂材料处理;

[0021] 图4,其在横截面中示意性地示出本发明的模具,其在一个表面上和附近的一对层或涂层中被用掺杂材料处理;

[0022] 图5,其以图形形式示出根据本发明制备的代表性晶片的受主数量(Na / cm³)和离模具侧的位置之间的关系;

[0023] 图6A,其在横截面中示意性地示出用于具有铝合金背表面电极的太阳能收集器中的现有技术的晶片;

[0024] 图6B,其在横截面中示意性地示出本发明的晶片,其用于太阳能收集器中,具有由于掺杂分布图的高掺杂的后表面,其没有铝合金背表面电极,而是具有开放栅格电极和高效率光学反射器;

[0025] 图7,其以图形形式示出对于包括图6A和图6B中示出的那些的两个不同配置的、量

子效率相比于入射光波长之间的关系；

[0026] 图8A是本发明的晶片的示意性表示，示出在晶粒边界处的施主补偿掺杂剂原子的偏析；以及

[0027] 图8B是图8A所示出的本发明的晶片的示意性表示，还示出在晶粒边界处的受主反补偿掺杂剂原子的偏析。

[0028] 发明内容

[0029] 在模具上形成晶片，该模具以某种方式设有掺杂剂。例如，模具有能够具有包含掺杂剂的涂层。为了使用硅创建p型晶片，掺杂剂能够是硼，其提供额外的电子受主。当模具加热时，掺杂剂进入熔体（通过若干可能的方式），由此对直接邻近模具的熔体区域进行掺杂，使得在该邻近区域中，掺杂剂（例如硼）的浓度与熔体块体中的掺杂剂的浓度相比相对较高。在非常短的时间内，半导体晶片开始在模具的表面上凝固。诸如硼的掺杂剂在固体硅中不显著扩散。因此，在形成固体晶片之后，掺杂剂不再能够从模具进入熔体，因为模具表面上的固体硅充当硼掺杂剂扩散阻挡物。此时和此后，邻近晶片的生长表面的熔体区域中的硼掺杂剂的浓度将小于存在于其中晶片首先开始形成的熔体区域中的浓度。随着晶片继续生长，晶片的新的附加区域从熔体的新的生长区域形成，其具有随着时间的推移连续变得越来越少的硼掺杂剂浓度。在每个相继的新生长区域中的这种持续的掺杂剂减少建立硼掺杂剂的浓度梯度或分布图，其中，在首先已凝固的、邻近模具的晶片处存在较高浓度，并且在最后凝固的、凝固的晶片的熔体侧处存在较低浓度的硼。梯度能够通过各种手段来修整。掺杂的梯度将产生指向特定方向的电场，并且该电场在任何位置的强度与该位置和邻近位置处的梯度的程度有关。这样的电场能够对用于太阳能收集器的晶片中的少数电荷载流子具有影响。

[0030] 一个梯度浓度分布图能够对于在晶片内创建漂移场有用。另一个分布图能够对于在晶片内创建背表面场有用。本发明的晶片能够用于太阳能电池中。由于漂移场，促进了更高的效率，这促进了电池内的载流子收集。由于在背表面上提供更好的反射器，也出现更高效率，由于掺杂分布图引起的固有的背表面场使所述更好的反射器变得可能，其能够消除铝合金背表面元件的行业标准的差反射器。

[0031] 以确定性方式与局部掺杂浓度有关的特性是局部电阻率。还存在电阻率的梯度，并且通过测量不同位置处的电阻率，能够确定浓度。因此，思考并分析掺杂剂浓度的梯度以及因此生成的电场梯度的等同方式是考虑从晶片的一个表面到另一个表面的电阻率分布图。

[0032] 方法发明包括从熔体制备一个这样的晶片的方法。方法发明还包括从同一熔体制备多个这样的晶片，包括用以在熔体内补偿熔体内的主要掺杂剂的积聚的步骤，否则其将太高以致不能用于如下晶片：该晶片要在目标净掺杂剂浓度下制造以实现用于太阳能电池中的目标体电阻率。通过随着形成越来越多的晶片周期性地向熔体提供相反的受主/施主类型的补偿掺杂剂（例如，为了补偿受主掺杂剂硼，能够使用施主掺杂剂磷）来实现补偿。在一些情况下，补偿掺杂剂可能不成比例地偏析到晶粒边界，这可能是不利的。在这样的情况下，本方法发明是添加反补偿掺杂剂（在硼（受主）和磷（施主）系统的情况下，反补偿掺杂剂将是具有适当大的偏析常数的受主诸如镓，以使在晶粒边界处的补偿掺杂剂的浓度的电气效应最小化。

具体实施方式

[0033] 如上面讨论的,供太阳能收集器使用的典型半导体晶片具有相对较厚的部分,其中多数载流子具有一种施主/受主类型,例如通常为p型。这样的晶片被形成,并且随后被处理,使得在主要为p型晶片的情况下,一面被掺杂以具有相反的施主/受主类型,因此n型的多数载流子。对于典型的晶片,第一部分将基本上是180微米的全部厚度,而另一类型部分将仅为约0.5微米厚。两部分之间的结称为p/n结。下面的讨论主要涉及一种用于制备通常为p型部分的相对较厚的部分的新方法。下面讨论的方法将典型地用于创建这样的晶片。在进行本文中所讨论的方法步骤之后,将在一个表面上创建p/n结和相反的载流子类型部分。这些方法也可用于创建厚的、主要为n型的晶片。在本发明的这样的晶片中,将存在从生长的晶片的一个面到另一个面的掺杂的梯度分布图。该掺杂梯度分布图将在成品生长晶片中产生电场,该场能够充当漂移场,并且还能够或者替代地充当背表面场(BSF)。

[0034] 图1A、1B、1C和1D示出以某种方式设有掺杂剂的模具110(有时也称为衬底),将在其上形成晶片100(图2A)。例如,模具110能够具有包含掺杂剂的涂层112。为了使用熔融硅创建p型晶片,掺杂剂能够是硼(其是电荷载流子受主)。图3中示意性地示出的替代实施例具有模具310,其具有遍及其本体均匀或者以某一其他模式分布的掺杂剂314。下面讨论模具掺杂剂处理的若干不同的实施例。针对本发明的主要典型使用将是与p型半导体晶片并且因此与受主掺杂剂一起。因此,讨论将主要集中在这这样的组合。然而,本发明也可以与n型半导体和电荷载流子施主掺杂剂一起使用。(这样的系统的示例将是具有硼熔体补偿的磷掺杂的衬底。)又另一更相关的组合也是可能的,并且在下面被讨论。

[0035] 诸如硼的主要掺杂剂能够在这样的模具110的表面上的任何地方,或者在这样的模具310的本体内的任何地方。然而,据信如果其存在于最接近熔体的模具区域诸如涂层112或者本体内的紧邻表面的区域中,则这提供了最大的优点,如下面讨论的那样。许多不同的半导体能够用作主要熔体成分。硅是非常常用的,并将在下面的讨论中用作代表性示例。同样,其他掺杂剂是可能的。在下面的讨论中,硼将被用作代表性的掺杂剂示例。然而,本公开的普遍性不意图被限于硅作为半导体或硼作为掺杂剂。所有合理的替代方案被认为是本发明的方面。例如,对于硅作为半导体,掺杂剂的示例包括但不限于:硼(B)、铝(Al)、镓(Ga)和铟(In)。对于n型晶片,掺杂剂包括但不限于:磷(P)、砷(As)、铅(Sb)和铋(Bi)。

[0036] 当模具110加热时,诸如当其与例如熔融硅的热半导体熔体116接触时,掺杂剂314,诸如模具内的硼(图3)或模具涂层112的硼114进入熔体116,由此对熔体116的直接邻近模具110的区域118b进行掺杂,使得与熔体116的体块(剩余区域)120中的硼的浓度相比,邻近模具的硼114b的浓度相对较高。将首先讨论如1A、1B、1C和1D所示出的使用涂层112的实施例。如图1C中示出的,在非常短的时间(例如,几毫秒到若干秒)内,半导体(例如硅)晶片100开始在模具110的表面122上凝固。

[0037] 可以用其他方式对模具加热(例如,能够在接触熔体之前对其预加热)。通常有利的是,当模具与液体硅接触时,其比熔体更冷,以使得最佳地允许热提取以及因此熔融硅的凝固。该凝固过程将使模具从其起始温度升温。

[0038] 硼在固体硅中不显著扩散。因此,如图1C中示出的,在形成固体晶片100之后,硼114不能再从模具/衬底110进入熔体116,因为已经在模具表面122上形成固体硅,并且固体硅充当硼扩散阻挡物。(关于本文讨论的其他掺杂剂和半导体晶片系统,情况通常也是这

样)。通常几微米的固体材料的厚度足以防止进一步扩散。该厚度最初可以出现在模具表面上的间隔开的位置处,但是相对快地,模具上任何地方的凝固厚度足以防止进一步扩散。那时,熔体116的邻近晶片100的生长表面111的区域118c中的硼的浓度114c将小于紧随模具表面122与熔体116接触之后晶片100首先开始形成所在的区域118b中存在的浓度114b,如图1B示出的那样,因为硼114c原子通过对流扩散和移动远离模具110和生长晶片100并且远离邻近模具110和晶片100的生长表面100的区域118c到熔体116中。

[0039] 随着晶片100在接下来的几秒的时间尺度期间继续生长(即,变厚),在表面111处,从熔体的邻近生长表面111的新生长区域118c、118d,形成晶片100的新的附加区域被形成,该新的生长区域118d具有随着时间的推移连续变得越来越少的硼浓度114d。对于生长晶片的每个相继量,新生长区域总是这样轻微地逐渐进一步远离模具、掺杂剂的初始来源。掺杂剂已迅速扩散到熔体116的远离模具110的体块120中。

[0040] 图2A示出生长的硅晶片100。在每个相继的新生长区域中的掺杂剂的持续减少在生长的晶片100中建立掺杂剂硼的梯度,如图2A中示出的那样,在晶片完成其形成时,其中晶片的邻近模具110及其表面122的部分处存在较高浓度的硼,在熔体116的区域具有相对较高浓度的硼时,所述表面132首先从熔体116的区域凝固。在凝固晶片100的表面136处存在较低浓度的硼,在熔体具有相对较低浓度的硼的时间和位置处,所述表面136最后从熔体116的区域(相对远离模具表面122,具有在那个位置处的硼含量)凝固。

[0041] 前述讨论是根据生长的晶片100的相继区域和熔体的相继的新生长区域安排的,好像这些生长区域是分立的、逐层的诸如多片纸。实际上,晶片的生长是连续的、原子接原子的,并且掺杂剂到熔体中的扩散也是连续的、原子接原子的。并入到生长晶片中的掺杂剂的量取决于掺杂剂到熔体中、远离和离开熔体的连续相继的新生长区域的相对扩散速率,以及半导体晶片的生长速率。这两个速率受熔体中掺杂剂的扩散倾向、温度、晶体生长速度等的影响。因此,晶片中硼的浓度从最靠近模具形成的表面132到更远离模具、在熔体内的更深处形成的表面136平滑地变化。(图2A示出形成的晶片的三个不同区域,具有三个不同的离散的掺杂剂浓度,浓度由水平阴影线的紧密度指示,较紧密的影线指示较大的掺杂剂浓度。这不意味着实际地表示形成的晶片,而其仅仅是附图的限制,其必须以黑色和白色示出从邻近模具形成的表面132到更远离模具形成的表面136的物理情形,所述物理情形以灰度级的继续可能更好示出)。

