

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



PCT



(10) 国际公布号

WO 2012/024847 A1

(43) 国际公布日
2012 年 3 月 1 日 (01.03.2012)

- (51) 国际专利分类号:
H01L 31/042 (2006.01) H01L 31/18 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/076713
- (22) 国际申请日: 2010 年 9 月 8 日 (08.09.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010260058.1 2010 年 8 月 23 日 (23.08.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院
微电子研究所 (THE INSTITUTE OF MICRO-
ELECTRONICS OF CHINESE ACADEMY OF SCI-
ENCES) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3
号, Beijing 100029 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 夏洋 (XIA, Yang) [CN/
CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3 号, Beijing
100029 (CN)。 刘邦武 (LIU, Bangwu) [CN/CN]; 中
国北京市朝阳区北土城西路 3 号, Beijing 100029
(CN)。 李超波 (LI, Chaobo) [CN/CN]; 中国北京市
朝阳区北土城西路 3 号, Beijing 100029 (CN)。 刘
杰 (LIU, Jie) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城
西路 3 号, Beijing 100029 (CN)。 汪明刚 (WANG,
Minggang) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西
路 3 号, Beijing 100029 (CN)。 李勇滔 (LI, Yong-
tao) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北土城西路 3 号,
Beijing 100029 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市德权律师事务所 (BEIJING DE-
QUAN LAW FIRM); 中国北京市朝阳区朝外大街
乙 12 号昆泰国际大厦 1008 室, Beijing 100020
(CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,

[见续页]

(54) Title: POROUS SUBSTRATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种多孔结构的衬底及其制备方法

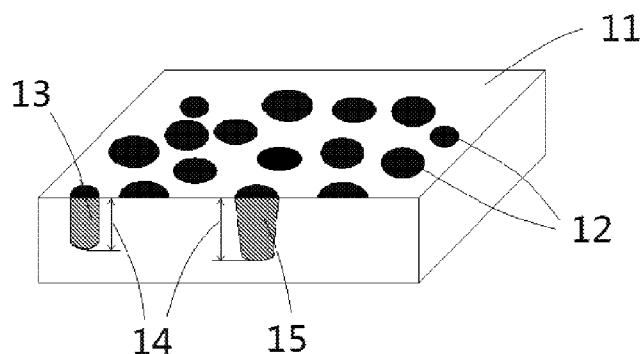


图 3 / FIG. 3

(57) Abstract: A porous substrate and manufacturing method thereof are provided. The surface topography of the substrate is disordered and porous. The depth of the holes is less than the thickness of the substrate; the holes are separate from each other and are not connected with each other. The method comprises: putting the substrate in the injection chamber of the preparation equipment of the substrate, adjusting the process parameter of the preparation equipment of the substrate into the preset range of value; injecting the reactive ions of the plasma generated by the preparation equipment of the substrate into the substrate, and the reactive ions reacting with the substrate to form the porous substrate. The bottoms of the holes in the porous substrate are not connected with each other. Using the porous substrate to make solar cells benefits to light absorption, carrier transport and collection. The method of manufacturing the porous substrate is simple in process, easy to control and it is not necessary to perform cleaning.

[见续页]

WO 2012/024847 A1



BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

根据细则 4.17 的声明:

(57) 摘要:

提供一种多孔结构的衬底及其制备方法,所述衬底的表面形貌呈无序多孔状,所述孔的深度小于所述衬底的厚度,所述孔相互独立,孔内各不连通。所述方法包括将所述衬底放置于所述衬底制备装置的注入腔室内;调整所述衬底制备装置的工艺参数进入预先设置的数值范围;将所述衬底制备装置产生的等离子体中的反应离子注入至所述衬底内;及所述反应离子与所述衬底发生反应,形成多孔衬底。所述的多孔结构的衬底的孔的底部无连通,利用此多孔结构的衬底来制造太阳能电池有利于光的吸收、载流子输运和收集;所述制备多孔结构衬底的方法工艺简单,控制方便,无需清洗。

一种多孔结构的衬底及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种半导体结构及其制备方法，特别涉及一种多孔结构的衬底及其制备方法。

背景技术

目前，太阳能电池由于生产成本太高而无法取代传统能源，因此降低太阳能电池的生产成本就成为这一行业最大的问题，而太阳能电池的生产成本与太阳能电池的效率密切相关。由于目前太阳能电池所采用的衬底——硅具有高折射率，其反射损失达 40%以上，由此使得太阳能电池的光反射率较高，从而大大降低了太阳能电池的光电转换效率。

降低太阳能电池的光反射效率方法之一就是在衬底的入射面制作绒面结构减少入射光的反射。美国哈佛大学的 Eric Mazur 等人在 1996 年利用飞秒激光方法制备了一种针状结构的硅材料，如图 1 所示，并由此制备了太阳能电池，光电转换效率为 8.8%~13.9%。但此种方法制备的针状结构的硅基衬底存在两个缺点：a. 由该针状结构的硅基衬底所制备的太阳能电池结构参见图 2，包括背电极 1、单晶硅 2、针状结构的硅层 3、钝化层 4 和栅极 5，太阳能电池的光生电流流过针状结构的硅层 3 被栅极 5 收集到，这种针状结构的硅层不利于光生电流的收集；b. 所述方法中采用了飞秒激光，工艺复杂，过程控制繁琐，设备成本极为昂贵，维护不便，不利于大规模的生产制造。

中国专利 CN 101673785A（公开日为：2010 年 3 月 17 日）公开了一种基于电化学腐蚀制备多孔硅的方法。该方法要点如下：首先，在硅片背面用丝网印刷法制备金属铝薄膜阳电极，并使铝与硅具有良好的欧姆接触，另以铂片或铂丝为阴电极；然后将硅片正面放在 HF: H₂O=1:10 的腐蚀液中浸泡 1 分钟，温度 26℃；然后将硅片正面在放入带有超声波频率为 40~60Hz 的超声条件下的容器中，并在电解液 HF: H₂O: C₂H₅OH=2:1:1 的混合液中进行电化学腐蚀处理，电解温度为 40℃。电解腐蚀电流密度为 5~10mA/cm²，时间为 40~60s。然而，利用电化学腐蚀方法制备的多孔硅呈现海绵状，孔内存在串孔，经腐蚀后，多孔硅内的残留电解液无法清除干净，影响结构的最终形状，从而使得结构控制困难，不利于太阳能电池的制备。

发明内容

本发明的目的之一提供一种多孔结构的衬底及其制备方法，该多孔结构的衬底不存在串孔，利用此多孔结构的衬底来制造太阳能电池有利于光的吸收、载流子输运和收集；制备多孔结构的衬底的方法工艺简单，控制方便，无需清除电解液。

- 5 根据本发明的一个方面提供一种多孔结构的衬底，所述衬底的表面形貌呈无序多孔状，所述孔的深度小于所述衬底的厚度，所述孔相互独立，孔内各不连通。

进一步地，本发明具有如下特点：所述孔的平均孔径大小在 10 纳米到 2 微米之间；所述孔在所述衬底表面上的面积密度为 0.01~0.91；所述孔的平均孔深
10 在 50 纳米到 10 微米之间；所述衬底由 Si 基材料、GaN 基材料、InP 基材料、GaAs 基材料、Ge 基材料、碳基材料、SiN_x、SiO₂、SiC、GeSi、ZnO、TiO₂ 或 CdS 制成。

根据本发明的另一个方面提供一种制备多孔结构的衬底的方法，包括如下步骤：

- 15 将所述衬底放置于所述衬底制备装置的注入腔室内；
调整所述衬底制备装置的工艺参数进入预先设置的数值范围；
将所述衬底制备装置产生的等离子体中的反应离子注入至所述衬底内；及
所述反应离子与所述衬底发生反应，形成多孔衬底；其中，所述多孔衬底的表面形貌呈无序多孔状，所述孔的深度小于所述衬底的厚度，所述孔相互独
20 立，孔内各不连通。

