



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I622183 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 04 月 21 日

(21)申請案號：102128462

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 08 日

(51)Int. Cl. : H01L31/18 (2006.01)

H01L31/042 (2014.01)

(30)優先權：2012/08/09 日本

2012-176907

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：高橋光人 TAKAHASHI, MITSUHIITO (JP)；渡部武紀 WATABE, TAKENORI
(JP)；大塚寛之 OTSUKA, HIROYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201232793A

JP 特開平 2-201972A

JP 2002-270879A

JP 2008-10746A

審查人員：古朝璟

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 32 頁

(54)名稱

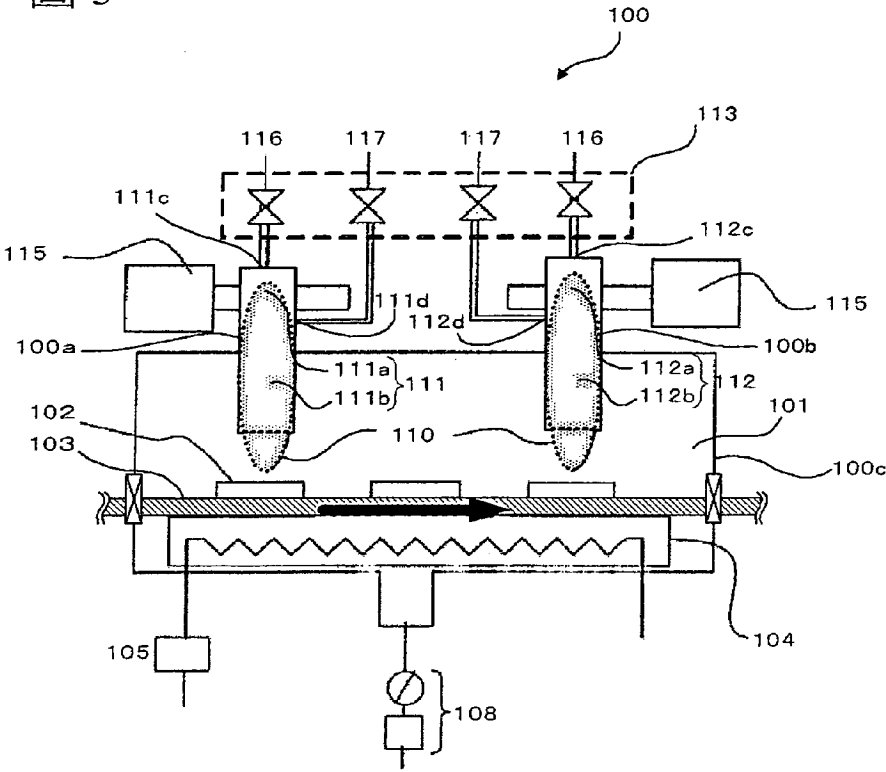
太陽能電池之製造方法及藉由該製造方法而製造的太陽能電池

(57)摘要

本發明之課題為提供一種太陽能電池之製造方法，其係可生產性良好地形成由鈍化效果為優異的氮化矽所組成的抗反射膜。解決課題之技術手段為使用遠距離電漿 CVD 裝置(100)(其係具備有電漿室(111、112)，與每電漿室(111、112)中調整氮氣與矽烷氣體之流量比的流量控制器(113)，該電漿室(111、112)為具有：成膜室(101)；激發氮氣的激發部(111a、112a)；對已激發的氮氣導入矽烷氣體並使進行活化的活化反應部(111b、112b))，在成膜室(101)中搬送半導體基板(102)之同時，藉由來自第一電漿室(111)的電漿流於半導體基板(102)上形成第一氮化矽膜，接著，藉由導入的氮氣與矽烷氣體之流量比為與第一電漿室(111)相異的來自第二電漿室(112)的電漿流，以形成與第一氮化矽膜為組成相異的第二氮化矽膜。

指定代表圖：

圖 5



符號簡單說明：

- 100 . . . 遠距離電漿 CVD 裝置
- 101 . . . 成膜室
- 102 . . . 半導體基板
- 103 . . . 托盤
- 104 . . . 加熱塊
- 105 . . . 溫度控制手段
- 108 . . . 排氣裝置
- 100a、100b . . . 電漿隔壁部
- 100c . . . 真空反應室
- 110 . . . 電漿領域
- 111、112 . . . 電漿室
- 111a、112a . . . 激發部
- 111b、112b . . . 活化反應部
- 111c、112c . . . 載子氣體導入口
- 111d、112d . . . 反應氣體導入口
- 113 . . . 流量控制器
- 115 . . . 微波電源
- 116 . . . 載子氣體
- 117 . . . 反應氣體

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

太陽能電池之製造方法及藉由該製造方法而製造的太陽能電池

【技術領域】

[0001] 本發明為關於使用遠距離電漿 CVD 裝置(remote plasma CVD device)的太陽能電池之製造方法，及藉由該製造方法所製造的太陽能電池。

