

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102586884 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 18

(21) 申请号 201210056535. 1

H01L 31/18(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 06

(71) 申请人 英利能源(中国)有限公司

地址 071051 河北省保定市朝阳北大街
3399 号

(72) 发明人 范志东 王静 张东升 赵学玲
吝占胜

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 逯长明

(51) Int. Cl.

C30B 31/00(2006. 01)

C30B 33/02(2006. 01)

C30B 29/06(2006. 01)

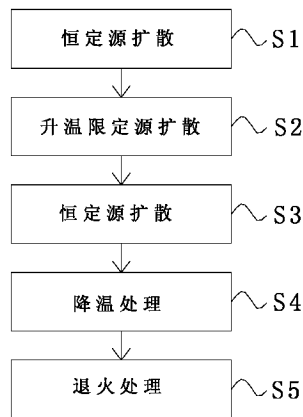
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法,该方法包括:步骤 S1 恒定源扩散、步骤 S2 升温限定源扩散、步骤 S3 恒定源扩散。在本发明中,由于步骤 S3 恒定源扩散,增加了对多晶硅硅片表面杂质磷的沉积。因此,在步骤 S1 中,可以相应地减少一次沉积的杂质磷,从而避免了杂质磷的过量沉积。并且,步骤 S3 是在高温下,此时多晶硅对磷原子的固溶度增加,沉积的杂质磷不需要再进行推进,通过控制杂质磷的沉积量来控制杂质磷在多晶硅中的溶解量,避免了由于过量沉积并再次进行推进而产生的“死区”存在。本发明所提供的多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法能够实现解决多晶硅硅片制 PN 结后所存在的表面“死层”问题的目的。



1. 一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,包括步骤:
 - 1) 在 730℃至 820℃的温度下对多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散;
 - 2) 在 830℃至 870℃的温度下对多晶硅硅片进行限定源扩散;
 - 3) 在 830℃至 870℃的温度下对多晶硅硅片进行第二次恒定源扩散。
2. 根据权利要求 1 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,在步骤 3) 之后还包括步骤 4) 对多晶硅硅片进行降温处理,采用 5℃ -10℃ /min 的降温速度降至 750℃至 800℃。
3. 根据权利要求 2 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,在步骤 4) 之后还包括步骤 5) 对多晶硅硅片进行退火操作,在 750℃至 800℃以下通入流量为 800sccm 至 1500sccm 的氧气,所述步骤 5) 的操作时间为 5min 至 15min。
4. 根据权利要求 1 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,在所述步骤 3) 中,对多晶硅硅片进行第二次恒定源扩散的扩散操作时间为 5min 至 10min。
5. 根据权利要求 1 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,在步骤 1) 和步骤 2) 之间还包括步骤 11) 对多晶硅硅片进行升温操作,升温速度为 5℃ -10℃ /min。
6. 根据权利要求 1 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,对多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散的时间为 5min 至 15min。
7. 根据权利要求 1 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,步骤 2) 中对多晶硅硅片进行限定源扩散时,氧气流量为 300sccm 至 800sccm。
8. 根据权利要求 1 所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,对多晶硅硅片进行第一次限定源扩散时,限定源扩散操作的时间为 10min 至 15min。
9. 根据权利要求 1 至 8 任一项所述多晶硅硅片两次扩散的制造方法,其特征在于,所述步骤 1) 之前还包括预处理工序:在 750℃至 800℃的温度下对多晶硅硅片进行 5min 至 15min 的氧化处理。

一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池组件技术领域,特别涉及一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法。

背景技术

[0002] 随着环境的不断恶化和能源的日益紧缺,加强环境保护和开发清洁能源已成为世界各国高度关注的问题。作为一种重要的光电能量转换器件,太阳电池的研究受到了人们的热切关注。近年随着太阳能电池的新技术、新工艺和新结构的开发和利用使得光伏行业得到了迅猛发展。针对多晶硅太阳能电池产业来说,降低太阳能电池的成本和提高太阳能电池的转换效率成为了行业发展和竞争的两个主要目标。从技术角度而言改进和优化现有工艺成为了提高太阳能电池转换效率的首要任务。

[0003] 多晶硅太阳能电池的制作过程主要包括如下制作工艺:制绒、扩散、刻蚀、镀膜、印刷和烧结等。其中,扩散工艺制作PN结是多晶硅太阳能电池的核心工序,也是影响太阳能电池质量好坏的关键因素之一。

