

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97 1 02 4 9 7

※ 申請日期： 97. 1. 27

※IPC 分類： H01L 21/31 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

於選定之材料中形成開口的方法

METHOD OF FORMING OPENINGS IN SELECTED MATERIAL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新南革新股份有限公司 / NEWSOUTH INNOVATIONS PTY LTD

代表人：(中文/英文)

翠吉艾果 理查 / TREGGAGLE, RICHARD

住所或營業所地址：(中文/英文)

澳洲新南威爾斯雪梨市新南威爾斯大學·巴克街魯波特麥爾大樓 2 樓 14 室

Rupert Myers Building, Level 2, Gate 14, Barker Street, UNSW Sydney,

New South Wales, 2052, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳洲 / AUSTRALIA

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 溫漢 史都華 R. / WENHAM, STUART ROSS

2. 雷諾 亞利生 / LENNON, ALISON

3. 尤塔瑪 羅南 Y. / UTAMA, ROLAND YUDADIBRATA

4. 霍巴里 艾尼塔 W.Y. / HO-BAILLIE, ANITA WING YI

國 籍：(中文/英文)

1. 2. 4. 澳洲 / AUSTRALIA

3. 印尼 / INDONESIA

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 澳洲、 2007/01/31、 2007900451
2. 澳洲、 2007/08/31、 2007904726

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明大致上與元件製作領域相關，尤其是在一光阻
5 層上圖形化沈積液體以在元件諸如太陽能電池的下層結構
形成開孔。

【先前技術】

發明背景

為了要使太陽能成為既成發電方法諸如化石燃料和核
10 能的可行替代選擇，將太陽能電池的製造成本降低是必需
的。在某種程度上已藉由使用帶有小量矽的大面積元件而
在薄膜元件上達成。但此種元件獲得的效率顯著低於矽晶
圓太陽能電池元件。此外，薄膜元件目前制定的製程仍是
複雜且在大尺寸製造上的成本效益需要有大幅改進。

15 因此，目前大部分商業上生產的太陽能電池元件是基
於矽晶圓技術，矽晶圓技術已精進至可達成在16-18%之級
度的商業效率。大體上，此一技術適當地包括攙雜晶圓以
形成所需之p-n接面以供載子收集。典型地，晶圓表面被二
氧化矽或氮化矽所組成的介電層鈍化。接著金屬接觸可以
20 多種不同方式由p型與n型矽製成。在半導體元件製作方法
諸如光刻已被用來在摻雜鈍化之矽晶圓的一面或兩面製作
圖形化埋入接觸時，矽太陽能電池已達成較高的效率。例
如，1999年澳洲NSW大學分別利用磁控Czochralski長晶
(MCZ)和浮區式(FZ)長晶之矽晶圓獲得24.5%和24.7%的效

率記錄。兩者的結果皆為利用光刻和半導體元件製作方法所得到。

然而，半導體元件製作方法需要高成本設備(例如，雷射，光罩對準器)，高價的清潔室環境和通常許多耗時的步驟。例如，一介電層之光刻圖形定義需要在介電層上沈積(通常藉由旋鍍)一光阻層，利用一適當對齊的準備好的光罩定義光阻圖形，經由光罩暴露光阻以及接著顯影暴露的光阻以在光阻中形成一圖形。此一圖形接著可被用來以所需方式蝕刻底下的介電層。最後將光阻層除去而留下界定圖形的介電層。

目前光刻圖形形成方法的更進一步缺失在於，如果需要許多不同的金屬接觸圖形，則典型地必需對每一圖形重複整體光刻製程。例如，若需要設立n型和p型矽的金屬接觸，則每個接觸圖形需要不同的蝕刻程序。如果n型矽位在介電正下方，則對n型之接觸可經由蝕刻在介電層中的孔或槽製作。介電諸如氧化矽之蝕刻可利用稀釋的氫氟酸達成。自相同表面製作對p型矽的金屬接觸需要蝕刻介質層和位於介電層正下方的n型矽兩者。矽的蝕刻不能利用稀釋的氫氟酸達成且因此必需使用一不同的蝕刻劑來蝕刻p型接觸所需要的矽(例如，WO2005024927所揭露之“purple”蝕刻)。結果，使用單一光刻製程以設置兩組接觸的孔或槽會有困難。

【發明內容】

發明概要

依據第一種在選定之材料的一層中形成一開孔的方法的第一個主要面，該方法包含：

(a)在該選定材料之上形成聚合物光阻層；

5 (b)將第一溶液沈積在該聚合物光阻層表面上的第一組一或一個以上目標位置，該第一溶液選擇成可於一已施加第一溶液的區域增加聚合物光阻層對第二溶液的滲透性，且第二溶液為選定材料的蝕刻劑或溶劑；

10 (c)將該聚合物光阻層與該第二溶液接觸，俾使第二溶液在滲透性增加的區域穿透該聚合物光阻層且在滲透性增加區域下方的選定材料中形成一開孔。

選定之材料最好包含一半導體構造諸如太陽能電池前驅物的一表面層。該方法特別可使用於在構造之一介電層上形成開孔，其中介電層可包含二氧化矽、氮化矽、碳化矽、二氧化鈦、硫化鋅、氟化鎂或一絕緣聚合物絕緣材料，
15 或這些材料中數者之一混合物或層狀構造。最好所形成的開孔未穿透介電層下面的材料，但若需要在一下層形成一開孔，此可在開孔已在選定層中形成之後藉一個別蝕刻達成。當選定材料之層是一半導體材料的介電材料化合物
20 時，位於選定材料層之下的層可為對應於半導體材料之一層且例如可為該半導體結構諸如一太陽能電池(或其前驅物)的一矽元件。

本方法的一實施例中，在開孔被形成之後，在聚合物光阻層中的滲透性變化反轉。此可例如藉由加熱聚合物光

阻層被達成。在聚合物光阻層中之滲透性改變也可藉由回流光阻或在具有增加滲透性的聚合物光阻區域上進一步沈積光阻材料而被反轉。

- 當在一區域中反轉光阻的滲透性時，反轉不需要是完全的。控制反轉程序以達成一部分性滲透性反轉提供一種減少具滲透性區域面積的優良方法且因而減少當蝕刻穿過具滲透性區域時在選定材料之下所製成的孔尺寸。

一些反轉方法能造部分反轉(即具滲透性區域減少)且依次使得蝕刻較小的孔成為可能。一些實例為：

- 10 a)在塑化區域上施加經仔細測定量的光阻以使得增塑劑從塑化區域漫射到新沈積的光阻且造成在特別是在塑化區域周圍的減少滲透性；
- 15 b)施加一光阻溶劑，該溶劑使塑化區域中的光阻變軟且回流以增加增塑劑的活動性且容使增塑劑擴散在一較大區域，造成在最初塑化區域邊緣的滲透性降低
- c)加熱光阻引起在塑化區域中增塑劑的活動性增加，且使增塑劑擴散至一較大的區域，造成特別是在最初塑化區域邊緣的滲透性降低
- 20 d)使用一相對揮發性的增塑劑首先造成具滲透性區域並加熱塑化區域逐出一些增塑劑，造成特別是在最初塑化區域邊緣的滲透性降低。

塑化區域的選擇性加熱可利用一雷射達成，若需要可能些微地散焦以便較不具侵略性地加熱一較大面積。

當對光阻應用一溶劑以軟化處理光阻時，光阻被暴露於溶劑的時間可被控制以使光阻滲透性僅為部分而非完全反轉。溶劑能藉由使光阻暴露在溶劑的飽和蒸汽而被應用。

5 當施加光阻至欲被蝕刻的表面時，光阻的厚度可改變以使得在施加一特定量的增塑劑溶液後較薄區域在較厚區域之前對蝕刻溶液具有滲透性。此亦提供使得功能尺寸(具有滲透性的區域)小於利用標準微滴尺寸所達成者。因塑化區域隨著樹脂(聚合物光阻)層的深度減少，樹脂層愈厚則在欲被蝕刻之選定材料表面的塑化區域面積愈小。

10 有多種方法能改變光阻層的厚度。例如，當樹脂層被沈積在紋理表面上時較薄區域被形成在接近 $\langle 111 \rangle$ 平面相交處之錐體或槽的峰處。或者，樹脂能藉由各種不同技術包括利用樹脂材料的噴墨印刷或網版印刷被沈積成非均一厚度。

15 因此在目標位置隨後沈積第一溶液可造成相較於微滴尺寸縮小面積的可滲透區域，因每一微滴下的某些區域的光阻較厚。

20 聚合物樹脂可為，例如酚醛樹脂，在該一情況下，造成滲透性改變的第一溶液可為二乙二醇且在酚醛層中的滲透性改變可藉加熱聚合物光阻層至一至少 190°C 的溫度至少30分鐘而被反轉。

第一溶液最好是被用來形成聚合物光阻層的增塑劑，且例如可為二乙二醇、三乙二醇，或丙二醇中之一者。第二溶液最好是選定材料的一蝕刻劑，且在選定之材料是氧

化矽的情況下蝕刻劑例如可為緩衝之氟化氫。當第二蝕刻在選定材料之層的一材料層上被完成時，下面之層可為矽且在此情況下一可使用一矽蝕刻劑，諸如HNA(由氫氟酸，硝酸及水／醋酸所組成)。

- 5 沈積第一溶液以可藉由從一按需滴定裝置施加第一溶液的一或多於一微滴而達成。按需滴定裝置可為列表機型式的裝置諸如一壓電噴墨裝置或一熱噴墨裝置。

在選定之材料中形成的開孔通常將是實質上圓形的孔但其他的形狀亦可能，且可藉一建立一圓形圖案而被造成。例如藉由連接一系列的重疊圓可在聚合物光阻層中形成一具滲透性區域，該聚合物光阻層容許蝕刻一開孔，該開孔在第二溶液被施加時該形成一槽。

10

二組開孔可能在選定材料之層中被形成：

- (a)選擇性地在該一或一個以上目標位置中的第二組位置沈積第三溶液，該第三溶液被選擇成使聚合物光阻層在一已應用第三溶液之範圍增加對第四溶液的滲透性，且該第四溶液係為選定材料之一蝕刻劑或溶劑；
- 15

- (c)將該聚合物光阻層與第四溶液接觸，俾令第四溶液滲透增加對第四溶液具滲透性區域的聚合物光阻，且於第四溶液滲透性增加之區域下方的選定材料中形成開孔。
- 20

當二組開孔在選定之材料中被形成時，在第二個開孔被蝕刻之前，一進一步的蝕刻步驟可能在第一開孔被執

行。舉例而言若需要一組開孔延伸至一下方層時此可被實行。同時，在施加第三溶液之前該第一組目標位置之聚合物光阻層的滲透性可被反轉以避免這些位置被進一步蝕刻或被其他因素影響。

- 5 第二和第四溶液亦可於一單一程序中被應用，諸如當多數列印頭被用來同時施同不同溶液，或相同溶液被用作第一和第三溶液。

通常，在第一和第二組開孔已經被形成後，可在更進一步處理之前將聚合物光阻層從元件上除去。當上述程序
10 利用來在一金屬接觸通過的介電層上製作開孔時，金屬被沈積至第一開孔中以形成一太陽能電池元件的第一型接觸且進一步金屬被沈積至第二開孔以形成一太陽能電池元件的第二型接觸。此二金屬化可同時施加且稍後再分開接觸，例如劃開。

15 圖式簡單說明

本發明的實施例將藉由實例參照所附圖式說明，其中：

第1A圖為一繪示可能利用本文描述之方法製造的一較佳太陽能電池元件之配置的示意圖；

第1B圖為一繪示可能利用本文描述之方法製造的一較
20 佳太陽能電池元件之配置截面的示意圖；

第2A圖為一繪示被塗佈在一具有一層光阻之表面上的基板截面的示意圖；

第2B圖為一示意圖，繪示沈積二增塑劑至第2A圖所示塗佈有光阻之基板的光阻層上；

第2C圖為一示意圖，繪示對應於增塑劑在第2B圖中被沈積之位置的光阻層中形成塑化區域；

第2D圖為一示意圖，繪示在第2C圖中所示塑化區域下方暴露n型矽的介電層創立開孔；

5 第2E圖為一示意圖，繪示在第2C和2D圖中繪示之塑化區域上沈積進一步的光阻且在第二組開孔的位置沈積增塑劑；

第2F圖為一示意圖，繪示在第二組開孔的位置形成塑化區域；

10 第2G圖為一示意圖，繪示2F圖繪示之塑化區域下方形成開孔以使p型矽暴露；

第2H圖為一示意圖，繪示元件及在光阻層已被移除後形成的開孔；

15 第2I圖為一示意圖，繪示金屬已沈積在二開孔中而建立太陽能電池元件之一n型和p型接觸；

第3A圖繪示由沈積一8pL之二乙二醇增塑劑溶液在一光阻層上形成的一塑化光阻區域的一AFM影像；

第3B圖繪示由沈積一8pL微滴之增塑劑溶液在一光阻層上而形成的一塑化光阻區域的一AFM影像；

20 第4圖是在一半導體元件之介電層中形成的圓形開孔(孔)的一AFM截面影像；

第5圖為一繪示當沈積在一光阻層上時增塑劑擴散的示意圖；

第6圖為一二乙二醇增塑劑之8pL微滴的蝕刻孔尺寸與

光阻層厚度間關係的圖表；

第7圖為說明一蝕刻孔的尺寸如何因光阻層厚度而改變的一示意圖；

5 第8圖為一繪示凹槽如何藉由沈積一行增塑劑微滴而被形成的一示意圖；

第9圖是藉由結合本文記載之一方法製造的另一薄膜太陽能電池元件配置的示意圖；

第10圖是光阻層(從上方)的示意圖，繪示兩組由印刷二不同增塑劑溶液組成所造成的塑化光阻區域；以及

10 第11圖是一繪示一具有紋理之矽晶圓基板的示意圖。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

一種可供形成開孔，諸如在元件構造或層中之圓形孔和連續槽的方法記載於下文中。開孔一旦被形成可被用來使金屬接觸元件。所述方法最好被利用在半導體元件，諸如太陽能電池元件的製作上。然而他們也能有利地利用在微機電系統裝置(MEMS)之製作上。形成開孔的方法需要利用一被形成在元件基板上的光阻(或樹脂)層。光阻層接著藉由選擇性沈積小液滴至光阻表面上而被定義圖形。被沈積的液體修改所接觸之光阻區域的特性，使其變為可透過作用在元件的下方結構或層上的水性蝕刻劑。