【先前技術】

[0002] 太陽能電池為將光能轉換為電力的半導體元件，具有 p-n 接合型、pin 型、Schottky 型等，特別以 p-n 接合型廣為使用。又，將太陽能電池依該基板材料為基準進行分類時，大至可分類為矽結晶系太陽能電池、非晶(amorphous)矽系太陽能電池、化合物半導體系太陽能電池之 3 種類。矽結晶系太陽能電池又更可分類為單晶系太陽能電池與多晶系太陽能電池。由於太陽能電池用矽結晶基板可相對容易地製造，故該生產規模為現今最大，亦認為今後為更普及化者(例如，日本國特開平 8-073297 號公報(專利文獻 1))。

[0003] 太陽能電池之輸出特性，一般為使用太陽光模擬器(solar Simulator)，藉由測定輸出電流電壓曲線而予

以評估。在此曲線上，將輸出電流 $I_{\max}$ 與輸出電壓 $V_{\max}$ 之積，以 $I_{\max} \times V_{\max}$ 成爲最大點稱爲最大輸出 $P_{\max}$ ，將此 $P_{\max}$ 除以入射於太陽能電池之總光能 ($S \times I$: S 爲元件面積， I 爲照射的光強度)後之值：

$$\eta = \{ P_{\max} / (S \times I) \} \times 100(\%)$$

定義作爲太陽能電池之轉換效率 η 。

[0004] 爲了提高轉換效率 η ，使短路電流 I_{sc} (以電流電壓曲線爲 $V=0$ 時之輸出電流值) 或 V_{oc} (以電流電壓曲線爲 $I=0$ 時之輸出電壓值) 加大，及使輸出電流電壓曲線以盡可能接近方形者爲重要。尚，輸出電流電壓曲線之方形之程度，一般爲藉由以

$$FF = P_{\max} / (I_{sc} \times V_{oc})$$

所定義的填充因子(曲線因子)而可評估，當此 FF 之值爲越接近 1 時，輸出電流電壓曲線爲越接近理想的方形，亦意味著轉換效率 η 爲提高。

[0005] 爲了提升上述轉換效率 η ，降低載子(carrier)之表面再鍵結爲重要。在矽結晶系太陽能電池中，因太陽光之入射光而光生成的少數載子，主要爲藉由擴散而到達 p-n 接合面，之後從安裝於受光面及背面的電極，以作爲多數載子而被取出至外部，成爲電能。

此時，透過存在於電極面以外的基板表面之界面狀態(interface state)，使本來可作爲電流取出的載子再鍵結，

有消失之情形，與轉換效率 η 之降低有關。

[0006] 在此，在高效率太陽能電池中，將矽基板的受光面及背面(與電極之接觸部除外)以絕緣膜予以保護，而抑制在矽基板與絕緣膜之界面的載子再鍵結，試圖提升轉換效率 η 。如此般的絕緣膜方面，以作為有用的膜，係以使用氮化矽膜。該理由為，氮化矽膜具有作為結晶系矽太陽能電池之抗反射膜之機能之同時，矽基板表面及內部的鈍化效果亦為優異之故。

[0007] 氮化矽膜，以往為藉由熱 CVD、電漿 CVD、觸媒 CVD 等的 CVD 法(Chemical Vapor Deposition:化學氣相蒸鍍法)而形成。該等之中，最一般普及的為電漿 CVD 法。圖 1 為示意性展示一般被稱為直接式電漿 CVD 的平行平板型電漿 CVD 裝置(parallel plate type plasma CVD device)之圖。圖 1 中所示的 CVD 裝置 10 為具有構成成膜室 1 的真空反應室 10c，該成膜室 1 為配置有:於指定位置用來載置半導體基板 2 的托盤 3；用來將該托盤 3 保持在一定溫度的加熱塊 4；及控制加熱塊 4 的溫度的溫度控制手段 5。又，成膜室 1 中為具備有:使反應性氣體的指定成膜用氣體導入成膜室 1 內的成膜用氣體導入路徑 6；賦予已導入的氣體能量，並使產生電漿的高頻電源 7；及排氣裝置 8。

[0008] 藉由上述 CVD 裝置來成膜絕緣膜時，利用成膜用氣體導入路徑 6 並以指定流量將指定成膜用氣體導入成膜室 1 內，之後，使高頻電源 7 作動並設定為高頻電場

。藉由該操作而產生高頻放電，成膜用氣體會電漿化，利用藉由電漿所產生的反應，於半導體基板 2 的表面成膜絕緣膜。例如，成膜氮化矽膜時，將作為成膜用氣體的矽烷與氮之混合氣體，從成膜用氣體導入路徑 6 導入成膜室 1 內，利用矽烷的於電漿中的分解反應等，而成膜氮化矽膜。

[0009] 即使電漿 CVD 法之製程溫度為相對低溫的 400℃ 左右，但由於具有高成膜速度，故大多使用於太陽能電池之絕緣膜形成製程。但，電漿中所生成的高能量荷電粒子容易造成已成膜的膜或矽基板表面損傷，故所得到的氮化矽膜的界面狀態密度會變多，具有無法得到充分鈍化效果之問題。因此，為了提升鈍化效果，必須試圖藉由氫等的懸鍵(未鍵結端)的密封。