[0042] 图5示出对于两个不同晶片(指定晶片1和晶片2)的p型掺杂浓度,每个示出:在紧邻模具的首先形成的晶片部分处约 $1 \times 10^{19} \text{ N}_a/\text{cm}^3$ 的浓度以具有粗略指数衰减形状的平滑曲线下降,其中在距紧邻模具的首先形成的晶片部分约25到约150微米的位置范围内, N_a/cm^3 浓度在约 1×10^{17} 和 1.5×10^{17} 之间。高达 $1 \times 10^{20} \text{ N}_a/\text{cm}^3$ 的 N_a 被认为是可能的,并且还在距模具最远的最后形成的晶片的位置处,据信低至 $1 \times 10^{15} \text{ N}_a/\text{cm}^3$ 的浓度是可能的。单位 N_a 代表受主的数量,如在电子受主中。对于n型掺杂剂,对应的单位将是 N_d ,其代表施主的数量,如在电子施主中。(在下面的一些情况下以及在权利要求中,视情况而定,取决于预期电子施主还是受主,表达 N_x 用于表示 N_a 或 N_d)。如能够看到的,从相对较高浓度到相对较低浓度的过渡是平滑且连续的。

[0043] 不知道具有这样的掺杂梯度的半导体晶片之前已被制造,除了以在上面提及的使用Stichting方法的非常有限的类型之外。如上面所讨论的,该方法创建具有非常差的电气

性质的半导体。

[0044] 回顾上面概述的关于杂质和Sticting方法的假设示例,在晶片中具有为10的掺杂差异因子,以及因此相同的杂质差异,以及 5×10^{11} 原子/ cm^3 的金属,导致约7微秒的少数载流子寿命,引起16.4%的效率,根据本发明制备的晶片将具有显著更好的性质。这样的晶片在该晶片中将具有 5×10^{10} 原子/ cm^3 的金属,导致约70微秒的少数载流子寿命,引起18.4%的效率。这个示例是假设的,任何其他因素将进入任何实际物理情况中,但比较是恰当的。

[0045] 在本发明的掺杂剂分布晶片中,如果由掺杂有p型材料的熔体形成,则首先形成晶片,然后将在一个表面上创建相反类型(在该情况下,n型)的材料,由此创建p/n结。图2B示意性地示出本发明的p/n结与掺杂分布图之间的关系。对于如上面所讨论的那样具有掺杂分布图的由熔体形成的p型晶片,晶片100的p侧(更正性掺杂的侧)将是具有较高的p型掺杂剂硼浓度的侧242,其更靠近模具表面122形成。晶片的n侧(少正性掺杂的侧,或更负性的侧)将形成在具有初始较低的p型掺杂剂硼浓度的侧246上,其更远离模具表面122形成。形成n型(或相反掺杂的)部分250能够通过任何常规的或尚待开发的方法来完成。通常这样的部分的深度仅为约0.5微米厚。在典型应用中,硼p型掺杂提供约 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 的 N_a 。n型掺杂提供约 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 的 N_d 。因此,在侧246处,n型掺杂占优势。p/n结252位于n型部分250和具有初始较低的p型掺杂剂浓度的侧246之间。该晶片的面向太阳的侧将具有面向太阳的n型部分250。在与太阳将处于的地方相反的侧上还示出背表面场部分254(下面更详细地讨论),其邻近具有初始较高p型掺杂剂浓度的侧242。

[0046] 如上面所讨论的,这样的掺杂剂梯度是有益的,因为它建立了指向关于少数载流子的收集p/n结的电场。电场导致生成的少数电荷载流子优先朝向p/n结移动。这种方向偏好增加了太阳能电池的收集效率。据信这种效果不能通过任何常规的熔体掺杂方法来实现。(在p型半导体中,少数载流子是电子)。

[0047] 应当注意,考虑晶片本体内不同位置处的掺杂剂浓度仅是用以描述其结构和性质的一种方式。另一种方式是考虑遍及其本体的相同的不同位置处的材料电阻率。以下也是真的:由于不同的净掺杂浓度,在遍及本体的不同位置处的晶片的电阻率中将存在相应的和相关的差异。因此,还存在本体的电阻率中的梯度,该梯度通常与净掺杂梯度相反。由此,这意味着较低掺杂剂浓度的区域中的电阻率较高,而较高掺杂剂浓度的区域中的电阻率较低。还要注意的是,尽管这些浓度和电阻率的梯度是由上面描述的熔体凝固和偏析的现象生成的,但是相对难以测量在晶片内的不同位置处的材料浓度。然而,更容易测量在通过本体的这样的位置处的电阻率。(这能够通过以下来完成:测量本体的电阻率、去除材料的层,以及测量剩余本体的电阻率,由此可能根据差异确定已被去除的部分的电阻率)。根据该确定的电阻率,还可能确定已被去除的层的材料浓度,即掺杂浓度。一层接一层,能够测量并因此确定通过整个本体的电阻率分布图,以及因此还有掺杂浓度分布图。

[0048] 电阻率和掺杂剂或载流子浓度之间的关系是确定性的和非线性的。下面的表1示出使电阻率(欧姆-厘米)一方面与受主载流子浓度(原子/ cm^3)相关并且还与施主载流子浓度相关的一组代表性的值:

[0049]

| 电阻率 (欧姆-厘米) | 受主浓度 (原子/cc ³) | | 施主浓度 (原子/cc ³) |
|----------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| | P型掺杂剂 | N型掺杂剂 | |
| 0.001 | 1.15×10^{20} | 7.36×10^{19} | |
| 0.01 | 7.98×10^{18} | 4.38×10^{18} | |
| 0.1 | 2.40×10^{17} | 7.77×10^{16} | |
| 0.3 | 5.83×10^{16} | 1.87×10^{16} | |
| 0.5 | 3.19×10^{16} | 1.04×10^{16} | |
| 1 | 1.47×10^{16} | 4.83×10^{15} | |
| 2 | 6.97×10^{15} | 2.31×10^{15} | |
| 4 | 3.38×10^{15} | 1.13×10^{15} | |
| 6 | 2.23×10^{15} | 7.43×10^{14} | |
| 10 | 1.32×10^{15} | 4.41×10^{14} | |

[0050] 表1-电阻率与载流子浓度之间的关系。

[0051] 该关系也能够用图解法,诸如以双对数线图来表征。这样的曲线图在 www.solecon.com/pdf/converting_resistivity_to_carrier_concentration_graph_sige.pdf 上示出。这是Solecon Laboratories of Trademark Dr., Reno, NV的网站示出的工作。据此通过引用将那里示出的曲线图全部并入在本文中。垂直刻度表示载流子浓度/cm³,其中水平刻度表示电阻率(欧姆-厘米)。载流子浓度和电阻率之间的关系通常示出较高的浓度与较低的电阻率相关,并且反之亦然。在双对数刻度上,斜率通常是负的。用于例如锗的同一半导体的n型和p型掺杂的曲线图通常是一致的并且间隔开,其中p型的曲线图朝右移置,通常使得对于n型半导体中的相同载流子浓度,在p型半导体中,将存在更高的电阻率。硅半导体的载流子浓度和电阻率之间的关系通常与针对锗半导体所描述的相同。使用扩展电阻分析(SRA)确定各值。作者解释,为了计算硅的载流子浓度值,他们使用从 Thurber、Mattis、Liu和Filliben的National Bureau of Standards Special Publication 400-64、The Relationship Between Resistivity and Dopant Density for Phosphorus- and Boron-Doped Silicon(1981年5月),表10、页码34和表14、页码40得到的迁移率值。为了计算锗载流子浓度值,他们使用从D.B Cuttriss的Bell System Technical Journal(1961年3月),页码509得到的载流子迁移率值。

[0052] 对于在不调整熔体组分的情况下从单个熔体创建一个或小数量的晶片,上述过程在不修改的情况下工作得非常好。

[0053] 该过程呈现的一个挑战是,在不修改的情况下,随着制备越来越多的晶片,随着时间的推移,其将导致熔体中的掺杂剂(诸如硼)的浓度中的增加。那是因为,比在生产单个晶片的时间期间从模具移动的全部硼更少的硼将被并入到在该时间间隔期间正被形成的晶片中。在熔体变得对于基线掺杂水平而言过度富含掺杂剂(例如硼)之前,熔体中的这种浓度积累限制了能够生长的晶片的数量。准确而言,掺杂剂所提供的无论什么,电子施主或受主,熔体都已变得过度富含。最终,达到平衡,此时,在每个晶片的形成时从熔体中去除的硼的量等于在每个晶片生长周期时从模具添加到熔体的硼的量。达到该平衡时的硼浓度通常太高,以致不能从富含掺杂剂的熔体制备优质的常规太阳能电池晶片。

[0054] 为了补偿熔体中的硼的这种积累,一定量(下面规定)的不同材料(本文中称为补偿掺杂剂),例如在硼主要掺杂剂的情况下补偿掺杂剂磷,能够被直接添加到熔体。(如下面

所解释的,在一些情况下,存在需要又另一补偿掺杂剂的原因(出于不同原因),并且因此在一些情况下,可以将要描述的该补偿掺杂剂称为第一补偿掺杂剂)。

[0055] 硼是元素周期表的第III族的成员,并且具有接受或接收一个电子的倾向。因此,硼是电子受主。磷是元素周期表的第V族的成员,并且因此,其具有能够被捐赠给熔体的过量电子。因此,磷是电子施主。因此,磷补偿过量电子受主硼,因为磷提供过量的硼倾向于接受的电子,因此补偿过量的硼受主。单个磷原子捐赠单个电子,而单个硼原子接受单个电子。

[0056] 以适当量添加的磷将补偿过量的硼,并无限期地将晶片形成过程维持在期望的硼掺杂剂水平。要补偿的磷(补偿,施主掺杂剂)的量(如通过原子数量来测量)近似等于熔体中的硼(过量的,主要的,接受掺杂剂)的量(如通过原子数量来测量)乘以硼的偏析系数 k 并除以磷的偏析系数(具体地,对于硼, $k = 0.8$,并且对于磷, $k = 0.3$)。

[0057] 换句话说,熔体掺杂(受主或施主的浓度,视情况而定,取决于p型或n型半导体)应该理想地保持在如下条件下或接近如下条件:在该条件下,在不具有包含在模具的任何部分或模具涂层中的掺杂材料的模具上生长的晶片将具有高电阻率,诸如典型地,对于n型,大于1欧姆·厘米,并且对于p型,大于2欧姆·厘米。为了实现这一点,存在于模具或涂层中的、与主要类型相反类型的补偿掺杂材料的量应该优选地以由以下关系描述的浓度存在于熔体中:

[0058] C_{cd} 近似等于 $C_{md} * (k_{md} / k_{cd})$

[0059] 其中:

[0060] C_{md} 是模具主要掺杂剂(例如硼)的熔体浓度;

[0061] C_{cd} 是补偿掺杂剂的熔体浓度(对于上面的硼主要掺杂剂的示例,为磷);

