(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201228010 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100133428 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日
(51)Int. Cl.： *H01L31/18 (2006.01)* *H01L31/042 (2006.01)*
(30)優先權：2010/09/16 美國 61/383,435
(71)申請人：特殊材料研究及技術公司 (美國) SPECIAL MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY, INC. (US)
美國
(72)發明人：法爾 瑪莉亞 FAUR, MARIA (US) ；法爾 荷莉亞M FAUR, HORIA M. (US) ；法爾 莫西 FAUR, MIRCEA (RO)
(74)代理人：詹銘文；葉璟宗
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：37 共 195 頁

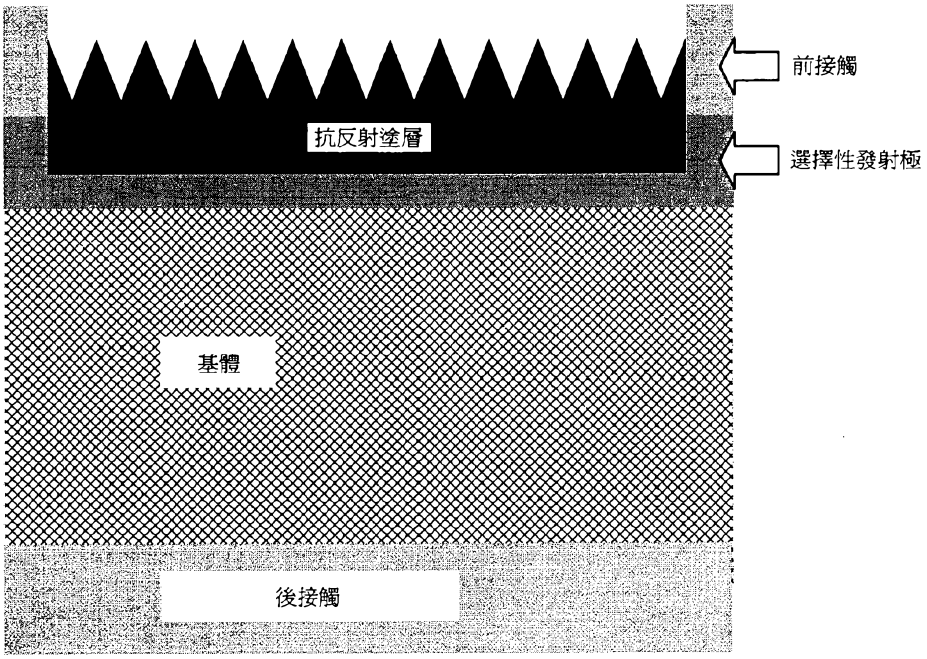
(54)名稱

高效率低成本結晶矽太陽電池的方法、製程與製造技術

METHOD, PROCESS AND FABRICATION TECHNOLOGY FOR HIGH-EFFICIENCY LOW-COST CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

(57)摘要

一種高效率低成本結晶矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術。結晶矽太陽電池包含(但不限於)太陽級單晶矽、多結晶矽、多晶矽多晶矽及微晶矽太陽電池以及太陽電池模組。RTWCG 太陽電池製造技術產生具有梯度折射率之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層及選擇性發射極。所得 SiOx 氧化物之上表面可伴隨生長製程或經由另一溫和濕化學步驟進行紋理化。此技術利用先前在美國專利 6,080,683、6,593,077 及 6,613,697 中揭露之改良 RTWCG 方法及製程。本文所述之新穎 RTWCG SiOx 生長調配物將：(i)當場化學清洗電池表面(包含金屬化表面)，使其為互連作準備，(ii)產生梯度折射率 SiOx 抗反射塗層，其使發射極表面鈍化且具有任何已知單層抗反射塗層之最低 AM1.5 平均加權反射率，(iii)同時藉由選擇性回蝕發射極表面之未金屬化部分產生極有效的選擇性發射極。RTWCG SiOx 抗反射塗層/選擇性發射極/紋理化氧化物製程及太陽電池製造技術與諸如太陽電池效率增強擴散及改良之金屬化技術的現有太陽電池及太陽電池模組製程步驟相容。