[0010] 對於如此般之問題，例如，日本國特開 2005-217220 號公報(專利文獻 2)中，作為抑制電漿損傷之方法，提案著遠距離電漿 CVD 法。圖 2 為示意性展示該裝置之一例之圖。圖 2 中所示的遠距離電漿 CVD 裝置，其係具備有使已導入內部的反應氣體激發並使電漿化的筒狀激發室 93，與設置於該激發室 93 下方並與該激發室 93 為連通的反應室(處理室)98。又，激發室 93 為具備有：在其上方部的載子氣體 91 的導入口 93a；在其中央部的透過配對裝置 94 而與微波電源 95 連接的高頻導入部(導波管)93c。反應室 98 為與成膜用反應氣體 97 的供給管連接，並於室內設置有支撐基板 99a 的基板座 99。如此般構成之裝置，首先，將微波從微波電源 95 導入於激發室 93 中

並使載子氣體 91 激發，使此隨著氣體之排氣流動而導入於反應室 98，於反應室 98 內使已導入的反應氣體 97 活化，藉由使接觸於基板 99a，而可於基板 99a 上進行成膜，例如，作為載子氣體 91 為使用氬氣，作為反應氣體 97 為使用矽烷氣體，可於基板 99a 上形成氮化矽膜。藉由該遠距離電漿 CVD 裝置，由於基板為配置於遠離電漿領域 96 之位置之構成，故可某程度減輕基板之電漿損傷。

[0011] 又，日本國特開 2009-117569 號公報(專利文獻 3)中報告著，在藉由表面波電漿的氮化矽膜的成膜前，作為前處理以使用氬氣來進行電漿處理時，可提升鈍化效果。又，日本國特開 2009-130041 號公報(專利文獻 4)中報告著，於氮化矽膜的成膜前，藉由使用包含氬氣與氮氣的混合氣體所形成的電漿來進行處理，可提升鈍化效果。

然而，由於上述方法中皆需要與絕緣膜形成製程為另外的製程，故製造成本會變高，又，具有所謂生產性難以提升之問題。

[0012] 又，將藉由電漿 CVD 法所形成的氮化矽膜的膜組成，依化學計量比轉移至矽過剩側，並使形成正的固定電荷之方式，會產生能帶彎曲，在矽基板與氮化矽膜接觸界面附近，於矽基板側電子會變得過剩而形成反轉層，利用此反轉層可提高在 n 領域側的鈍化效果。

[0013] 日本國特開 2002-270879 號公報(專利文獻 5)中報告著，在形成高折射率的氮化矽膜來作為第一介電膜後，於其上方形成低折射率的氮化矽膜來作為第二介電

5

體膜，藉由使成爲二層構造以提升轉換效率。然而，該方法中高折射率與低折射率的氮化矽膜的形成製程爲分別，例如，首先形成高折射率的氮化矽膜，接著，將氮氣與矽烷氣體之流量比等，進行成膜氣體之流量調整後，使低折射率的氮化矽膜形成之方式，因此，製造成本會變高，生產性之提升爲困難。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0014]

[專利文獻 1]日本國特開平 8-073297 號公報

[專利文獻 2]日本國特開 2005-217220 號公報

[專利文獻 3]日本國特開 2009-117569 號公報

[專利文獻 4]日本國特開 2009-130041 號公報

[專利文獻 5]日本國特開 2002-270879 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0015] 本發明爲有鑑於上述事情之發明，目的爲提供一種太陽能電池之製造方法，其係可生產性良好地形成由鈍化效果爲優異的氮化矽所組成的抗反射膜，以及提供藉由該製造方法而製造的太陽能電池。

[解決課題之手段]

[0016] 本發明團隊爲了達成上述目的，經深入研究的結果發現：「在遠距離電漿 CVD 裝置中作爲成膜氣體爲使用氮及矽烷氣體，藉由來自第一電漿室的電漿流、及基於氮氣與矽烷氣體的流量比爲與第一電漿室爲相異的第二電漿室的電漿流，於半導體基板上依序進行成膜，而形成組成爲相異的二層以上的構造的氮化矽膜，特別是，藉由於半導體基板側形成矽過剩的氮化矽膜，在半導體基板與氮化矽膜接觸界面附近，於半導體基板側電子會變得過剩而形成反轉層，且基板的電漿損傷爲減輕並爲鈍化效果優異者」，遂而完成本發明。

[0017] 因此，本發明爲了達成上述目的，提供下述太陽能電池之製造方法及太陽能電池。

[1] 一種太陽能電池之製造方法，其係具有使用遠距離電漿 CVD 裝置於半導體基板表面形成由氮化矽所組成的抗反射膜的步驟，其特徵爲

上述遠距離電漿 CVD 裝置具備有成膜室與複數個電漿室，且上述複數個電漿室附設有將分別導入的氮氣與矽烷氣體之流量比調整的流量控制器，

該成膜室：以半導體基板爲可移動而配置者；

該複數個電漿室：設置與該成膜室之上方爲連通，產生氮氣的電漿流，將矽烷氣體導入該電漿流並使該電漿流以朝向成膜室噴出者；

上述半導體基板爲藉由來自第一電漿室的電漿流而形成第一氮化矽膜，進而移動至第二電漿室的下方，藉由基

於氮氣與矽烷氣體之流量比為與第一電漿室為相異的電漿流，而形成組成為與上述第一氮化矽膜相異的第二氮化矽膜。

[2] 如上述[1]之太陽能電池之製造方法，其中，上述第一電漿室的氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)為 0.1~1.0。

