第 25 卷第 8 期　　半 导 体 学 报　　Vol. 25, No. 8
2004 年 8 月　　CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS　　Aug., 2004

硅光单体电源铝背场吸杂对非平衡少子寿命的影响*

任丙彦[1]　左　燕[1]　霍秀敏[1]　励旭东[2]　王文静[2]　许　颖[2]　赵玉文[2]　朱惠民[3]　傅洪波[3]

(1 河北工业大学材料研究中心, 天津　300130)
(2 北京太阳能研究所, 北京　100083)
(3 云南半导体器件厂, 昆明　650200)

摘要: 采用 Φ100mm 厚度 400μm、电阻率为 0.8~ 2Ω·cm 的 p(100) CZ 硅片制作硅光单体电源, 并对 RTP 和铝背场烧结工艺进行了研究. 实验发现: 快速热退火工艺对硅片少子寿命产生一定影响. 铝背场烧结和适当的快速热处理促成了硅片界面晶格应力对重金属杂质的吸附作用, 并减少了载流子的复合中心, 从而提高了光生载流子的扩散长度, 提高了非平衡少子寿命.

关键词: RTP; 氧沉淀; 少子寿命; 吸杂
PACC: 7820J; 8140T; 8130M
中图分类号: TN304.2+5　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253-4177(2004)08-0942-04

1　引言

快速热退火(rapid thermal processing, RTP)工艺是近年来国际太阳能电池制造工艺中的一项新技术, 它是将硅片迅速升温至某一顶温(plateau temperature, $T_{plateau}$), 并在此温度短时保温后自然冷却. 这种工艺利用了硅片 RTP 过程中发射的高能光子($E > 1.5$eV) 在激发跃迁中产生的光、热效应, 可大大缩短工艺时间, 降低能源消耗. 实验证明, 选择适当的快速热退火条件可有效提高单晶硅片的非平衡少子寿命和太阳电池的光电转换效率. 近来研究发现, 硅光电池制造中施加铝背场能进一步提高光电转换效率, 但施加铝背场后连同背场一起施加 RTP 工艺, 目前国内外尚未见文献报道. 本文首次将已烧结铝背场的硅片纳入 RTP 工艺中进行了实验和研究, 实验结果发现硅片少子的寿命可以进一步提高, 并对实验中影响硅片少子寿命的机理和晶格中的物理变化进行了理论分析与探讨[1,2].

2　实验

采用的样品为 p(100) 直拉单晶硅片, 原始厚度为 400μm 左右, 经化学减薄后为 370μm 左右, 电阻率范围在 0.8~ 2Ω·cm.

实验初期, 首先通过 Fourier 变换红外光谱仪测试得出硅片原始间隙氧含量[O_i], 范围在 7.5×10^{17}~ $8.0\times10^{17}/cm^3$, 为中氧硅片; 替位碳[C_s]的含量较低, 小于 $1\times10^{16}/cm^3$. 设备型号为 WQF-410 Fourier 变换红外光谱仪; 转换因子为 3.14×10^{17}. 硅片按常规太阳能电池的制作工艺清洗(Ⅲ, Ⅰ, Ⅱ 号液顺序清洗所有硅片, 各种溶液的配比分别为: Ⅰ 号, 去离子水∶H_2O_2∶NH_3H_2O= 5∶2∶1, Ⅱ 号, 去离子水∶H_2O_2∶HCl= 8∶2∶1, Ⅲ 号, H_2SO_4∶H_2O_2= 5∶1), 之后采用 PECVD 工艺在硅片上沉积 SiN_x(条件: 300℃下沉积 4.5min, 反应气体: SiH_4∶NH_3= 4∶1), 并测试少子初始寿命 τ_1= 4.8μs. 少子寿命测试仪的型号为 WCF-100 photo conductance;

* 河北省自然科学基金资助项目(批准号: 501019)
任丙彦　男, 1946 年出生, 教授, 从事硅材料科学与光电子材料技术研究.
2003-09-11 收到, 2003-11-24 定稿　

测试各参数分别为: Power voltage: 230V; Frequency: 50Hz; Power dissipation: 40W; Maximum: 3W, Nominal fuse: 200Ma; Ambient temperature: Intended for use at 20~ 25℃.

之后对这些硅片进行快速热退火, $T_{plateau}$分别为: 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050℃, 保温 120s. 退火过程结束后, 用 HF ∶ 去离子水= 1 ∶ 10 的溶液漂掉硅片表面的 SiN_x, 并用 PECVD 重新沉积. 然后对硅片的寿命和其中的氧、碳含量再次进行测试, 分析 RTP 工艺前后的氧、碳变化.