[0062] k_{md} 是模具主要掺杂剂的有效偏析系数;以及

[0063] k_{cd} 是补偿掺杂剂的有效偏析系数。

[0064] 所得到的晶片将具有可测量的硼浓度梯度(参见图5),例如从约 $1 \times 10^{19} N_a / cm^3$ 至约 $1 \times 10^{17} N_a / cm^3$ 。在本文中公开的发明的一个方面是一件制品,该制品是具有如从一个表面到相反表面测量的、可测量的主要掺杂剂(诸如硼)浓度梯度的晶片。事实上,在熔体侧的掺杂和在衬底侧的掺杂之间的合理的最小差是三倍的因子。相比于包含相同数量受主的平坦掺杂分布图,这产生0.1%的效率增加。增益的大小取决于许多因素,诸如电池架构,晶片的少数载流子寿命,表面钝化等。用PERC架构实现上面的示例(0.1%增益,1/3的前后掺杂差异。在铝BSF架构的情况下,增益可能不同。如上面所提及的,难以直接测量晶片本体内的掺杂剂(诸如硼)浓度。因此,通过可测量的掺杂剂浓度,其是指能够通过如下操作来确定的掺杂剂浓度:通过现有的或尚待开发的手段直接测量掺杂剂浓度,或者通过如上面所讨论的那样一层接着一层测量电阻率,然后以某种其他方式诸如通过参考表诸如表1或曲线图,根据电阻率计算或确定与该电阻率相关的掺杂剂浓度,并且因此编制电阻率梯度分布图以及还有掺杂剂梯度分布图。

[0065] 应该周期性地或连续地添加补偿掺杂剂,以匹配来自模具的掺杂剂的添加速率。

[0066] 因此,本文中公开的发明的另一方面是一种制作晶片的方法,并且本文中公开的方法发明的更具体的方面是一种制作如上所述的具有可测量的掺杂剂(诸如硼)浓度或电阻率梯度的晶片的方法,并且本特定方法发明是如下方法:随着时间的推移,从熔体制造多

个这样的晶片,同时保持相对类似的掺杂和电阻率分布图,即使在制备越来越多的晶片并且更多的主要掺杂剂进入熔体时。

[0067] 现在转向讨论将被并入到晶片中的掺杂剂来源的位置,图1A中示出典型的位置,如模具110的成形表面122上的涂层,或如图3和图4中示出的,在模具110的本体内的某个地方,在其中当加热模具时掺杂剂能够移动通过模具的本体以离开模具并对熔体116进行掺杂的位置中。因此,如图1A中的114处示出的,掺杂剂可以在模具110上的涂层(诸如释放层)的最外层112中。或者,如图3中示出的,其可以位于模具310的本体内,均匀分布或在更集中的区域中,诸如越靠近成形表面322越集中。或者,如图4中示出的,其可以位于模具上的涂层的埋层414中,其中另一层424诸如释放层在表面处。

[0068] 更具体地,模具310其本身能够包含挥发性含硼化合物,诸如:氧化硼、氮化硼、硼、硼酸以及硼硅酸盐玻璃。替代地或附加地,与熔体紧密接触的模具涂层112能够包含挥发性硼化合物和可溶于硅(在形成硅晶片的情况下,否则可溶于正被形成的半导体)的硼化合物,包括:氧化硼、氮化硼、硼、硼酸、硼硅酸盐玻璃、碳化硼、硼化硅。又另外替代地或附加地,不与熔体紧密接触的模具涂覆区域能够包含挥发性硼化合物,包括:氧化硼、氮化硼、硼、硼酸、硼硅酸盐玻璃。

[0069] 要考虑的与掺杂剂的位置有关的另一问题是方式,所述掺杂剂通过所述方式从模具传递或迁移到熔融材料。据信存在三种不同的主要可能方式。一种将是将掺杂剂溶解到熔融硅中,然后进一步扩散到熔体中。这种溶解和扩散形式被认为给与许多益处。第二种将是从模具扩散到熔体的液体中。第三种且目前最不优选的是从模具蒸发到熔体中。

[0070] 依次转向这些中的每个,最优选的将是来自模具的诸如以 B_4C (碳化硼)或 B_4Si (硼化硅)的形式的掺杂剂将从模具(诸如从涂层)溶解到熔体中的场合。在熔体内,掺杂剂将分解成其成分,并且诸如硼的掺杂剂将进一步扩散到熔融材料的本体中。在其尚未使熔体中的它们达到饱和的程度上,诸如很可能情况是这样,诸如C或Si的其他成分也将扩散。由这种方式产生的优点在于,与其他方式不同,在同一模具上制备的每个晶片均接收相同量的掺杂剂,其中所述其他方式诸如下面提及的第三种,其中针对更早制备的晶片释放更多掺杂剂。

[0071] 其中掺杂剂从模具直接扩散到液体中、将从涂层或从模具其本身扩散到熔体中的第二种方式被认为是最不可能的,因为大多数(如果不是全部)材料将通过除仅仅扩散以外的某一模式(诸如通过溶解或蒸发)进入熔体。在任何情况下,对于其中掺杂剂与熔体实际接触的所有模式,扩散都将在某一程度上发生。

[0072] 第三种方式,直接蒸发,不是优选的。例如,可以将 B_2O_3 (氧化硼)或BN(氮化硼)加热到如下程度:其从其在模具上的位置(例如在涂层中)或其在模具中的位置直接蒸发,以作为气体直接传递到熔融半导体材料中。这不是优选地,因为预期将难以控制掺杂剂被释放到熔体中所达到的程度。掺杂剂的整个来源一次都变热,并且将通过蒸发释放硼,而不仅仅是与熔体接触的掺杂剂来源部分。因此,第一次加热模具时,更多的掺杂剂将被释放,例如,在仅仅一个热循环之后,小颗粒可能消失。或者该过程受掺杂剂颗粒到模具的表面的扩散限制。

[0073] 关于掺杂剂的位置和方式两者,一些示例是有说明性的。对于从与熔体直接接触的(诸如图4中在层424处或者图1B中在层112处示出的)模具涂层(诸如释放涂层)进行掺

杂,在期望最小的蒸汽传输时,合适的掺杂剂来源将是 Si_3N_4 或 SiO_2 的涂层材料,以及 B_4C 或 SiB_4 的掺杂剂。对于从不与熔体直接接触(诸如图4中在埋层414处示出的)的模具涂层的任何层进行掺杂,合适的掺杂剂来源将是 Si_3N_4 或 SiC 的涂层材料,以及 B_2O_3 或 BN 的掺杂剂。对于从模具而不是涂层(诸如图3中的314处所示出的)进行掺杂,合适的模具材料将是 SiC ,以及 B_2O_3 或 BN 的掺杂剂。

[0074] 上面描述的基本方法也将对以下行得通:任何其他p型主要掺杂剂而不是硼(诸如铝(A1)、镓(Ga)、铟(In)),并且分别使用任何合适的n型掺杂剂来补偿熔体(磷(P)、砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi))。然而,B和P对被认为极其有利于供生长硅晶片使用,因为在所有有效掺杂剂中,它们在硅中具有数值最高的偏析系数。(在凝固期间,具有相对较高的偏析系数的元素比其他元素偏析相对更少,并且照此,在凝固期间,具有最高偏析系数的那些的偏析最少。)因此,在凝固时,与在使用具有数值较小的偏析系数(具有较大的偏析倾向)的元素的状况下将引起的情况相比,掺杂剂B和补偿掺杂剂P将相对均匀地分布在晶体中。也可以使用类似但相关的过程来制备主要n型掺杂的晶片。在那种情况下,由模具或其上的涂层提供的主要掺杂剂将是n型掺杂剂(诸如P、As、Sb、Bi),并且熔体补偿掺杂剂将是p型掺杂剂(诸如B、A1、Ga、In)。

[0075] 下面的表A示出对于p型和n型半导体的代表性主要掺杂剂和补偿掺杂剂及其各自的偏析系数:

| P型 | | N型 | |
|------------|-------------------|-----------|-------|
| 主要掺杂剂 | 补偿掺杂剂 | 主要掺杂剂 | 补偿掺杂剂 |
| B (0.8) | P (0.3) | P | B |
| Al (.002) | As (0.3) | As | Al |
| Ga (0.008) | Sb (0.023) (锑) | Sb (锑) | Ga |
| In (0.004) | Bi (0.0007) | Bi | In |

[0077] 表A-掺杂剂和平衡偏析常数。

[0078] 这种对半导体材料进行掺杂的方法可以应用于能够从熔体生长的任何半导体,包括硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)等。从除了硅之外的半导体材料生长半导体晶片/本体将需要使用不同的掺杂剂(例如,作为对于GaAs晶片的主要掺杂剂的硅)和不同的补偿掺杂剂材料。

[0079] 下面的表B示出可用作来源的掺杂元素的化合物。x标记意味着化合物存在,例如,碳化硼,氧化硼等。(相反,对于P、As、Sb、Bi,不存在硅化物)。也可以使用纯的元素,并且Si、C、O、N的任何化合物可以掺杂有所述元素中的任一种,然后用作针对掺杂剂的来源。列出的化合物中的一些存在但是由于低稳定性、与水分的反应性、毒性等而不实用:

| 元素 | B | Al | Ga | In | P | As | Sb | Bi |
|-----|---|----|----|----|---|----|----|----|
| 碳化物 | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 氧化物 | x | x | x | x | x | x | x | x |
| 氮化物 | x | x | x | x | x | x | x | |
| 硅化物 | x | x | x | x | | | | |

[0081] 表B-掺杂元素的化合物。

[0082] 本文中公开的发明给与许多益处。一个益处是有益的电场,其改进少数载流子收集,并且因此改进太阳能电池的效率。另一益处是在较低的电阻率下的较高效率,这意味着较高的填充因子是可能的。还可能与类PERC过程协同作用(对于类PERC的电池架构,较低的电阻率是有益的)。(PERC代表钝化的发射器后接触)。

[0083] 又另一益处与掺杂剂(或其相关,电阻率)的梯度能够自动产生钝化场的事实有关。(如图5中示出的曲线的左手侧上示出的那样,晶片的最靠近模具形成的部分中的非常高掺杂浓度证明了这一点)。钝化场将减少后表面处的复合。益处是,按常规将在电池处理期间应用的常规铝BSF(背表面场)不是必需的并且可以被消除。然后这将减少形成典型电池的步骤数量。

[0084] 另一优点由此形成。如果不需要Al BSF存在,则能够在晶片的背面使用开放的栅格接触,允许长波长光传递通过电池并且在模块背面的反射板处高效反射,然后返回再次传递通过电池。这在下面更详细地讨论。

[0085] 通过晶片厚度的掺杂(及其相关,电阻率)的梯度也能够提供所谓的背表面场(BSF)。图6A在横截面中示意性地示出并入BSF的已知太阳能电池600。BSF由太阳能电池背面(背对太阳的表面)处的特别高浓度的掺杂剂的区域662创建,这在电池背面处的半导体材料内创建强电场。该电场排斥接近电池背面的少数载流子,并防止其中的绝大多数到达半导体材料的特有背表面664。这是重要的,因为如果它们要到达该背表面664,则很可能它们将在该表面处复合,并且因此不再可用于在外部电路中创建电流。