[3] 如上述[2]之太陽能電池之製造方法，其中，上述第二電漿室的氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)為 1.5~3.0。

[4] 如上述[1]~[3]中任一項的太陽能電池之製造方法，其中，上述半導體基板在成為第一導電型矽基板的受光面側之面，形成有與第一導電型為相反導電型的擴散層，於該擴散層上形成抗反射膜。

[5] 如上述[1]~[4]中任一項的太陽能電池之製造方法，其中，上述半導體基板在與第一導電型矽基板的受光面成為相反面側之面之至少一部份，形成有與第一導電型為相同導電型的擴散層，於形成有該擴散層之面上形成抗反射膜。

[6] 一種太陽能電池，其係藉由上述[1]~[5]中任一項的太陽能電池之製造方法製造而成。

[發明之效果]

[0018] 藉由本發明，由於為以遠距離電漿 CVD 法來形成二層構造的氮化矽膜，故可形成鈍化效果為優異的抗

反射膜；又，由於是將分別 2 個電漿室的氮氣與矽烷氣體之流量比，以固定狀態下來連續進行成膜，故在謀求提升太陽能電池之生產性之同時，可安定形成所期望組成比的二層構造的氮化矽膜。

【圖式簡單說明】

[0019]

[圖 1] 表示平行平板型電漿 CVD 裝置之一例之概略圖。

[圖 2] 表示以往的遠距離電漿 CVD 裝置之一例之概略圖。

[圖 3] 表示本發明太陽能電池之製造步驟之一例之概略圖，分別示為：(A)基板，(B)於基板背面形成 n 型擴散層之狀態，(C)於基板表面形成 p 型擴散層之狀態，(D)於基板表背面形成抗反射膜(氮化矽膜)之狀態，(E)形成有指狀電極及背面電極之狀態，(F)形成有匯流條電極之狀態。

[圖 4] 表示本發明太陽能電池之製造步驟之其他例之概略圖，分別示為：(A)基板，(B)於基板表面形成 n 型擴散層之狀態，(C)於基板表面形成抗反射膜(氮化矽膜)之狀態，(D)形成有指狀電極、背面電極及匯流條電極之狀態。

[圖 5] 表示在本發明太陽能電池之製造方法中使用的遠距離電漿 CVD 裝置之一例之概略圖。

【實施方式】

[實施發明之的最佳形態]

[0020] 以下，將本發明之太陽能電池之製造方法以參考圖面來進行說明，但本發明並不限定於此。

圖 3、圖 4 為表示在本發明之太陽能電池之製造方法中一實施形態之製造步驟之概略圖。以下，對於各步驟進行詳細說明。

[0021]

(1)基板

如圖 3、圖 4 所示般，本發明中所使用的半導體基板的矽基板 11 可為 n 型，亦可為 p 型，圖 3(A)示為 n 型矽基板，圖 4(A)示為 p 型矽基板。矽單晶基板之情形時，亦可藉由柴式長晶(CZ)法及懸浮帶區法(FZ)法中任一的方法予以製作。矽基板 11 之比電阻，就製作高性能太陽能電池之觀點而言，較佳為 $0.1\sim 20\ \Omega\cdot\text{cm}$ ，更佳為 $0.5\sim 2.0\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。作為矽基板 11，就可得到相對高的壽命(life time)的觀點而言，較佳為摻磷 n 型單晶矽基板。摻磷的摻雜劑濃度較佳為 $1\times 10^{15}\sim 5\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。

[0022]

(2)損傷蝕刻/刻紋(texture)形成

例如，將矽基板 11 浸漬於氫氧化鈉水溶液中，以蝕刻來除去因切片所造成的損傷層。該基板之損傷除去，亦可使用氫氧化鉀等的強鹼水溶液，以氟硝酸等的酸水溶液亦可達成相同之目的。

對已進行損傷蝕刻的基板 11，使形成無規則刻紋。

太陽能電池，一般較佳為在表面(受光面)形成有凹凸形狀。該理由為，為了降低可見光域之反射率，因而必須在受光面以盡可能進行 2 次以上之反射。形成凹凸形狀的一個一個的凸起的尺寸，較佳為 $1\sim 20\mu\text{m}$ 左右。作為代表性的表面凹凸構造，舉例如 V 溝、U 溝。該等可利用研削機來予以形成。又，為了製作無規則的凹凸構造，如使浸漬於氫氧化鈉中添加有異丙醇的水溶液的濕式蝕刻，或其他可使用酸蝕刻或反應性・離子・蝕刻等。尚，由於在圖 3、圖 4 中形成於雙面的刻紋構造細微，故予以省略。

[0023]

(3)n 型擴散層之形成

如圖 3 所示般，當矽基板 11 為 n 型時，於背面塗布包含摻雜劑的塗布劑後，藉由進行熱處理，可使 n 型擴散層 13 形成於背面側之至少一部份，尤其是形成於背面之全面[圖 3(B)]。又，如圖 4 所示般，當矽基板為 p 型時，於受光面塗布包含摻雜劑的塗布劑後，藉由進行熱處理，可使 n 型擴散層 13 形成於受光面[圖 4(B)]。摻雜劑，較佳為磷。n 型擴散層 13 之表面摻雜劑濃度，較佳為 $1\times 10^{18}\sim 5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ，更佳為 $5\times 10^{18}\sim 1\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ 。