另取一批参数相同的硅片分Ⅰ, Ⅱ两组, 经过相同的清洗过程后扩散制作 pn 结(扩散源为液态源 Cl_3OP; 扩散条件为: 温度 950℃, 时间 30min; 结深约 1μm). Ⅰ组中硅片用镀膜机蒸铝, 厚度约为 1.5μm, 并在 850℃, 30min 的条件下烧铝背场. 背场烧结后的硅片经相同条件制作 SiN_x 后也进行 RTP 工艺. Ⅱ组扩散后采用涂黑胶的方法去背节后再进行 RTP 工艺. 退火结束后对Ⅰ, Ⅱ组硅片测试寿命, 并观察其数值变化.

3 数据比较

3.1 材料寿命变化

未经扩散的硅片进行快速热退火后, 其寿命变化如图 1 中曲线 3 所示. 从图 1 中可看出, RTP 工艺对半导体硅材料有一定的影响, 随着 $T_{plateau}$的升高, 硅片寿命有所增加. 在 500℃左右退火 120s 后, 非平衡少子寿命增长出现峰值, 提高了近 70%. 之后寿命降低, 而在 750℃时又反弹回升且增长较慢, 950℃左右少子寿命增长又达 70% 左右. 图 1 中曲

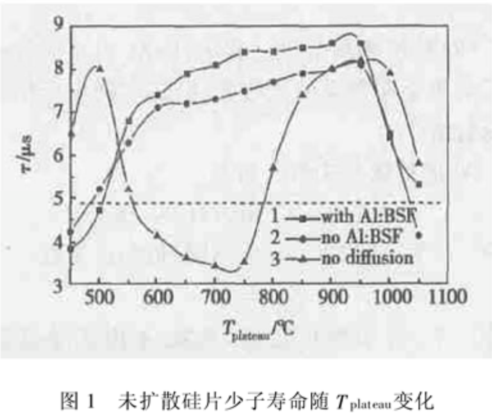

图 1　未扩散硅片少子寿命随 $T_{plateau}$变化

Fig. 1　Minority carrier lifetime effected by $T_{plateau}$

线 1, 2 分别代表Ⅰ, Ⅱ组硅片的寿命变化, 比较可看出: Al 背场烧结后再进行 RTP 工艺, 硅材料的少子寿命提高比较大, 最大寿命为 8.6μs, 增长近 78%.

3.2 硅中氧、碳的变化

实验测试发现: 硅片中的间隙氧含量也会随 $T_{plateau}$发生变化, 如图 2 所示. 对于中氧硅片, 间隙氧的变化呈波浪状. 当 $T_{plateau}$为 950℃左右, [O_i] 出现最小值, 而在此温度硅片的寿命增长却是最大. 所以硅片中部分氧很有可能在此温度由间隙态向其他形态转变, 而这种形态转变过程中所产生的晶格应力吸除了部分空位以及载流子复合中心, 从而减少了载流子的复合, 提高了非平衡少子的寿命.

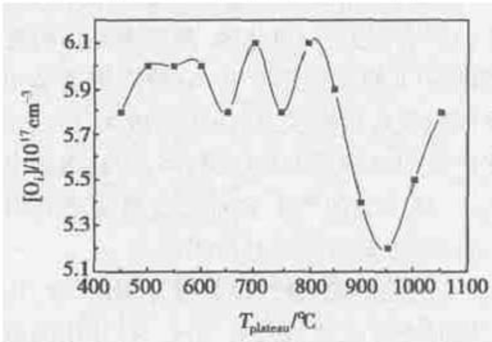

图 2　未扩散硅片中[O_i]随 $T_{plateau}$的变化

Fig. 2　Interstitial oxygen versus $T_{plateau}$

3.3 Al 背场对 RTP 的影响

因为中氧硅片的氧含量不是很高, 为观察 RTP 工艺对硅材料中[O_i]的影响, 以及有无背场烧结对扩散制节后硅材料的影响, 再选取一批高氧含量的单晶硅片(原始间隙氧含量为 $2.78\times10^{18}/cm^3$; 替位碳含量同样低于 $1.0\times10^{16}/cm^3$). 分Ⅰ、Ⅱ两组后进行上述实验, 观察[O_i]的变化, 如图 3 所示. 从图中看出, 高氧硅片中[O_i]的变化也呈波浪状, 但经过了扩散制节后, 其变化趋势和中氧硅片有所不同. 但是当 $T_{plateau}$为 950℃左右, [O_i]也出现了最小值. 经过烧铝背场的硅片, 其间隙氧含量降低更多, 而且硅片中的替位碳含量[C_s]也发生了变化. 当 $T_{plateau}$分别为 450℃和 850℃时, [C_s]会出现一定量增长, 分别达 $2.0\times10^{16}/cm^3$ 和 $1.5\times10^{16}/cm^3$.