进一步地，本方法还具有如下特点，将所述衬底放置于所述衬底制备装置的注入腔室内还包括将所述衬底与施加偏置电压的电源电气连接。

进一步地，本方法还具有如下特点，所述调整所述衬底制备装置的工艺参数进入预先设置的数值范围包括：

- 25 抽取所述注入腔室内的气体，使得所述注入腔室的压强进入预先设置的本底压强范围，所述预先设置的本底压强范围为 10^{-7} Pa ~ 1000Pa；

向所述注入腔室充入混合气体，调整所述混合气体的流量，使得所述注入腔室的压强进入预先设置的工作压强范围，所述预先设置的工作压强范围为 10^{-3} Pa ~ 1000Pa；及

- 30 调整所述混合气体中的所述具有刻蚀作用的气体与所述具有钝化作用的气体之间的体积比进入预先设置的体积比范围，所述预先设置的体积比范围为 0.01 ~ 100。

进一步地，本方法还具有如下特点：所述具有刻蚀作用的气体包括 SF₆、CF₄、

CHF_3 、 C_4F_8 、 NF_3 、 SiF_4 、 C_2F_6 、 HF 、 BF_3 、 PF_3 、 Cl_2 、 HCl 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 BCl_3 或 HBr ，所述具有钝化作用的气体包括 O_2 、 N_2O 或 N_2 。

进一步地，本方法还具有如下特点：所述孔的平均孔径大小在 100 纳米到 2 微米之间；所述孔的总面积与所述衬底表面积的比率为 0.01~0.91；所述孔的平均孔深在 100 纳米到 10 微米之间。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

A、由于本发明多孔结构的衬底表面形貌呈无序多孔状，所述孔相互独立，孔内各不连通，即不存在串孔，由于这种无串孔的多孔结构的衬底有利于光的吸收、载流子输运和收集，因此利用该衬底可制备的太阳能电池，电流收集率高，电学特性好，使用寿命长；

B、根据本发明提供的制备多孔结构的衬底的方法，由于本发明采用等离子体浸没离子注入工艺来制备多孔结构的衬底，即向满足一定真空度要求的注入腔室充入混合气体，在所施加电场的作用下，将所产生的等离子体注入至衬底内，与衬底发生反应，只需一次即可制备出多孔衬底，避免繁琐的激光扫描加工，而且本方法为干法工艺，不需要加入电解腐蚀溶液，因此加工过程无需清除电解液，所以本发明结构控制方便，最终形成的结构易于控制，有利于太阳能电池的制备。

附图说明

- 图 1 是现有一种针状多孔结构的硅的结构示意图；
图 2 是现有一种多孔结构的硅太阳能电池结构示意图；
图 3 是本发明实施方式提供的多孔结构的衬底的结构示意图；
图 4 是本发明实施方式提供的多孔结构的衬底的显微结构示意图；
图 5 是本发明实施方式提供的多孔结构的衬底的显微结构示意图；
图 6 是本发明的一种制备多孔结构的衬底工艺过程实施方式的示意图；
图 7 是本发明的另一种制备多孔结构的衬底工艺过程实施方式的示意图；
图 8 是本发明的又一种制备多孔结构的衬底工艺过程实施方式的示意图；
图 9 是本发明的等离子体浸没离子注入制备多孔结构的衬底过程的示意图；
图 10 是图 9 中的调整注入工艺参数的第一个实例的流程示意图；
图 11 是图 9 中的调整注入工艺参数的第二个实例的流程示意图；
图 12 是图 9 中的调整注入工艺参数的第三个实例的流程示意图。

具体实施方式

下面结合附图和实施方式，对本发明技术方案作进一步描述。

图 3 所示为本发明所述的多孔结构的衬底的示意图。孔 12 在衬底 11 表面排布无序，孔径尺寸可为相同值或不同值。标号 13、15 为孔截面；标号 14 为衬底表面到孔底的高度即孔深。孔 12 的深度小于衬底 11 的厚度，孔 12 相互独立，孔内各不连通。图 4、图 5 为本发明多孔结构的衬底的一种具体实施方式在扫描电子显微镜下的显微结构图，从图中可见，本衬底上的孔的数量多，分布无序，而且相互独立，孔内各不连通，即不存在串孔，利用此多孔结构的衬底来制造太阳能电池有利于光的吸收、载流子输运和收集，从而使得太阳能电池的电流收集率高，电学特性好，使用寿命长。

衬底 11 可由 Si 基材料、GaN 基材料、InP 基材料、GaAs 基材料、Ge 基材料、碳基材料、 SiN_x 、 SiO_2 、 SiC 、GeSi、ZnO、 TiO_2 、CdS 或其他等同替代物制成，而且衬底 11 还可以掺杂一定量的 B、P、Se 和/或 As。

在一个实施方式中，图 3 中所示的制作形成多孔结构的衬底 11 为单晶 P 型掺杂衬底或 N 型掺杂衬底，也可以是多晶 P 型掺杂衬底或 N 型掺杂衬底；孔 12 相互独立，孔内各不连通；平均孔径大小可以从 10 纳米到 2 微米，优选地可从 100 纳米到 1 微米，在一定工艺条件下，在衬底上的孔可具有相同或非常相似的孔径，或者在另一种工艺条件下，在衬底上的孔的孔径大不相同，即平均孔径的大小可受到制备方法的控制；孔 12 在衬底 11 表面分布无序；孔在衬底表面上的面积密度为 0.01~0.91，优选地可为 0.3~0.7，面积密度体现出孔在衬底上的分布密度，面积密度越大，意味着孔在衬底上的分布越大，该面积密度也可受到制备方法的控制；孔在垂直于衬底表面方向上的形状可以是圆柱状、圆台状或其它适合的孔形，这一形状也可受到制备方法的控制；圆柱状和圆台状的孔的截面分别如图 3 中标号 13、15 所示；孔深 14 的平均值从 50 纳米到 10 微米，优选地可从 100 纳米到 5 微米，在一定工艺条件下，在衬底上的孔可具有相同或非常相似的孔深，或者在另一种工艺条件下，在衬底上的孔的孔深大不相同，即孔深的大小可受到制备方法的控制。

本发明还提供了制备此多孔结构的衬底的方法，主要是将衬底放置于制备装置内，利用等离子体浸没离子注入工艺来制备多孔结构的衬底。

等离子体浸没离子注入 (Plasma Immersion Ion Implantation, 简称为 PIII)，在半导体业界有时也称为等离子体注入、等离子体掺杂、等离子体浸没注入、等离子体源离子注入或等离子体基离子注入等。这几种称法表示相同的一种工艺技术，即待注入样品直接浸没在等离子体中，通过向样品加偏置电压（也可称为“注入电压”），使得样品和等离子体之间形成注入鞘层电场；位于注入鞘层

电场和从等离子体进入注入鞘层电场的反应离子在电场的加速作用下直接注入到样品中。由于在样品的表面形成鞘层，所以暴露在等离子体中的样品表面各处将同时被注入。

多孔结构的衬底的制备装置（例如等离子体浸没离子注入机）包括注入腔室和等离子体源。在注入腔室内，设有可放置样品的样品台。在与样品台相对的一侧，设有等离子体源。等离子体源包括抽真空系统、供气系统和等离子体电源。其中，真空系统可将注入腔室抽真空至预先设置的本底压强范围。供气系统可向注入腔室充入所需的气体，并且能够按照一定的控制规则来调整气体的各种参数，例如气体的流量、抽取速度、气体成分比例和浓度等参数。当气体充入注入腔室之后，可使得注入腔室的压强进入预先设置的工作压强范围。等离子体电源可为射频电源、微波电源或直流电源。这些电源还可以脉冲形式供电，并且这些电源的频率可为固定频率或可变频率。

可选择地，多孔结构的衬底的制备装置还包括可施加偏置电压的电源。该可施加偏置电压的电源与注入腔室内的样品台电气连接。可施加偏置电压的电源类型与等离子体电源相似，可为射频电源、微波电源或直流电源，这些电源还可以脉冲形式供电，还可以是这些电源的任意组合，进而向样品台提供由多种偏置电压组成的偏置电压。

