

基于 BCl_3 源的低压硼扩散设备及工艺研究

龙 辉, 赵志然, 李 明, 郭良全

(湖南红太阳光电科技有限公司, 湖南 长沙 430100)

[摘 要] 以 BCl_3 为掺杂源的低压硼扩散炉是 N 型 TOPCon 太阳能电池重要制造设备之一, 其工艺过程具有气体输送控制难、工艺气体腐蚀性强、反应洁净度要求高、尾气高温等特点。针对这些特点本文通过优化气路系统、增加气路伴热, 保证 BCl_3 精准稳定; 同时采用全石英炉门, 增加背水冷法兰和风冷法兰, 有效杜绝了金属离子污染, 提高了太阳能电池的少子寿命及效率; 另一方面通过全包裹水冷设计、双滤芯过滤以及水洗功能, 滤芯更换周期及真空泵使用寿命提高了 1 倍。此外本文也研究了不同插片方式下扩散方阻及不良率, 相比顺气流垂直插片方式, 水平插片方式同一小舟内上中下硅片的扩散方阻极差大, 制成电池后黑边不良比例低。

[关键词] 硼扩散; BCl_3 ; 低压; 方阻; 黑边

[中图分类号] TN305.3

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2022)02-0018-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2022.02.005

0 引言

太阳能光伏发电作为可再生清洁能源在近十年其制造工艺及装机规模取得了巨大发展。目前主流的 PERC 电池量产平均转换效率达 23.1%, 已经接近其理论极限效率 24.5%, 而 N 型 TOPCon 电池理论极限效率可达 28.7%。此外 TOPCon 电池与现有的 PERC 电池制造产线兼容性强, 只需增加硼扩散设备以及接触钝化层设备^[1], 其有望成为下一代主流电池工艺路线。据相关机构预测到 2023 年全球 TOPCon 电池产能将达到 1.34 亿 kW, 2025 年将突破 2 亿 kW, 2022—2025 年间 TOPCon 设备市场空间将超过 300 亿元。

低压硼扩散设备是 N 型 TOPCon 电池重要生产设备之一, 其作用主要是在 N 型硅片表面掺杂硼原子形成 PN 结。硼扩散掺杂源主要分为液态源 BBr_3 和气态源 BCl_3 。目前硼扩散相关研究主要集中在 BBr_3 液态源方面: 黄志海等人^[2] 研究发现通过优化

进出气方式可以提高 BBr_3 扩散方阻均匀性, 同时引入湿氧功能来减少石英件腐蚀; 姬常晓等人^[3] 分析了湿氧气体流量、水汽流量和工艺匹配性等因素对 BBr_3 扩散效果的影响; 余双龙等人^[4] 研究发现 N 型电池在液态源 (BBr_3) 扩散过程中随着推进温度升高和推进时间增加硅片表面掺杂浓度变高和结深更厚; 吕欣^[5] 通过降低 N-PERT 双面太阳能电池发射极饱和电流密度和发射极-金属接触电阻率方式获得最佳硼扩散工艺。O. I. Velichko^[6] 提出了一种硅基底近表面区域硼扩散模型, 研究了硼增强扩散机理, 结果表明硼会增强杂质原子的扩散; Yoshiyuki Sato 等^[7] 研究发现硼的扩散率在湿氧中比在氮中高。

与 BBr_3 相比, BCl_3 毒性腐蚀性强, 气路系统需要严格密封, 工艺过程要采用低压工艺, 扩散后硅片方阻均匀性好。此外, BCl_3 反应后生成的副产物主要是颗粒状 B_2O_3 以及 Cl_2 , 其中 Cl_2 具有清洗功能, 能大幅延长石英管寿命。本文针对气态源 BCl_3 扩散掺杂的特点对低压硼扩散设备气体输送控制难、反应洁净度要求高、尾气高温等难点问题以及工艺进行了分析研究。

1 BCl_3 源低压硼扩散的技术现状

1.1 BCl_3 低压硼扩散机理

与传统 BBr_3 采用 N_2 携带方式不一样, BCl_3 以气态形式进入反应室进行反应, 无需其他气体携带。

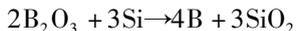
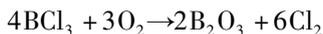
[收稿日期] 2021-12-22

[作者简介] 龙辉(1986—), 男, 湖南株洲人, 高级工程师, 硕士, 主要从事半导体及光伏高温管式设备工作。

[基金项目] 湖南省创新型省份建设专项项目(2019TP2048)

[引用格式] 龙辉, 赵志然, 李明, 等. 基于 BCl_3 源的低压硼扩散设备及工艺研究[J]. 有色设备, 2022, 36(2): 18-22.