15

20

現在將參照有關一基於矽晶圓、具有指叉背接觸的太陽能電池元件製作描述本方法的各不同面。

第1A圖繪示一包括一p型矽晶圓105的太陽能電池元件

10，其中表面已被摻雜劑諸如磷擴散以建立一p型表面層110。基板的厚度是大約 $250\ \mu\text{m}$ 。最好一介電材料115諸如360nm厚度附近的熱生長二氧化矽被形成在n型表面層110上。同樣地，一n型矽晶圓基板也可與一p型層一起被使用，

5 該p型層被相反極性摻雜劑諸如硼擴散。其他的基板諸如玻璃或塑膠材料亦可與利用諸如電漿輔助化學氣相沈積(PECVD)沈積的矽一起使用。此種結構可生成薄膜太陽能電池元件。

可被使用的適當介電材料例子包括氧化矽、氮化矽、

10 二氧化鈦、硫化鋅、氟化鎂或多種其他聚合物。介電層可利用諸如PECVD與熱蒸鍍或它們能在高溫度爐中熱生長的程序沈積。

在較佳配置中，太陽能電池元件被形成在元件後面。在元件後面具有兩極性接觸的優點包括：

- 15 (i) 在增加元件電流之前方照明表面中零蔭影；
- (ii) 減少材料成本的較薄元件設計；以及
- (iii) 在模組生產中降低整體成本的較簡單電池互連。

在第1A圖中，n型金屬接觸120被繪示成彼此相間隔的個別孔，而p型的金屬接觸125被繪示成一連串的連續且互

20 相連接的凹槽，該凹槽與n型金屬接觸孔120相間隔以在二金屬接觸之間提供電隔絕。

第1B圖概要描繪第1A圖之太陽能電池元件10的簡化橫截面。n型金屬接觸120藉由開放介電材料之一界定區域而被形成而暴露介電材料下面的n型表面層，俾一適當金屬

- 諸如銀或鋁能藉適當方法諸如熱蒸鍍或濺鍍沈積。p型金屬接觸125也可藉在一與n型金屬接觸所佔據之位置不同且隔離的位置開放介電材料的一界定部分而被形成，形成方式為利用一適當的蝕刻劑，諸如HNA(由氫氟酸，硝酸及水／醋酸組成)，稀釋之氫氧化鈉，或以某些其他蝕刻方法包括濕、乾或機械蝕刻技術形成可暴露埋置之p型層的槽。接著一適當的金屬諸如鋁或鎂可藉任何適當方法諸如熱蒸鍍或濺鍍沈積，使得金屬僅與p型層接觸且與n型層及／或n型金屬接觸隔離。
- 5
- 10 製作太陽能電池元件10所需要的局部開孔，諸如利用來形成n型金屬接觸120和p型金屬接觸125的開孔可利用微影術程序諸如習知的光刻形成。但光刻製程通常相當複雜、耗時而且實施成本高。因此，光刻製程並非理想地適用於製作大面積、高效率太陽能電池元件結構。大體上，
- 15 半導體元件製作上典型地廣泛使用光刻技術。

本方法能被使用來設立半導體元件中的開孔，諸如第1A圖和第1B圖中概要繪示之太陽能電池元件10中的開孔。本方法包括定義圖形在元件之上並接著將元件沈浸在一水性蝕刻溶液中而依據定義圖形之光阻形成達至元件中

20 下層之n型和p型材料的開孔。光阻的圖形定義可藉選擇性沈積少量液體在光阻表面上而被達成。在沈積之液體與光阻接觸的區域中，該液體造成光阻對水性蝕刻劑具有滲透性，該蝕刻劑即可局部地通過光阻以作用在半導體元件下層。光阻最好利用按需滴定印刷技術，諸如噴墨印刷來定

義圖形。

參照第2A圖至2I圖描述在一元件，諸如第1A和1B圖中所繪示的太陽能電池元件10中形成開孔的方法。

被使用作光阻層的材料可為一使用作光刻光阻的材料，諸如一酚醛樹脂，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或一些能使介電層免於後來所應用之蝕刻劑作用的其他樹脂(例如，聚乙烯醇，聚苯乙烯)。在較佳之配置中所使用的酚醛樹脂與許多光阻溶液中所使用者相同惟不具有光激活化合物。除去使用具光激活化合物的需求是本發明方法與光刻製程相較的一項重大優點。

在較佳配置方面，起點是一包括一介電塗覆晶圓的基板100。以旋鍍施加一層酚醛樹脂(Rohm & Haas所供應的Microposit FSC-M Surface Coating)在基板100的表面上，且接著將塗覆之元件在一對流加熱爐、熱盤中或藉另一些其他方法於140°C下烘烤10分鐘，蒸鍍除去大部分溶劑以造成如第2A圖所示之一堅實光阻層200。若0.1毫升的樹脂溶液以4000 rpm被旋鍍30秒，此程序生成一約為2.5微米厚度的光阻層。

其他的旋轉速度與期間造成不同的光阻層厚度。對較佳配置中所使用的特定光阻而言，光阻層的厚度能藉利用不同的旋轉速度在2至4.6微米之間變化。不同的光阻厚度亦能藉由以其各別的溶劑稀釋光阻溶液或藉利用多重旋轉順序而達成。只要程序能蒸發足夠的溶劑以建立一可免於下層的元件結構受到蝕刻劑作用的堅實的光阻層，其他烘

烤溫度和烘烤期間亦可使用。另外的施加光阻層的方法包括噴塗塗佈或噴墨沈積。

在較佳配置中，光阻層200是犧牲性的，在開孔已被形成之後被去除。在另一配置中，光阻層200可變成最後元件的一部份。例如，在一背接觸太陽能電池元件諸如第1&2圖的元件10中，白色顏料粒子(例如，二氧化鈦)可加入光阻材料使得光阻層200可被用來將光以最大吸收陷捕在電池內。

光阻層200的滲透性可藉程式化沈積一化學物質的微滴而增加，該化學物質作用成光阻材料之一增塑劑。增塑劑是小且非揮發性的分子，可在聚合物(樹脂)鏈之間使鏈彼此分開因而使聚合物變得更具移動性與彈性。增塑劑普遍被加到聚合物中以防止其變得過脆及易碎。他們與溶劑的差別在於熱力學溶解度遠低於溶劑。最好該增塑劑是以液體形式被沈積。

第2B圖繪示二微滴之增塑劑215被沈積在塗佈基板100之介電層115的光阻層200。在較佳配置上，二乙二醇(DEG)之一溶液被沈積當做增塑劑。乙二醇，諸如DEG、三乙二醇和多種丙烯二醇是在較佳配置中所使用的酚醛樹脂的普遍使用增塑劑。增塑劑可以一具有一溶劑諸如水、PGMEA、丙酮或異丙醇的溶液被沈積。特定樹脂需選擇適當的增塑劑。其他一般使用的工業增塑劑包含丙三醇和丙三醇衍生物諸如三醋酸甘油酯，乙二醇醚、以及糖醇類諸如山梨糖醇。

最好，DEG(例如，215)的微滴藉由一如第2B圖所示之
5 按需滴定噴墨裝置205沈積在光阻層200之上求。典型地，
一噴墨裝置諸如205有許多列印頭210，溶液可由列印頭經
一小直徑孔徑被噴射。在較佳配置上，DEG溶液被加熱到
45°C俾使其黏度度和表面張力較接近特殊噴墨列印頭(亦
即，黏度在10至14cP之間且表面張力在28與32mN/m之間)
10 的可噴射液體理想範圍。可將材料正確沈積至一基板上的
其他方法亦可被使用。

在較佳配置中，DEG藉一Dimatix公司製造的SX3壓電
10 噴墨列印頭沈積。此一噴墨列印頭具有一列128個可定址噴
嘴而每一噴嘴具有能夠沈積pL微滴的19微米直徑。該等噴
嘴彼此分隔508微米。由於使用在較佳配置中的噴墨列印頭
是一壓電噴墨列印頭，決定將孔口逐出液體之壓電板位移
程度的噴射電壓影響沈積液體的液滴尺寸。在較佳配置
15 中，DEG以50V的噴射電壓被噴射。

因DEG不具腐蝕性且能與一廣泛類型的材料相容，其
其他的噴墨列印頭技術也能被使用。目前的熱噴墨裝置可產
生1pL級度的微滴尺寸，該尺寸遠小於較佳配置中噴墨裝置
所使用者。此外，熱列印頭典型地成本較低，因此更容在
20 噴嘴發射失敗時更換。其他的按需滴定方法亦可被使用。
故本方法的潛在有移特徵是使用多種噴墨列印頭的能力。
此意味著本方法的特定應用可採用一種在特徵上最適合所述
應用的噴墨沈積方法。

在較佳配置上，具有光阻層200(如第2A圖所示)的基板

100置於一平台頂部且以真空吸力被限制在該處。該平台接
著藉一在x和y方向有 $1-2\mu\text{m}$ 之位置準確度的運動精密系統
(由iTi公司製造)控制。該運動精密系統配備一適格之編碼
器，該編碼器使得列印解析度高於噴墨列印頭在x和y方向
5 的自然解析度。材料沈積在基板100的光阻塗層上是由將平
台移動至固定噴墨印刷頭下方發動，接著執行所需數目的
長列以在基板上建立藉一影像所定義的預定圖形。列印程
序產生許多依預定圖形被沈積在基板100之光阻塗層上的
微滴。

10 在較佳配置上，基板在噴墨列印頭下方約毫米距離
處。其他的噴墨列印頭和基板分隔距離亦可使用但更大的
距離一般會使微滴飛行路徑中產生某些偏斜而造成不均一
以及微滴精確度降低。最好在光阻被加入後基板100在沈積
期間被加熱至 70°C ，或至少 60°C 。基板加熱促進沈積流體
15 在與基板接觸時快速蒸鍍且助使沈積流體分子擴散至光阻
層200中。

沈積DEG(例如215)的微滴在光阻層200內建立局部具
可滲透性區域200而於該處與第2C圖所示之光阻層200接
觸。DEG分子進入且被分散在光阻中，伸展聚合物鏈以使
20 光阻更有彈性。由於體積增加而使光阻材料膨脹使該滴附
近產生一凸起光阻區域，如第3A圖中之AFM橫截面影像以
及第3B圖中之AFM表面輪廓影像所示。這些影像是
在一 8pL 微滴被沈積在光阻表面上之後獲得。塑化光阻區域220
膨脹於光阻表面上而在塑化區域周長具有約 $0.5\mu\text{m}$ 的最大

高度，在該區域中心具有約為0.3之最大高度。

光阻層200在一增塑劑微滴被沈積之後的輪廓顯著地不同於當一溶劑(例如，丙酮)的微滴沈積在一光阻層上時。後一情況下在光阻層200中有一孔或開孔形成。在本方法
5 中，沈積材料未去除或由任何光阻材料自增塑劑溶液被沈積處再分配。

第2C圖中之塑化光阻區域220的尺寸實質上是由沈積微滴215的尺寸以及光阻層200上的增塑劑溶液的潤濕特徵決定。如果光阻層200的臨界面張力被降低可獲得較大的
10 接觸角及較小的塑化區域。這能藉由選擇一具有較低臨界面張力的材料或以一疏水劑諸如聚雙甲基矽氧烷(PDMS)、六甲基二矽氮烷(HMDS)或多種其他矽氧樹脂或聚合物。或者，化合物能被加入光阻溶液減少其臨界面張力。例如，添加小量表面活性劑(例如，1-5%)，諸如Triton
15 X100至光阻溶液中以減少光阻層的臨界面張力造成較小的塑化光阻區域。同時，減少表面的臨界面張力之外，添加化合物至增塑劑溶液中有可能增加微滴之粘性及／或表面張力。