可选择地，多孔结构的衬底的制备装置还可包括监视注入腔室内的各种工艺状况的监控部件，例如监视腔室内的电子温度、等离子体密度、离子体电势、离子质谱分布和发射光谱等。等离子体电源和可施加偏置电压的电源的功率可按一定的控制规则进行调节，如果采用脉冲形式供电，那么等离子体电源和可施加偏置电压的电源的频率、占空比、脉宽也可按照一定的控制规则进行调节。可施加偏置电压的电源可按一定的控制规则调整其所施加的偏置电压。

如图 6、图 7 和图 8 所示，本发明不仅可以只利用等离子体浸没离子注入来直接制备多孔结构的衬底，而且还可以与其它工艺配合制备多孔结构的衬底。例如，在等离子体浸没离子注入制备多孔结构的衬底（步骤 20）之前，可对衬底进行预处理（步骤 10）。在等离子体浸没离子注入制备多孔结构的衬底（步骤 20）之后，可对所制成的多孔结构的衬底进行后处理（步骤 30）。这些处理可根据实际需要来选择。在图 6 中，使用了衬底预处理和多孔结构的衬底后处理；在图 7 中，只使用了衬底预处理；在图 8 中，只使用了多孔结构的衬底后处理。其中，衬底预处理的方式包括衬底的清洗、抛光、掺杂、退火、腐蚀、制绒（也可称为绒化）和/或图形化等工艺。多孔结构的衬底后处理的方式包括多孔结构的衬底的清洗、抛光、掺杂、退火、腐蚀、制绒（也可称为绒化）和/或图形化

等工艺。

如图 9 所示, 本发明实施方式提供的等离子体浸没离子注入制备多孔结构的衬底过程包括如下步骤:

步骤 201, 将衬底放置于多孔结构的衬底制备装置内; 该衬底可为经诸如清洗、抛光、掺杂、退火、腐蚀、制绒 (也可称为绒化) 和/或图形化的预处理后得到的衬底, 衬底形状可为圆形、方形或矩形等等常规形状, 也可为其它任意的复杂形状; 多孔结构的衬底制备装置可为等离子体浸没离子注入机, 衬底放置在该装置的注入腔室内, 并且放置于样品台; 在一些实施方式中, 多孔结构的衬底制备装置包括可施加偏置电压的电源, 此时可使得衬底与样品台电气连接, 由于样品台与可施加偏置电压的电源电气连接, 所以衬底与可施加偏置电压的电源电气连接; 在某个条件下, 启动可施加偏置电压的电源, 即可向衬底施加偏置电压;

步骤 202, 调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数, 使之达到可产生等离子体的工作条件; 这些工艺参数可包括注入腔室的本底压强和工作压强, 注入气体的流量, 抽取气体的速度, 混合气体组成成分、组成比例和浓度, 等离子体电源的输出功率和频率, 可施加偏置电压的电源所施加的偏置电压, 如果采用脉冲形式, 还包括脉宽、占空比和频率; 这些工艺参数可根据所需加工的衬底尺寸、所制备多孔结构的衬底的性能等实际情况来预先设定, 也可在加工过程中根据需要现场修改; 在加工过程中, 监控这些工艺参数, 通过按照一定规则来调节多孔结构的衬底制备装置的各部件, 使这些参数达到合乎工艺要求的数值范围或预先设定的数值范围;

注入腔室的本底压强范围可为 $10^{-7}\text{Pa} \sim 1000\text{Pa}$, 优选地可为 $10^{-5}\text{Pa} \sim 10\text{Pa}$, 更为优选地可为 $10^{-5}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$; 注入腔室的工作压强范围可为 $10^{-3}\text{Pa} \sim 1000\text{Pa}$, 优选为 $0.01\text{Pa} \sim 100\text{Pa}$, 更为优选地可为 $0.1\text{Pa} \sim 50\text{Pa}$;

注入气体可为由具有刻蚀作用的气体 and 具有钝化作用的气体组成的混合气体, 具有刻蚀作用的气体包括 SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 C_4F_8 、 NF_3 、 SiF_4 、 C_2F_6 、 HF 、 BF_3 、 PF_3 、 Cl_2 、 HCl 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 BCl_3 或 HBr , 具有钝化作用的气体包括 O_2 、 N_2O 或 N_2 , 优选地可由多种具有刻蚀作用的气体 and 多种具有钝化作用的气体组成, 更为优选地可由一种具有刻蚀作用的气体 and 一种具有钝化作用的气体组成, 例如由 SF_6 和 O_2 组成的混合气体, 或者由 CF_4 和 N_2 组成的混合气体, 在满足混合气体由具有刻蚀作用的气体 and 具有钝化作用的气体组成并且具有刻蚀作用的气体与具有钝化作用的气体之间的体积比为 $0.01 \sim 100$ 条件下, 这些气体混合方式可以是任意的; 具有刻蚀作用的气体与具有钝化作用的气体之间的体

积比还可优选为 0.1 ~ 80, 更为优选地可为 1 ~ 20; 混合气体的流量可为 1 ~ 1000 sccm, 优选为 10 ~ 100 sccm, 更为优选地可为 20 ~ 80 sccm;

等离子体电源的输出功率为 1 ~ 100000 W, 优选为 10 ~ 50000W, 更为优选地可为 300 ~ 5000 W; 所施加偏置电压为 -100000 ~ 100000V, 优选为 -50000 ~ 50000 V, 更为优选地可为 -10000 ~ 0 V; 脉宽为 1 μ s ~ 1 s, 优选为 1 μ s ~ 0.1 s, 更为优选地可为 1 μ s ~ 1 ms; 占空比为 1% ~ 99%, 优选为 10% ~ 90%, 更为优选地可为 20% ~ 80%; 等离子体电源的频率为直流 ~ 10GHz, 优选为 1MHz ~ 5GHz, 更为优选地可为 13.56MHz ~ 5GHz; 可施加偏置电压的电源的频率为直流 ~ 10GHz;

10 步骤 203, 在等离子体产生且浸没衬底之后, 由于向衬底施加偏置电压而在衬底和等离子体之间所形成鞘层电场的加速作用下, 位于鞘层电场内和从等离子体进入鞘层电场的反应离子直接注入至衬底内;

步骤 204, 反应离子与衬底发生反应, 例如在注入气体为由 SF₆ 和 O₂ 组成的混合气体的情况下, 经电离后, SF₆ 和 O₂ 分别产生 F*基团和 O*基团, 其中 15 F*基团通过与 Si 形成 SiF₄, 进而对 Si 形成刻蚀作用; 同时, O*基团在刻蚀壁表面形成 Si_xO_yF_z, 对刻蚀壁产生钝化作用; 因此, 在刻蚀和钝化的双重作用下, 最终形成了多孔或网状结构的多孔结构的衬底。

在本发明利用等离子体浸没离子注入制备多孔结构的衬底的方法中, 调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数是相当重要的步骤, 图 10、图 11 和图 12 20 分别给出了完成该步骤的若干子步骤的示例, 这些子步骤可替换、合并或取消, 例如调整混合气体组成比例、混合气体流量和抽取速度可同时调整或选择其中之一或之二进行调整, 也可不调整混合气体的各项参数。因此, 为了简便, 本文中不再枚举调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数使之实现等离子体的产生所需的子步骤的组合。应当注意到, 在本文以及附图中, 相同的标号表示 25 相似的操作。

经以上步骤可制备出如图 3 所示的多孔结构的衬底。该衬底的表面形貌呈无序多孔状, 孔的深度小于衬底的厚度, 孔相互独立, 孔内各不连通。孔的平均孔径大小在 10 纳米到 2 微米之间。孔在衬底表面上的面积密度为 0.01~0.91。孔的平均孔深在 50 纳米到 10 微米之间。衬底可由 Si 基材料、GaN 基材料、InP 30 基材料、GaAs 基材料、Ge 基材料、碳基材料、SiN_x、SiO₂、SiC、GeSi、ZnO、TiO₂、CdS 或其他等同替代物制成, 并且所述衬底掺杂一定量的 B、P、Se 或 As。

如图 10 所示, 调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数的第一种实施方式

包括如下步骤:

步骤 2022, 等离子体源的抽真空系统抽取注入腔室内的气体;