在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 左右 BCl_3 与 O_2 反应生成 B_2O_3 , B_2O_3 在硅片表面与 Si 反应形成 B 原子, 再通过 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温推结过程, 将 B 原子推进硅片表面, 在硅片表面形成 B 原子富集区以及一定 PN 结深。具体的反应方程式如下:



1.2 BCl_3 低压硼扩散设备主要问题

(1) BCl_3 在输送过程中容易冷凝, 同时其供气压力只有 0.1 MPa 左右, 另外扩散工艺过程中 BCl_3 用量一般很小在 300 sccm 以下。这三个特点导致 BCl_3 腐蚀堵塞流量计等气路元器件, 引起供气易波动难控制。

(2) BCl_3 具有腐蚀性且扩散工艺最高温度可达 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$, 反应室的金属零部件(如金属炉门等)

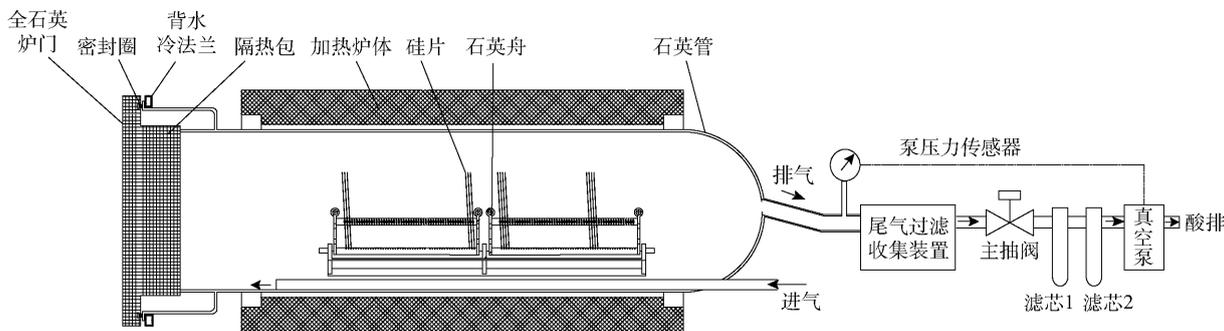


图1 基于 BCl_3 源的低压硼扩散原理图

2.1 BCl_3 供气的精确稳定控制技术

BCl_3 的输送过程中容易冷凝凝结, 堵塞流量计等气动元器件引起供气波动。此外 BCl_3 与水反应生成腐蚀性气体, 易造成气路元器件损坏。针对这些主要采用以下解决措施:

(1) 保证外围 BCl_3 钢瓶供气温度在 $40\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$, 此温度下 BCl_3 处于完全气态, 同时可获得 0.1 MPa 左右供气压力, 保证 BCl_3 低流量工艺需求。

(2) BCl_3 气路管路全部采用伴热措施, 保证输送管路的 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温, 避免 BCl_3 输送过程中凝结。

(3) BCl_3 气路设置 N_2 吹扫, 不通 BCl_3 源时对 BCl_3 流量计、气动阀等进行吹扫, 减少腐蚀。

目前以上措施方案已经应用到客户批量生产设备当中, BCl_3 流量波动 $\leq \pm 2\text{ mL}$ 。

2.2 反应室高洁净技术

BCl_3 在工艺过程生成 Cl_2 , Cl_2 会腐蚀金属形成

在工艺过程中容易被腐蚀并以离子的形式挥发扩散到硅片表面, 形成表面复合, 降低电池片的转换效率。

(3) BCl_3 扩散工艺过程中生产的副产物主要是颗粒状 B_2O_3 , 会堵塞抽气管和滤芯, 大幅缩短滤芯更换周期, 降低真空泵的使用寿命。

(4) $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 的扩散工艺温度对炉门高温密封以及尾部抽气系统高温密封可靠性带来了更高地挑战。