[0086] 漂移场和背表面场两者均依赖于掺杂密度通过晶片厚度的空间变化,其中较高的掺杂密度朝向电池背面,并且较低的掺杂密度朝向电池正面。然而,它们在若干重要方面有所不同。首先,当漂移场延伸通过晶片厚度时,其是最有效的,因为照此,其将保持温和地将少数载流子推向收集结(而不是让其仅经受扩散)。相反,BSF被限制到电池晶片的背面部分。例如,在180-200微米厚度的电池晶片中,电池晶片的BSF区域可能是1-10微米厚,其中典型的厚度为约5微米。进一步地,BSF中的掺杂水平非常高以创建高电场,其然后有效地向正面排斥少数载流子。事实上,该掺杂水平如此之高,使得其能够在负面上影响该电池的后部分中的少数载流子扩散长度(或寿命)。对器件性能的净影响仍然是非常积极的,因为扩散长度的减小仅局部化于电池的特有背面,并且因为BSF其本身使进入该区域的载流子的数量最小化。相反,漂移场中的较低掺杂水平对少数载流子扩散长度具有相对小的负面影响。这样的BSF电池示出在图6A中。

[0087] 用以创建BSF的最常见的方式是将铝浆丝网印刷到晶片的背面上,并在带式炉中烧它。这导致具有非常高掺杂密度的铝(p型掺杂剂)的硅的区域662。此外,在这后面,存在铝-硅合金(其许多为共晶成分)的层668。该铝合金区域充当电池的后接触/导体。不幸的是,对于这样的常规BSF电池的操作,铝-硅合金不是特别好的光学反射器,其具有约60%的反射系数。因此,在其首次传递通过电池本体652时未被吸收的红外光的40%被该后接触吸收,并且不再可用于在第二次传递中返回行进通过电池本体652。这显著地限制由电池生成的电流,并且将电压限制为小的量。电池的面向太阳的表面可以设有带纹理的表面650与电气接触指状物670。

[0088] 如图6B中示出的,本发明的原生掺杂可以提供具有掺杂分布图的区域682,其起BSF的作用,而没有上面提及的缺点。在某些实施例中,特别高掺杂的该区域682(用于背表

面)能够与通过电池晶片的厚度掺杂的分布漂移场的更广阔区域692一起被创建。(如图6B中示出的,为了简化该图,区域692没有掺杂分布图的任何图形表示。然而,应当理解的是,可以有与如上面讨论的图2A和图2B中示出的掺杂分布图类似的平缓或较不平缓的掺杂分布图。)在其他实施例中,来自模具或模具涂层的掺杂剂的通量(*flux*)能够被设计成更窄地限制于电池晶片的背面。然后,这能够用于创建显著掺杂的BSF区域682,并且还创建仅仅非常轻微地掺杂的漂移场区域692,使得尽管会存在漂移场,但它的梯度将是非常平缓的或较不陡峭的。或者,两种效应都能够用相同的掺杂或用不同的掺杂式样来实现。

[0089] 存在若干种用于创建起BSF的作用的原生掺杂的方法。典型的BSF将具有约 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 受主。为了实现这一点,将在模具内提供大量的受主掺杂剂,诸如硼。为了与正侧掺杂相比增强背侧掺杂,半导体晶体可以在初始成核之后相对缓慢地生长,这将为已经在熔体中的受主提供更多的时间来扩散到熔体更深处,远离凝固晶体,从而允许与紧邻模具生长的初始层相比,晶体中的大部分中的低得多的受主(硼)浓度。BSF的强度与背面处的掺杂与晶片的块体中的掺杂的比例成比例。附加地或者替代地,在凝固的较早部分期间,通过提供更高的真空(或压差)能够增强成核,如下面讨论的那样。这将导致晶体凝固和生长更早地开始,同时将在模具附近、在本体将从其凝固的熔体部分中形成掺杂剂浓度。在上面参考的Sachs等人的专利号8,293,009中描述了随时间的推移或在不同位置中改变真空(或压差状态)的技术。已经制备了如下晶片:该晶片在邻近模具面形成的晶片表面处具有 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 受主的载流子浓度。

[0090] 上文提到在凝固期间调节真空压力或压差状态。这参考8,293,009专利中公开的方法。其中描述的模具为多孔的是有益的(如下面讨论的)。在与熔融材料的表面接触的模具表面与模具的背表面之间提供压差,使得在接触时,朝向模具面汲取熔融材料。模具的多孔性使得熔融材料不被汲取到孔隙中。这通过如下实现:孔隙足够小使得表面张力和其他现象防止熔融材料在材料凝固之前进入孔隙。它们也足够多使得能够建立压差,尽管其各个尺寸小。压差能够通过如下来建立:提供真空,或者通过将熔融材料的表面提供在大气压以上的压力下,其中模具的相反表面处于较小的压力下,使得压差提供迫使熔融材料然后迫使凝固本体朝向模具面的力。通过提供这种压差,与没有压差的情况相比,熔融材料和模具面之间的接触力增强,这提供了更快速的凝固。还可以通过各种手段,诸如在模具面中的具体位置处的热插入物或空隙,跨模具面在各个位置处提供增强的压差,如与其他未增强的位置相反的。通过多孔,这意指充满非常小的孔和通道的本体,使得存在用于气体从模具的一个表面流动到另一个表面的连续路径。孔隙非常小。其通常为微米级,诸如直径为10微米,可能高达30或40微米直径。其有许多,覆盖模具的表面并传递通过其本体的大体积。路径是弯曲的,诸如在天然海绵中。如本文中所定义的,多孔不包括从一个表面传递到另一个表面的宏观简单的空穴,诸如钻通模具本体的孔。

[0091] 图6B示出具有BSF区域682并具有后电极698的电池晶片601,所述后电极698为与正面面向太阳的电极699的指状物673类似的指状物671的形式,其也示出指状物。光学(通常为白光)反射器695(其可能是镜面的或漫射的)在后电极698后面(相对于太阳)。该反射器可以是在模块的封装期间使用的背板。在电池晶片的背面和反射器之间可以存在物理空间687,或者可以不存在空间。以这种方式,在其第一次传递通过硅的主要本体693时未被吸收的光子将离开电池晶片,被光学反射器695反射并且从背表面重新进入电池晶片,用于第

二次传递通过硅本体693以及另外的被吸收的机会。背面接触的大部分的光学反射率处于由放置在电池晶片后面的材料的反射率支配的那种状况下,其可以大于90%,并且在许多情况下大于95%。电池晶片的面向太阳的表面可以设有与图6A中示出的现有技术实施例类似的有纹理的表面651。

[0092] 图7用图解法示出针对两种类型的电池的量子效率(QE)测量结果。针对图6A中示出的结构的光响应以虚线示出,并且通常在另一曲线的内侧。针对图6B中示出的、本发明的具有原生BSF和反射性背板的结构的光响应以实线示出,并且通常在另一曲线的外侧。因此,如能够看到的,对于图6B中示出的发明的结构,电池的光响应较高。如预期的那样,增加的QE在曲线图上的900nm-1200nm上的光谱波长的红外区域中,因为正是这些较长波长其能够穿透到电池背面。结果是效率更高的电池。

[0093] 本领域中已知晶片的基本电池结构和某一形式的BSF,例如通过在接触烧步骤期间熔合铝提供的,由开放区域、栅格状电极和反射器镶衬(back)的。一个示例是PASHA电池结构。还已知通过单独的掺杂步骤提供BSF,以在电池的背表面附近提供更重的掺杂。创建这样的结构需要单独的掺杂步骤。认为本发明在没有用于创建这样的掺杂BSF的单独步骤的情况下创建这样的掺杂BSF,即通过在晶片的生长阶段期间与漂移场一起创建BSF,如上面所解释的那样。因此,本文的另一发明涉及制造这样的结构的新颖且非显而易见的方法,其中根据上面讨论的方法,在晶片生长过程期间创建对于创建BSF所需的掺杂。

[0094] 已经确定,在任何特定系统中,诸如使用硅作为半导体、硼作为主要掺杂剂、并且磷作为补偿掺杂剂,可能出现不期望的情况。回想:在从同一容器和熔体制备许多串晶片时,随着时间的推移,将补偿掺杂剂添加到熔体的块体以保持在从该同一熔体制备的一系列晶片中的每个新制备的晶片的电阻率是相同的。必须进行这,尽管随着时间的推移熔体中存在主要掺杂剂(例如硼)的增加的积聚的事实。

[0095] 不期望的现象是具有比主要掺杂剂更低的偏析系数的补偿掺杂剂更强烈地偏析到晶粒边界。参见例如图8A,其示意性地示出Si晶体800以及在晶粒边界860处积累的低偏析系数补偿掺杂剂D。这通常是不期望的,因为在晶粒边界860附近的较高浓度的补偿掺杂剂D导致在晶粒边界附近存在较高浓度的、补偿掺杂剂需要的载流子类型D(在P的情况下,这些是施主,并且因此使用字母D来表示它们)。照此,将在晶粒内建立指向晶粒边界的电场,并且因此,少数载流子将被汲取到边界。这样的情况是不期望的,因为那不是期望引导这些载流子的地方。它们要被远离具有较高浓度的受主掺杂剂A的晶片的表面242,朝向将邻近表面246形成的p/n结(尚未形成,并且因此未在图8A中示出)引导,所述表面246具有较低浓度的受主掺杂剂A。

[0096] 已经确定,这种不期望的效果能够通过提供第二补偿掺杂剂的反直觉步骤来克服,所述第二补偿掺杂剂在本文中称为反补偿掺杂剂,例如在Si/B/Ph系统的情况下,铝(Al)反补偿掺杂剂。铝是与主要掺杂剂相同类型的载流子施主/受主。因此,铝是受主,如同硼一样。最有益的是,反补偿掺杂剂的偏析系数在数值上小于第一补偿掺杂剂的偏析系数,并且在数值上尽可能接近第一补偿掺杂剂的系数值。具有在数值上较小的偏析系数,反补偿掺杂剂甚至比补偿掺杂剂更强烈地迁移到晶粒边界。因此,在这些边界处,正是受主/施主角色抵消补偿由于相对较高浓度的补偿掺杂剂而存在的过度的施主/受主。

[0097] 在其中主要掺杂剂的偏析系数在数值上低于第一补偿掺杂剂的偏析系数的情况下

下,没有必要使用第二、反补偿掺杂剂(并且因此,补偿掺杂剂简单地是补偿掺杂剂,而不是第一补偿掺杂剂)。针对硅半导体的非常有用的组合使用硼作为主要掺杂剂,磷作为补偿掺杂剂,并且Ga(镓)作为第二反补偿掺杂剂。B具有最大的偏析系数(最小的偏析),为0.8,后面是为0.3的P以及为0.008的Ga。