抗反射塗層
前接觸
選擇性發射極
基體
後接觸

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201228010 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100133428 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 09 月 16 日
(51)Int. Cl.： *H01L31/18 (2006.01)* *H01L31/042 (2006.01)*
(30)優先權：2010/09/16 美國 61/383,435
(71)申請人：特殊材料研究及技術公司 (美國) SPECIAL MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY, INC. (US)
美國
(72)發明人：法爾 瑪莉亞 FAUR, MARIA (US) ；法爾 荷莉亞M FAUR, HORIA M. (US) ；法爾 莫西 FAUR, MIRCEA (RO)
(74)代理人：詹銘文；葉璟宗
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：35 項 圖式數：37 共 195 頁

(54)名稱

高效率低成本結晶矽太陽電池的方法、製程與製造技術

METHOD, PROCESS AND FABRICATION TECHNOLOGY FOR HIGH-EFFICIENCY LOW-COST CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

(57)摘要

一種高效率低成本結晶矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術。結晶矽太陽電池包含(但不限於)太陽級單晶矽、多結晶矽、多晶矽多晶矽及微晶矽太陽電池以及太陽電池模組。RTWCG 太陽電池製造技術產生具有梯度折射率之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層及選擇性發射極。所得 SiOx 氧化物之上表面可伴隨生長製程或經由另一溫和濕化學步驟進行紋理化。此技術利用先前在美國專利 6,080,683、6,593,077 及 6,613,697 中揭露之改良 RTWCG 方法及製程。本文所述之新穎 RTWCG SiOx 生長調配物將：(i)當場化學清洗電池表面(包含金屬化表面)，使其為互連作準備，(ii)產生梯度折射率 SiOx 抗反射塗層，其使發射極表面鈍化且具有任何已知單層抗反射塗層之最低 AM1.5 平均加權反射率，(iii)同時藉由選擇性回蝕發射極表面之未金屬化部分產生極有效的選擇性發射極。RTWCG SiOx 抗反射塗層/選擇性發射極/紋理化氧化物製程及太陽電池製造技術與諸如太陽電池效率增強擴散及改良之金屬化技術的現有太陽電池及太陽電池模組製程步驟相容。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於可在各種基板上生長之 SiOx 薄膜塗層的室溫濕化學生長（Room Temperature Wet Chemical Growth，RTWCG）方法及製程。適合的基板包含（但不限於）Si、Ge、III-V 族、I-III-VI 族及 II-VI 族化合物半導體。其他適合的基板包含碳纖維及碳富勒烯(fullerene)(單壁及多壁奈米碳管）以及金屬基板。RTWCG 方法及製程尤其適合於在 Si 基板（用於製造基於矽之電子及光子（光電子）元件應用）上生長薄膜。

本發明是關於先前由三個美國專利：6,080,683、6,593,077 及 6,613,697 詳細描述之基於 RTWCG SiOx 之改良方法及製程。所述製程產生適用作低反射率單層抗反射塗層（single layer antireflection coating，SLARC）之梯度折射率 SiOx 薄膜氧化物層。同時，其可清洗矽太陽電池表面同時產生極佳選擇性發射極（selective emitter，SE）及紋理化氧化物（textured oxide，TO）。簡要先前技術描述如下。

【先前技術】

二氧化矽（SiO_2）形成平面技術之基礎。在工業實踐中，電子及光子元件之介電塗層最常藉由在乾燥或濕潤氧氣環境中在 900℃至 1200℃範圍內之溫度下使矽（Si）熱氧化而形成。SiO_2 亦可藉由化學氣相沈積（chemical vapor deposition，CVD）技術在較低溫度（200℃-900℃）下沈

積於各種基板上。

熱生長及 CVD 生長之基於 SiO_2 之層可用作使元件接面鈍化之擴散遮罩，用作 Si 技術中之電絕緣材料、介電材料，且用作用於 III-V 族化合物半導體技術中之植入-活化退火的覆蓋層。對於高效率結晶矽太陽電池應用，薄膜 SiO_2 層可用於前表面及後表面鈍化，且用作多層抗反射塗層（antireflection coating，ARC）結構中之第一層 ARC。

在低溫下生長介電膜由於降低之資金成本、高生產以及與使用習知高溫生長/沈積技術生長介電薄膜相關之技術約束而對於大多數元件應用極具吸引力。薄介電膜近室溫生長/沈積技術為本領域中已知，且主要用於微電子/光子（光電子）元件應用。這些低溫方法之一實例為物理氣相沈積製程，其包含：非反應性（習知）或反應性電阻製程、感應或電子束蒸鍍製程、反應性或非反應性 dc 或 RF 磁控管製程及離子束濺鍍製程。