熱處理後，藉由玻璃蝕刻等來將附著於矽基板 11 的玻璃成分予以洗淨。

[0024]

(4)p 型擴散層之形成

如圖 3(C)所示般，在受光面進行與 n 型擴散層之形成

5

為相同之處理，使 p 型擴散層 12 形成於受光面整體。或是，亦可將形成有 n 型擴散層 13 的背面彼此進行貼合，藉由以 BBr_3 的氣相擴散，於表面形成 p 型擴散層 12。摻雜劑，較佳為硼；又，p 型擴散層 12 之表面摻雜劑濃度，較佳為 $1 \times 10^{18} \sim 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，更佳為 $5 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

[0025]

(5)pn 接合分離

使用電漿蝕刻機台，來進行 pn 接合分離。該製程為不使電漿或自由基入侵至受光面或背面，將樣本堆疊，以該狀態下將端面削除數微米。接合分離後，藉由玻璃蝕刻等來將附著於基板的玻璃成分、矽粉等予以洗淨。

[0026]

(6)抗反射膜之形成

接著，為了有效地將太陽光之光取入至矽基板內，係於矽基板表面及背面之雙方[圖 3(D)]，或於受光面[圖 4(C)]以形成抗反射膜之氮化矽膜 14。該氮化矽膜亦作用為矽基板表面及內部的鈍化膜之機能。作為氮化矽膜之形成方法，使用如圖 5 所示的遠距離電漿 CVD 裝置 100，以藉由電漿 CVD 法來予以形成。

[0027]

在此，在本發明所使用的遠距離電漿 CVD 裝置 100，如圖 5 所示般，其係具備有：構成成膜室 101 的真空反應室 100c；設置於真空反應室 100c 之上方部並與成膜室 101 為連通，以構成 2 個電漿室 111、112 的 2 個電漿隔

壁部 100a、100b；將真空反應室 100c 內部，即，成膜室 101 進行排氣的排氣裝置 108。而且每電漿室 111、112 為獨立具備有調整導入的載子氣體 116 與反應氣體 117 之流量比的流量控制器 113。尚，電漿隔壁部 100a、100b 具備有未示圖的補助排氣裝置。

[0028] 成膜室 101 為具有：可將在室內已結束上述 pn 接合分離為止之處理的半導體基板 102，進行搬送並支撐的托盤 103；與發熱並透過托盤 103 來將半導體基板 102 進行加熱的加熱塊 104。又，加熱塊 104 與控制該加熱塊 104 的發熱溫度之溫度控制手段 105 為連接。

[0029] 又，電漿室 111、112 係分別由激發部 111a、112a 與活化反應部 111b、112b 所組成的筒狀電漿發生室，該激發部：在該上流側將導入的載子氣體 116 激發(電漿化)，使生成反應活性種(自由基種)；

該活化反應部：在激發部 111a、112a 的下流側，對已激發的載子氣體 116 導入反應氣體 117，並使引起藉由活性反應種的化學反應。

依半導體基板 102 的搬送方向，使電漿室 111、112 依序配置於成膜室 101 之上方，分別的端部開口部為與成膜室 101 連通。又，電漿室 111、112 之端部開口部為配置接近於可成膜於半導體基板 102 之距離，但從該端部開口部所噴出的電漿流為不會直接觸及半導體基板 102 之程度，即，以不使半導體基板 102 為受到電漿損傷之程度之方式，遠離半導體基板 102。

S

[0030] 於激發部 111a、112a 之上部，設置使載子氣體 116 導入於內部的載子氣體導入口 111c、112c，並於激發部 111a、112a 側面設置微波電源 115，其係對已導入於內部的載子氣體照射 2.45GHz 的微波並使放電者。

[0031] 又，於活化反應部 111b、112b 設置使反應氣體 117 導入於內部的反應氣體導入口 111d、112d。

[0032] 在電漿室 111、112，藉由流量控制器 113，使每電漿室 111、112 獨立地調整載子氣體 116 與反應氣體 117 之流量比，之後導入該載子氣體 116 及反應氣體 117，在激發部 111a、112a 中，照射來自於微波電源 115 之微波並使載子氣體 116 激發(電漿化)，而形成電漿領域 110，接著，在活化反應部 111b、112b 中，對已激發的載子氣體 116 導入反應氣體 117 並使活化，在活化反應部 111b、112b 內及從活化反應部 111b、112b 至超出成膜室 101 之領域附近，使引起載子氣體成分與反應氣體成分之化學反應。尚，從電漿室 111、112 之端部開口部，以朝向配置於正下方的半導體基板 102，使上述電漿流噴出。以該狀態，當半導體基板 102 為配置於電漿室 111、112 之端部開口部之下方時，可於半導體基板 102 上形成對應於成膜氣體之載子氣體 116 及反應氣體 117 之組成的皮膜。

[0033] 在本發明中，成膜氣體之中作為載子氣體 116 為使用氨(NH_3)，作為反應氣體 117 為使用 SiH_4 、 Si_2H_6 等的矽烷氣體，藉此變得可形成氮化矽膜。