[0004] 请参考图1,图1为现有技术中多晶硅硅片制PN结扩散工艺的流程图。

[0005] 目前,主要采用的扩散工艺包括:步骤S1沉积,对多晶硅硅片(下述简称为多晶硅硅片)进行一次恒定源扩散;步骤S2推进,将沉积后的多晶硅硅片进行限定源扩散。上述扩散工艺的具体操作为:在低温(750℃-800℃)下进行通源操作,通过控制工艺时间及其掺杂源的流量、浓度来控制掺杂引入杂质的总量;然后,升温到一定温度下(830℃以上),在不通杂质源的情况下进行推进,目的是获得一定的PN结结深和杂质浓度分布,从而完成PN结的制备。

[0006] 在此,对上述涉及到的部分工艺或者名词进行解释。扩散:通过高温下三氯氧磷的热分解以及三氯氧磷和氧气的反应生成五氧化二磷,五氧化二磷再和二氧化硅反应生成磷从而扩散进入硅片当中形成一定结深和杂质梯度分布的N型层,从而和P型硅衬底在界面处形成PN结。通源沉积:源指的是三氯氧磷,在一定的温度下通过氮气携带的三氯氧磷在石英管内反应生成磷为扩散提供杂质源,最终沉积在多晶硅片的表面。推进:在一定温度下不通入三氯氧磷的情况下使前一步沉积的杂质磷进一步向硅片内扩散以便控制PN结的结深和杂质浓度梯度分布。一般两步磷扩散工艺通源时,三氯氧磷和氧气的一般比例为13:3,氧气比例较小,此时扩散出的多晶硅片方块电阻一般为60-65欧姆左右。

[0007] 在扩散沉积过程中,通入的氧气流量较小,导致扩散后的多晶硅表面疏水性较强,当对多晶硅硅片进行湿法刻蚀时,多晶硅硅片表面上的刻蚀药液由于疏水性的原因不能局限于较小的范围,最终导致刻蚀边过大并且存在不均匀的现象,影响了电池片的外观,降低了太阳能电池片的品质等级。

[0008] 在现有技术中,采用两步扩散工艺对多晶硅硅片制PN结中,步骤S1沉积:通过对多晶硅硅片低温沉积来控制掺杂的杂质总量。为了满足PN结结深和杂质浓度分布的要求,需要沉积的杂质磷的总量大于杂质磷在硅中固溶度的磷原子的总量,杂质磷沉积于多晶硅

的表面。在步骤 S2 中,通过高温推进能够将多晶硅表面沉积的一部分杂质磷推入到多晶硅中(在高温下杂质磷在多晶硅中的溶解度升高,因此表面的磷原子能够在高温下向多晶硅内部渗透溶解)。虽然多晶硅表面的杂质磷能够被推入到多晶硅中,但是还有一定的磷原子沉积于多晶硅的表面,导致扩散后的硅表面杂质浓度高,从而形成一定厚度的不易导电的“死层”存在。

[0009] 综上所述,如何解决多晶硅硅片制 PN 结后所存在的表面“死层”问题,成为了本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0010] 本发明要解决的技术问题为提供了一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法,该多晶硅硅片两次扩散的制造方法能够实现解决多晶硅硅片制 PN 结后所存在的表面“死层”问题的目的。

[0011] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法,包括步骤:

[0012] 1) 在 730℃ 至 820℃ 的温度下对多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散;

[0013] 2) 在 830℃ 至 870℃ 的温度下对多晶硅硅片进行限定源扩散;

[0014] 3) 在 830℃ 至 870℃ 的温度下对多晶硅硅片进行第二次恒定源扩散。

[0015] 优选地,在步骤 3) 之后还包括步骤 4) 对多晶硅硅片进行降温处理,采用 5℃ -10℃ /min 的降温速度降至 750℃ 至 800℃。

[0016] 优选地,在步骤 4) 之后还包括步骤 5) 对多晶硅硅片进行退火操作,在 750℃ 至 800℃ 以下通入流量为 800sccm 至 1500sccm 的氧气,所述步骤 5) 的操作时间为 5min 至 15min。

[0017] 优选地,在所述步骤 3) 中,对多晶硅硅片进行第二次恒定源扩散的扩散操作时间为 5min 至 10min。

[0018] 优选地,在步骤 1) 和步骤 2) 之间还包括步骤 11) 对多晶硅硅片进行升温操作,升温速度为 5℃ -10℃ /min。

[0019] 优选地,对多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散的时间为 5min 至 15min。