已熟知使用陽極氧化在半導體表面上室溫生長介電層。其可在 Si 基板上生長達 200 奈米厚之 SiO_2 層，且自下層 Si 基板耗用約氧化物厚度的 0.43 倍。其原則上可用於產生使矽表面鈍化之單層 ARC（或多層 ARC 結構中之第一層 ARC）。回蝕發射極表面之所謂的無感層（dead layer）（亦即未藉由金屬化覆蓋之發射極表面）將為太陽電池及其他電子及光電子元件應用帶來有用效益。令人遺憾地，陽極氧化與金屬化方案不相容，從而限制其用作熱生長或 CVD 沈積之 SiO_2 之替代方法。

本領域中已知使用有機金屬溶液沈積 SiO_2 介電層。介電層藉由將基板浸入有機金屬溶液中，藉由在基板上噴灑有機金屬溶液，或藉由在將少量有機金屬溶液塗覆於基板後旋轉基板而塗覆。塗覆有機金屬溶液後，必須藉由加熱基板至約 400℃去除溶液之溶劑部分。

大量專利、專利申請案及已公開論文描述在各種基板（包含矽表面）上沈積 SiO_2 及 $SiO_{2-x}F_x$ 層的近室溫相關製程。所謂液相沈積（liquid-phase deposited，LPD）之 SiO_2 技術最初在 1950 年由湯姆森（Thomsen）等人提出用於在鹼石灰矽酸鹽玻璃之表面上沈積 SiO_2。LPD 基於 H_2SiF_6 與水形成氫氟酸及固體 SiO_2 之化學反應。首先用 SiO_2 粉末使 H_2SiF_6 溶液飽和（通常呈溶液-凝膠形式）。在將玻璃浸漬於溶液中前，可添加與氟矽酸（hydrofluorosilicilic acid）反應之試劑（諸如硼酸）至溶液中，以用二氧化矽過度飽和。如韓相敏（Sang M. Han）等人所示，LPD 製程為 SiO_2 沈積與蝕刻之間的競爭。不考慮配方中的小變化，總可逆化學反應為：

$$H_2SiF_6 + 2\ H_2O \leftrightarrow 6\ HF + SiO_2。$$

上述 SiO_2 LPD 方法之主要缺陷之一為極低沈積速率。C. F. 葉（C. F. Yeh）等人主張使用氟矽酸 $SiO_{2-x}F_x$（x 為約 2%），沈積速率為 110 奈米/小時。吾等用 LPD 方法進行之實驗表明 LPD SiO_2 對 Si 表面之黏著性相對不良，

且吾等獲得之最大生長速率小於 25 奈米/小時。黃千榕（Chien-Jung Huang）在 Si 上使用經最佳化之 SiO_2 LPD，展示在 Si 上之最大 SiO_2 生長速率為 360 埃/小時（36 奈米/小時）。即使假定整個沈積時間中沈積速率為恆定 110 奈米/小時，這些沈積速率對於實際 ARC 應用仍過低；對於太陽電池應用，將需要超過 1 小時來沈積幾乎最佳之 ARC 厚度 130 奈米。

高生長速率 RTWCG SiOx 薄膜介電層

美國專利 6,080,683、美國專利 6,593,077 及美國專利 6,613,697 詳細描述使用所謂的在矽（Si）基板上室溫濕化學生長（RTWCG）基於 SiOx 之薄膜介電層以用於各種電子（微電子）及光電子（光子）應用的快速 SiOx 生長技術。

題為「矽上基於 SiO 之氧化物的室溫濕化學生長製程（Room Temperature Wet Chemical Growth Process of SiO Based Oxides on Silicon）」之美國專利第 6,080,683 號及題為「使用在基板上室溫濕化學生長基於 SiO 之氧化物的製程製備薄膜介電層的方法（Method of Making Thin Films Dielectrics Using a Process for Room Temperature Wet Chemical Growth of SiO Based Oxides on a Substrate）」之美國專利第 6,593,077 號描述在半導體基板上進行之 RTWCG SiOx 方法及製程，包括：