[0034] 在本步驟為以下述順序來進行成膜處理。即，在遠距離電漿 CVD 裝置 100 之成膜室 101 中，首先，將半導體基板 102 載置於托盤 103 上，以排氣裝置 108 將室內真空排氣後，加熱至指定溫度，藉由流量控制器 113，將流量比為已調整的載子氣體 116 之氮氣及反應氣體 117 之矽烷氣體獨立地導入於每電漿室 111、112 中，如上述般使成為形成有電漿領域 110 之狀態。接著，以在托盤 103 上一邊搬送半導體基板 102，一邊在第一電漿室 111 之端部開口部之下方，將第一氮化矽膜成膜於半導體基板 102 上，接著，移動至導入的載子氣體 116(氮氣)與反應氣體 117(矽烷氣體)之流量比為與第一電漿室 111 相異的第二電漿室 112 之端部開口部之下方，將與該第一氮化矽膜為組成相異的第二氮化矽膜成膜於第一氮化矽膜上，使成為二層構造的氮化矽膜。

[0035] 氮化矽膜之總膜厚，只要依據膜之反射率或半導體基板表面形狀而予以適當設定即可，一般為 60~100nm 左右，特佳為 70~90nm 左右。又，第一氮化矽膜之膜厚較佳為 30~70nm，更佳為 35~55nm 左右；第二氮化矽膜之膜厚較佳為 30~70nm，更佳為 35~55nm 左右。

[0036] 在此，第一電漿室 111 之成膜氣體條件(氣體流量)，只要依據成膜室 101 之形狀、大小、及半導體基板 102 之搬送速度等而予以適當設定即可，例如，連續搬送縱橫尺寸 10cm×10cm~15cm×15cm 的矽基板，並於該矽基板之表面成膜氮化矽膜時，較佳為：氮 50~500sccm，單

矽烷 300~1,000sccm；更佳為：氮 250~350sccm，單矽烷 350~500sccm。

[0037] 又，第二電漿室 112 之成膜氣體條件(氣體流量)，較佳為：氮 300~1,000sccm，單矽烷 10~500sccm；更佳為：氮 450~500sccm，單矽烷 250~300sccm。

[0038] 不論是第一電漿室 111 或第二電漿室 112，當氣體流量為較上述範圍少時，皆有無法形成均勻氮化矽膜之情形；當較上述範圍為多時，有浪費成膜氣體之情形。

[0039] 又，第一電漿室 111 之氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)，較佳為較第二電漿室 112 之氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)為小。具體而言，第一電漿室 111 之氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)較佳為 0.1~1.0，更佳為 0.5~0.8。當此流量比變得未滿 0.1 時，有不適合作為抗反射膜之情形；當變得超過 1.0 時，有無法得到提高鈍化效果之效果之虞。又，第二電漿室 112 之氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)較佳為 1.5~3.0，更佳為 1.5~2.0。當此流量比變得未滿 1.5，或變得超過 3.0 時，有不適合作為抗反射膜之虞。

[0040] 又，作為該情形時之成膜條件，較佳為成膜室 101 內之壓力為 10~100Pa，半導體基板 102 之溫度為 250~600℃，托盤 103 之搬送速度雖然會依照成膜氣體之流量及流量比等而相異，但當形成的氮化矽膜之總膜厚為 60~100nm 時，較佳為 90~150cm/min。

[0041] 如上述般地，使用圖 5 的遠距離電漿 CVD 裝置，藉由以上述成膜條件來形成二層構造的氮化矽膜，可安定形成鈍化效果為優異的氮化矽膜。

[0042]

(7)電極形成

使用網板印刷裝置等，於受光面側及背面側，將包含例如銀的糊料印刷於 p 型擴散層 12 及 n 型擴散層 13 上，塗布成梳形電極圖型狀(指狀電極 15 及背面電極 16)並使乾燥[圖 3(E)、圖 4(D)]。特佳為，使用 p 型來作為矽基板時，於背面側網板印刷以有機黏合劑混合鋁(Al)粉末的糊料，使乾燥而形成背面電極 16。接著，於受光面及背面之雙方[圖 3(F)]，或於受光面[圖 4(D)]，以銀糊料等藉由網板印刷等來形成匯流條電極 17。最後，在燒成爐中，以 500~900℃ 進行 1~30 分鐘之燒成，而形成與 p 型擴散層 12 或 n 型擴散層 13 電氣連接的指狀電極 15、背面電極 16、及匯流條電極 17。尚，圖 3(F)中雖示為指狀電極 15、背面電極 16 為未與擴散層 12、13 連接，圖 4(D)中雖示為指狀電極 15 為未與擴散層 13 連接，但藉由燒成會燒成貫通，實際上與擴散層為連接。

[實施例]

[0043]

以下，舉例本發明之實施例及比較例，更具體說明本發明，但本發明並不限定於該等。

5

[0044]

[實施例 1]

如圖 3 所示般，將結晶面方位(100)、15.65cm 方形、厚 200 μm 、作為切片比電阻 $2\Omega \cdot \text{cm}$ (摻雜劑濃度 $7.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$)的摻磷 n 型單晶矽基板 11 浸漬於氫氧化鈉水溶液中，以蝕刻來除去損傷層，浸漬於氫氧化鉀水溶液中為添加有異丙醇的水溶液中，藉由鹼蝕刻來進行刻紋形成[圖 3(A)]。