4 实验分析

从以上数据可以看出, RTP 对太阳能级单晶硅

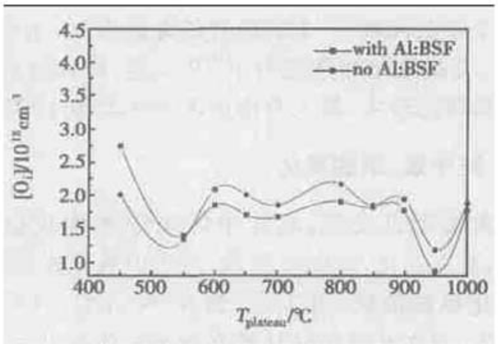

图3 高氧硅片中[O_i]随 $T_{plateau}$ 的变化

Fig. 3 Interstitial oxygen changed with $T_{plateau}$

片的影响和 $T_{plateau}$ 有很大关系. 在500℃退火并保温后, 硅片的寿命增长较大, 这种现象应该和450℃时热施主的形成有关. 一般认为, 热施主是由间隙氧扩散形成的 SiO_4 电活性络合物, 它的产生速率和退火温度及间隙氧浓度有关系. 退火温度为450℃左右, 热施主产生的速率最大, 浓度最高, 而且热施主具有可逆性[3]. 热施主的产生会对重金属杂质起到屏蔽作用, 所以少子的寿命会有所提高.

950℃快速热退火后, 单晶硅片中的[O_i]达到最小值的同时寿命也达最大值. 所以, 硅片中间隙氧含量的减少一定和少子寿命的提高有关. 在此温度下, 硅片中部分氧由间隙态向其他形态转变, 而这种形态转变过程中所产生的晶格应力对硅片中的空位以及载流子复合中心起到吸除作用, 从而提高了少子寿命. 850℃的RTP处理使硅片中的[C_s]有一些增长, Shimura[4]认为碳原子对氧沉淀的促进作用存在一个临界温度 T_c(约850℃), 高于此温度时, 碳原子不再参与氧沉淀的形核和长大, 而只是起催化作用, 促进氧沉淀的形成. 所以在850℃的RTP工艺后, 发现间隙氧降低的同时会有一些碳析出.

因为实际生产中, 单晶生长速度 v 越快产量就会越高, 而且随着硅片直径的增大, 固液界面处轴向温度梯度 G 也逐渐减少. 这两个因素使 v/G 的值增大, 导致晶体生长时空位的富集. 从而在大直径硅单晶中引入大量原生缺陷Void(主要包括COP, FPD, LSTD)[5]. 原生缺陷Void主要是由过剩空位聚集形成的空位团, 所以改变硅晶体中空位的浓度就可以减少它的形成. 研究表明, 硅中杂质氧、碳可通过和空位、硅自间隙原子作用来影响原生缺陷. RTP工艺可有效降低硅片中间隙氧浓度, 当氧含量欠饱和时, 硅自间隙原子的注入就会使原生缺陷减少. 而且, RTP工艺可使原生缺陷与热应力产生的位错相互作用, 起到有效吸杂. 此外, 硅片在机械加工过程中会造成损伤, 这些机械损伤造成的局部范围晶格不完整性、应力场与应力集中点, 也可以形成复合中心[6]. 实验证明, RTP工艺对消除硅片表层的机械损伤也起到促进作用, 从而减少了表层复合中心, 使载流子的复合减少.

烧结铝背场后, 不仅材料寿命的增长有所提高, 而且[O_i] 降低. 这些现象可以解释如下:

(1) 因为铝是三价元素, 所以烧结铝背场的过程实际上提高了背表面的掺杂浓度, 提供许多空穴, 从而在背表面产生空穴势垒, 使材料背面附近的能带结构发生变化. 当电子向背表面扩散时, 因为出现这样一个势垒而不容易通过, 因此减少了扩散过程中的电子与空穴的复合, 增大了载流子的扩散长度, 提高了少子的寿命.

(2) 铝背场的烧结过程中可生成Al-Si合金层, 由于Al, Si原子间存在结构差异, 二者结合所形成的晶格失配会造成应力, 从而有效提高了背表面的吸杂作用. 所以虽然有很多氧及微缺陷参与沉淀的生成, 但是被Al-Si合金层有效吸除, 如图4所示[7].

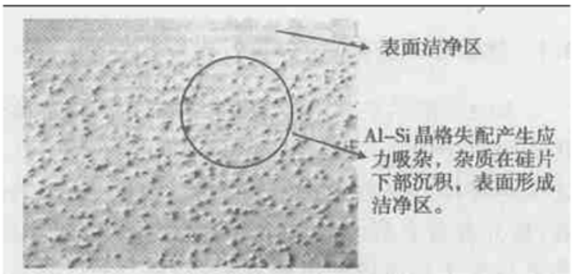

图4 背场吸杂效果

Fig. 4 Back surface gettering to eliminate defects

(3) 在快速热退火过程中, P-Al的互扩散也加强了对重金属杂质的吸收作用, 还有利于产生较深的发射结[8].