i.提供包括矽源、吡啶化合物及還原氧化水溶液之反應混合物；

ii.提供促進反應之催化劑；

iii.使混合物與基板反應形成所述氧化矽層。

美國專利第6,080,683號及美國專利第6,593,077號中揭露之高生長速率RTWCG SiOx薄膜使用RTWCG製程使用商品級34% H_2SiF_6在矽及其他半導體基板上生長。其他液體前驅物包含（但不限於）矽源（諸如$(NH_4)_2SiF_6$）、水性催化劑（諸如$K_3Fe(CN)_6$及Fe EDTA）及電子傳遞組分（諸如氯化N-(正丁基)吡啶鎓（n-BPCl））。可藉由使用如下物質達成SiOx氧化物在矽基板上之高生長速率生長：商品級有機及無機矽源、吡啶化合物（亦即氯化N-(正丁基)吡啶鎓）、基於Fe^{2+}/Fe^3之氧還水溶液、有機或無機均質共催化劑及非侵入性添加劑（包含NaF、KOH、NH_4F及HF（水溶液））。在上述發明之一較佳實施例中，SiOx生長溶液藉由將2體積份至5體積份34% H_2SiF_6與2體積份至5體積份0.5莫耳濃度$K_4Fe(CN)_6$（水溶液）、1份至3份60% H_2SiF_6（水溶液）及0體積份至4體積份5% n-BPCl（水溶液）混合而製備。用含SiO_2之化合物（諸如二氧化矽、矽膠及各種其他添加劑）使此溶液飽和。

如此處所用之術語SiOx介電層之RTWCG製程意謂$Si_xO_yX_z$層之室溫（例如10℃-40℃）濕化學生長製程，其中x為0.9至1.1，y為0.9至1.1，且z為0.01至0.2。Si表示矽，O表示氧，且X為氟（F）、碳（C）、氮（N）或這些物質與鐵（Fe）、鈀（Pd）、鈦（Ti）或其他微量級（trace-level）金屬及非金屬污染物之組合，視所用氧還系

統、催化劑及非侵入性添加劑而定。

藉由使用上述生長溶液調配物，在各種半導體基板上生長之 SiOx 氧化層具有相對較低的生長速率及相對較高的金屬及非金屬雜質濃度。其相較於使用題為「半導體基板上之低金屬雜質 SiO 薄膜介電層（Low metallic Impurity SiO Thin Film Dielectrics on Semiconductor Substrates）」之美國專利第 6,613,697 號所述的生長溶液調配物生長的 SiOx 氧化層具有較差的電學特性及介電特性。視生長溶液之組成而定，美國專利第 6,613,697 號中所述之 Si 表面上之 RTWCG SiOx 生長速率在 1 奈米/分鐘至高於 100 奈米/分鐘範圍內。

在美國專利第 6,613,697 號之一較佳實施例中，生長溶液之所有有機組分均替換為無機組分。僅無機組分用於矽源，且去除基於吡啶之化合物。添加氧還添加劑及催化劑組分之各種無機水性 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$（n 為 0 至 4，m 為 1 至 4）組合至上述生長溶液中。RTWCG SiOx 薄膜層在各種半導體基板上以較高生長速率生長，且具有較低金屬及非金屬雜質濃度。此外，當與在含有有機組分之溶液中生長之 RTWCG SiOx 薄膜比較時，所得薄膜之介電特性得到改良。

抗反射塗層先前技術

抗反射塗層（ARC）包含於太陽電池設計中，以實質上減少反射光之量。裸 Si 失去 42% 1.1 微米長波長之光，37% 1 微米波長之光及約 54% 0.4 微米短波長之光。紋理

化前表面（諸如規則間隔之角錐或多孔矽（PS））可使 0.4 微米-1.2 微米波長範圍內之 AM 1.5 平均加權反射降低至 12%-18%。

抗反射塗層之最佳厚度由下式計算：$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1}$。對於由折射率為 n_1 之透明材料製成的四分之一波長 ARC 及入射於塗層上的自由空間（free-space）波長為 λ_0 的光，產生最小反射之厚度為 d_1。因為折射率具有波長依賴性，故近零反射僅可能對於單一波長發生。ARC 之折射率及厚度必須使得波長為 0.6 微米之光的反射最小，因為此波長接近太陽光譜之峰功率（peak power）。多個抗反射塗層之方程式比單一層之方程式複雜（王（Wang）等人）。藉由適當地調節兩個層之折射率及厚度，理論上可產生兩個最小值及低至 3%之總反射率。