步骤 2024, 抽真空系统中的监控装置判断注入腔室的压强是否进入预先设定的本底压强范围, 例如, 是否在 $10^{-5}\text{Pa} \sim 10^{-3}\text{Pa}$ 的范围内, 若是, 进入步骤 2026, 否则, 返回步骤 2022;

步骤 2026, 向注入腔室充入混合气体, 例如由 SF_6 和 O_2 组成的混合气体;

步骤 2027, 抽真空系统中的监控装置判断注入腔室的压强是否进入预先设定的工作压强范围, 例如是否在 $0.1\text{Pa} \sim 50\text{Pa}$ 的范围内, 若是, 进入步骤 2032, 否则, 进入步骤 2029;

步骤 2029, 供气系统中的供气装置调整混合气体的流量和/或调整抽取注入腔室内的气体的抽取速度, 例如可调节流量计或气泵或管路中的阀, 返回步骤 2027;

步骤 2032, 启动等离子体电源, 产生一定密度和电子温度的等离子体, 同时由可施加偏置电压的电源向放置在样品台上的衬底施加偏置电压, 等离子体电源可为射频电源, 频率为 13.56MHz , 输出功率可为 800W , 可施加偏置电压的电源可为脉冲直流电源, 脉宽为 10us , 占空比为 20% , 频率为 20kHz , 所施加的偏置电压为 -20000V ;

步骤 2035, 设置注入时间, 开始注入, 注入时间可根据具体情况设置, 例如所需制备多孔结构的衬底的性能、衬底的形状尺寸、等离子体的密度以及其它的一些工艺参数, 都会对注入时间有一定影响。

如图 11 所示, 调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数的另一种实施方式包括如下步骤:

步骤 2022, 等离子体源的抽真空系统抽取注入腔室内的气体;

步骤 2024, 抽真空系统中的监控装置判断注入腔室的压强是否进入预先设定的本底压强范围, 例如是否在 $10\text{Pa} \sim 1000\text{Pa}$ 的范围内, 若是, 进入步骤 2026, 否则, 返回步骤 2022;

步骤 2026, 向注入腔室充入混合气体, 例如由 CF_4 和 N_2 组成的混合气体;

步骤 2028, 供气系统中的监控装置判断在混合气体中具有刻蚀作用的气体与所述具有钝化作用的气体之间的体积比是否进入预先设定的体积比范围, 例如 CF_4 和 N_2 的体积比是否在 $0.1 \sim 10$, 若是, 进入步骤 2032, 否则, 进入步骤 2030;

步骤 2030, 供气系统中的供气装置调整混合气体的混合比例, 返回步骤 2028;

步骤 2032, 启动等离子体电源, 产生一定密度和电子温度的等离子体, 同时由可施加偏置电压的电源向放置在样品台上的衬底施加偏置电压, 等离子体电源可为微波电源, 频率为 2.4 GHz, 输出功率可为 1000 W, 可施加偏置电压的电源可为脉冲直流电源, 脉宽为 25 us, 占空比为 50%, 频率为 20 kHz, 所施加的偏置电压为 -2000V;

步骤 2035, 设置注入时间, 开始注入, 注入时间可根据具体情况设置, 例如所需制备多孔结构的衬底的性能、衬底的形状尺寸、等离子体的密度以及其它的一些工艺参数, 都会对注入时间有一定影响。

如图 12 所示, 调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数的第三种实施方式包括如下步骤:

步骤 2022, 等离子体源的抽真空系统抽取注入腔室内的气体;

步骤 2024, 抽真空系统中的监控装置判断注入腔室的压强是否进入预先设定的本底压强范围, 例如是否在 1 Pa ~ 100 Pa 的范围内, 若是, 进入步骤 2026, 否则, 返回步骤 2022;

步骤 2026, 向注入腔室充入混合气体, 例如由 SF₆ 和 O₂ 组成的混合气体;

步骤 2028, 供气系统中的监控装置判断在混合气体中具有刻蚀作用的气体与所述具有钝化作用的气体之间的体积比是否进入预先设定的体积比范围, 例如 SF₆ 和 O₂ 的体积比是否在 0.5 ~ 20, 若是, 进入步骤 2032, 否则, 进入步骤 2030;

步骤 2030, 供气系统中的供气装置调整混合气体的混合比例, 返回步骤 2028;

步骤 2032, 启动等离子体电源, 产生一定密度和电子温度的等离子体, 同时由可施加偏置电压的电源向放置在样品台上的衬底施加偏置电压, 等离子体电源可为可变频率的射频电源, 最高频率为 60 MHz, 最大输出功率可为 3000 W, 可施加偏置电压的电源可为脉冲直流电源, 最小脉宽为 100 us, 占空比为 25%, 最高频率为 2.5 kHz, 所施加的最大偏置电压为 -5000V;

步骤 2033, 等离子体电源的监控装置 (例如, 由定向耦合器和控制器组成的监控装置) 判断等离子体电源的输出功率和/或频率是否进入预先设置的数值范围 (例如等离子体电源的输出功率范围为 2000W ~ 3000W 和等离子体电源频率范围为 10 MHz ~ 60 MHz), 以及可施加偏置电压的电源的监控装置判断脉宽、占空比、频率和/或所施加的偏置电压是否在预先设置的数值范围内 (例如, 脉宽范围为 100 us ~ 10 ms, 占空比范围为 25% ~ 50%, 电源频率为 50Hz ~ 2.5 kHz, 所施加的偏置电压范围为 -1000V ~ -5000V), 若满足要求, 进入步骤 2038, 否则,

进入步骤 2036;

步骤 2034, 按照一定的控制规则, 调整相应的等离子体电源的输出功率、频率、可施加偏置电压的电流的脉宽、占空比、频率和/或偏置电压, 返回步骤 2053;

- 5 步骤 2035, 设置注入时间, 开始注入, 注入时间可根据具体情况设置, 例如所需制备多孔结构的衬底的性能、衬底的形状尺寸、等离子体的密度以及其它的一些工艺参数, 都会对注入时间有一定影响。

应当注意地, 在本发明中, 将等离子体中的反应离子注入至所述衬底内, 并不排除将等离子体中的不参与反应离子一并注入至衬底内, 因为在某些情况
10 下, 多孔结构的衬底制备装置所产生的等离子体包括有不参与反应的离子, 在浸没离子注入工艺过程中, 会将这些不参与反应的离子一同注入衬底内。

应当注意地, 本文所提及的控制规则可为常见的反馈控制算法、PID 控制算法、模糊控制算法、遗传控制算法, 或者是根据一定经验知识而设计的专家系统; 控制方案可由电子线路方式实现, 也可由机械方式实现, 或者由适于实际
15 调节的技术方案来实现。其中, 电子线路控制方案包括硬布线电路逻辑控制(例如由分立元件组成的电路或者由 FPGA、CPLD 或 GAL 等组成的电路)、微控制器控制(例如单片机、DSP 或 ARM 等)和计算机控制。

应当注意地, 本文所提及的预先设置的数值范围, 包括范围的边界值, 例如本底压强范围为 $10^{-7}\text{Pa} \sim 1000\text{Pa}$, 10^{-7}Pa 和 1000Pa 也属于本底压强范围。在
20 实际工艺过程中, 预先设置的数值范围可根据工艺需要而由控制算法自行调整或由操作人员手动调整。在本文中, “和/或”是指两种以上的选项不仅可以只选择其中之一, 而且还可以选择两个以上的选项; 多种选项的组合根据实际工艺状况而确定。

应当注意地, 在本发明中, 调整多孔结构的衬底制备装置的工艺参数的步骤
25 不仅可以在将衬底放置于多孔结构的衬底制备装置的步骤之后, 也可以在将衬底放置于多孔结构的衬底制备装置的步骤之前, 根据需要, 预先调整工艺参数的初始值; 并且, 在等离子体产生和注入的过程, 也可以根据工艺要求和需要, 对相应的工艺参数进行合适的调整(包括手动调整和自动调整), 以制备满足性能要求或性能更优的多孔结构的衬底。