2 BCl_3 源低压硼扩散关键技术研究

BCl_3 源低压硼扩散原理构造如图1所示, 主要包括进气系统、尾气抽气系统、炉门系统、石英管等。气路系统主要包含 N_2 、 O_2 、 BCl_3 , 并通过相应的质量流量计来精确控制各工艺气体的用量。

金属离子, 在 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下金属离子从金属零部件表面析出, 扩散工艺中吸附在硅片表面, 增大硅片表面复合, 降低硅片少子寿命及表面钝化效果。本文通过优化改进炉门系统, 杜绝采用金属零部件来解决该问题。

如图1所示, 炉门系统采用全石英炉门, 密封圈设置在石英炉门上并与石英反应管密封, 石英炉门背面设计有带冷却水槽的金属载体, 该金属载体不与石英管接触, 只用于承载石英炉门, 有效杜绝传统金属双炉门结构带来的金属污染问题。表1分别采用传统金属双炉门与全石英炉门情况下电池片各项表征参数, 由表中数据对比分析可知, 全石英炉门下工艺表征结果要优于传统金属炉门, 少子寿命达到 $582.4\ \mu\text{s}$, IVOC 达到 0.6903 mV , PL 亮度达到 $50\ 784$ 。

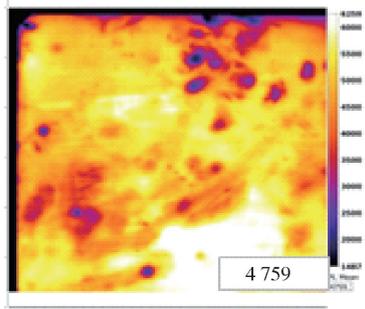
2.3 反应室高温密封技术

相比磷扩散工艺 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度, 硼扩散

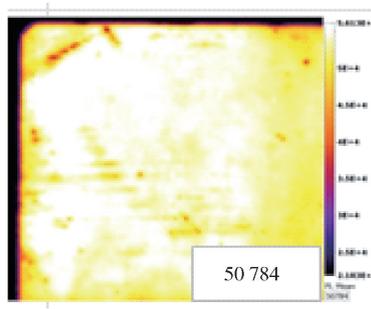
表 1 全石英炉门与传统金属炉门硼扩散后硅片钝化效果对比表

	Life-time/ μs	J0	IVOC/ mV	FF/%
传统金属炉门	95.1	2.20×10^{-14}	0.6569	80.92
全石英炉门	582.4	2.62×10^{-14}	0.6903	81.62

1 050 °C 的工艺温度对于炉口和炉尾的密封可靠性



(a) 传统金属炉门



(b) 全石英炉门

图 2 全石英炉门与传统金属炉门硼扩散后硅片 PL 测试图像

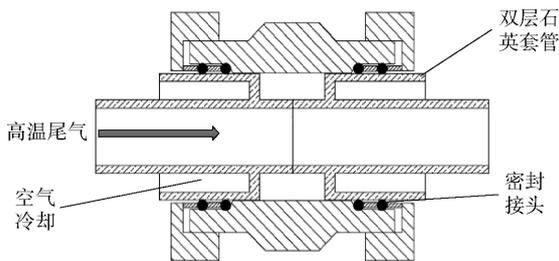


图 3 双层套管密封

2.4 高温酸性尾气处理技术

从石英反应管出来尾气可达 400 ~ 500 °C, 若无主动降温则容易烧坏真空泵隔膜泵的隔膜片。此外颗粒状的 B_2O_3 容易堵塞尾气管和真空隔膜泵, 导致无法抽到设定工艺压力。针对该问题通过以下设计来解决:

(1) 如图 4 所示, 在滤芯前设计有冷凝瓶, 冷凝瓶外表面采用全包裹式水冷, 让尾气中 B_2O_3 颗粒沉积在冷凝瓶中, 并降低进入真空隔膜泵尾气的温度。

(2) 增加尾气水洗功能, 在尾气管中通入少量水蒸气, 与 B_2O_3 颗粒反应, 减少尾气管堵塞。增加水洗功能前后对比图, 如图 5 所示, 从图中可以看出水洗能够有效减少尾气管内的 B_2O_3 颗粒。

(3) 采用双等级过滤滤芯, 进一步减少 B_2O_3 粉末颗粒进入真空隔膜泵的真空内腔。

是个巨大挑战。

(1) 如图 1 所示, 在石英反应管口法兰处设计有背水冷法兰和风冷法兰的方式, 进一步对石英炉门上的密封圈进行冷却, 保证密封圈使用寿命。

(2) 如图 3 所示, 尾部抽气管采用双层套管形式, 内管用于高温尾气传送, 外层管用于密封并通过空气进行冷却。

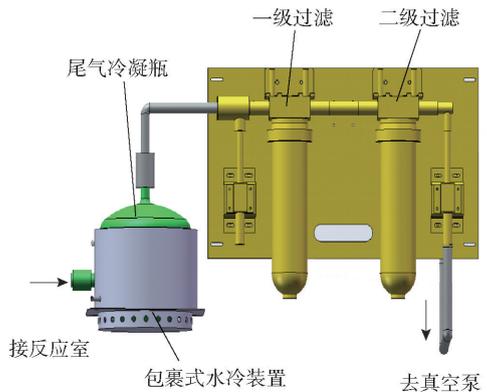


图 4 尾气冷凝过滤处理系统



(a) 未水洗



(b) 增加水洗

图 5 增加水洗功能前后尾气管堵塞对比图

通过在客户现场长时间生产使用对比, 采用以上措施滤芯及真空泵的寿命可提高 1 倍。

3 BCl_3 源低压硼扩散工艺研究

与传统磷扩散工艺相比,硼扩散工艺中硼原子需要更高的温度和更长的时间掺杂到硅片中,其工艺时间一般在 210 min 左右,大幅限制其生产产能。

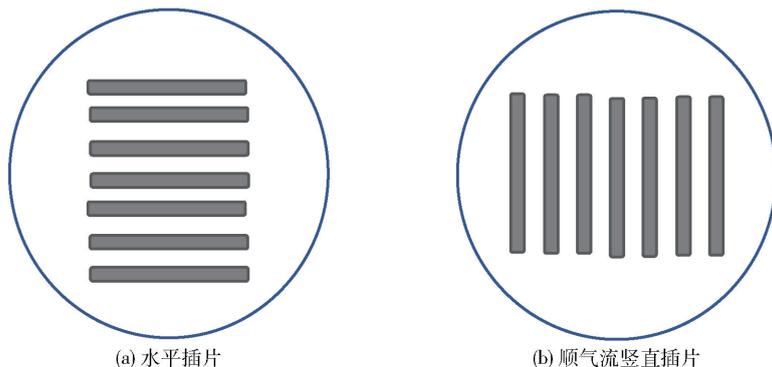


图 6 不同插片方式反应室截面示意图

在同一个 BCl_3 低压扩散设备上,采用同一个工艺配方获得两种插片方式的扩散方阻均匀性及黑边比例,如表 2 所示。通过表 2 分析可知,在扩散方阻均匀性方面水平插片方式在同一个舟内不同位置硅片扩散方阻差异大,最大达到 $34.5 \Omega/\square$ 。

为了解决该问题,目前大都采用小舟加舟托的方式,图 6 所示为反应室截面简图,插片方式可分为:水平插片和顺气流竖直插片。单管产能可做到 2 000 片/管(182 硅片、10 个小舟、每个小舟装载 200 片)。

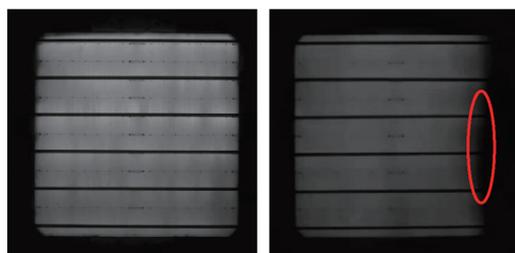
分析其原因主要在于水平插片方式同一小舟顶部和底部硅片阻碍中间硅片受热,从而导致中间硅片方阻整体偏低。这种情况可通过炉体截面的分区加热设计或增加辅热来弥补小舟中间硅片受热问题。