[0098] 表C示出如表A所示出的用于诸如硅的P型半导体晶体和N型半导体两者的主要(衬底)掺杂剂、补偿掺杂剂和第二反补偿掺杂剂的不同组合,但是具有与反补偿掺杂剂有关的另外的信息。针对每个元素的偏析系数也在第一次提及该元素时被提供:

| P型 | | | | N型 | |
|---------------|----------------|--------|-------|-------|--------|
| 主要掺杂剂 | 补偿掺杂剂 | 反补偿掺杂剂 | 主要掺杂剂 | 补偿掺杂剂 | 反补偿掺杂剂 |
| B (0.8) | P (0.3) | Al | P | B | As |
| Al (.002) | As (0.3) | Ga | As | Al | Sb |
| Ga (0.008) | Sb (0.023) | In | Sb | Ga | Bi |
| In (0.004) | Bi (0.0007) | | Bi | In | |
| B (0.8) | P (0.3) | Ga | | | |

[0100] 表C-用于P型和N型半导体的主要掺杂剂、补偿掺杂剂和反补偿掺杂剂的组合。

[0101] 上面的表C中列出的化合物能够用于提供反补偿掺杂剂以及主要掺杂剂和补偿掺杂剂。在其中将n型掺杂剂和p型掺杂剂两者添加到熔体的情况下,能够使用化合物半导体来添加第二、反补偿掺杂剂。例如,在硼主要掺杂剂的情况下,能够使用InP(磷化铟)。磷将提供补偿掺杂,而铟将以与上面的表中的Ga相同的方式提供反补偿。但P和In将作为复合剂而不是作为单独的添加剂被提供。

[0102] 示例

[0103] 已经生长了晶片,并且已经制备了太阳能电池。太阳能电池示出在非常低的电阻率下的高效率。例如,在使用该方法的晶片上制备的太阳能电池仅具有0.3欧姆-厘米的平均体电阻率,效率比具有2.2欧姆-厘米的电阻率的控制晶片高2%。图5中示意性地示出的掺杂分布图是通过如下测量的:选择性地一层接着一层去除硅并测量剩余晶片的电阻率。一般地,在具有较高掺杂剂浓度的区域中存在较低的电阻率,并且反之亦然。(通过测量电阻率推断掺杂,因为测量形成的晶片中的材料的浓度是困难的,然而,一层一层地测量电阻率不是特别困难。因此当考虑对本文中的权利要求的侵犯时,从一个表面到另一个的电阻率分布图的存在可以被认为是相应的掺杂剂浓度分布图的证据。此外,展现电阻率分布图的晶片——在一个表面(通常为不面向太阳的背表面,其中在p型晶片中存在较高的掺杂剂浓度)处具有较低的电阻率,而在另一表面(在那种情况下,其将是面向阳光的表面)处具有较高电阻率,被认为是本发明,如同包括这样的晶片的太阳能电池和制备这样的晶片的方法那样。

[0104] 平均净受主浓度为约 $5 \times 10^{15} / \text{cm}^3$,在背表面(在面向模具的侧上形成)处具有约10倍更多的掺杂。电池具有铝背表面场,而不是原生BSF,也如上面所讨论的那样。硼掺杂剂

为约 1×10^{18} 原子/cm³。杂质含量最小,并且在任何情况下,小于在平衡偏析时存在的量的10倍。存在如下补偿掺杂剂的范围:从没有(在运行最开始时)到在运行结束时的约 1×10^{18} 原子/cm³(其中制备了约2,000个晶片)。

[0105] 本文中公开的发明解决了许多问题。本发明允许从形成的晶片的一个表面到另一个表面的掺杂剂梯度的低成本建立。迄今为止,已知在硅晶片中建立掺杂剂梯度的方法导致低质量的硅(诸如掺杂镓的RGS(衬底上的带状生长)或者使非常昂贵的(外延生长的硅))。

[0106] 应当注意,用以给晶片提供掺杂水平的分布图的前述技术中许多/任何能够与任何其他技术一起使用。例如,向模具提供掺杂剂(例如在涂层中、在模具的本体中或在模具表面附近)的任何方式,能够与随着时间的推移补偿熔体中的过量掺杂剂的任何方法一起使用,并且反补偿补偿掺杂剂到晶粒边界的过度偏析的任何方法也能够与提供掺杂分布图的任何其他方法一起使用。在一定程度上和位置中提供掺杂剂以创建BSF能够与用于掺杂剂补偿以及还有用于抵消补偿掺杂剂在晶粒边界处的积累的任何技术一起使用。用于形成任何曲线或形状的掺杂剂分布图的技术能够与补偿和反补偿技术以及还有与形成BSF的方法一起使用。

[0107] 本公开描述和公开了一个以上发明。所述发明在本文件和相关文件的权利要求书中阐述,所述相关文件不仅如提交的,而且还如在基于本公开的任何专利申请的审查期间提出的。发明人意图到现有技术所允许的最大限度,要求保护所有各种发明,如其随后被确定为的那样。本文中所描述的特征并不是本文中公开的每个发明所必需的。因此,发明人意图除了基于本公开的任何专利的任何特定权利要求中要求保护的特征以外,本文中描述的特征不应并入到任何这样的权利要求中。

[0108] 例如,漂移场的发明对于BSF的发明不是必需的,并且反之亦然。能够建立平缓的漂移场,并且其不具有极其高掺杂的BSF。BSF能够设有相对高掺杂的区域,并且晶片的其余部分能够是相对均匀的,基本上没有漂移场,或者仅有轻微程度的漂移场。对于单个晶片形成,或者甚至对于一串晶片,不必要在熔体中提供补偿掺杂剂,只要熔体中主要掺杂剂的浓度不变得太大以致不能形成优质的晶片。能够使用掺杂剂补偿的其他方法。类似地,不需要使用用以防止补偿掺杂剂在晶粒边界处的过度积累的反补偿方法,其在本文中被公开提供具有甚至更小的偏析系数的反掺杂剂。对于一些应用,可以容忍这样的累积,或者能够使用抵消所述累积的其他方法。

[0109] 一些硬件的组合或步骤的组在本文中被称为发明。然而,这不是承认任何这样的组合或组必须是具有可专利性的不同发明,特别是如关于将在一个专利申请中被审查的发明的数量或发明的单一性由法律和规章所设想的。其意图是说明发明的实施例的简短方式。

[0110] 同此提交了摘要。要强调的是,提供该摘要以符合需要将允许审查员和其他搜索者快速确定本技术公开的主题的摘要的规定。在理解如下的情况下提交摘要:其将不用于解释或限制权利要求的范围或意义,如专利局的规定所约定的那样。

[0111] 上述讨论应该被理解为说明性的,并且不应该在任何意义上被认为是限制性的。虽然已经参考其优选实施例特别示出和描述了本发明,但是本领域技术人员将理解的是,在不脱离如由权利要求限定的本发明的精神和范围的情况下,在其中可以做出形式和细节方面的各种改变。

[0112] 下面的权利要求书中的所有装置或步骤加上功能元件的相应结构、材料、动作和等同物旨在包括用于与如具体要求保护的其他要求保护的元件组合地执行功能的任何结构、材料或动作。

[0113] 发明的方面

[0114] 本发明的以下方面意图在本文中进行描述，并且本部分要确保它们被提及。它们被命名为方面，并且尽管它们看起来与权利要求类似，但它们并不是权利要求。然而，在未来的某一时候，申请人保留在该申请和任何相关申请中要求保护这些方面中的任何和所有的权利。

[0115] A1. 一种用于制作供用作太阳能收集器的半导体晶片的方法，所述方法包括以下步骤：

[0116] a. 提供具有表面的熔融半导体材料；

[0117] b. 提供包括成形表面的模具，所述模具还包括与所述半导体材料有关的主要掺杂剂；

[0118] c. 使所述成形表面与所述熔融材料接触，使得掺杂剂从所述模具迁移到所述熔融半导体材料中；以及

[0119] d. 维持条件，使得以晶片形式的半导体材料的本体在所述成形表面上凝固，其中第一表面接触所述成形表面，所述晶片具有掺杂剂浓度的分布图，在所述晶片的第一表面处存在较大的掺杂剂浓度，并且在所述晶片的第二表面处存在较小的掺杂剂浓度。

[0120] A2. 一种用于制作供用作太阳能收集器的半导体晶片的方法，所述方法包括以下步骤：

[0121] a. 提供具有表面的熔融半导体材料；

[0122] b. 提供包括成形表面的模具，所述模具还包括与所述半导体材料有关的掺杂剂；

[0123] c. 使所述成形表面与所述熔融材料接触达接触持续时间，使得对于所述接触持续时间的至少一部分，掺杂剂从所述模具迁移到所述熔融半导体材料中；以及

[0124] d. 维持条件，使得以晶片形式的半导体材料的本体在所述成形表面上凝固，所述晶片具有电阻率的分布图，在所述晶片的第一表面处存在相对较小的电阻率，并且在所述晶片的第二表面处存在相对较大的电阻率。

[0125] A3. 根据方面1和2中任一方面所述的方法，还包括把凝固的晶片从所述成形表面卸下的步骤。

[0126] A4. 根据方面1至3中任一方面所述的方法，所述模具包括在一个表面上的涂层，所述涂层包含所述主要掺杂剂。

[0127] A5. 根据方面1至3中任一方面所述的方法，所述模具还包括本体，其中，所述主要掺杂剂分布在所述模具体内。

[0128] A6. 根据方面1至3中任一方面所述的方法，所述模具还包括本体，其中，所述主要掺杂剂以靠近一个表面的较高浓度处于所述模具体内。

[0129] A7. 根据方面1至6中任一方面所述的方法，所述维持条件的步骤包括：以半导体的凝固本体充当扩散阻挡物的形式在所述模具处提供所述主要掺杂剂，使得随着所述凝固本体生长，初始主要掺杂剂以第一速率迁移到所述熔融材料和所述凝固本体中，并且随后，主要掺杂剂以越来越小的速率迁移到所述熔融材料和所述凝固本体中，使得与稍后凝固的

本体部分相比,较早凝固的本体部分每单位体积具有相对较多的主要掺杂剂。

[0130] A8. 根据方面1至7中任一方面所述的方法,所述主要掺杂剂包括施主和受主类型中仅一种类型的电荷载流子,所述方法还包括:

[0131] 进行(视情况而定,方面1或2的)步骤a,b,c和d至少两次;

[0132] 在所述熔融材料中提供一些与所述主要掺杂剂相反的电荷载流子施主/受主类型的补偿掺杂剂。

[0133] A9. 根据方面8所述的方法,还包括:在所述熔融材料中提供一些与所述补偿掺杂剂相反的电荷载流子施主/受主类型的反补偿掺杂剂的步骤。

[0134] A10. 根据方面9所述的方法,所述补偿掺杂剂和所述反补偿掺杂剂均具有平衡偏析系数,所述反补偿掺杂剂的平衡偏析系数等于或小于所述补偿掺杂剂的平衡偏析系数。

[0135] A11. 根据方面8所述的方法,其中,提供一些补偿掺杂剂的步骤通过以根据以下关系的浓度 C_{cd} 在所述熔体中提供所述补偿掺杂剂来实现:

[0136] C_{cd} 近似等于 $C_{md} * (k_{md} / k_{cd})$

[0137] C_{md} 是所述主要掺杂剂的熔体浓度;

[0138] C_{cd} 是所述补偿掺杂剂的熔体浓度;