[0020] 优选地,步骤 2) 中对多晶硅硅片进行限定源扩散时,氧气流量为 300sccm 至 800sccm。

[0021] 优选地,对多晶硅硅片进行第一次限定源扩散时,限定源扩散操作的时间为 10min 至 15min。

[0022] 优选地,所述步骤 1) 之前还包括预处理工序:在 750℃ 至 800℃ 的温度下对多晶硅硅片进行 5min 至 15min 的氧化处理。

[0023] 本发明提供了一种多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法,该方法包括:步骤 S1 恒定源扩散、步骤 S2 升温限定源扩散、步骤 S3 恒定源扩散。首先需要对多晶硅硅片制 PN 结时,氧气通量与多晶硅硅片之间的关系进行说明。在多晶硅硅片制 PN 结的通源过程中,需要通入氧气以保证源(三氯氧磷)的化学反应(三氯氧磷与氧气在高温下生成五氧化二磷)。

[0024] 本发明提供的多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法是这样实现的:步骤 S1 恒

定源扩散,在 730℃至 820℃的温度下对多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散,保证能够在需要形成 P 层的表层沉积一定浓度的杂质源;步骤 S2 升温限定源扩散,在 830℃至 870℃的温度下对多晶硅硅片进行第一次限定源扩散,将步骤 S1 中沉积的杂质源向多晶硅硅片内部扩散,以便控制 PN 结的结深和杂质源浓度梯度分布。在步骤 S1 与步骤 S2 中,低温状态(730℃左右)下进行杂质源的沉积能够在多晶硅硅片的表面沉积较多的杂质源(因为在低温下,多晶硅硅片对杂质源的溶解度较低),然后在高温状态(840℃左右)下,由于多晶硅硅片对杂质源的溶解度升高,能够将多晶硅硅片表面沉积的杂质源向多晶硅硅片的内部溶解,实现杂质源的推进目的。步骤 S3 恒定源扩散,在步骤 S2 的高温状态下再次进行恒定源扩散,能够在多晶硅硅片的 P 层表层再次沉积一定浓度的杂质源。

[0025] 在本发明中,由于步骤 S3 恒定源扩散,增加了对多晶硅硅片表面杂质磷的沉积。因此,在步骤 S1 中,可以相应地减少一次沉积的杂质磷,从而避免了杂质磷的过量沉积。并且,步骤 S3 是在高温下,此时多晶硅对磷原子的固溶度增加,沉积的杂质磷不需要再进行推进(在步骤 S3 中相当于沉积、推进同时进行),通过控制杂质磷的沉积量来控制杂质磷在多晶硅中的溶解量,避免了由于过量沉积并再次进行推进而产生的“死区”存在。

[0026] 并且,由于增加步骤 S3,能够减小步骤 S1 杂质磷的沉积量,因此,能够有效避免步骤 S1 所造成的多晶硅表面“死区”。

[0027] 通过上述可知,本发明所提供的多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法能够实现解决多晶硅硅片制 PN 结后所存在的表面“死层”问题的目的。

附图说明

[0028] 图 1 为现有技术中多晶硅硅片制 PN 结扩散工艺的流程图;

[0029] 图 2 为本发明提供的多晶硅硅片制 PN 结两次扩散工艺的流程图。

具体实施方式

[0030] 本发明的核心为提供一种多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法,该多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法能够实现解决多晶硅硅片制 PN 结后所存在的表面“死层”问题的目的。

[0031] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0032] 请参考图 2,图 2 为本发明提供的多晶硅硅片制 PN 结两次扩散工艺的流程图。

[0033] 本发明提供了一种多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法,该方法包括:步骤 S1 恒定源扩散、步骤 S2 升温限定源扩散、步骤 S3 恒定源扩散。首先需要对多晶硅硅片制 PN 结时,氧气通量与多晶硅硅片之间的关系进行说明。在多晶硅硅片制 PN 结的通源过程中,需要通入氧气以保证源(三氯氧磷)的化学反应(三氯氧磷与氧气在高温下生成五氧化二磷)。

[0034] 本发明提供的多晶硅硅片制 PN 结两次扩散的制造方法是这样实现的:步骤 S1 恒定源扩散,在 730℃至 820℃的温度下对多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散,保证能够在需要形成 P 层的表层沉积一定浓度的杂质源;步骤 S2 升温限定源扩散,在 830℃至 870℃的温度下对多晶硅硅片进行第一次限定源扩散,将步骤 S1 中沉积的杂质源向多晶硅硅片内