在膨脹上，在能作用為下層蝕刻溶液(蝕刻劑)的特定水
20 溶液中，光阻材料變得可滲透水溶液。此意味著一旦具滲透性區域220已在光阻層200中被建立，基板100可沈在一適當蝕刻液體的槽中以在下方的介電及／或矽層中建立開孔。在較佳配置中，第一組塑化區域(例如，220)被用來在可用以形成n型接觸的介電層115中建立開孔。在另一選擇

配置中，延伸接觸元件100之p型矽的開孔可利用第一組具滲透性區域形成。一蝕刻在一塑化區域諸如200下方之介電區域的方法將參照第2D圖被描述。

5 基板100最好首先被浸沒在一去離子水的槽中歷時至少4分鐘以確保在塑化滲透性區域220有一適當含水環境，接著浸沒在一氧化物蝕刻緩衝液(BOE)(由氫氟酸、氟化銨及水所組成)8分鐘且接著在一去離子水槽中清洗約10分鐘以除去元件上的所有微量BOE。若被沈積之增塑劑溶液以水充分稀釋使其建立蝕刻劑的一充分含水環境以使蝕刻劑
10 滲透塑化區域，則可省略去離子水的最初浸沒步驟。蝕刻劑浸沒時間視介電層的厚度以及所使用的特定下方介電層而定。因氟化銨增加蝕刻溶液的pH水平，氧化物蝕刻緩衝液在較佳配置中被使用，俾降低蝕刻溶液對使用之酚醛樹脂光阻層的腐蝕速率。按其他蝕刻劑亦可使用來蝕刻在下
15 之介電層。

蝕刻程序最好不腐蝕或移除光阻層200而使光阻層200在程序期間於所形成的開孔上保持完整無損。同時用於蝕刻介電層115之蝕刻劑未蝕刻在下的矽晶圓105。易言之，矽晶圓105對電介質蝕刻劑提供一蝕刻停止層俾消除過度
20 蝕刻的可能性。

蝕刻程序(如第2D圖所示)造成在塑化區域220中形成裂縫230。這些裂縫使蝕刻水溶液滲入下方的介電層115。在蝕刻溶液中足夠的浸沒時間之後，開孔250在介電層115中被形成以在光阻層200的滲透性已藉由增塑劑溶液而增

加的區域暴露下方的n型矽表面層110。在較佳配置中，用來蝕刻介電層的BOE溶液240不蝕刻在下的n型矽表面110；此n型矽表面層對所施加的蝕刻劑提供一蝕刻停止層。

大體上，在介電層115中所形成開孔的尺寸取決於因沈積一微滴在光阻層200上所形成的塑化區域面積。沈積較小體積之微滴將產生較小的塑化區域且因此在介電層上產生較小的開孔。然而，較小的微滴體積造成沈積之增塑劑較少，一般而言需要使用較薄的光阻層。此係由於沈積的增塑劑不足以在下方介電層方向擴散通過光阻層厚度。

10 就一特定微滴體積而言，塑化區域的滲透深度可藉由增加沈積之增塑劑分子的動能而被增加。大多數此係藉由在沈積期間加熱基板100達成。第5圖繪示微滴215穿透光阻層200建立一具滲透性區域220的機構。在較佳配置中，基板被加熱至一顯著高於室溫但低於一光阻層硬化或改變其

15 性質之臨界溫度的溫度。在這一程序期間有三個經鑑別的機構發生作用。第一個機構是微滴因溫度升高而部分蒸發。微滴215的蒸發速率取決於所使用之增塑劑溶液的蒸汽壓。對於較佳配置中使用的DEG微滴而言，因DEG的低蒸汽壓此一作用被預期是最小的。第二是微滴215在朝向在下

20 介電層之方向擴散進入光阻層200中而在液滴位置下建立具滲透性區域220。就一較佳配置中所使用的DEG微滴而言，此被預期是支配機構。當基板被加熱時，從基板被轉移到微滴之分子的額外動能容使微滴進一步滲透至光阻層中。第三個效應是微滴215側面擴散進入光阻層的厚度中。

此造成滲透微滴稀釋進入光阻層的厚度且具滲透性區域橫向展延。

對一特別微滴尺寸的介電層上開孔的尺寸亦可藉修改光阻層200的厚度而被控制。在較佳配置中，介電層上藉由

5 8pL增塑劑微滴所形成的圓形開孔直徑範圍是從大約40-70 μm ，視光阻層200的厚度而定。第4圖為一已在一介電層115中利用一4.6 μm 之光阻厚度被形成之40 μm 直徑孔的AFM

10 截面影像。第6圖之圖表繪示光阻層之厚度由2.0增加至4.6 μm 時，在一介電層中使用DEG作為增塑劑所形成之開孔直徑尺寸減少。開孔由於增加光阻層厚度之尺寸減少相信是由於如第7圖所示塑化區域220與在下之介電層115之間的有效界面區域較小所致。然而，如第6圖所示，使用一較厚的光阻層所形成的開孔尺寸的變化性遠較為大。因此，當

15 開孔尺寸的較大變化性在應用上不重要時可使用較厚的光阻層來獲得較小的開孔尺寸。開孔尺寸與光阻層厚度之間的關係必需就一特定增塑劑、沈積體積、沈積條件，以及光阻型態特別予以調整。

一旦第一組開孔蝕刻已完成，光阻層對水溶液(蝕刻劑)的滲透性可被反轉。反轉最好是藉由將光阻暴露於一光阻

20 溶劑的飽和水蒸汽以軟化及回流光阻，且接著再烘烤基板移除額外的溶劑被達成。反轉滲透性容使光阻避免所形成的開孔受到進一步的蝕刻劑作用。因此，在較佳配置的情況下，現在需要形成p型接觸125的開孔。這些接面需要藉後續進一步蝕刻在下的n型矽110而在介電層中形成開孔與

p型矽晶圓105接觸。需求上是能在不影響已形成之n型接觸120的開孔250之下完成蝕刻。

最好光阻在有滲透性區域的回流是藉由暴露光阻覆蓋基板100於PGMEA蒸汽中至少15分鐘以完全反轉區域的滲透性而達成，區域尺寸相似於在第3A圖和第3B圖中所繪示之區域尺寸。例如藉由沈積較少微滴體積被形成之較小滲透性區域的滲透性可藉由對飽和蒸汽暴露較短的時間被反轉。在較佳配置中，光阻覆蓋之基板在回流程序之後於140°C下被烘烤10分鐘以去除另外的溶劑。其他的烘烤條件也可被使用。

基板100之區域在光阻回流程序期間可被覆蓋因而可阻止光阻回流。在較佳配置中，一載玻片被置放在基板100之一對準標記上，該對準標記是在如第2B圖中所示之第一定義圖形步中被印製。載玻片阻止在對準標記範中的光阻回流以使得該標記可在後續列印步驟中被噴墨列表機的基準相機察覺並用來正確對準後續的沈積圖形。在某些情況中可能需要更進一步蝕刻滲透性區域之一子集之下的結構。在這些情況下光阻能被控制成僅在需要保護之區域回流。

光阻滲透性也能藉由在一加熱平台上塑化區域之上沈積進一步的光阻材料被反轉。如果較大開孔已在具滲透性區域之下形成，此一反轉光阻滲透性之方法為較佳者。如果用以形成光阻層200(藉由旋鍍)的材料比藉由利用按需滴定沈積所需要的黏性更黏，該材料可利用一光阻材料之溶

劑稀釋。溶劑可為在最初旋鍍在基板100上的溶液所用的相同溶劑(例如，Microposit FSM酚醛樹脂為PGMEA)。或者，一像丙酮這樣的更多揮發性溶劑，能被使用。光阻材料能一更具揮發性之溶劑諸如丙酮可被使用。光阻材料可在用

5 來沈積另一組開孔(第2E圖中之微滴265)之增塑劑溶液的相同列印期間被沈積(第2E圖中之微滴260)。易言之，反轉光阻之一組塑化區域的滲透性不需要一分開的列印程序單獨的印刷程序不為反轉光阻的一組塑化區域的滲透性。雖然加熱平台未從另外沈積之光阻材料中驅出所有溶劑，惟

10 其移除量足以有效反轉塑化區域220對水溶液之滲透性。

第一組塑化區域的滲透性也能藉由在至少190°C的溫度下加熱光阻層200至少30分鐘而反轉。不同的光阻/增塑劑組合可能有其他適合加熱條件。在加熱程序期間，光阻層200的塑化區域對水溶液之增加滲透性被反轉：

- 15 (i)由光阻蒸發水(蝕刻溶液所留下)蒸發；
- (ii)橫向擴散並因而稀釋樹脂內的增塑劑；
- (iii)由光阻蒸發剩餘的溶劑；以及
- (iv)蒸發光阻之增塑劑；以及
- (v)回流光阻。

20 因增塑劑是典型非揮發性添加劑，第(iv)項的貢獻有限。惟在較佳配置中，酚醛光阻層在塗覆後被烘烤，一些殘餘溶劑典型地被留下。更進一步的加熱能除去一些此一殘蝕溶劑使該層更加不可滲透。當光阻層200被加熱時光阻200的塑化區域中的膨脹縮減，且由蝕刻程序所造成的裂縫

消失。

使一光阻層對水溶液短暫地更能滲透水溶液的程序與在一光阻(或聚合物)層本身中建立一開孔的程序，諸如沈積一或更多滴溶劑顯著不同。亦可在一光阻層中藉由沈積一苛性溶液(稀釋氫氧化鉀)形成孔。在每一種上述習知技術的方法中，孔或開孔係在光阻或聚合物層上被形成。一旦被形成，由於聚合物光阻材料在溶劑蒸發時被移至微滴區域週邊或與沈積材料反應而被化學改性，這些開孔無法反轉。

在一光阻層中建立可逆滲透區域而非開孔，使得一第一組開孔被建立於在下的元件中且接著藉由逆轉在上之光阻的滲透性而被保護成為可行。此意味該第一組開孔可免於受到被用來建立進一步之多組元件開孔之蝕刻劑的作用。形成接觸在一薄膜太陽元件中之p與n型區域之開孔的方法倚藉於該元件僅就第二組開孔暴露於蝕刻劑一非常短的時間。因此藉由嚴密控制蝕刻時間，可使第一組開孔下方之矽產生有限的進一步蝕刻。但由於第一組開孔不能免於後續使用之蝕刻劑的作用，蝕刻方法的選擇嚴重受限。此外，在一需要兩組以上開孔的應用中將有困難。

當在一區域中反轉光阻的滲透性時，反轉不需要完全。控制反轉程序，以達成滲透性的部分反轉，提供一種減少成為滲透性的區域，從而在蝕穿可滲透區域時縮小在下之選定材料中所製成之孔的尺寸。

一些反轉方法能造成部分反轉(在有滲透性的區域中也就是一減少)該反轉依次允許較小之孔的蝕刻。一些實例

為：

- a)在塑化區域上施加經仔細測量數量的光阻以使得增塑劑從塑化區域擴散到新近沈積的光阻並造成特別是在塑化區域邊圍四周的滲透性減少；
- 5 b)施加一光阻之溶劑，該溶劑使塑化區域中的光阻軟化及回流增加增塑劑的活動性且允許增塑劑擴散於一較大範圍造成滲透性的降低，特別是在原始塑化區域的邊緣；
- c)加熱光阻造成光阻軟化，光阻軟化可增加塑化區域中的塑化劑活動性，並造成塑化劑擴散於一較大的面積，致使滲透性降低，特別是在原始塑化區域邊緣；
- 10 d)使用一相對揮發性的增塑劑首先造成具滲透性之區域，且加熱塑化區域逐出一些增塑劑致使滲透性降低，特別是在原始塑化區域邊緣。
- 15 塑化區域的選擇性加熱可使用一雷射達成，若需要雷射可能些微地散焦以使在一較大面積上的較不具侵略性加熱得以實現。

當藉由暴露於一溶劑之飽和蒸汽而軟化及回流光阻時，光阻被暴露至溶劑的時間可被控制以確保光阻之滲透性僅有部分而完全反轉。

20

例如，如果在開孔於電介質中被蝕刻前施行回流程序，則光阻之滲透性僅在具滲透性區域的邊緣反轉，因而在暴露於蝕刻溶液後造成一較小的具滲透性區域以及一較小的蝕刻開孔。部分可逆性亦可被用來達成在不同元件層

中具有不同尺寸的蝕刻結構。例如，開孔已在電介質中實質上如參照第2D圖描述地被形成之後，光阻可被回流一短時間以減少具滲透性區域的直徑。基板100接著可被浸沒在一能蝕刻電介質下方之矽材料的溶液中。此一程序產生一

5 在電介質層中的較大開孔下方具有一較小直徑開孔的構造。當光阻被施加至欲被蝕刻的表面上時，光阻的厚度可改變以使得在施加一特定量之增塑劑溶液後較薄區域先於較厚區域轉為可滲透蝕刻溶液。此亦提供製作小於可利用標準微滴尺寸所能達成之特徵尺寸(具滲透性區域)的另外