於所得到的矽基板 11 之背面，塗布包含磷摻雜劑的塗布劑，之後進行 900℃、1 小時的熱處理，於背面形成 n 型擴散層 13[圖 3(B)]。熱處理後，藉由高濃度氟酸溶液等來將附著於基板的玻璃成分予以除去後，進行洗淨。

接著，將形成有 n 型擴散層 13 的矽基板 11 的背面彼此進行貼合，進行藉由 BBr_3 的氣相擴散，於受光面整體形成 p 型擴散層 12[圖 3(C)]。

接著，使用電漿蝕刻機台，進行 pn 接合分離。以不使電漿或自由基入侵至受光面或背面，將對象以堆疊的狀態下，將端面削除數微米。之後，藉由高濃度氟酸溶液來將附著於基板的玻璃成分予以除去後，進行洗淨。

[0045] 接著，使用如圖 5 所示構成的遠距離電漿 CVD 裝置(型名 SiNA1000、Roth & Rau 公司製)，作為載子氣體 116 使用氨，作為反應氣體 117 使用單矽烷(SiH_4)，藉由流量控制器 113，使第一電漿室 111 之氨氣與單矽烷氣體之流量比(氨氣流量(sccm)/單矽烷氣體流量(sccm))

成爲 0.5，使第二電漿室 112 之氮氣與單矽烷氣體之流量比(氮氣流量(sccm)/單矽烷氣體流量(sccm))成爲 2.0，分別於受光面側的 p 型擴散層 12、及背面側的 n 型擴散層 13 上，層合介電體膜之二層構造的氮化矽膜 14[圖 3(D)]。該等膜厚爲 70nm。

最後，將分別的銀糊料予以電極印刷於受光面側及背面側，乾燥後，以 750℃ 進行 3 分鐘之燒成，而形成指狀電極 15、背面電極 16 及匯流條電極 17[圖 3(E)、(F)]。

[0046]

[實施例 2]

如圖 4 所示般，使用與實施例 1 爲相同的 p 型單晶矽基板來作爲矽基板 11，與實施例 1 相同地，浸漬於氫氧化鈉水溶液中，以蝕刻來除去損傷層，浸漬於氫氧化鉀水溶液中爲添加有異丙醇的水溶液中，藉由鹼蝕刻來進行刻紋形成[圖 4(A)]。於所得到的矽基板 11 之受光面，塗布包含磷摻雜劑的塗布劑，之後進行 800℃、1 小時的熱處理，形成 n 型擴散層 13[圖 4(B)]。熱處理後，藉由高濃度氟酸溶液等來將附著於基板的玻璃成分予以除去後，進行洗淨。

[0047] 接著，使用如圖 5 所示構成的遠距離電漿 CVD 裝置(型名 SiNA1000、Roth & Rau 公司製)，作爲載子氣體 116 使用氮，作爲反應氣體 117 使用單矽烷(SiH_4)，藉由流量控制器 113，使第一電漿室 111 之氮氣與單矽烷氣體之流量比(氮氣流量(sccm)/單矽烷氣體流量(sccm))

5

成爲 0.5，使第二電漿室 112 之氮氣與單矽烷氣體之流量比(氮氣流量(sccm)/單矽烷氣體流量(sccm))成爲 2.0，於受光面側的 n 型擴散層 13 上，層合介電體膜之二層構造的氮化矽膜 14[圖 4(C)]。該膜厚爲 80nm。

接著，將分別的銀糊料及鋁糊料予以電極印刷於受光面側及背面側，乾燥後，以 750℃ 進行 3 分鐘之燒成，而形成指狀電極 15、背面電極 16 及匯流條電極 17[圖 4(D)]。

[0048]

[比較例 1]

實施例 1 中，除了使用如圖 1 所示的直接式電漿 CVD 裝置來取代遠距離電漿 CVD 裝置 100，並於受光面側的 p 型擴散層 12、及背面側的 n 型擴散層 13 上形成膜厚 70nm 的氮化矽膜以外，其他與實施例 1 爲以相同之條件，來製作太陽能電池。

[0049]

[比較例 2]

實施例 2 中，除了使用如圖 1 所示的直接式電漿 CVD 裝置來取代遠距離電漿 CVD 裝置 100，並於受光面側的 n 型擴散層 13 上形成膜厚 80nm 的氮化矽膜以外，其他與實施例 2 爲以相同之條件，來製作太陽能電池。

[0050] 將實施例 1、2 及比較例 1、2 所得到的太陽能電池，在 25℃ 的環境中，以太陽光模擬器(光強度:1kW/m²，氣相層析質譜儀:AM1.5Global)來測定電流電壓特性。結果示於表 1 中。尚，表中的數字，係以實施例 1

、2 及比較例 1、2 所製作的電池各 10 片所得到的平均值。

[0051]

[表1]

	開放電壓 (mV)	短路電流 (mA/cm ²)	填充因子 (%)	變換效率 (%)
實施例 1	648	38.9	79.2	19.9
比較例 1	645	38.3	79.0	19.5
實施例 2	637	36.6	79.0	18.4
比較例 2	632	36.1	79.0	18.0

[0052] 由於實施例 1、2 為藉由如圖 5 的遠距離電漿 CVD 裝置，並以 2 個電漿室的氮氣與矽烷氣體之流量比為分別固定之狀態下來連續進行成膜，故在矽基板表面側為形成富有正的固定電荷的氮化矽膜，因此，鈍化效果為優異，且可生產性優異地安定形成氮化矽膜，並展現出較比較例 1、2 為更高的轉換效率。