[0139] k_{md} 是所述主要掺杂剂的有效偏析系数;以及

[0140] k_{cd} 是所述补偿掺杂剂的有效偏析系数。

[0141] A12. 根据方面1所述的方法,主要掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于或等于 $1 \times 10^{20} N_x / cm^3$,并且在所述晶片的第二表面处大于或等于约 $1 \times 10^{15} N_x / cm^3$,其中,对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a ,并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

[0142] A13. 根据方面2所述的方法,所述主要掺杂剂是电荷载流子受主,所述电阻率在所述晶片的第一表面处大于或等于0.001欧姆-厘米,并且在所述晶片的第二表面处小于或等于约10欧姆-厘米。

[0143] A14. 根据方面1所述的方法,主要掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于或等于 $1 \times 10^{19} N_x / cm^3$,并且在所述晶片的第二表面处大于或等于约 $1 \times 10^{17} N_x / cm^3$,其中,对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a ,并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

[0144] A15. 根据方面2所述的方法,所述主要掺杂剂是电荷载流子施主,所述电阻率在所述晶片的第一表面处大于或等于0.001欧姆-厘米,并且在所述晶片的第二表面处小于或等于约0.1欧姆-厘米。

[0145] A16. 根据方面1和2中任一方面所述的方法,所述半导体包括p型半导体,所述主要掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

[0146] A17. 根据方面1和2中任一方面所述的方法,所述半导体包括n型半导体,所述主要掺杂剂选自由磷、砷、锑(Sb)和铋组成的组。

[0147] A18. 根据方面8所述的方法,所述半导体包括p型半导体,所述补偿掺杂剂选自由磷、砷、锑(Sb)和铋组成的组。

[0148] A19. 根据方面8所述的方法,所述半导体包括n型半导体,所述补偿掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

[0149] A20. 根据方面18所述的方法,还包括在所述熔融材料中提供如下反补偿掺杂剂的步骤:该反补偿掺杂剂选自由铝、镓和铟组成的组。

[0150] A21. 根据方面19所述的方法,还包括在所述熔融材料中提供如下反补偿掺杂剂的步骤:该反补偿掺杂剂选自由砷、锑和铋组成的组。

[0151] A22. 根据方面4所述的方法,所述熔融材料包括硅,所述涂层包括选自由 B_4C (碳化硼)和 B_4Si (硼化硅)组成的组的掺杂剂。

[0152] A23. 根据方面1和2中任一方面所述的方法,所述主要掺杂剂包括选自由碳化物、氧化物、氮化物和硅化物组成的组的化合物,或者选自由硼、铝、镓、铟、磷、砷、锑和铋组成的组的元素。

[0153] A24. 根据方面1和2中任一方面所述的方法,进行维持步骤,以便在所述晶片的第一表面处提供足够高以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场的主要掺杂剂浓度。

[0154] A25. 根据方面24所述的方法,还包括提供如下部件的步骤:

[0155] a. 以开放栅格形式的金属导体,所述金属导体耦合到所述晶片,接触所述晶片的所述第一表面;以及

[0156] b. 光学反射器,所述光学反射器与所述第一表面隔开布置使得所述金属导体位于所述第一表面和所述光学反射器之间。

[0157] A26. 根据方面1所述的方法,所述掺杂剂浓度的分布图具有如下形状:该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场,所述漂移电场目的在于在优选方向上驱策电荷载流子。

[0158] A27. 根据方面2所述的方法,所述电阻率的分布图具有如下形状:该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场,所述漂移电场目的在于在优选方向上驱策电荷载流子。

[0159] A28. 一种供用作太阳能收集器的半导体晶片,所述晶片包括具有第一表面和第二表面的本体,所述本体具有掺杂剂浓度分布图,存在位于所述晶片的第一表面处的较大的掺杂剂浓度,以及到所述晶片的第二表面处的较小的掺杂剂浓度的连续过渡,较大浓度是较小浓度的至少三倍,进一步地,其中,存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面。

[0160] A29. 一种供用作太阳能收集器的半导体晶片,所述晶片包括具有第一表面和第二表面的本体,所述本体具有电阻率分布图,存在位于所述晶片的第一表面处的较小电阻率,以及到所述晶片的第二表面处的较大电阻率的连续过渡,较大电阻率是较小电阻率的至少三倍,进一步地,其中,存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面。

[0161] A30. 根据方面28和29中任一方面所述的半导体晶片,所述半导体包括硅,并且所述掺杂剂包括硼。

[0162] A31. 根据方面28和29中任一方面所述的半导体晶片,所述半导体包括硅,并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

[0163] A32. 根据方面28和29中任一方面所述的半导体晶片,所述半导体包括p型半导体,并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

[0164] A33. 根据方面28和29中任一方面所述的半导体晶片,所述半导体包括n型半导体,并且所述掺杂剂选自由磷、砷、锑(Sb)和铋组成的组。

[0165] A34. 根据方面28所述的半导体晶片,掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小于

或等于 $1 \times 10^{20} N_x/cm^3$, 并且在所述晶片的第二表面处大于或等于约 $1 \times 10^{15} N_x/cm^3$, 其中, 对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a , 并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

[0166] A35. 根据方面29所述的半导体晶片, 所述电阻率在所述晶片的第一表面处大于或等于0.001欧姆-厘米, 并且在所述晶片的第二表面处小于或等于约10欧姆-厘米。

[0167] A36. 根据方面28所述的半导体晶片, 所述晶片的第一表面处的主要掺杂剂的浓度足够高, 以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

[0168] A37. 根据方面29所述的半导体晶片, 所述晶片的第一表面处的电阻率足够低, 以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

[0169] A38. 根据方面36和37中任一方面所述的半导体晶片, 还包括:

[0170] a. 以开放栅格形式的金属导体, 所述金属导体耦合到所述晶片, 接触所述晶片的所述第一表面; 以及

[0171] b. 光学反射器, 所述光学反射器与所述第一表面隔开布置使得所述金属导体位于所述第一表面和所述光学反射器之间。

[0172] A39. 根据方面28所述的半导体晶片, 掺杂剂浓度的分布图具有如下形状: 该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场, 所述漂移电场目的在于在优选方向上驱策电荷载流子。

[0173] A40. 根据方面29所述的半导体晶片, 所述电阻率的分布图具有如下形状: 该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场, 所述漂移电场目的在于在优选方向上驱策电荷载流子。

[0174] A41. 一种太阳能收集器, 包括多个半导体晶片, 每个晶片包括具有第一表面和第二表面的本体, 所述本体具有掺杂剂浓度分布图, 存在位于所述晶片的第一表面处的较大的掺杂剂浓度, 以及到所述晶片的第二表面处的较小的掺杂剂浓度的连续过渡, 较大浓度是较小浓度的至少三倍, 进一步地, 其中, 存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面。

[0175] A42. 一种太阳能收集器, 包括多个半导体晶片, 每个晶片包括具有第一表面和第二表面的本体, 所述本体具有电阻率分布图, 存在位于所述晶片的第一表面处的相对较小的电阻率, 以及到所述晶片的第二表面处的相对较大的电阻率的连续过渡, 进一步地, 其中, 存在于所述本体中的任何金属杂质以小于存在于所述第二表面的金属杂质的程度的十倍的程度存在于所述第一表面。

[0176] A43. 根据方面41和42中任一方面所述的太阳能收集器, 所述半导体包括硅, 并且所述掺杂剂包括硼。

[0177] A44. 根据方面41和42中任一方面所述的太阳能收集器, 所述半导体包括硅, 并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

[0178] A45. 根据方面41和42中任一方面所述的太阳能收集器, 所述半导体包括p型半导体, 并且所述掺杂剂选自由硼、铝、镓和铟组成的组。

[0179] A46. 根据方面41和42中任一方面所述的太阳能收集器, 所述半导体包括n型半导体, 并且所述掺杂剂选自由磷、砷、锑(Sb)和铋组成的组。

[0180] A47. 根据方面41所述的太阳能收集器, 掺杂剂浓度在所述晶片的第一表面处小

于或等于 $1 \times 10^{20} \text{ N}_x/\text{cm}^3$, 并且在所述晶片的第二表面处大于或等于约 $1 \times 10^{15} \text{ N}_x/\text{cm}^3$, 其中, 对于电荷载流子受主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子受主的数量 N_a , 并且对于电荷载流子施主掺杂剂, N_x 意指电荷载流子施主的数量 N_d 。

[0181] A48. 根据方面42所述的太阳能收集器, 所述电阻率在所述晶片的第一表面处大于或等于0.001欧姆-厘米, 并且在所述晶片的第二表面处小于或等于约10欧姆-厘米。

[0182] A49. 根据方面41所述的太阳能收集器, 所述晶片的第一表面处的主要掺杂剂的浓度足够高, 以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

[0183] A50. 根据方面42所述的太阳能收集器, 所述晶片的第一表面处的电阻率足够低, 以便在用作太阳能收集器的晶片中建立背表面场。

[0184] A51. 根据方面49和50中任一方面所述的太阳能收集器, 还包括:

[0185] a. 以开放栅格形式的金属导体, 所述金属导体耦合到所述晶片, 接触所述晶片的所述第一表面; 以及

[0186] b. 光学反射器, 所述光学反射器与所述第一表面隔开布置使得所述金属导体位于所述第一表面和所述光学反射器之间。

[0187] A52. 根据方面41所述的太阳能收集器, 掺杂剂浓度的分布图具有如下形状: 该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场, 所述漂移电场目的在于在优选方向上驱策电荷载流子。

[0188] A53. 根据方面42所述的太阳能收集器, 所述电阻率的分布图具有如下形状: 该形状将在所述晶片本体内产生漂移电场, 所述漂移电场目的在于在优选方向上驱策电荷载流子。