10 一些方式。因塑化區域隨樹脂層的深度減少，樹脂層愈厚在欲被蝕刻之選定材料表面的塑化區域面積愈小。

有多種方法可改變光阻層的厚度。例如，當樹脂層沈積在紋理表面上時，接近 $\langle 111 \rangle$ 平面相交處的錐體或槽之頂部形成較薄的區域。或者，樹脂可藉多種不同技術，包括利用樹脂材料之噴墨印刷或網版印刷以非均一厚度被沈積。

15

由於每一微滴下面積的有某些部分具有較厚的光阻，故隨後在目標位置沈積第一溶液可生成與微滴尺寸相較面積縮小的具滲透性區域。

20 現回到第2E圖說明形成p型接觸125之開孔的程序。光阻溶液260的微滴藉噴墨裝置205的一列印頭210沈積在先前被塑化區域220的位置。在同一印刷程序中，增塑劑265的微滴沈在需要p型開孔的位置。如前文中就n型開孔的描述，壓盤最好被加熱到至少 60°C 且最好是 70°C 以促進增塑

劑在光阻中之擴散並由沈積之光阻溶液中蒸發溶劑。

使微滴260和265相對於第一組微滴215處於正確的位置，需要在噴墨系統205的平台上正確對齊基板100。此最好在第一印刷程序期間利用一光學基板對準／配準系統達成，此包含在第一印刷程序期間列印一對準標記。在一後續列印程序中，已印製之對準標記可被光學地察覺，且基板依據所察覺之標記被對準列印。其他在後續列印程序中重新對準基板100的方法也能被使用。

如第1A圖所示，在太陽能電池元件100中的p型接觸125的結構是一遵循預定圖形的連續槽。形成槽的較佳方法示意於第8圖中。介電層115上的連續開孔藉由在光阻層200之上沈積重疊的微滴810而達成。當被暴露至一適當蝕刻劑時這些微滴建立一線形的具滲透性區域在介電層115中形成一槽805。每一沈積微孔之間的重疊程度決定介電層上開孔的邊緣直度。大體上，微滴之間重疊愈多，則介電層開孔邊緣愈直。然而沈積微滴之間有過多重疊可能在介電層115上造成較寬的開孔115。在較佳配置中，個別之8P1 DEG沈積微滴是 $73\ \mu\text{m}$ 並在相鄰沈積微滴間形成一大約 $7\ \mu\text{m}$ 的重疊。

通過在下之介電層115的槽孔實質上可如同參照第2D圖中就第2F圖所示之塑化區域270形成的描述被形成。為要蝕刻通過n型矽層而暴露p型材料，一適當的矽蝕刻劑被使用。第2G圖繪示浸沒在一蝕刻劑275之槽中，該蝕刻劑適於蝕刻今被暴露之n型矽表面層110。最好蝕刻程序未除去光

阻層200且該光阻層200在程序期間在整個表面上保持完整無缺。

在較佳配置中，n型矽之蝕刻藉由使基板100浸沒在一HNA(一氫氟酸、硝酸及水／醋酸的混合物)蝕刻劑之槽中歷時1分鐘達成。基板100接著在H₂O中清洗10分鐘以除去元件上之所有微量蝕刻劑。HNA蝕刻劑是一習知的矽等向蝕刻劑，該蝕刻劑在所有方向以相同速率蝕刻矽。一等向性蝕刻劑用來形成突出之介電層結構285。此結構在隨後金屬被沈積時作用成一蔭罩。該蔭罩可避免金屬被沈積以致可能使n型和p型矽短路。

在較佳配置中在第1B圖所繪示的元件結構中僅需要兩組開孔。然而，在此方法的其他應用中，更多組開孔可使用同一光阻層200被定義圖形。一旦定義圖形程序被完成，光阻層200可被移除(如第2H圖所示)或保留為元件結構的部分。一保留光阻層有利的例子是在製作如第9圖之多晶薄膜太陽能電池900，其由具有沈積具有極性n⁺層910，p層915以及p⁺層920之矽層的玻璃基板905所組成。本文中所描述的方法可被用來形成開孔930和935，該等開孔分別是形成元件之n-型與p-型接觸所需者。由於光阻層被保留為元件900的部分，故需要開孔930和935在供作接面的金屬可被沈積前亦形成於光阻層925中。此一光阻層之重新開孔可藉由噴墨沈積溶劑之微滴，或藉由噴墨沈積苛性溶液而被達成。一旦已在光阻層925中形成開孔它們無法被反轉。

或者，開孔藉由在光阻層200中沈積一比需要製成可滲

透區域為之體積的增塑劑而被形成。在此一情況，增塑劑能作用成光阻之一溶劑且孔形成於光阻層中。沈積較大體積之增塑劑可藉由使用一按需滴定裝置於同一區域沈積一控制數量的固定體積微滴。或者，可使用一提供可變微滴

5 尺寸的裝置來沈積所需量之增塑劑。

現在回到第2H圖，在較佳配置中，光阻層200被除去而建立如第1B圖繪示的結構。光阻層200之去除是藉由使基板100沈浸於一由硫酸與過氧化氫之間的混合物所組成的piranha蝕刻溶液槽中至少5分鐘，然後在一H₂O之槽中沖洗

10 10分鐘俾自元件上除去任何微量蝕刻溶液而達成。此一蝕刻劑除去有機材料諸如酚醛樹脂，以使得無光阻層200之殘留物留在太陽能電池元件100的表面上。也可使用其他適當光阻層去除溶液在其他應用中所使用的特定光阻層上。一旦光阻層被去除，介電層115中之一圖形依照預定圖形浮現

15 而不需要高成本的光罩、光阻，且有可能消除重複微影術步驟及對準。

在較佳配置中，介電層中的開孔250和280現在被建立容許金屬沈積分別形成n型和p型接觸。一適當之金屬，諸如鋁，藉由熱蒸鍍或濺鍍或某些其他適當沈積方法在太陽能電池元件100上沈積以產生如第2I圖中所示的成品元件

20 結構。金屬接觸也能藉由在需要位置按需滴定沈積一金屬奈米粒子溶液而形成。然後奈米粒子可被硬化生成導電金屬接觸。

在一供選擇之處理配置中，需要不同蝕刻程序的不同

的增塑劑溶液能在相同的噴墨沈積程序中被沈積。在此一情況下，一第一組開孔可在利用一第一增塑劑溶液塑化之區域中被建立，而利用一第二增塑劑溶液塑化之區域實質上不受影響。此一配置相對參照第2A圖至第2I圖所描述的方法具有優點，即其在一第一組開孔已被形成之後不需要在後續列印程序中重新對準基板100。可依據此一變化方式列印在光阻層200上的一典型圖形(影像)繪示在第10圖中。第10圖的圖形分別包含光阻層之第一和第二組塑化區域1005和1010。1005組係藉沈積一第一增塑劑溶液之微滴形成，且1010組是藉由沈積一第二塑化劑溶液之微滴而被形成。

如同上文參照第2D圖描述，施加一增塑劑溶液可使光阻層的區域對後續施加的蝕刻水溶液更具有滲透性。然而，如果被沈積的增塑劑溶液不包充份比例的水，則必需將太陽能電池元件100在沈積於所需之蝕刻溶液前先沈浸在一H₂O槽中。此步驟之需求是為了建立充分含水的環境以使蝕刻劑透過塑化區域。H₂O沈浸步驟之需求可藉添加一足夠比例之H₂O在沈積之增塑劑溶液中而除去。在較佳配置的情況，當DEG被使用作增塑劑時，如果一包括50%(v/v)DEG的H₂O混合物被沈積在光阻層200上，則不再需要H₂O沈浸步驟。因此，一圖形諸如第10圖中所示者可利用稀釋於H₂O中的100%DEG和50%DEG分別作為第一和第二增塑劑溶液被形成在一光阻層200上。塑化區域組1005可在不影響1010組下被立即蝕刻。太陽能電池元件100接著可在H₂O

中被清洗，從第一組塑化區域洗除蝕刻溶液且活化第二組塑化區域1010。然後第二組塑化區域1010能如所需被蝕刻。

雖然如參照第10圖描述就不同塑化溶液利用不同處理方法的方法並不需要重新對準其板，但不允許第一組開孔在一第二組開孔被建立時(藉反轉滲透性)受到保護。此意指一適當蝕刻溶液或元件結構設計必需被嚴密制定俾能利用此一特別的配置。如第1B圖所繪示的太陽能電池元件10也能使用方才所述之方法製作，首先形成p型開孔(藉第一組塑化區域1005)並接著嚴密地控制用n型開孔(使用第二組塑化區域1010界定)所使用的蝕刻時間。

在第1B圖中繪示且利用在太陽能電池元件10之較佳配置的進一步變化中，矽晶圓基板1105的表面可被被紋理化而形成倒錐體，諸如第11圖所示之1110。一倒錐體結構被利用在任何太陽能電池元件的前表面上以提高引入至元件內之光的捕捉，此可產生元件之較高發電電流。結晶方向 $\langle 100 \rangle$ 的結晶矽1105表面可利用一濕各向異性蝕刻劑化學地形成紋理。此造成一包括任意分配之直立方形底錐體1110的一表面。表面紋理化亦可藉由使用機械、電化學或雷射裝置達成。此一具紋理矽晶圓可為p型或者n型且接著可依前文中參照第1圖和第2圖之描述處理。

太陽能池結構，諸如太陽能電池10上的一種潛在重要利用是促進諸如開發中國家等清潔不良且通常缺乏技術專業之地的太陽能電池製造。開發中國家的太陽能電池製造業者能購買實質上如第2A圖中繪示形式的矽晶圓(亦即已

具有紋理、被摻雜及氧化但不具光阻層200)。利用上述方法形成接觸意不需要高溫程序(即，不高於300°C)，因此幾乎不可能破壞高少數載流子壽命的潛力以及可在第1圖所示之結構中達成的優質表面保護。此外，藉由使用上述以

5 噴墨為基礎形成開孔的方法，具有兩種極性的接觸可在未利用操作與保養上需要重要技術專業的複雜設備之下被形成。因此，它可在諸如開發中國家之區域實行以完成需要相對低成本且單純之設備的剩餘加工，而該等單純設備是已在此種開發中國家存在的典型設備。此對於目前全球所

10 使用的商業太陽能電池技術(例如，網版印刷的太陽能電池元件)是不可能的，該技術需要高溫擴散及氧化以及高溫金屬燒結。

在下方結構形成開孔之方法亦可利用在其他 的太陽能電池元件配置上。例如，使用不同圖形之孔和槽的不同

15 接觸結構能被形成。本方法也可在矽晶圓太陽能電池元件以外的元件上被利用。例如，本方法通常可利用的所使用之噴墨印刷電晶體以及LCD或LED顯示器的圖案化陽極/陰極。

此方法也能被使用在MEMS元件中形成開孔。例如，

20 本方法可利用來形成諸如噴墨裝置之噴嘴內腔開孔。在此一情況下，反轉光阻層滲透性以在開孔上形成一樹脂障壁是有利的。例如，許多目前的噴墨噴嘴結構使用一交聯或環氧樹脂層作為噴嘴腔室之頂部。目前的方法容使開孔藉樹脂層之適當蝕刻而被形成。

熟習此技藝者將可理解，如特定實施例中所示的發明能夠在不脫離概括性描述之發明的精神與範圍下作多種變化及／或修改因此本實施例在各方面皆被視為僅是例示性而非限制性。

5 【圖式簡單說明】

第1A圖為一繪示可能利用本文描述之方法製造的一較佳太陽能電池元件之配置的示意圖；

第1B圖為一繪示可能利用本文描述之方法製造的一較佳太陽能電池元件之配置截面的示意圖；

10 第2A圖為一繪示被塗佈在一具有一層光阻之表面上的基板截面的示意圖；

第2B圖為一示意圖，繪示沈積二增塑劑至第2A圖所示塗佈有光阻之基板的光阻層上；

15 第2C圖為一示意圖，繪示對應於增塑劑在第2B圖中被沈積之位置的光阻層中形成塑化區域；

第2D圖為一示意圖，繪示在第2C圖中所示塑化區域下方暴露n型矽的介電層創立開孔；

20 第2E圖為一示意圖，繪示在第2C和2D圖中繪示之塑化區域上沈積進一步的光阻且在第二組開孔的位置沈積增塑劑；

第2F圖為一示意圖，繪示在第二組開孔的位置形成塑化區域；

第2G圖為一示意圖，繪示2F圖繪示之塑化區域下方形成開孔以使p型矽暴露；

第2H圖為一示意圖，繪示元件及在光阻層已被移除後形成的開孔；

第2I圖為一示意圖，繪示金屬已沈積在二開孔中而建立太陽能電池元件之一n型和p型接觸；

5 第3A圖繪示由沈積一8pL之二乙二醇增塑劑溶液在一光阻層上形成的一塑化光阻區域的一AFM影像；

第3B圖繪示由沈積一8pL微滴之增塑劑溶液在一光阻層上而形成的一塑化光阻區域的一AFM影像；

第4圖是在一半導體元件之介電層中形成的圓形開孔
10 (孔)的一AFM截面影像；

第5圖為一繪示當沈積在一光阻層上時增塑劑擴散的示意圖；

第6圖為一二乙二醇增塑劑之8pL微滴的蝕刻孔尺寸與光阻層厚度間關係的圖表；

15 第7圖為說明一蝕刻孔的尺寸如何因光阻層厚度而改變的一示意圖；

第8圖為一繪示凹槽如何藉由沈積一行增塑劑微滴而被形成的一示意圖；

第9圖是藉由結合本文記載之一方法製造的另一薄膜
20 太陽能電池元件配置的示意圖；

第10圖是光阻層(從上方)的示意圖，繪示兩組由印刷二不同增塑劑溶液組成所造成的塑化光阻區域；以及

第11圖是一繪示一具有紋理之矽晶圓基板的示意圖。

【主要元件符號說明】

10…太陽能電池元件	265…微滴
100…基板	265…增塑劑
105…矽晶圓	270…塑化區域
105…p型矽晶圓	275…蝕刻劑
110…n型矽表面層	280…開孔
115…介電層	285…介電層結構
120…n型金屬接觸	810…微滴
125…p型金屬接觸	900…多晶薄膜太陽能電池
200…光阻層	910…n+層
205…按需滴定噴墨裝置	915…p層
205…噴墨系統	920…p+層
210…列印頭	925…光阻層
215…增塑劑	930…開孔
220…光阻區域	935…開孔
230…裂縫	1005…第一組塑化區域
240…BOE溶液	1010…第二組塑化區域
250…開孔	1110…錐體
260…微滴	