30 由于本发明采用等离子体浸没离子注入工艺来制备多孔结构的衬底, 属于干法工艺, 不需要加入电解腐蚀溶液, 因此加工过程无需清除电解液, 进而结构控制方便, 最终形成的结构易于控制; 而且与繁琐的激光扫描加工相比, 本方法控制方便, 操作简单, 有利于批量的太阳能电池的制备。

上述实施方式为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施方式的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种多孔结构的衬底，其特征在于：

所述衬底的表面形貌呈无序多孔状，所述孔的深度小于所述衬底的厚度，

5 所述孔相互独立，孔内各不连通。

2. 根据权利要求1所述的多孔结构的衬底，其特征在于：

所述孔的平均孔径大小在10纳米到2微米之间。

10 3. 根据权利要求1所述的多孔结构的衬底，其特征在于：

所述孔在所述衬底表面上的面积密度为0.01~0.91。

4. 根据权利要求1所述的多孔结构的衬底，其特征在于：

所述孔的平均孔深在50纳米到10微米之间。

15

5. 根据权利要求1至4任一项所述的多孔结构的衬底，其特征在于：

所述衬底由Si基材料、GaN基材料、InP基材料、GaAs基材料、Ge基材料、碳基材料、 SiN_x 、 SiO_2 、SiC、GeSi、ZnO、 TiO_2 或CdS制成。

20 6. 一种制备多孔结构的衬底的方法，其特征在于，包括如下步骤：

将所述衬底放置于所述衬底制备装置的注入腔室内；

调整所述衬底制备装置的工艺参数进入预先设置的数值范围；

将所述衬底制备装置产生的等离子体中的反应离子注入至所述衬底内；及

25 所述反应离子与所述衬底发生反应，形成多孔衬底；其中，所述多孔衬底的表面形貌呈无序多孔状，所述孔的深度小于所述衬底的厚度，所述孔相互独立，孔内各不连通。

7. 根据权利要求6所述的方法，其特征在于，将所述衬底放置于所述衬底制备装置的注入腔室内还包括：

30 将所述衬底与施加偏置电压的电源电气连接。

8. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述调整所述衬底制备装置的工艺参数进入预先设置的数值范围包括：

抽取所述注入腔室内的气体，使得所述注入腔室的压强进入预先设置的本底压强范围，所述预先设置的本底压强范围为 $10^{-7}\text{Pa} \sim 1000\text{Pa}$ ；

向所述注入腔室充入混合气体，调整所述混合气体的流量，使得所述注入腔室的压强进入预先设置的工作压强范围，所述预先设置的工作压强范围为 $10^{-3}\text{Pa} \sim 1000\text{Pa}$ ；及

调整所述混合气体中的所述具有刻蚀作用的气体与所述具有钝化作用的气体之间的体积比进入预先设置的体积比范围，所述预先设置的体积比范围为 $0.01 \sim 100$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于：所述具有刻蚀作用的气体包括 SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 C_4F_8 、 NF_3 、 SiF_4 、 C_2F_6 、 HF 、 BF_3 、 PF_3 、 Cl_2 、 HCl 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 BCl_3 或 HBr ，所述具有钝化作用的气体包括 O_2 、 N_2O 或 N_2 。

10. 根据权利要求 6 至 9 任一项所述的方法，其特征在于：

所述孔的平均孔径大小在 10 纳米到 2 微米之间；所述孔在所述衬底表面上的面积密度为 $0.01 \sim 0.91$ ；所述孔的平均孔深在 50 纳米到 10 微米之间。