[0189] 已经对本发明进行描述, 要求保护的范围见权利要求书。

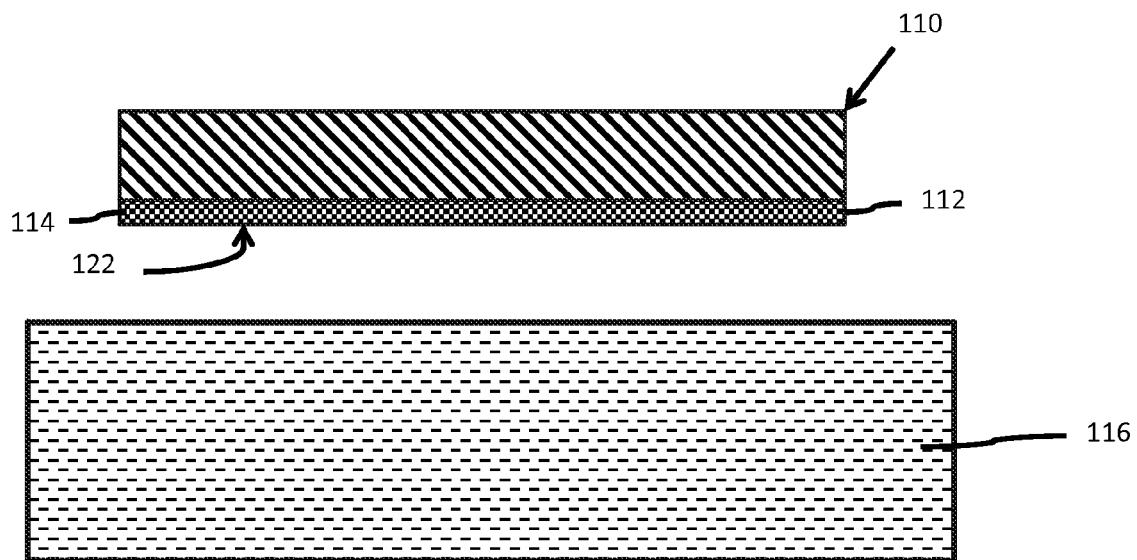


图 1A

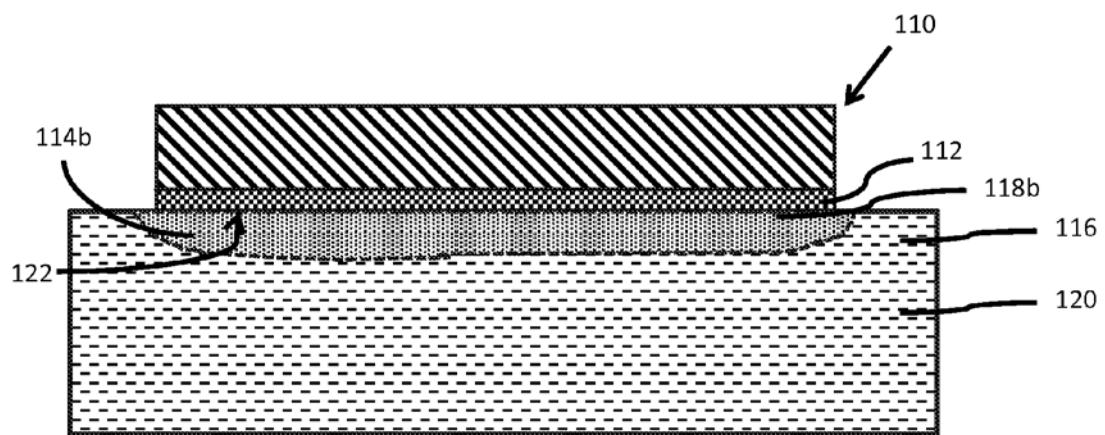


图 1B

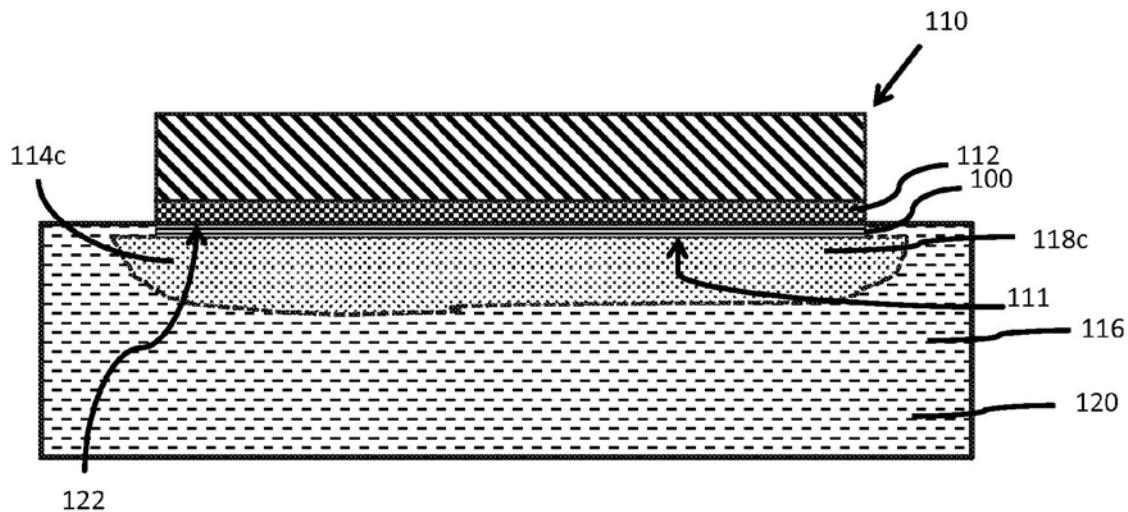


图 1C

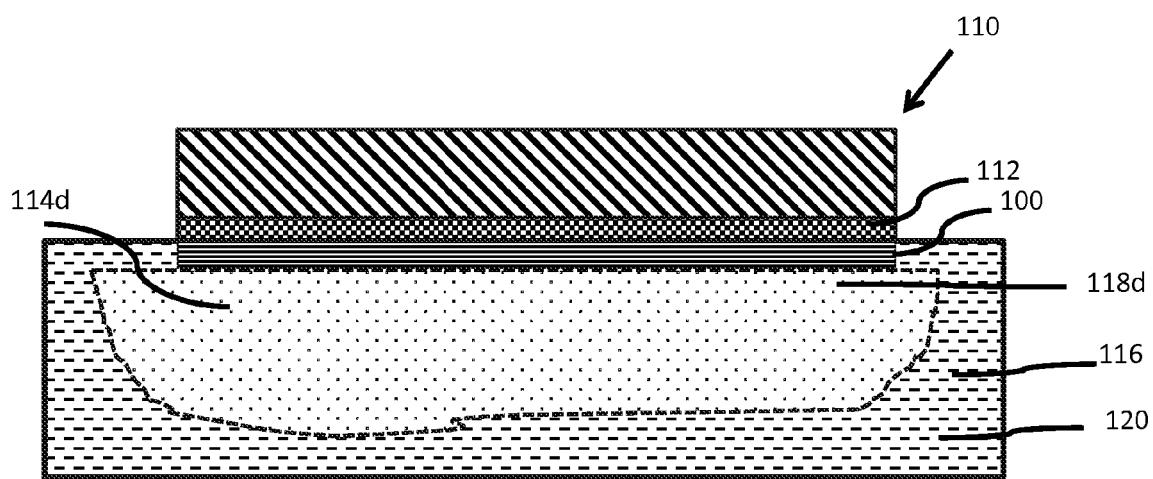


图 1D

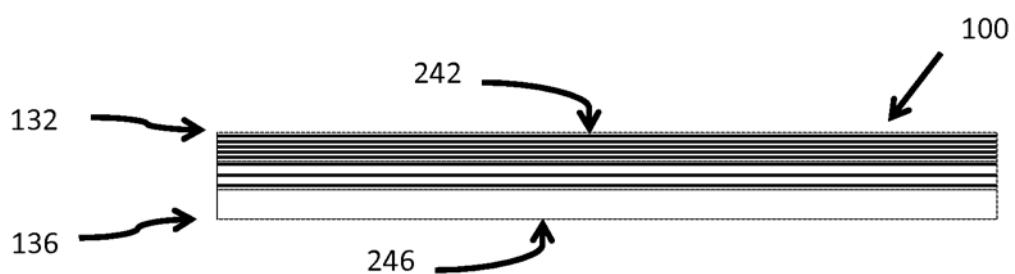


图 2A

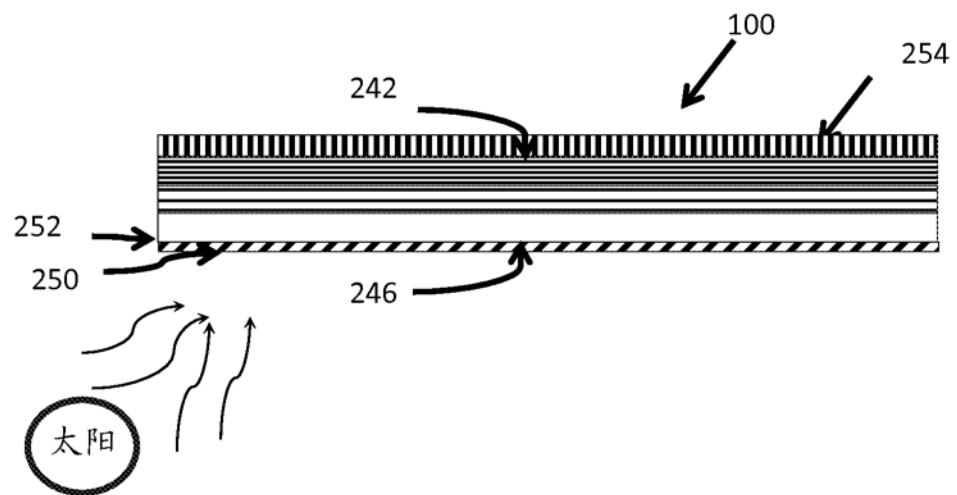


图 2B

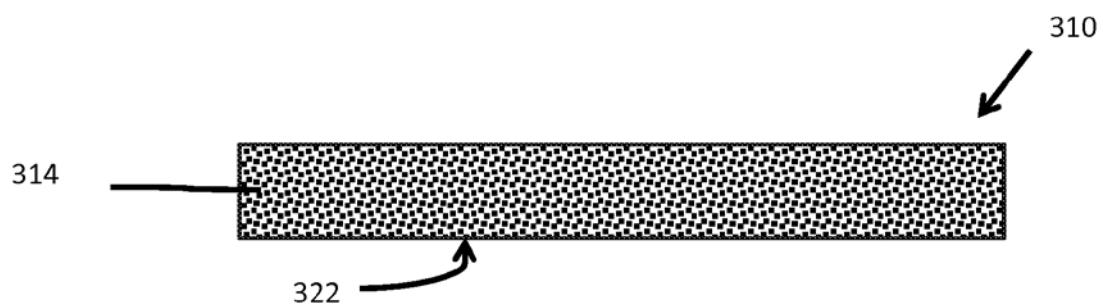