五、中文發明摘要：

一種可在一選定材料的一層中形成一開孔的方法被提出。此方法包括在該選定之材料上形成一聚合物光阻層且在開孔被形成時塑化該光阻區域。塑化藉由在該第一聚合物光阻層的表面沈積一第一溶液被實施，其中該第一溶液選擇成可增加已吸收第一溶液之區域之聚合物光阻層對第二溶液之滲透性的增塑劑。第二溶液被選擇為選定材料之一蝕刻劑或溶劑。在光阻層已選擇性地被塑化後，它與第二溶液接觸，第二溶液在滲透性增加的區域透過聚合物光阻層且在選定材料中形成一開孔。

六、英文發明摘要：

A method is provided for forming an opening in a layer of a selected material. The method comprises, forming a polymer resist layer over said selected material and plasticising areas of the resist where openings are to be formed. The plasticising is performed by depositing a first solution onto the surface of said polymer resist layer, where the first solution is a plasticiser selected to increase permeability of the polymer resist layer to a second solution, in an area which has absorbed the first solution. The second solution is selected to be an etchant or solvent for the selected material. After the resist layer has been selectively plasticised, it is contacted with the second solution, which permeates the polymer resist layer in the area of increased permeability and forms an opening in the selected material.

十、申請專利範圍：

1. 一種在一選定材料之一層中形成一或多個開孔的方法，該方法包含：
 - (a) 於該選定材料上形成一聚合物光阻層；
 - 5 (b) 將一第一溶液沈積至該聚合物光阻層的表面上的第一組一或一個以上目標位置，該第一溶液選擇成可在一已施加第一溶液的區域增加聚合物光阻層對一第二溶液的滲透性，且該第二溶液為該選定材料的一蝕刻劑或溶劑；
 - 10 (c) 使該聚合物光阻層與該第二溶液接觸，藉以使第二溶液在具有增加滲透性的區域滲透聚合物光阻層，且在具有增加滲透性之區域下的選定材料中形成一開孔。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該選定材料是一半
15 導體結構的一表面層。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該半導體結構是太陽能電池元件之一前驅物。
4. 如申請專利範圍第2或3項之方法，其中該開孔係被形成在該結構之一介電層中。
- 20 5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該介電層包括二氧化矽、氮化矽、碳化矽、二氧化鈦、硫化鋅、氟化鎂或一絕緣聚合物絕緣材料、或這些材料中之數項的一混合物或層狀構造。
6. 如申請專利範圍第4項的方法，其中該被形成的開孔未

滲透介電層下方的材料。

7. 如申請專利範圍第3項之方法，其中在開孔被形成於選定層之後，一開孔藉由一個別蝕刻被形成於選定材料層下之一層中。
- 5 8. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該選定材料層下之層為一半導體材料且該選定材料之層為一介電材料層。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中選定材料層為半導體材料的介電材料化合物層。
10. 如申請專利範圍第2或3項之方法，其中該開孔是被形成該半導體結構的一矽元件中。
- 10 11. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在第一溶液被施加後，聚合物光阻層的滲透性變化為至少部份地被反轉。
12. 如申請專利範圍第11項之方法，其中滲透性的部分反轉致使成為可滲透的面積減少且當蝕刻經過滲透性區域時在下方選定材料中形成的孔尺寸縮小。
- 15 13. 如申請專利範圍第11或12項之方法，其中該反轉是藉施加聚合物光阻在具滲透性區域上造成該具滲透性區域降低滲透性而達成。
14. 如申請專利範圍第11或12項之方法，其中該聚合物光阻之一溶劑被施加至聚合物光阻層以使聚合物光阻在具滲透性區域中軟化，造成具滲透性區域的滲透性降低。
- 20 15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該溶劑是以一蒸汽被施加而軟化該聚合物光阻，且造成聚合物光阻回流於具滲透性區域之上。

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其中該聚合物光阻層在暴露至溶劑蒸汽後被加熱，俾由聚合物光阻除去過量溶劑。
17. 如申請專利範圍第11或12項之方法，其中該聚合物光阻層被加熱造成具滲透性區域的滲透性降低。
18. 如申請專利範圍第11，12項之方法，其中聚合物樹脂是酚醛樹脂，造成滲透性改變的第一溶液是二乙二醇，且聚合物光阻層的滲透性改變藉由在一至少190°C的溫度加熱聚合物光阻層至少30分鐘而反轉。
19. 如申請專利範圍第16項之方法，其中具滲透性區域之選擇性加熱是利用一雷射實施。
20. 如申請專利範圍第19項之方法，其中雷射被些微地散焦以在一較大區域上提供較不具侵略性的加熱。
21. 如申請專利範圍第1項之方法，其中被施加在選定材料之表面的聚合物光阻層厚度被改變以使得較薄區域在施加一特定量的增塑劑溶液後成為在較厚區域之前可滲透蝕刻溶液。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中該聚合物光阻層之厚度藉由在具紋理之表面上沈積樹脂層上而改變，俾使較薄區域被形成在接近 $\langle 111 \rangle$ 平面相交處的錐體或槽頂部。
23. 如申請專利範圍第21項之方法，其中樹脂係藉由該樹脂材料的噴墨印刷以非均一厚度沈積。
24. 如申請專利範圍第21項之方法，其中樹脂係藉由該樹脂

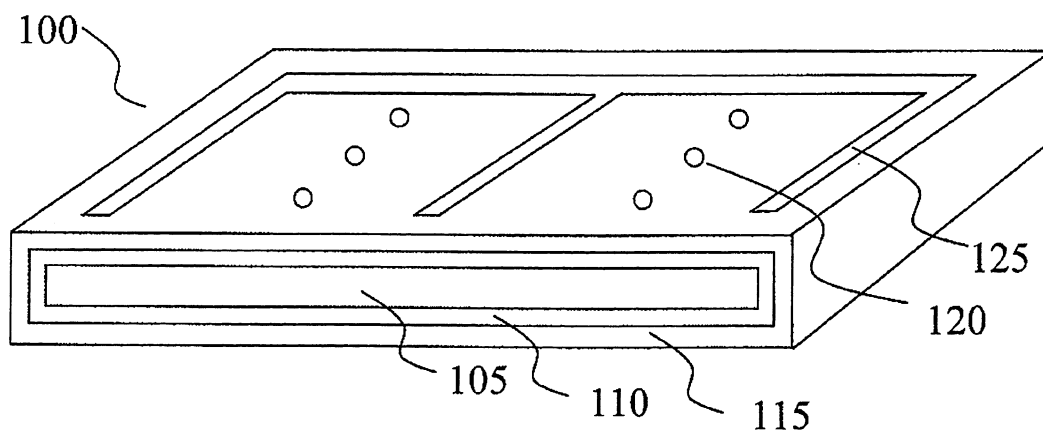
材料的網版印刷以非均一厚度沈積。

25. 如申請專利範圍第21項之方法，其中第一溶液沈積在目標位置因聚合物光阻層在微滴下的厚度隨著微滴而變化，產生與微滴尺寸相比具有不同面積的滲透性區域。
- 5 26. 如申請專利範圍第10項之方法，其中在開孔被形成後，聚合物光阻層的滲透性改變被反轉以使開孔不被更進一步處理。
27. 如申請專利範圍第26項之方法，其中該聚合物光阻層包含一酚醛樹脂。
- 10 28. 如申請專利範圍第27項之方法，其中該第一溶液為用來形成聚合物光阻層之材料的一增塑劑。
29. 如申請專利範圍第28項之方法，其中該第一溶液是二乙二醇、三乙二醇、或一丙二醇中之一者。
30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中該第二溶液包括一
15 選定材料的蝕刻劑。
31. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該選定之材料是氧化矽材料且該蝕刻劑是一氧化矽材料的蝕刻劑。
32. 如申請專利範圍第30項之方法，其中該選定之材料是矽且蝕刻劑為一矽蝕刻劑。
- 20 33. 如申請專利範圍第1項之方法，其中滲透性增加起因於來自該來自一按需滴定裝置之該第一溶液的一或更多微滴之沈積。
34. 如申請專利範圍第33項之方法，其中該按需滴定裝置為一壓電噴墨元件。

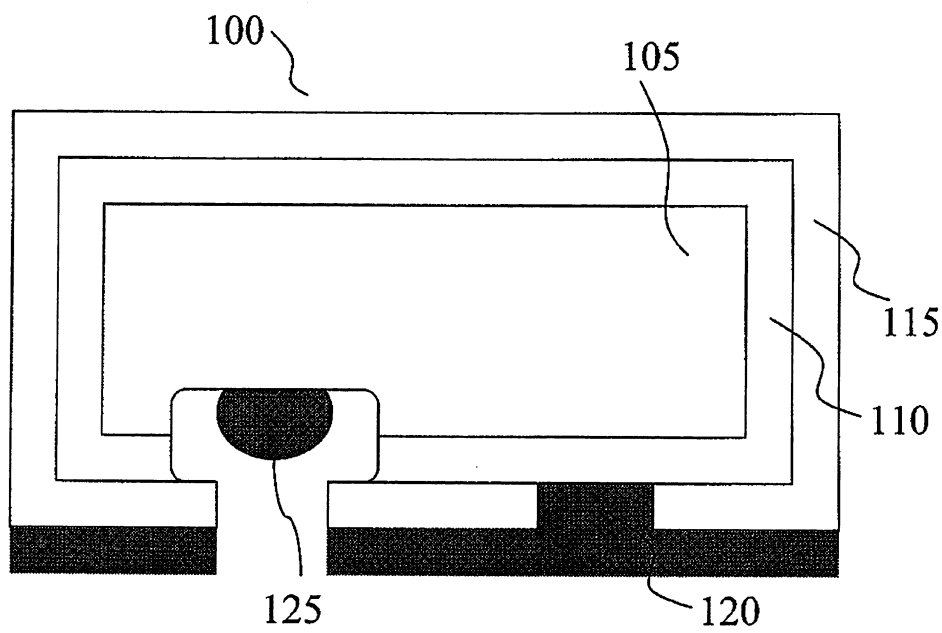
35. 如申請專利範圍第33項之方法，其中該按需滴定裝置為一熱噴墨元件。
36. 如申請專利範圍第1項所請求的方法，其中該形成之開孔為一實質上圓形的孔。
- 5 37. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該形成之開孔是一槽。
38. 如申請專利範圍第37項之方法，其中該槽藉由在聚合物光阻層上沈積第一溶液小滴之一線性排列並應用第二溶液而被形成。
- 10 39. 如申請專利範圍第1項之方法，其中至少兩組開孔在選定材料之層中被形成，該方法進一步包括：
- (a) 選擇性地在一第二組之一或一個以上目標位置沈積一第三溶液，該第三溶液選擇成在一已施加第三溶液的區域增加聚合物光阻層對一第四溶液的滲透性，且該第四溶液為選定之材料的一蝕刻劑或溶劑；
- 15 (b) 使該聚合物光阻與第四溶液接觸，藉此該第四溶液在具有對第四溶液具增加滲透性的區域滲透聚合物光阻層，並在對第四溶液具有增加滲透性的範圍之下的選定材料中形成開孔。
- 20 40. 如申請專利範圍第39項之方法，其中一進一步蝕刻步驟在第二開孔被蝕刻之前實施。
41. 如申請專利範圍第39項之方法，其中在應用第三溶液前聚合物光阻層的滲透性在該第一組目標位置被反轉。
42. 如申請專利範圍第39項的方法，其中該第一和第三溶液