部扩散,以便控制 PN 结的结深和杂质源浓度梯度分布。在步骤 S1 与步骤 S2 中,低温状态(730℃左右)下进行杂质源的沉积能够在多晶硅硅片的表面沉积较多的杂质源(因为在低温下,多晶硅硅片对杂质源的溶解度较低),然后在高温状态(840℃左右)下,由于多晶硅硅片对杂质源的溶解度升高,能够将多晶硅硅片表面沉积的杂质源向多晶硅硅片的内部溶解,实现杂质源的推进目的。步骤 S3 恒定源扩散,在步骤 S2 的高温状态下再次进行恒定源扩散,能够在多晶硅硅片的 P 层表层再次沉积一定浓度的杂质源。

[0035] 在本发明中,由于步骤 S3 恒定源扩散,增加了对多晶硅硅片表面杂质磷的沉积。因此,在步骤 S1 中,可以相应地减少一次沉积的杂质磷,从而避免了杂质磷的过量沉积。并且,步骤 S3 是在高温下,此时多晶硅对磷原子的固溶度增加,沉积的杂质磷不需要再进行推进(在步骤 S3 中相当于沉积、推进同时进行),通过控制杂质磷的沉积量来控制杂质磷在多晶硅中的溶解量,避免了由于过量沉积并再次进行推进而产生的“死区”存在。

[0036] 并且,由于增加步骤 S3,能够减小步骤 S1 杂质磷的沉积量,因此,能够有效避免步骤 S1 所造成的多晶硅表面“死区”。下面举例说明步骤 S1 与步骤 S3 之间的关系。

[0037] 例如,一种多晶硅,制 PN 结所需要沉积的杂质磷总量为 A,在采用本发明所提供的方法多该多晶硅进行制 PN 结操作时,步骤 S1 所沉积的杂质磷的总量小于 A,那么,在步骤 S2 限定源扩散能够将步骤 S1 中沉积于多晶硅表面的杂质磷全部推进至多晶硅的内部。在步骤 S3 中,可以通过控制通入的杂质磷的总量,使得多晶硅所掺杂的杂质磷的总量等于 A,此时结束制 PN 结的操作。由于,步骤 S1 恒定源扩散沉积的杂质磷的总量减少,将有效避免由于杂质磷过量而出现的“死区”情况。

[0038] 具体地,在本发明的另一个具体实施方式中,还包括步骤 S4 降温处理,对多晶硅硅片进行降温处理,采用 5℃ -10℃ /min 的降温速度降至 750℃ 至 800℃。增加步骤 S4 的目的在于采用平缓降温,使得杂质源于多晶硅硅片中的分布梯度更加复合太阳能电池片的产品使用要求

[0039] 本领域技术人员可知,当多晶硅硅片进行完制 PN 结操作后,多晶硅硅片的温度较高(与左后工序操作时的温度接近,而对多晶硅的最后处理工序为恒定源扩散,此时的温度范围为 830℃ 至 870℃),在现有技术中,直接将多晶硅从操作装置中取出将会造成多晶硅的温度变化较大,这种快速降温过程使硅中的杂质处于一个不稳定的状态,降温后的直接开门处理不利于硅中杂质的稳定分布。

[0040] 为了解决上述问题,在本发明的另一个具体实施方式中,在步骤 S4 之后还包括步骤 S5 退火处理,对多晶硅硅片进行退火操作,在 750℃ 至 800. °C 以下通入流量为 800sccm 至 1500sccm 的氧气,并持续操作 5min 至 15min。步骤 S5 能够使降温过程造成的杂质的不稳定性达到一个稳定状态,并增加磷高低温吸杂的效果,提高载流子寿命。

[0041] 具体地,在步骤 S3 恒定源扩散,对多晶硅硅片进行第二次恒定源扩散的扩散操作时间为 5min 至 10min。由上述可知,步骤 S3 的目的在于补充杂质磷,增加多晶硅硅片杂质磷的溶解量。因此步骤 S3 恒定源扩散的操作时间保持于 5min 至 10min 就能够达到该目的。

[0042] 在本发明所提供的多晶硅硅片两次扩散的制造方法中,步骤 S1 在 730℃ 至 820℃ 的温度下进行了杂质源的沉积,步骤 S2 在 830℃ 至 870℃ 的温度下进行了杂质源的推进。步骤 S1 与步骤 S2 之间具有接近于 100℃ 的温差,为了避免由于温度变化较快而引起多晶硅硅片性能的变化(例如温度变化速度较快会引起杂质源于多晶硅硅片中的分布梯度不符合