表 2 不同插片方式下同一小舟内不同位置硅片扩散方阻对比表

(单位: Ω/\square)

水平插片方式				
	顶部硅片	中间硅片	底部硅片	最大差值
炉口(第 1 个小舟)	121.6	156.1	128.7	34.5
炉中(第 5 个小舟)	114.7	148.1	127.4	33.4
炉尾(第 10 个小舟)	110	144.4	118	34
顺气流竖插方式				
	左侧硅片	中间硅片	右侧硅片	最大差值
炉口(第 1 个小舟)	133.4	135.9	133.1	4.8
炉中(第 5 个小舟)	125.9	131.9	125.6	6.3
炉尾(第 10 个小舟)	123.4	126.4	126.1	3

通过连续 5 批(182 硅片、2 000 片/批)水平插片和顺气流竖插方式电池良率对比发现:水平插片的黑边比例为 0,而顺气流竖插方式的黑边比例平均在 0.3%。图 7 是正常电池片和黑边电池片的 EL 图像,图 8 是电池片正常区域与黑边区域 IQE(内量子效率)和 EQE(外量子效率)对比曲线,IQE 结果显示黑边区域长波响应异常,问题主要存在于电池背面。

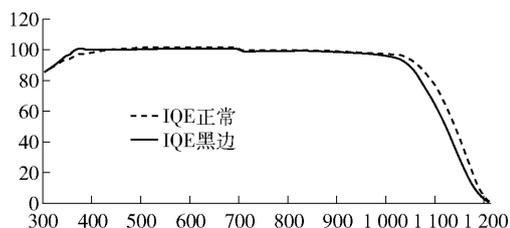


(a) 正常电池片 (b) 黑边电池片

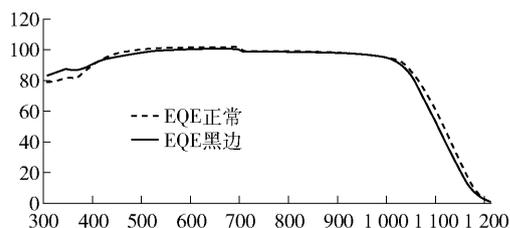
图 7 正常电池片与黑边电池片 EL 图像对比

为了进一步分析,对正常区域和黑边区域背面进行3D形貌检测。图9是电池片背面正常区域与黑边区域3D显微镜检测图片。通过检测可知,黑边区域背面抛光存在蓝斑和蓝点异常,背面的金字塔结构未完全抛光,在后续工序中背面会出现磷硼

共掺,进一步加剧表面复合,导致长波响应差。分析插片方式可知:水平插片其同一槽齿内两个硅片受重力的影响可以更好地贴紧在一起,工艺过程中两硅片背面氧化层薄,在后道清洗工艺中更容易去除掉。