在一單一程序中被應用。

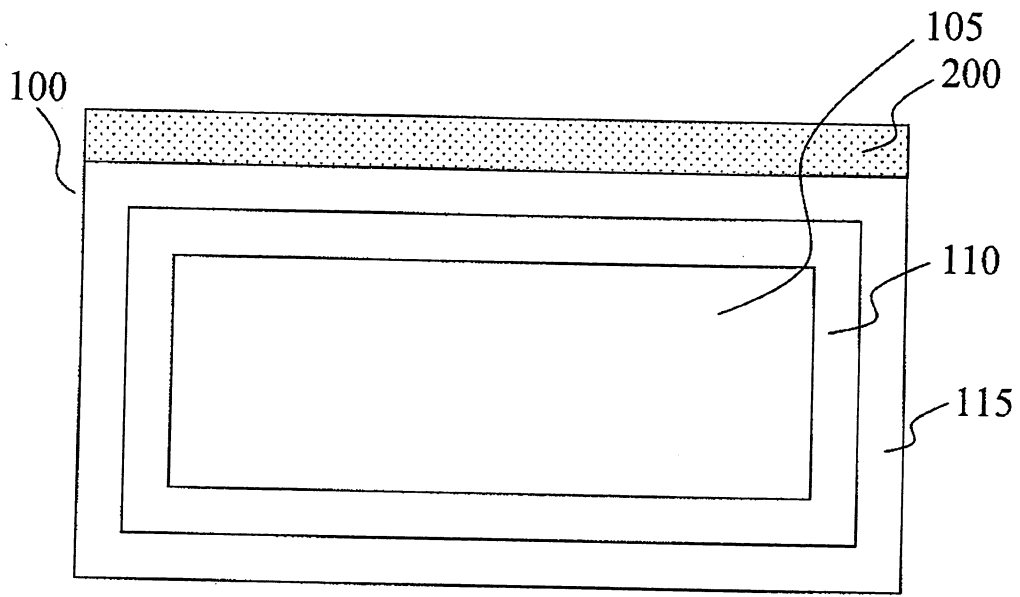
43. 如申請專利範圍第39，40，41或42之方法，其中該第三
溶液與該第一溶液為相同溶液。
44. 如申請專利範圍第43項之方法，其中該聚合物光阻層在
5 第一和第二組開孔已經被形成之後從元件上除去。
45. 如申請專利範圍第44項之方法，其中金屬被沈積至第一
開孔中以形成太陽能電池元件的第一型接觸。
46. 如申請專利範圍第45項之方法，其中該金屬係被沈積在
第二開孔內以形成一太陽能電池元件的第二型接觸。