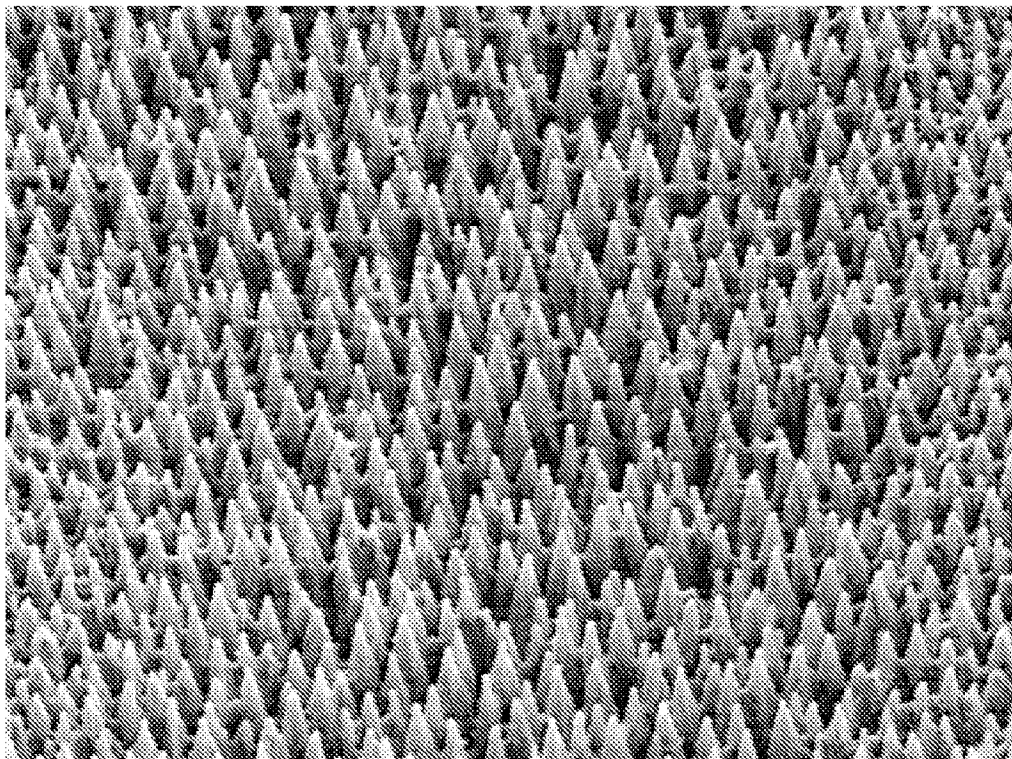


图 1

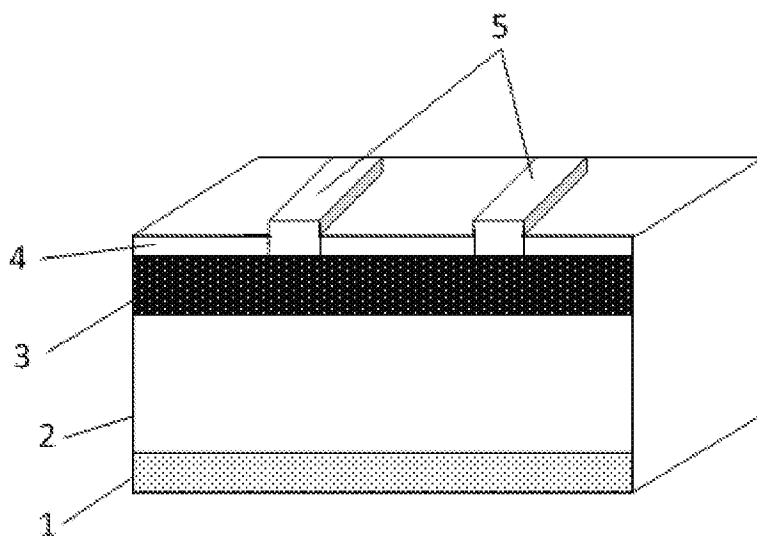


图 2

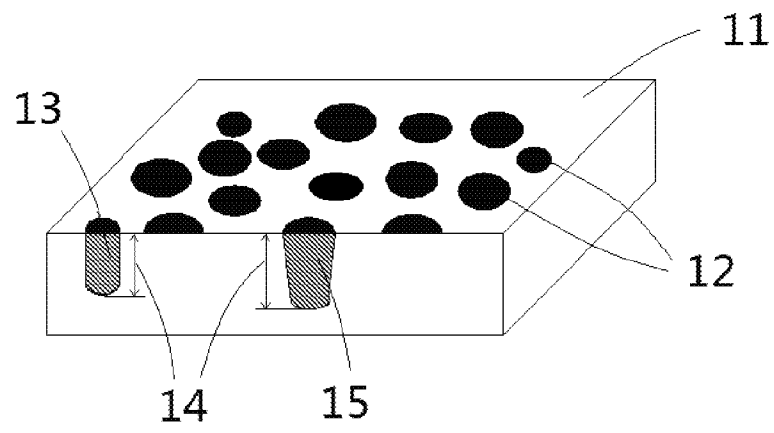


图 3

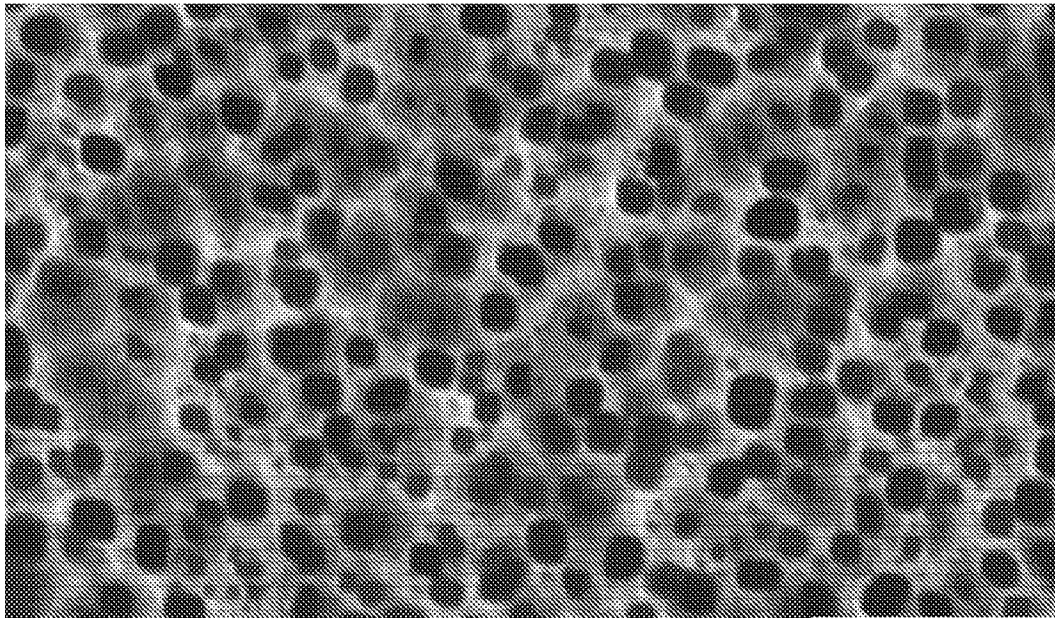


图 4

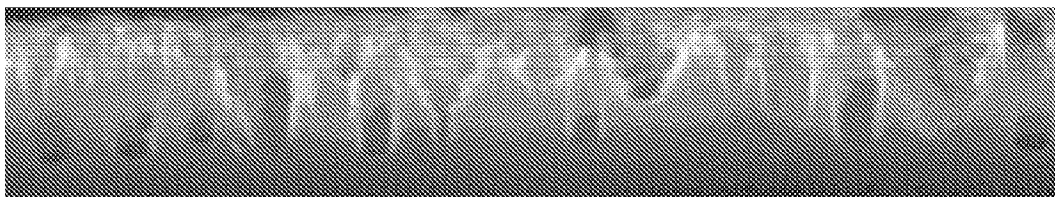


图 5

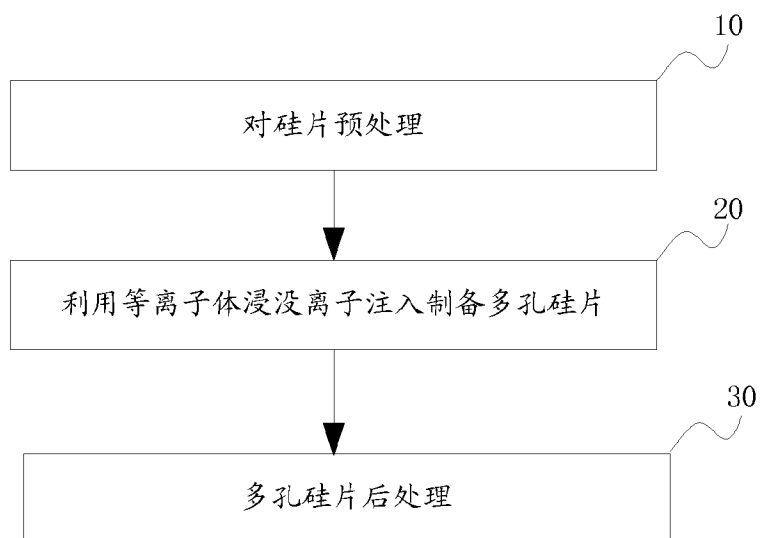


图 6

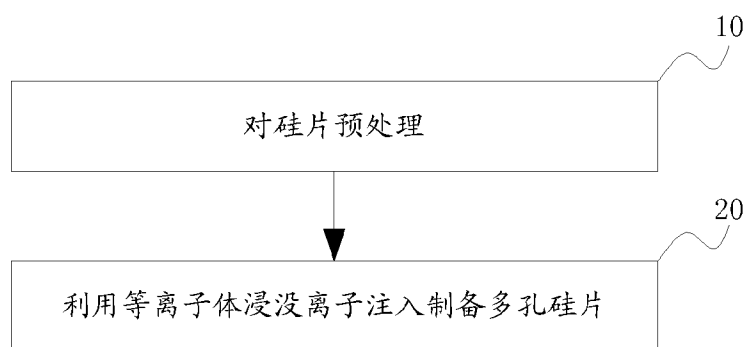


图 7

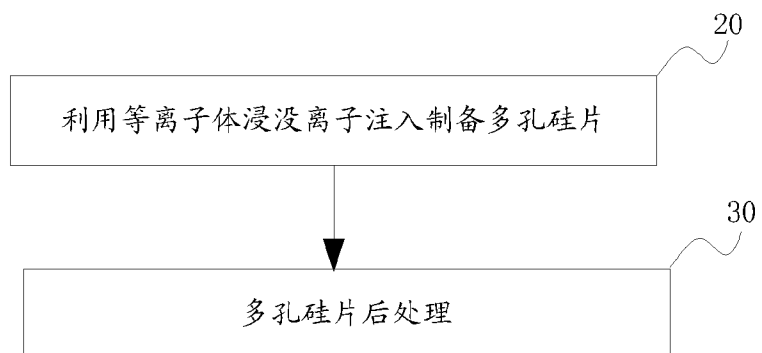


图 8

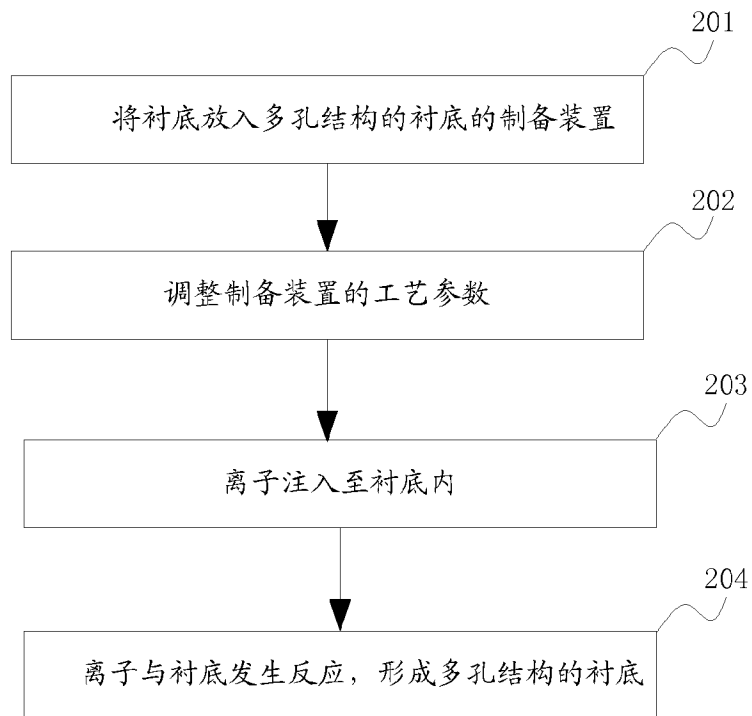


图 9

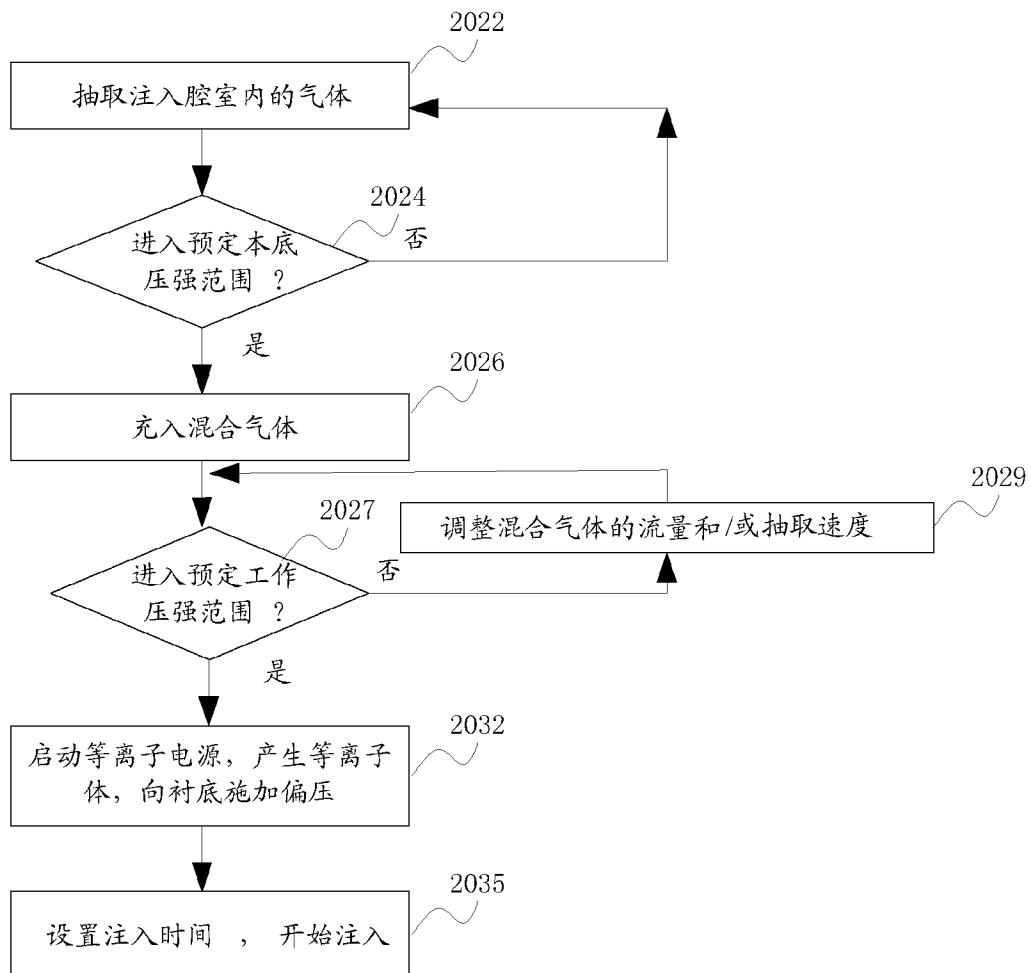


图 10

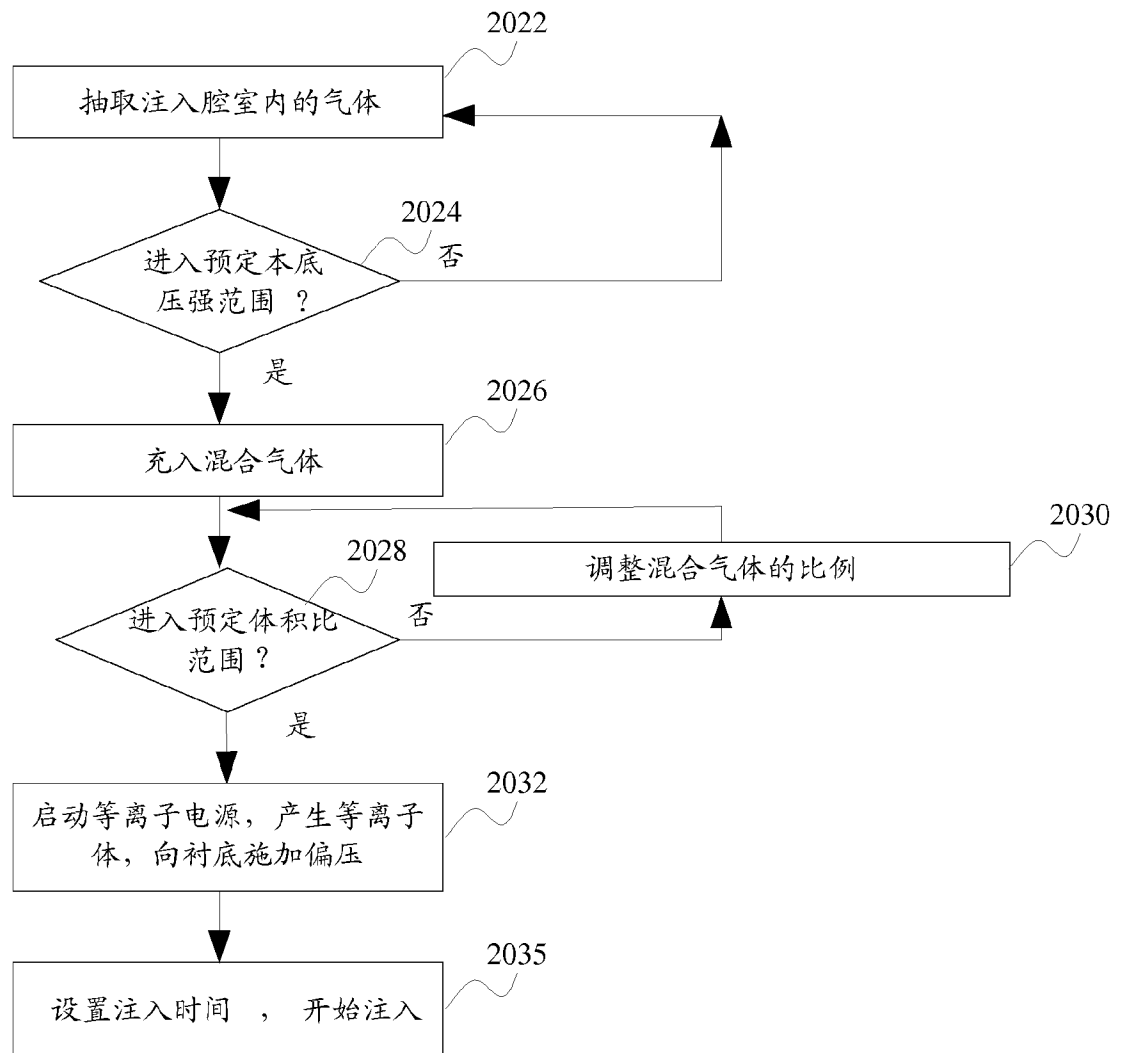


图 11

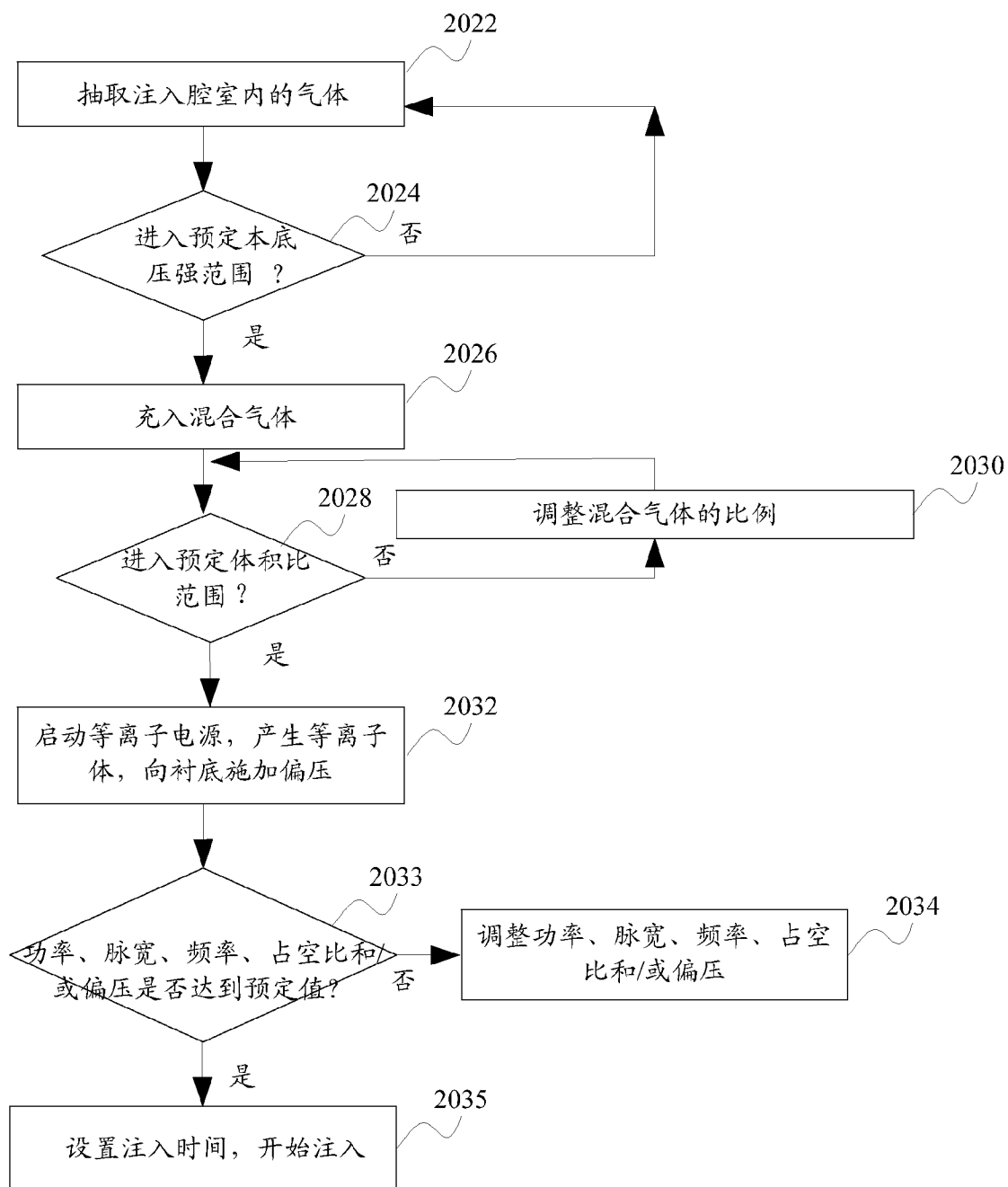


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/076713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01L31/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, CNPAT: POROUS 2D SUBSTRATE, PLASMA, PORE? OR HOLE? , SEPARATE, CONNECT+, SOLAR W CELL?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO2009025502 A2 (LG ELECTRONICS INC.)26 Feb. 2009 (26.02.2009) paragraphs 63-87 in description and figs.1-12	1-5
Y	WO2009025502 A2 (LG ELECTRONICS INC.)26 Feb. 2009 (26.02.2009) 26. Feb. 2009 (26.02.2009) paragraphs 63-87in description and figs1-12	10
X	CN101734611A(UNIV. PEKING)16 Jun. 2010(16.06.2010)paragraphs 0022-0049 in description and figs.1-5	6-9
Y	CN101734611 A(UNIV. PEKING)16 Jun. 2010(16.06.2010)paragraphs 0022-0049 in description and figs.1-5	10
X	KR100677374 B1(YI JUN SIN)02 Feb.2007 (02.02.2007) the whole document	1-5
A	CN1193808 A (CANON KK) 23 Sep.1998 (23.09.1998) the whole document	1-5