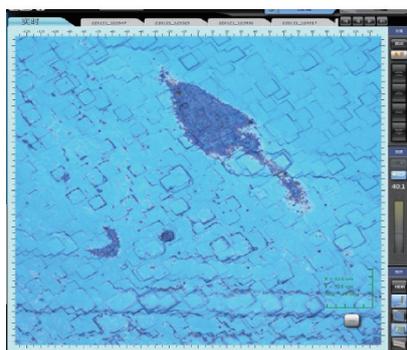


(a) IQE测试结果

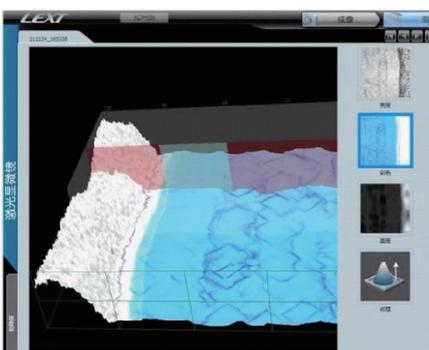


(b) EQE测试结果

图8 电池片正常区域与黑边区域量子效率(QE)测试



(a) 黑边区域外观形貌



(b) 正常区域外观形貌

图9 电池片正常区域与黑边区域外观形貌对比图

4 结语

本文针对 BCl_3 低压硼扩散设备难点问题,通过解决 BCl_3 供气精确稳定控制问题、反应室高温密封及高洁净问题、高温酸性尾气处理问题,提升了工艺过程中 BCl_3 气体供给稳定,在完全杜绝反应室金属污染的同时,保证了工艺真空度要求;提升了滤芯及真空泵使用寿命。同时研究了不同插片方式下扩散方阻均匀性及良率,相比顺气流垂直插片方式,水平插片方式同一小舟上中下硅片因受热不均扩散方阻差异大;但其制成电池后黑边比例低,原因在于水平插片背面氧化层厚度薄,在清洗工序中更容易去除。

[参考文献]

[1] 郑达敏,赵增超,刘舟,等. 高效太阳能电池技术及其核心装备国产化进展[J]. 有色设备,2021,35(5):78-82,88.

[2] 黄志海,陈勇平,赵志然,等. 基于 BBr_3 液态硼源的管式扩散设备研究与开发[J]. 电子工业专用设备,2020,49(4):9-12.

[3] 姬常晓,黄志海,程文进,等. 硼扩散机理及工艺应用技术研究[J]. 电子工业专用设备,2020,49(3):5-12.

[4] 余双龙,魏青竹,李玉芳,等. n型太阳能电池硼扩散制备正面发射极工艺研究[J]. 太阳能学报,2020,41(3):276-281.

[5] 吕欣. TOPCon型N-PERT双面太阳能电池工艺技术研究[D]. 西安:西安理工大学,2020.

[6] O. I. Velichko. Simulation of Boron Diffusion in the Near-Surface Region of Silicon Substrate[J]. Surface Review and Letters Volume 27, Issue 11. 2020.

[7] Yoshiyuki Sato, Kohhei Ehara, Kazuyuki Saito. Enhanced Boron Diffusion Through Thin Silicon Dioxide in a Wet Oxygen Atmosphere[J]. Journal of The Electrochemical Society Volume 136, Issue 6. 2019:1777.

(下转第27页)

object. By analyzing the bucketing mechanism and the profile of the ore stockpile, one certain type of LHD is built with vehicle-mounted 3D laser scanning system. This system is used to 3D laser scan the ore stockpile to obtain the cloud data of these points, and such data is subjected to noise elimination, filtering and registration to guarantee their effectiveness and practicability. Finally, the boundary-based point cloud segmentation algorithm is used to separate the information of the points, thereby realizing the effective identification of ore stockpiles and also verifying the accuracy of this technology. This method has broad application prospects in engineering practice.

Key words: 3D laser; scanning technology; point cloud; ore stockpile



(上接第 22 页)

BCl₃-sourced Low Pressure Boron Diffusion Equipment and Process Study

LONG Hui, ZHAO Zhi-ran, LI Ming, GUO Liang-quan

Abstract: Low-pressure boron diffusion device with BCl₃ as doping source is one of the important manufacturing equipment of N-type TOPCon solar cells. Its process features uneasy control of gas transportation, strong corrosiveness of process gas, high requirement in reaction cleanliness and high-temperature tail gas. In view of such characteristics, this paper optimizes the gas path system and adds the gas path heat tracing to ensure the accuracy and stability of BCl₃. At the same time, the full-quartz furnace door adopted and the water-cooled flange and air-cooled flange added can effectively eliminate metal ion contamination and improve the minority carrier life as well as the efficiency of solar cells. Moreover, the full-wrapped water cooling, filter element filtration and wash function doubles the filter element replacement cycle and the service life of the vacuum pump. This paper also studies the diffusion square resistance and defect rate under different insertion methods. Compared with the downstream vertical insertion method, the horizontal insertion method has the advantages of large diffusion square resistance range of the upper, middle and lower silicon wafers in the same quartz boat, and low black-edge defect rate after they are made into battery.

Key words: boron diffusion; BCl₃; low pressure; square resistance; black edge