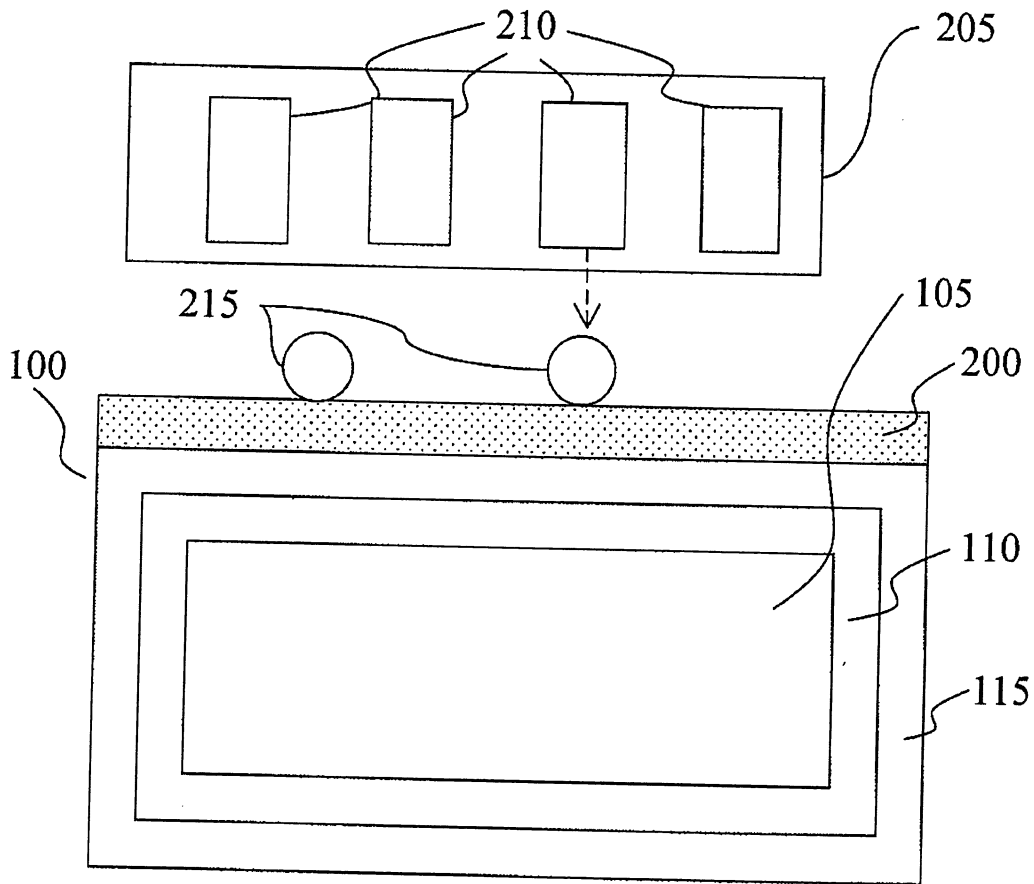
第1A圖



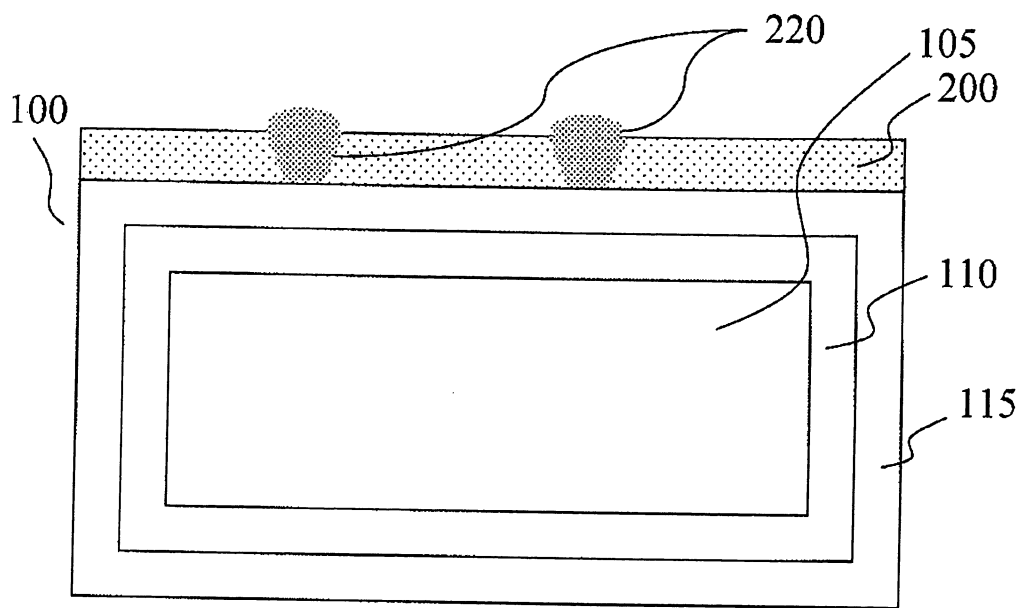
第1B圖



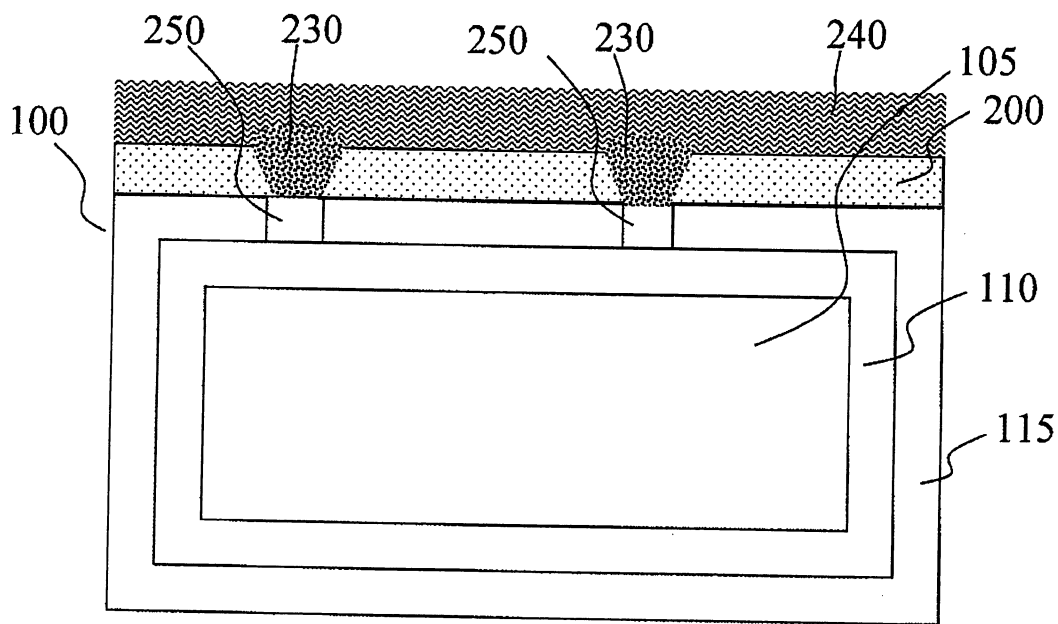
第2A圖



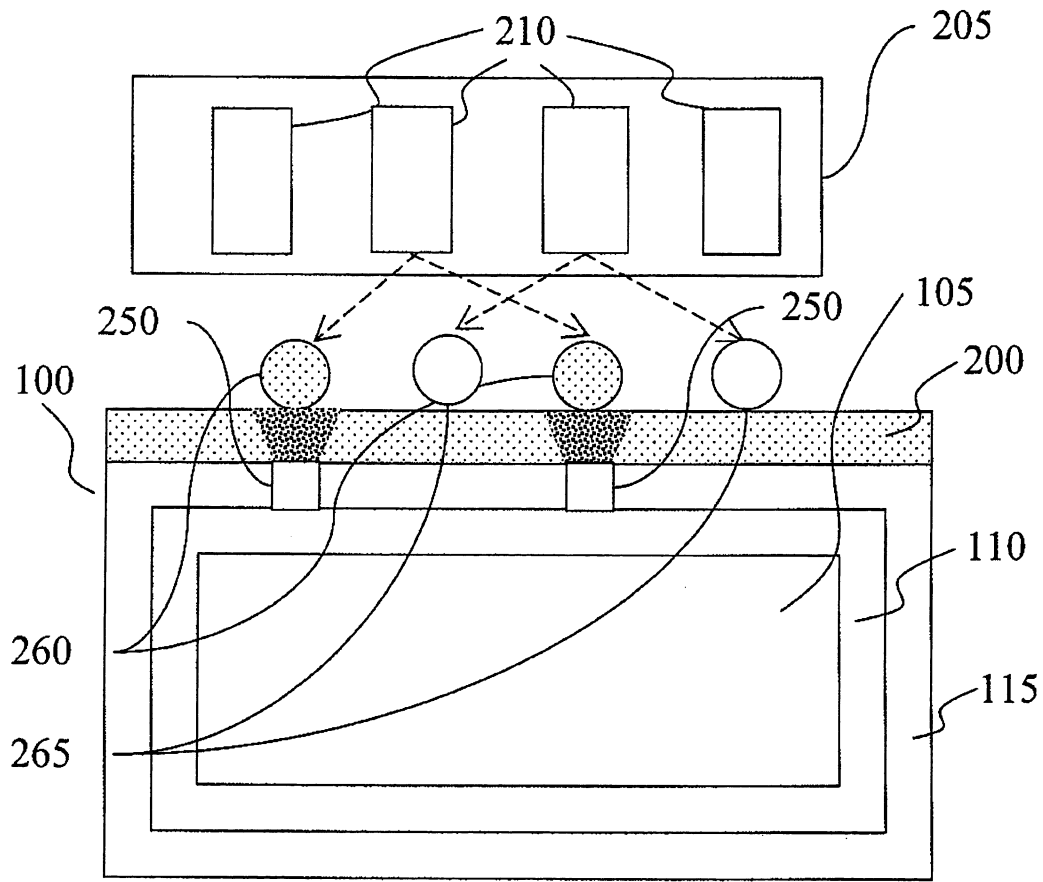
第2B圖



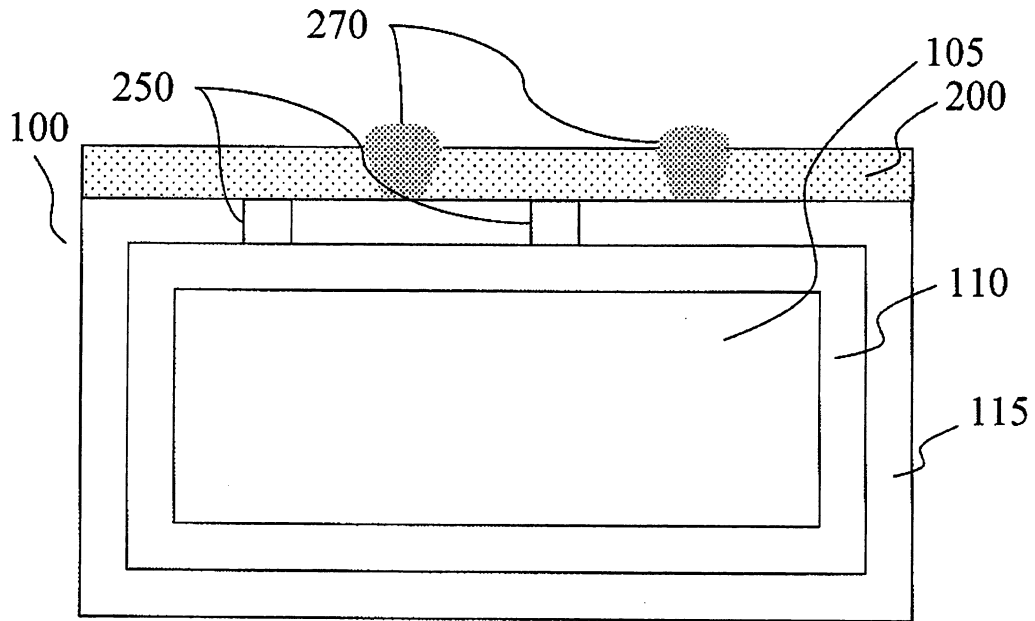
第2C圖



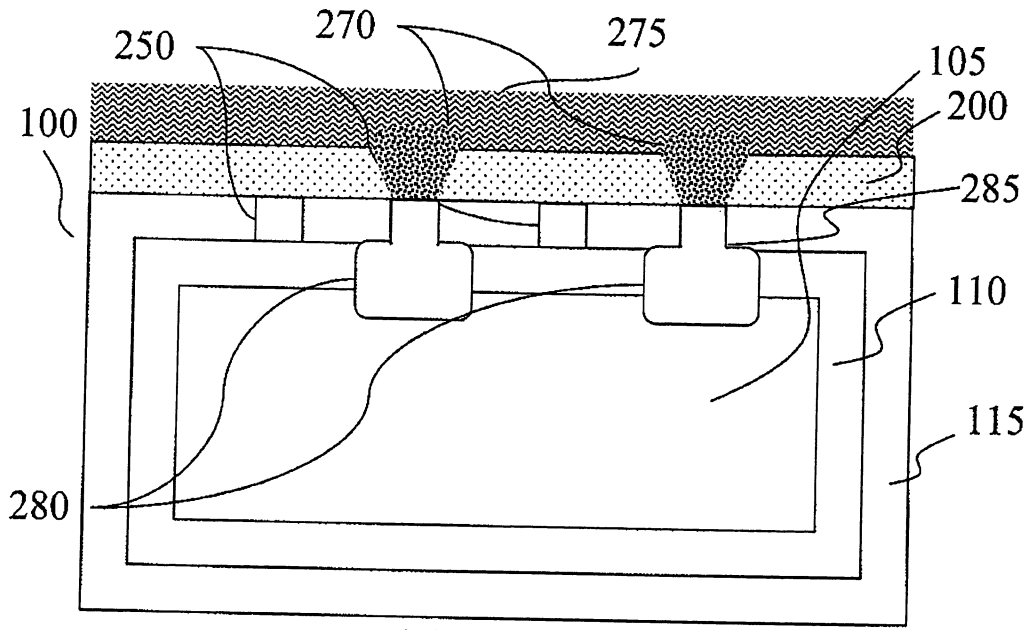
第2D圖



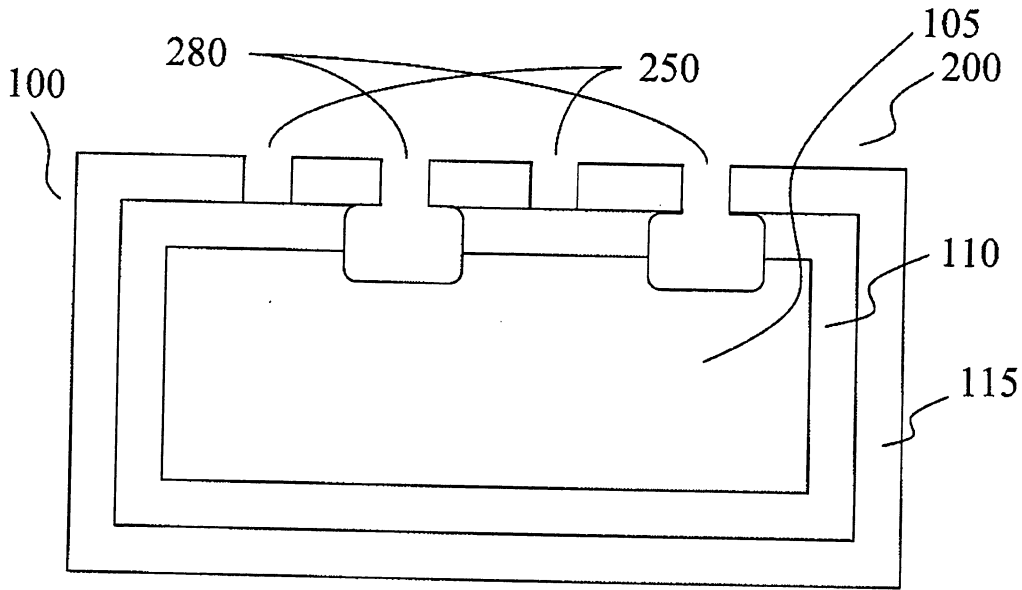
第2E圖



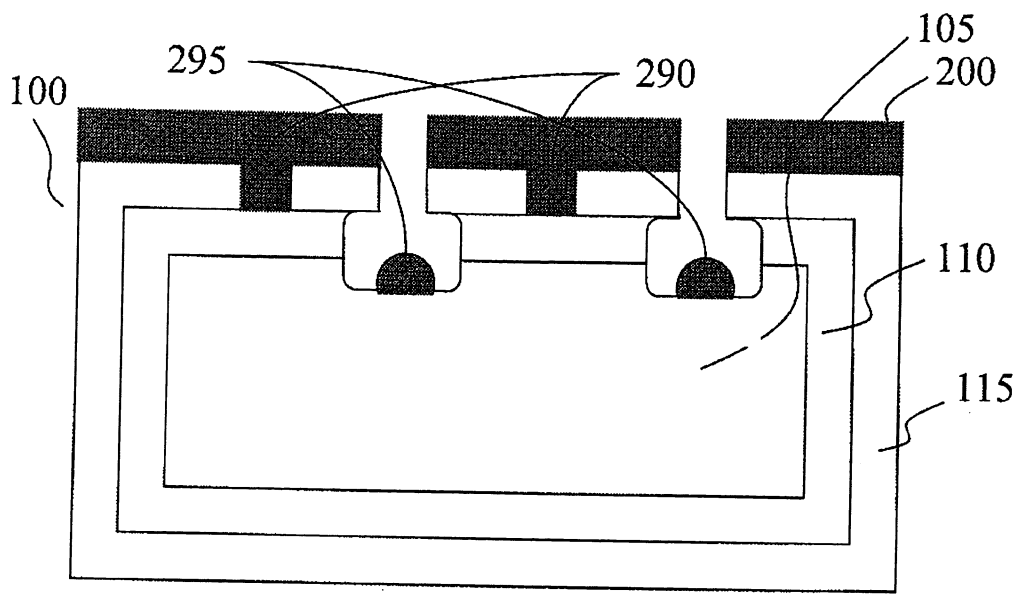
第2F圖



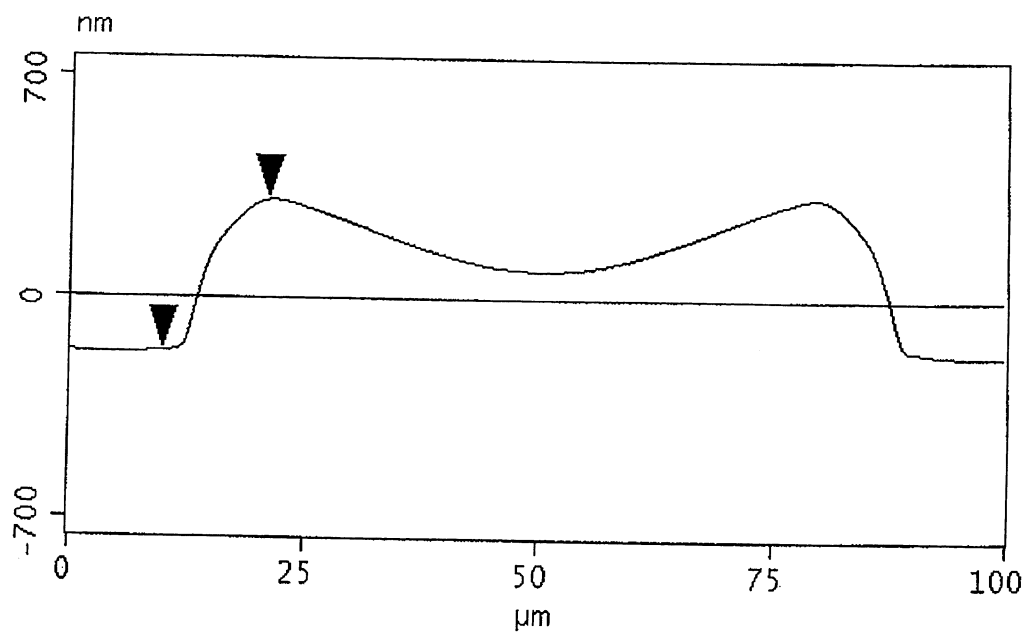
第2G圖



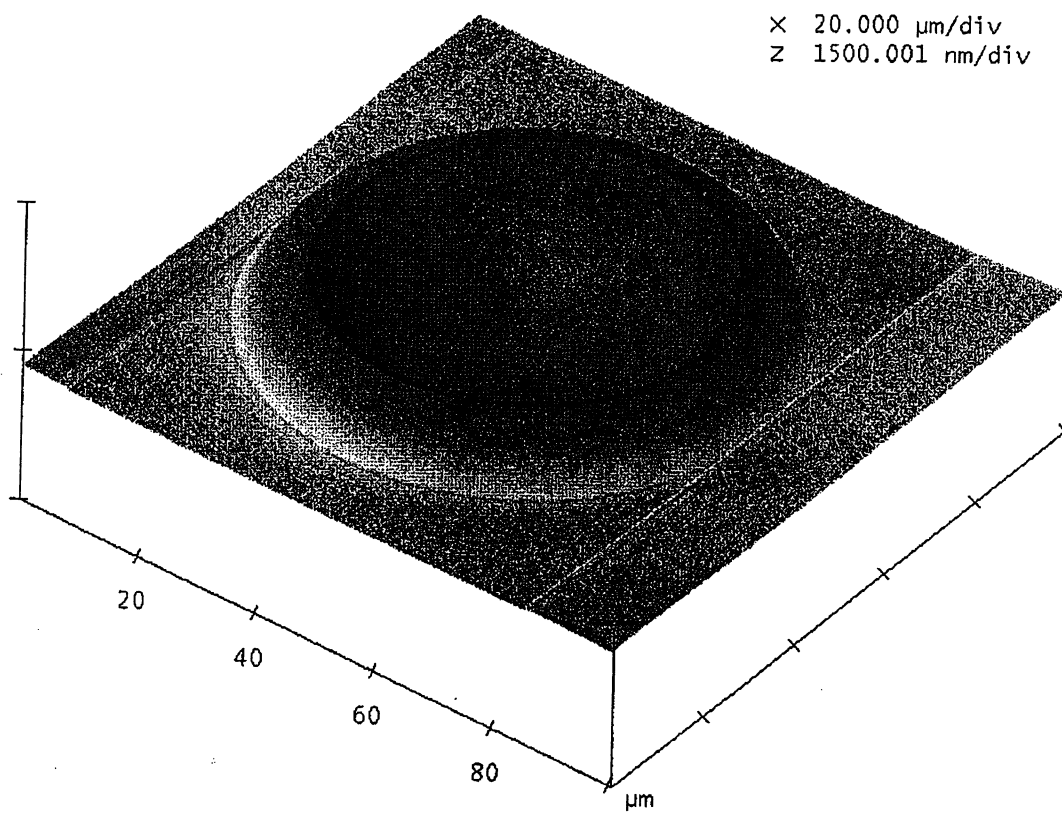
第2H圖



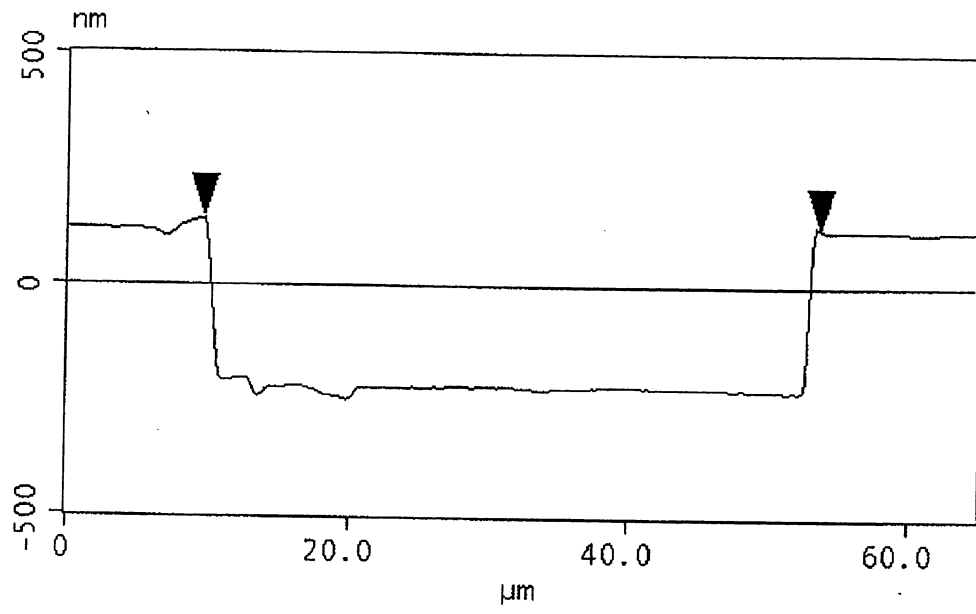
第2I圖



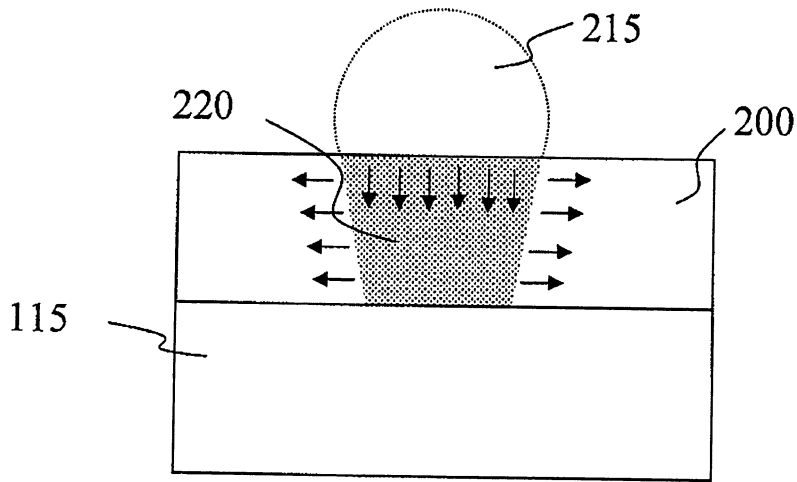