图 3

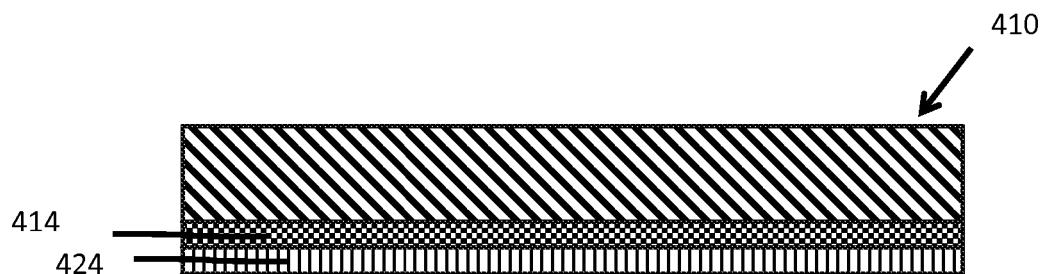


图 4

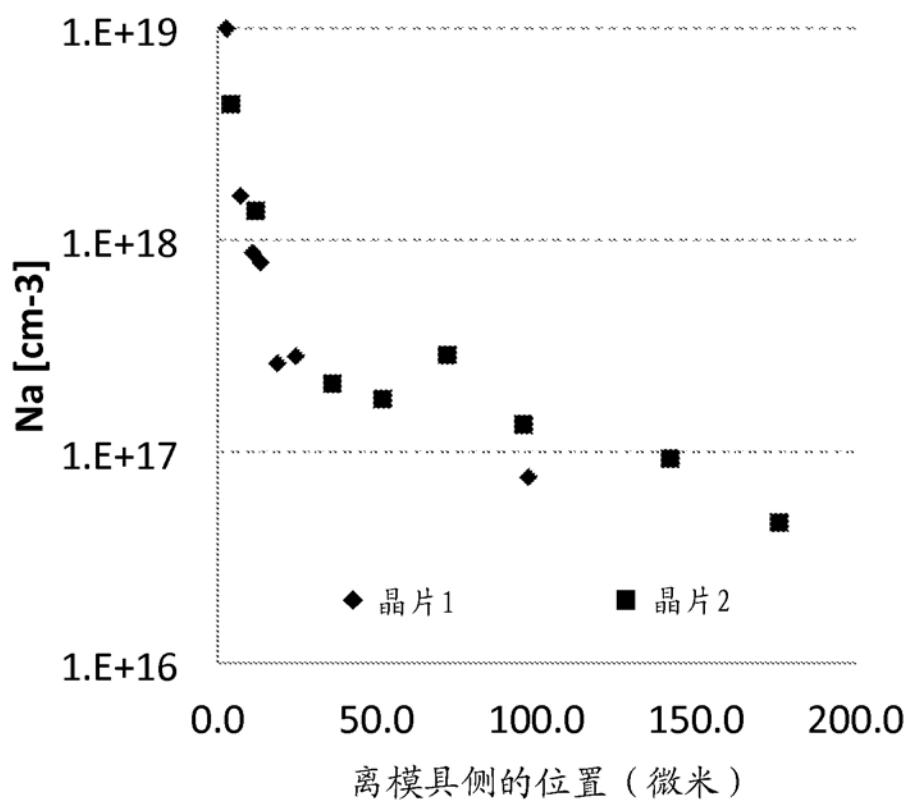


图 5

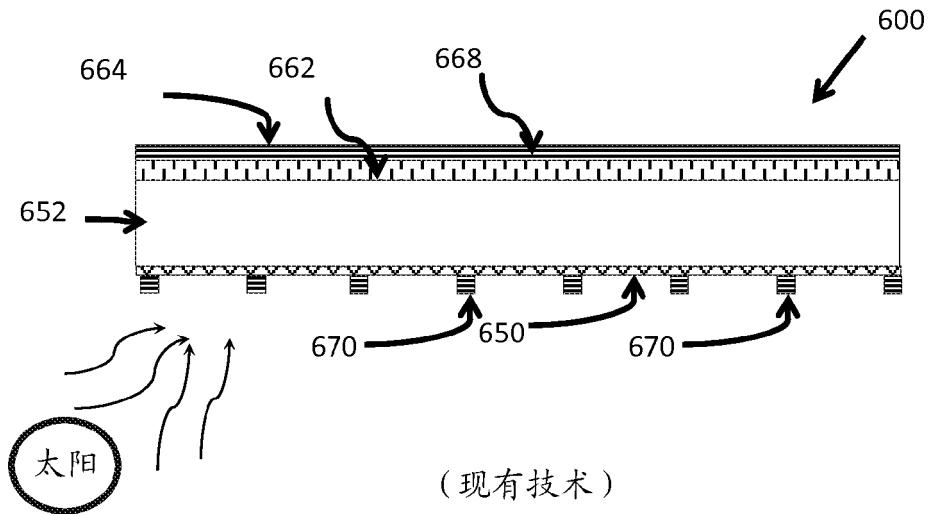


图 6A

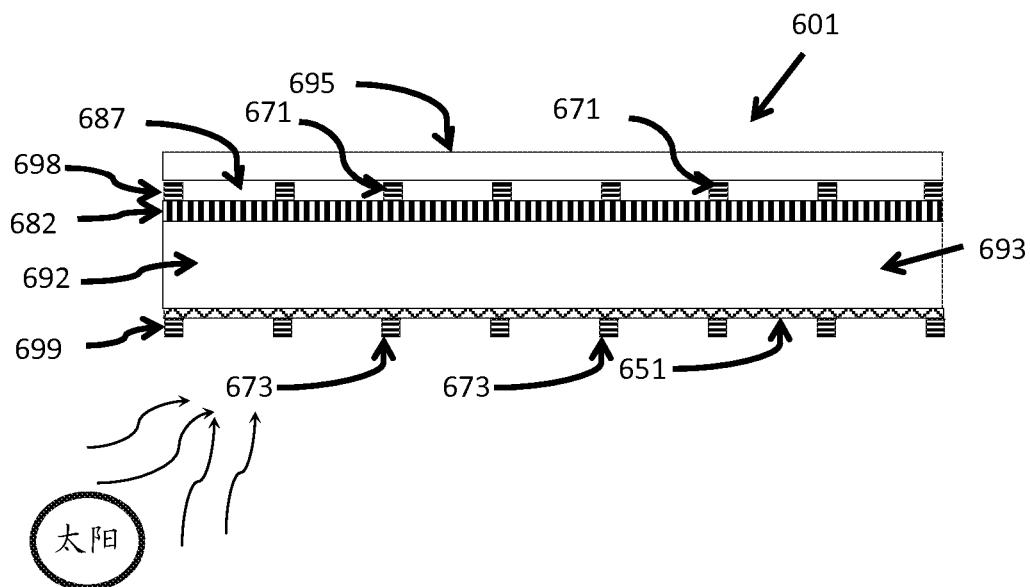


图 6B

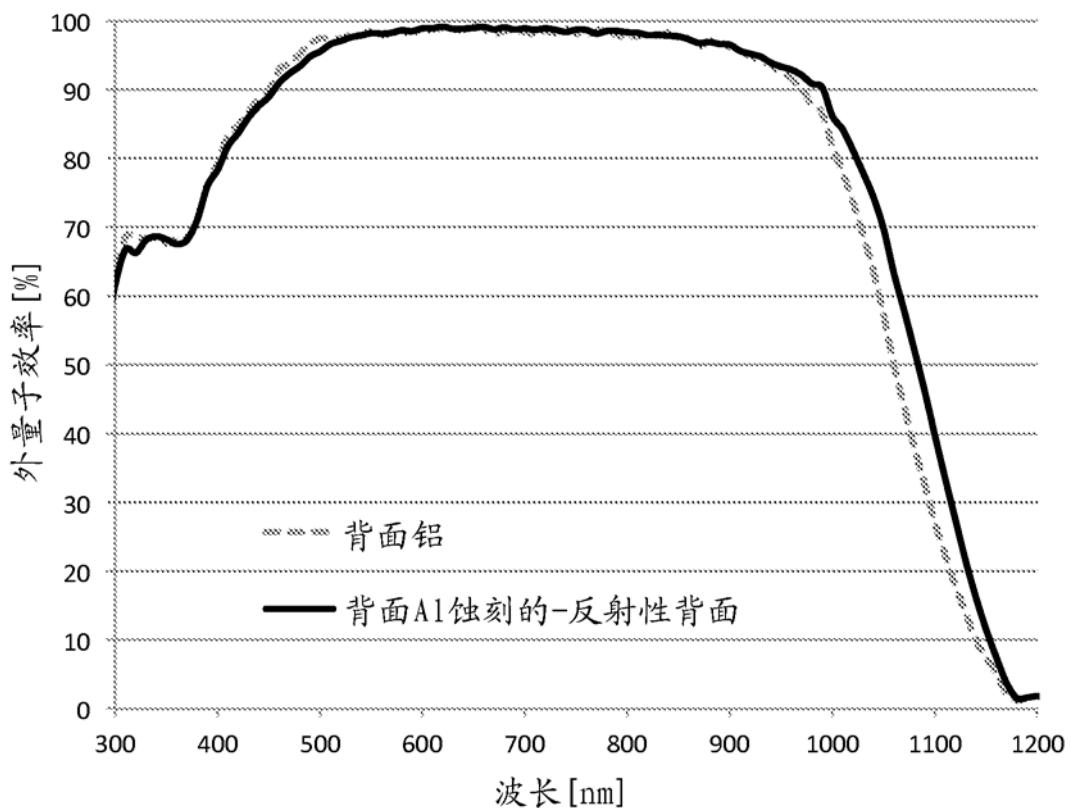


图 7

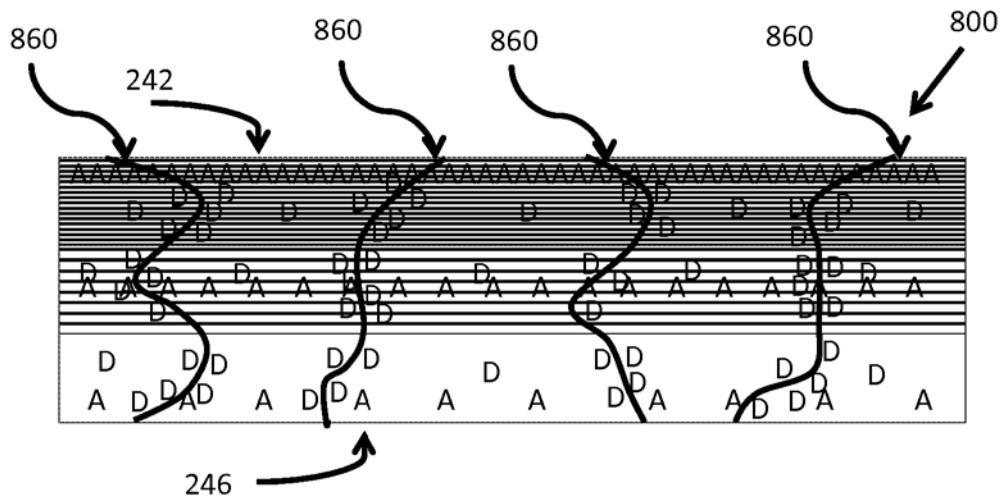


图 8A

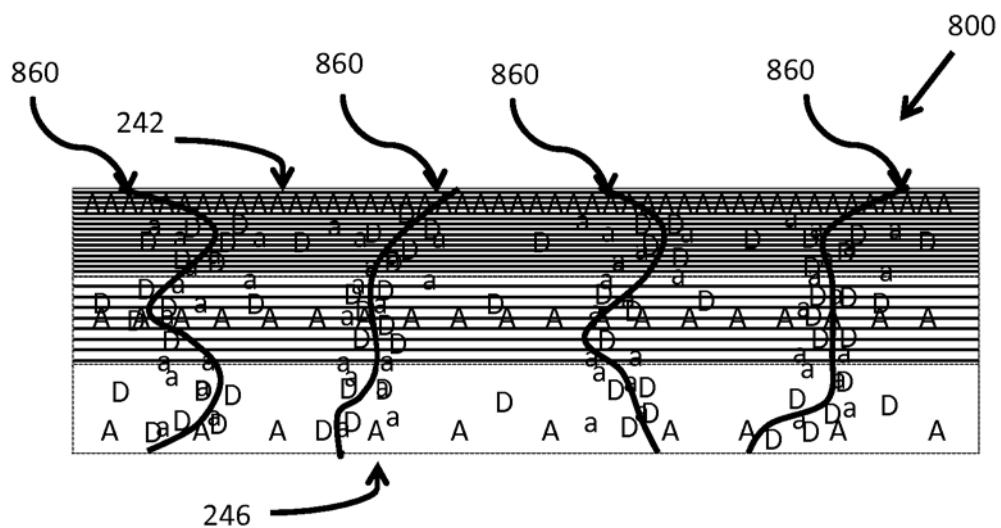


图 8B