Al的扩散公式表示如下:

$$\partial C/\partial t = (\partial/\partial x)(D_{Al}\partial C/\partial x) \qquad (1)$$

式中 C 为Al浓度; D_{Al} 为Al扩散修正系数.

$$D_{Al} = AV_x \qquad (2)$$

式中 V_x 表示空位浓度, 常数 A 由实验经验给定[9].

$$A = 1.74 \times 10^{-23}\exp(-1.15/kT) \qquad (3)$$

5 结论

(1) RTP 工艺对单晶硅片有一定影响, 950℃的快速热退火工艺会减少非平衡少数载流子的复合中心, 间隙氧含量有所下降, 少子寿命提高.

(2) 背场烧结对硅片的性能也会产生影响, 铝背场烧结后再进行 RTP 工艺, 硅片的间隙氧含量降低, 而少子寿命明显提高.

参考文献

[1] Lee J Y, Peter S, Rein S, et al. Carrier lifetime improvement in Czochralski silicon for solar cells by rapid thermal processing. 14th European Photovoltatic Solar Energy Conference, 1997

[2] Ventura L, Noel S, Lachiq A, et al. Role of aluminum during simultaneous dopants difussion in a lamp heating furnace. 14th European Photovoltatic Solar Energy Conference, 1997

[3] Hu Caixiong, Xia Jinlu, Zhang Jianyu. Progress of the study on the behaviors of oxygen in silicon. Shanghai Nonferrous Metals, 1995, 16: 39(in Chinese) [胡才雄, 夏锦禄, 张建宇. 硅中氧行为研究的新进展. 上海有色金属, 1995, 16: 39]

[4] Shimura F. Carbon enhencement effect on oxygen precipitation in Czochralski silicon. J Appl Phys, 1986, 59: 3251

[5] Xu Jin, Yang Deren, Ma Xiangyang, et al. Influence of high pressure heat treatment on nucleation of oxygen precipitation at low temperature in CZ silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(4): 394(in Chinese) [徐进, 杨德仁, 马向阳, 等. 高压热处理对氧沉淀低温形核的影响. 半导体学报, 2002, 23(4): 394]

[6] Xia Yushan, Chen Yi, Zong Xiangfu, et al. Analysis for mechanism of soft damage geettering. Research and Progeress of SSE, 2000, 20: 223(in Chinese) [夏玉山, 陈一, 宗祥福, 等. 软损伤吸杂作用机构的分析. 固体电子学研究与进展, 2000, 20: 223]

[7] Hartiti B, Sivothaman S, Schindler R, et al. Shallow-junction formation by rapid thermal diffusion into silicon from doped silica glass films. First World Conference on Photovoltatic Energy Conversion, 1994: 1519

[8] Kuznicki Z T, Sidibe S, Morel J. Aluminum-BSF profile realized by diffusion implantation and thermal annealing. 14th European Photovoltatic Solar Energy Conference, 1997

[9] Fuller C S, Ditzenbeger J A. Diffusion of donor and acceptor elements in silicon. J Appl Phys, 1956, 27: 544

Influence of Al BSF Gettering on Minority Carrier Lifetime in Silicon Solar Cell*

Ren Bingyan[1], Zuo Yan[1], Huo Xiumin[1], Li Xudong[2], Wang Wenjing[2], Xu Ying[2], Zhao Yuwen[2], Zhu Huimin[3] and Fu Hongbo[3]

(1 *Material Research Center, Hebei University of Technology, Tianjin* 300130, *China*)
(2 *Beijing Solar Energy Research Institute, Beijing* 100083, *China*)
(3 *The Yunnan Semiconductor Company, Kunming* 650200, *China*)

Abstract: The use of the CZ silicon wafer to make silicon photo single cell is described and the craft of rapid thermal processing is studied. All these samples are p-type(100) CZ silicon wafers, and the thickness is 400μm with the electric resistance rate of 0.8~2Ω·cm. It is concluded that while Al BSF sintering under suitable heat treatment, the crystal lattice stress absorbs the heavy metal impurities and decreases the compounds of electron-cavity, so increases the diffusion of minority carriers and even to improves the carrier lifetime by 78%.

Key words: RTP; oxygen precipitation; minority carrier lifetime; gettering

PACC: 7820J; 8140T; 8130M

Article ID: 0253-4177(2004)08-0942-04

* Project supported by Natural Science Foundation of Hebei Province of China(No. 501019)

Ren Bingyan male, was born in 1946, professor. He is engaged in the research on silicon material science and the technology of photoelectron materials.

Received 11 September 2003, revised manuscript received 24 November 2003