第3A圖



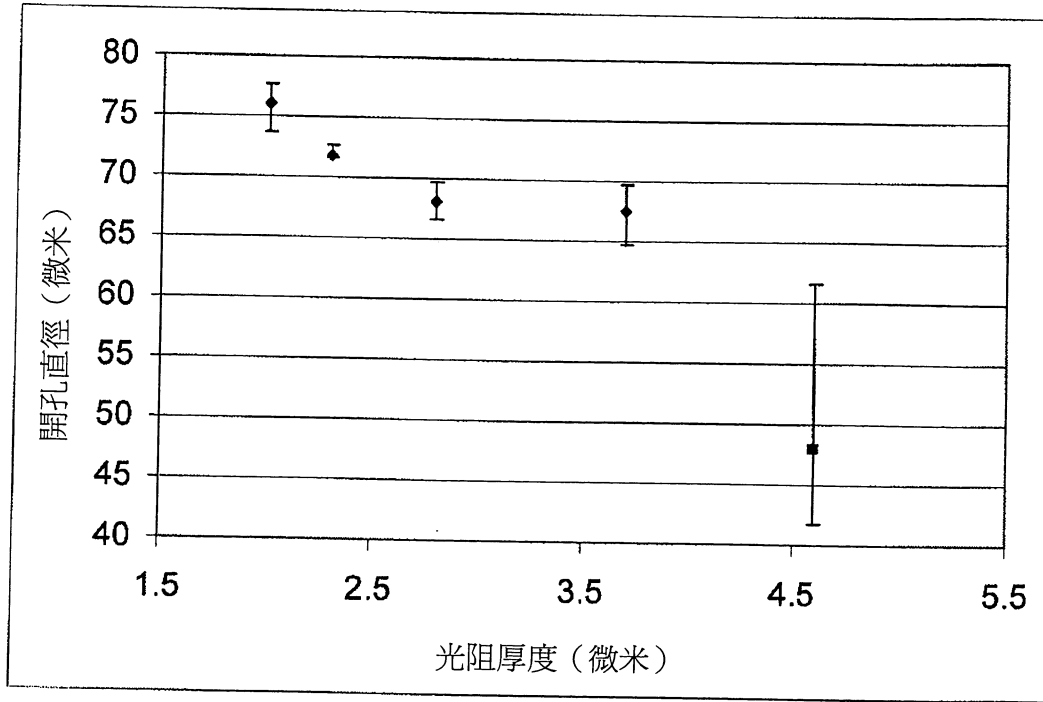
第3B圖



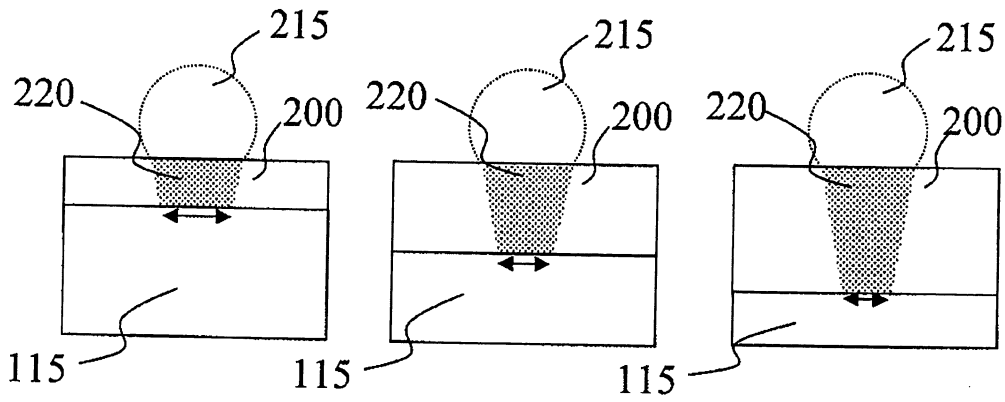
第4圖



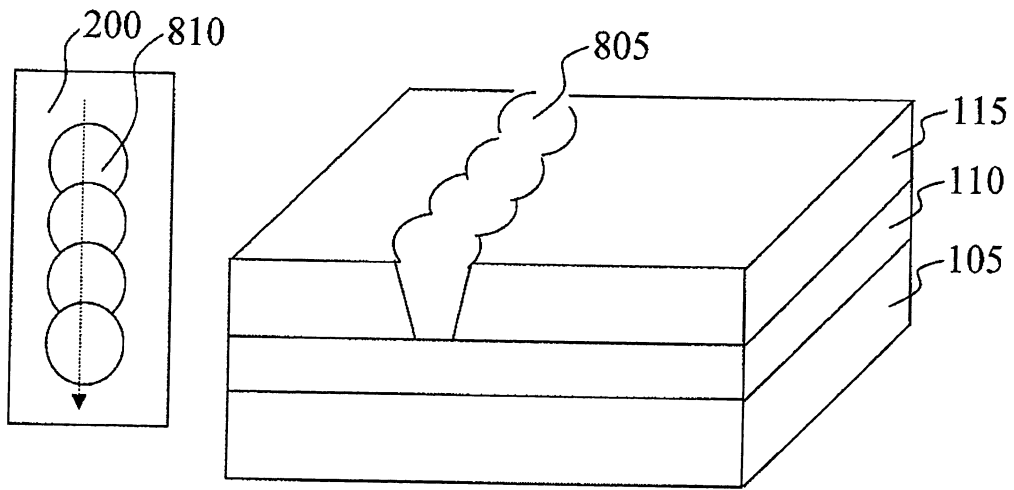
第5圖



第6圖

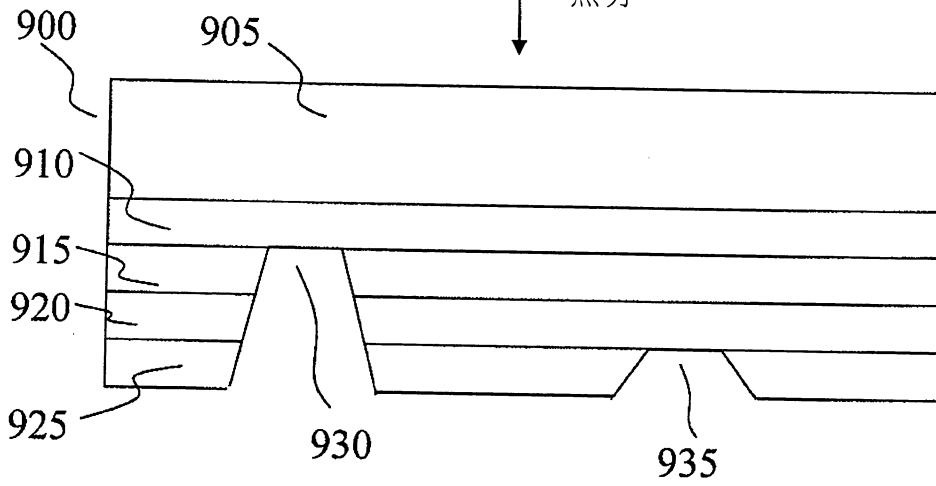


第7圖

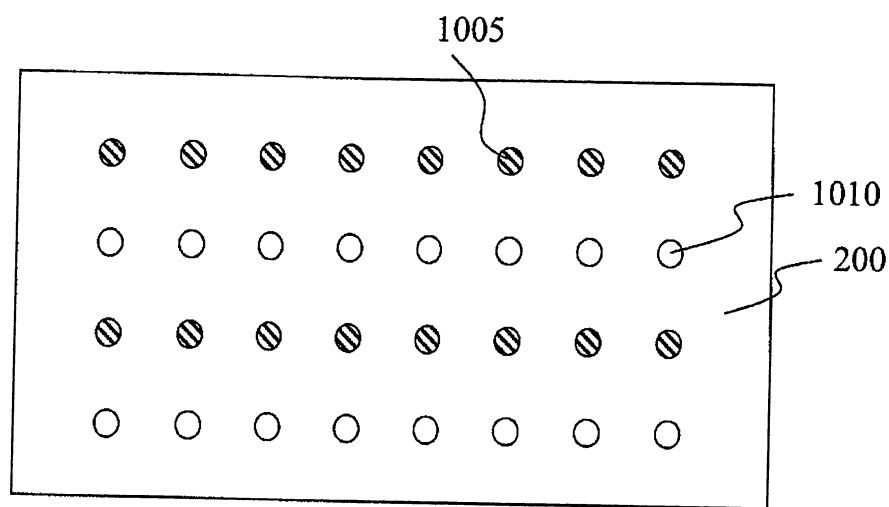


第8圖

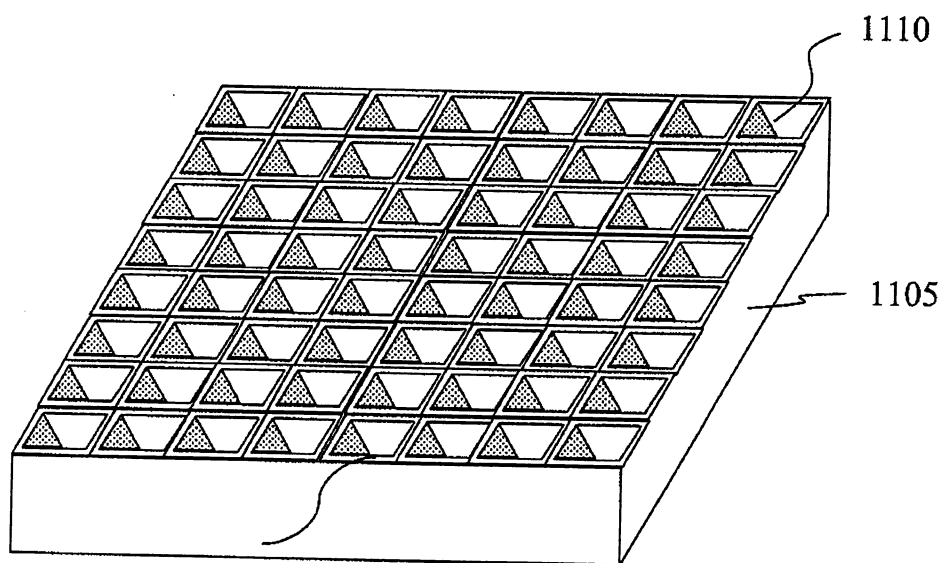
照明



第9圖



第10圖



第11圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2E) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100…基板

105…矽晶圓

110…n型矽表面層

115…介電層

200…光阻層

205…噴墨系統

210…列印頭

250…開孔

260…微滴

265…微滴

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：