平滑表面（例如 MgF_2、SiO_2、SiO、SiN_x、TiO_2 及 Ta_2O_5）上之適當 SLAR 可使 0.4 微米-1.1 微米波長範圍內之 AM1.5 平均加權反射（average weighted reflection，AWR）降至 12%-16%。對於經最佳化之 CVD 沈積之 SiN_x ARC（其成為矽太陽電池 ARC 應用之標準），AM1.5 AWR 為約 12%，其中如由賴特（Wright）等人對於假定膜折射率 n 為 1.95 且厚度 d 為 81 奈米之平坦 c-Si 計算，模擬之最小 AWR 為 10.4%。

在生產環境中能否獲得模擬之最小 SiN_x SLAR AWR 尚需觀察。但即使獲得模擬之反射率，10.4%反射率下之反射損失仍過高。工業上仍需要產生經由雙層 ARC、紋理

化矽太陽電池表面或兩者進一步降低反射率的實用低成本方法。然而，此方法對於大多數商業太陽電池應用因成本過高而受限。

對於具有設計良好之單層或雙層 AR 塗層（諸如 ITO/SiO_2、ZnS/MgF_2、TiO_2/MgF_2 及 TiO_2/Al_2O_3）的紋理化表面，AM1.5 AWR 已降至 3%與 8%之間。已報導大量關於雙層 ARC 之研究。已發現膜厚度變化最穩定之組態為在基板上具有高折射率（n）且對環境具有低折射率之設計[鮑豪斯（Bauhaus）等人]。

在紋理化表面上難以沈積均一 AR 塗層，此是因為 PS 結構之奈米尺寸化特徵使得難以經由習知技術沈積或生長均一 ARC。某些電池製造商由於此問題而不使用 ARC；其所付出的代價為效率相對損失多達 10%，且存在表面穩定性問題。

藉由電子束濺鍍沈積之氟化鎂/硫化鋅（MgF_2/ZnS）雙層[希德（Cid）等人]與藉由大氣壓力化學氣相沈積法沈積之氧化鈦（TiO_2）雙層[理查茲（Richards）]在寬波長範圍內均展示極低反射率。然而，兩種技術均需要各別熱生長之氧化矽（SiO_2）層以用於表面鈍化。此基本上使所述技術獲得具有相關高成本及設計缺陷（諸如對近 UV 及藍光之高吸收）的三層 ARC。

使用大氣壓力化學氣相沈積（atmospheric pressure chemical vapor deposition，APCVD）系統在不同沈積條件下在平面矽晶圓上沈積兩個 TiO_2 薄膜。對於 TiO_2 DLAR

塗層，在空氣中獲得之 AWR 值為 6.5%（量測值），且在玻璃下獲得之 AWR 值為 7.0%(計算值)[理查茲(Richards)等人]。

在平滑發射極 Si 太陽電池上沈積旋塗之 TiO_2 單層、SiO_2/TiO_2 雙層（double-layer，DLAR）及 SiO_2/SiO_2-TiO_2/TiO_2 三層（triple-layer，TLAR）ARC [連恩（Lien）等人]，平均光反射率（400 奈米-1000 奈米）分別為約 9.3%、6.2%及 3.2%。使用 TLAR ARC 可使 c-Si 太陽電池之效率改良 39%。

焦（Jiao）及艾倫（Al）主張藉由使用經典 TiO_2/SiO_2 梯度 DLAR 塗層獲得 40%至 46%的創紀錄的光電流增益。根據艾肯(Aiken)，完全去除反射損失使得使用 ARC 後的最大理論光電流增益為約 53%。

近年來報導具有梯度折射率 AR 塗層、厚度計為 60 奈米至 160 奈米且由二氧化矽（SiO_2）及二氧化鈦（TiO_2）製成的七層 ARC 設計[郭（Kuo）等人]。底部兩個層為 TiO_2，繼而為由共濺鍍 SiO_2 及 TiO_2 形成的三個中間層。頂部兩個層由極低折射率為 1.22 及 1.09 之傾斜 SiO_2 奈米棒組成，其傾斜角使用精確地決定折射率的傾斜角度沈積技術產生。根據郭（Kuo）等人，相較於裸矽太陽電池的總太陽能至電能轉換效率改良自用四分之一波長塗層獲得的 20.5%增加至 42.7%。