A	US2009071537 A1 (YAVUZCETIN, O. et al.)19 Mar. 2009(19.03.2009) the whole document	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 May 2011 (18.05.2011)	Date of mailing of the international search report 02 Jun. 2011 (02.06.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer LIANG, Suping Telephone No. (86-10)62414047

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/076713

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO2009025502A2	26.02.2009	KR20090019600A	25.02.2009
		WO2009025502A3	23.04.2009
		KR20090040728A	27.04.2009
		KR20090063653A	18.06.2009
		KR20090076035A	13.07.2009
		EP2181464A2	05.05.2010
		JP2010527163T	05.08.2010
CN101734611A	16.06.2010	None	
KR100677374B1	02.02.2007	None	
CN1193808A	23.09.1998	EP0866493A2	23.09.1998
		AU5844698A	17.09.1998
		CA2231625A	17.09.1998
		JP10321535A	04.12.1998
		KR19980080367A	25.11.1998
		US6106613A	22.08.2000
		TW385486A	21.03.2000
		SG77166A1	19.12.2000
		AU740030B	25.10.2001
		CA2231625C	02.04.2002
		KR100369219B	15.03.2003
		JP3542491B2	14.07.2004
		CN1104038C	26.03.2003
US2009071537A1	19.03.2009	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/076713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01)i

H01L31/18(2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2010/076713

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01L31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

EPODOC,WPI,CNPAT: (衬底+基板+基片+基底+衬片),(槽+孔), 多孔,等离子, 等离子体浸没, (独+不连接+分立+不连通+分离), 太阳, 黑硅; POROUS 2D SUBSTRATE, PLASMA, PORE? OR HOLE? , SEPARATE, CONNECT+, SOLAR W CELL?