[0053] 尚，至此雖已將本發明以圖面所示的實施形態而予以說明，但本發明並不限定於圖面所示的實施形態，其他實施形態、追加、變更、削除等，在所屬技術領域中具有通常知識者所能思及之範圍下可予以變更，只要是能得到本發明之作用效果，任何的樣態皆包含於本發明之範圍內。

【符號說明】

[0054]

1、101：成膜室

- 2、102：半導體基板
- 3、103：托盤
- 4、104：加熱塊
- 5、105：溫度控制手段
- 6：成膜用氣體導入路徑
- 7：高頻電源
- 8、108：排氣裝置
- 10：CVD 裝置
- 10c、100c：真空反應室
- 11：矽基板(n 型或，p 型)
- 12：p 型擴散層
- 13：n 型擴散層
- 14：抗反射膜(氮化矽膜)
- 15：指狀電極
- 16：背面電極
- 17：匯流條電極
- 91、116：載子氣體
- 92：補助排氣
- 93：激發室
- 93a、111c、112c：載子氣體導入口
- 93b：補助排氣口
- 93c：高頻導入部
- 94：配對裝置
- 95、115：微波電源

- 96、110：電漿領域
- 97、117：反應氣體
- 98：反應室
- 98a：主排氣口
- 99：基板座
- 99a：基板
- 100：遠距離電漿 CVD 裝置
- 100a、100b：電漿隔壁部
- 111、112：電漿室
- 111a、112a：激發部
- 111b、112b：活化反應部
- 111d、112d：反應氣體導入口
- 113：流量控制器

發明摘要

※申請案號：102128462

※申請日：102 年 08 月 08 日

※IPC 分類：H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/042 (2014.01)

【發明名稱】(中文/英文)

太陽能電池之製造方法及藉由該製造方法而製造的太陽能電池

【中文】

本發明之課題為提供一種太陽能電池之製造方法，其係可生產性良好地形成由鈍化效果為優異的氮化矽所組成的抗反射膜。

解決課題之技術手段為使用遠距離電漿 CVD 裝置(100)(其係具備有電漿室(111、112)，與每電漿室(111、112)中調整氮氣與矽烷氣體之流量比的流量控制器(113)，該電漿室(111、112)為具有：成膜室(101)；激發氮氣的激發部(111a、112a)；對已激發的氮氣導入矽烷氣體並使進行活化的活化反應部(111b、112b))，在成膜室(101)中搬送半導體基板(102)之同時，藉由來自第一電漿室(111)的電漿流於半導體基板(102)上形成第一氮化矽膜，接著，藉由導入的氮氣與矽烷氣體之流量比為與第一電漿室(111)相異的來自第二電漿室(112)的電漿流，以形成與第一氮化矽膜為組成相異的第二氮化矽膜。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(5)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100：遠距離電漿 CVD 裝置
101：成膜室
102：半導體基板
103：托盤
104：加熱塊
105：溫度控制手段
108：排氣裝置
100a、100b：電漿隔壁部
100c：真空反應室
110：電漿領域
111、112：電漿室
111a、112a：激發部
111b、112b：活化反應部
111c、112c：載子氣體導入口
111d、112d：反應氣體導入口
113：流量控制器
115：微波電源
116：載子氣體
117：反應氣體

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種太陽能電池之製造方法，其係具有使用遠距離電漿化學氣相蒸鍍(CVD)裝置於半導體基板表面形成由氮化矽所組成的抗反射膜的步驟，其特徵為

上述遠距離電漿化學氣相蒸鍍(CVD)裝置具備有成膜室與複數個電漿室，且上述複數個電漿室附設有將分別導入的氮氣與矽烷氣體之流量比調整的流量控制器，

該成膜室：以半導體基板為可移動而配置者；

該複數個電漿室：設置與該成膜室之上方為連通，產生氮氣的電漿流，將矽烷氣體導入該電漿流並使該電漿流以朝向成膜室噴出者；

上述半導體基板為藉由來自第一電漿室的電漿流而形成第一氮化矽膜，進而移動至第二電漿室的下方，藉由基於氮氣與矽烷氣體之流量比為與第一電漿室為相異的電漿流，而形成組成為與上述第一氮化矽膜相異的第二氮化矽膜。

2. 如請求項 1 之太陽能電池之製造方法，其中，上述第一電漿室的氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)為 0.1~1.0。

3. 如請求項 2 之太陽能電池之製造方法，其中，上述第二電漿室的氮氣與矽烷氣體之流量比(氮氣流量/矽烷氣體流量)為 1.5~3.0。

4. 如請求項 1~3 中任一項的太陽能電池之製造方法，其中，上述半導體基板在成為第一導電型矽基板的受光

面側之面，形成有與第一導電型爲相反導電型的擴散層，於該擴散層上形成抗反射膜。

5. 請求項 1~3 中任一項的太陽能電池之製造方法，其中，上述半導體基板在與第一導電型矽基板的受光面成爲相反面側之面之至少一部份，形成有與第一導電型爲相同導電型的擴散層，於形成有該擴散層之面上形成抗反射膜。