使用要求), 本发明还包括步骤 11) 对多晶硅硅片进行升温操作, 该升温操作中, 升温速度为 $5^{\circ}\text{C} - 10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 。

[0043] 与现有技术想接近, 在本发明的一个具体实施方式中, 多晶硅硅片进行第一次恒定源扩散的时间为 5min 至 15min。具体地, 对多晶硅硅片进行第一次限定源扩散时, 限定源扩散操作的时间为 10min 至 15min。在步骤 S2 中, 对多晶硅硅片进行限定源扩散时, 氧气流量为 300sccm 至 800sccm。沿用传统的扩散时间以及氧气流量, 能够最大程度与现有技术接近, 从而避免了由于工艺差别较大而引起的对工艺涉及到的加工设备进行改装。

[0044] 由多晶硅硅片扩散工艺中的扩散原理可知: 在高温状态下 (750°C 至 800°C) 三氯氧磷 (通源操作中的“源”) 与氧气发生化学反应生成五氧化二磷, 五氧化二磷再和二氧化硅反应生成磷从而扩散进入硅片当中形成一定结深和杂质梯度分布的 N 型层, 从而和 P 型硅衬底在界面处形成 PN 结。在上述扩散原理中, 是通过五氧化二磷与二氧化硅反应生成磷扩散进入硅片中。因此, 在对多晶硅硅片进行扩散操作前还需要对多晶硅硅片进行氧化处理。

[0045] 在本发明的一个具体实施方式中, 步骤 S1 之前还包括预处理工序: 在 750°C 至 800°C 的温度下对多晶硅硅片进行 5min 至 15min 的氧化处理。在处理温度稳定在 $750^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ 时通入氧气, 经过 5min-15min 的处理后, 多晶硅硅片表面生长一层厚度约为 50-60nm 的氧化层, 目的是使后续的磷沉积透过氧化层进行扩散以减少扩散对硅的损伤, 提高扩散的均匀性。

[0046] 以上对本发明所提供的一种多晶硅硅片两次扩散的制造方法进行了详细介绍。本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述, 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

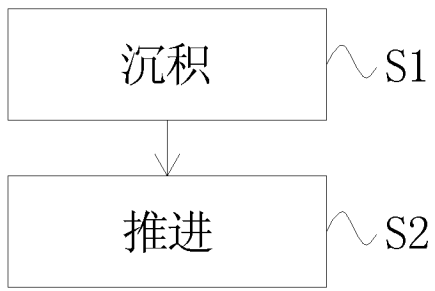


图 1

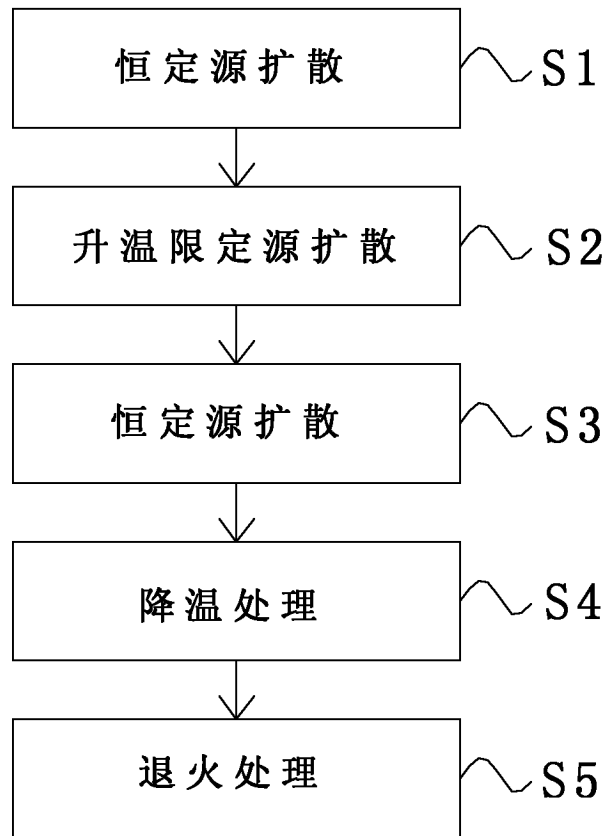


图 2