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	WO2009025502A2(LG ELECTRONICS INC.)26. 2 月 2009 (26.02.2009) 说明书 63-87 段及附图 1-12	1-5
Y	WO2009025502A2(LG ELECTRONICS INC.)26. 2 月 2009 (26.02.2009) 说明书 63-87 段及附图 1-12	10
X	CN101734611A(北京大学)16. 6 月 2010(16.06.2010)说明书 0022-0049 段及附图 1-5	6-9
Y	CN101734611A(北京大学)16. 6 月 2010(16.06.2010)说明书 0022-0049 段及附图 1-5	10
X	KR100677374B1(YI JUN SIN)02. 2 月 2007 (02.02.2007) 全文	1-5
A	CN1193808A (佳能株式会社) 23. 9 月 1998 (23.09.1998) 全文	1-5
A	US2009071537A1 (YAVUZCETIN, O. et al.)19. 3 月 2009(19.03.2009) 全文	1-5



其余文件在 C 栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

18. 5 月 2011 (18.05.2011)

国际检索报告邮寄日期

02.6 月 2011 (02.06.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

授权官员

梁素平

电话号码: (86-10) 62414047

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/076713

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
WO2009025502A2	26.02.2009	KR20090019600A	25.02.2009
		WO2009025502A3	23.04.2009
		KR20090040728A	27.04.2009
		KR20090063653A	18.06.2009
		KR20090076035A	13.07.2009
		EP2181464A2	05.05.2010
		JP2010527163T	05.08.2010
CN101734611A	16.06.2010	无	
KR100677374B1	02.02.2007	无	
CN1193808A	23.09.1998	EP0866493A2	23.09.1998
		AU5844698A	17.09.1998
		CA2231625A	17.09.1998
		JP10321535A	04.12.1998
		KR19980080367A	25.11.1998
		US6106613A	22.08.2000
		TW385486A	21.03.2000
		SG77166A1	19.12.2000
		AU740030B	25.10.2001
		CA2231625C	02.04.2002
		KR100369219B	15.03.2003
		JP3542491B2	14.07.2004
		CN1104038C	26.03.2003
US2009071537A1	19.03.2009	无	

A. 主题的分类

H01L31/042(2006.01)i

H01L31/18(2006.01) i