力平斯基(Lipinski)等人報導了矽太陽電池之梯度折射率氧氮化物 ARC 理論光學最佳化的結果。力平斯基等

人使用藉由 RF 電漿增強化學氣相沈積系統沈積之 SiN_x:H 層的實驗光學數據。對於具有低折射率（在 600 奈米下為 2.1）及陡峭濃度分佈曲線（其為 DLAR SiO_2-SiN_x:H 的特徵）之 SiN_x:H，用 SiO_xN_y 梯度層獲得的短路電流（short-circuit current，Jsc）最高改良為 44.6%。

選擇性發射極先前技術

當前，網版印刷矽太陽電池使用 n+/p 發射極，所述發射極經擴散以使得薄層電阻在 40 歐/平方單位-60 歐/平方單位範圍內，且表面摻雜濃度大於 2×10^{20}/立方公分。需要高表面摻雜及低薄層電阻，以獲得約 1 微歐-平方公分之可接受之接觸電阻以及空間電荷區中之低接面分流（shunting）及複合（recombination）。然而，此種發射極由於不良藍光響應（高發射極複合及自由載流子吸收）而具有低開路電壓（高發射極表面複合以及高表面摻雜及奧格複合（Auger recombination））以及不良短路電流。接觸電阻為約 1.0×10^{-4} 歐-平方公分的良好網版印刷接觸、薄層電阻大於 100 歐/平方單位且表面摻雜為約 10^{19}/立方公分之發射極為開發高效率工業太陽電池之主要任務。

為降低製造成本，用於前接觸製造之工業技術需要深且高度摻雜之接面，以獲得可接受之低接觸電阻，且避免金屬雜質向接面、空間電荷及主體發射極區滲透。習知網版印刷金屬化製程中所用之典型發射極薄層電阻為 50 歐/平方單位-80 歐/平方單位。小規模製造使用 $POCl_3$ 或固體 P_2O_5 摻雜劑源及敞口管式爐來執行擴散。大規模製造使用

網版印刷、噴塗或旋塗各種含磷膏及液體摻雜劑源，繼而用傳送帶式爐擴散。

不具有優良品質選擇性發射極之電池的發射極薄層電阻為 50 歐/平方單位-80 歐/平方單位，且其填充因子（fill factor，FF）通常小於 76%。發射極薄層電阻愈高之電池的 FF 愈低是歸因於高接觸電阻、高側向發射極電阻及網版印刷接觸之相關低金屬電導率。為自改良之發射極表面鈍化獲得全部效能效益，必須設計發射極之摻雜分佈以使其在柵線之間輕摻雜，而在其下方重摻雜。此尤其適用於具有網版印刷柵線之習知工業太陽電池，在所述柵線下方需要重摻雜基板以獲得可接受之低接觸電阻。

具有選擇性發射極之電池因為自主動發射極表面移除無感層而具有較大短路電流（short circuit current，Isc）。發射極表面之鈍化亦有益，使得主體暗電流（bulk dark current，J_{ob}）為開路電壓（open circuit voltage，V_{oc}）之控制性限制因素。柵線下改良之導電率降低串聯電阻，而提高分流電阻，歸因於柵區中之較深接面提供的抵抗柵金屬之部分「擊穿（punch-thru）」額外保護範圍。因為柵線下方之矽導電性較高，故可使用較窄之線，所述線可分隔較遠展佈，從而使柵陰影區較小。

在網版印刷之情況下，選擇性發射極難以尤其經由一步製程獲得。極其重要之 SE 效率增強特徵被延遲使用是因為此選擇性圖案化發射極摻雜分佈以往是使用昂貴的光微影技術或先進的網版印刷對準技術以及多個高溫擴散步

驟獲得。近年來，已嘗試數種創新技術來形成網版印刷選擇性發射極電池。迄今為止，選擇性發射極尚未顯著發揮作用，因為：

i.網版印刷提供「簡易性及低[投資]成本」[塔朱諾, B.（Tjahjono, B.）等人, 2008]；

ii.「簡單地產生選擇性發射極並不容易」[赫希曼, W.（Hirshman, W.）, 2008]；

iii.驗證新穎電池概念之即刻投資回報率（return-on-investment，ROI）的挑戰；

iv.新穎電池概念之標準化生產線設備的可用性；

v.可能需要圖案化摻雜區及在重摻雜區上進行「前側金屬化之極精確對準」[梅森, N.（Mason, N.）, 2009]；

vi.以往，強扇區生長（strong sector growth）將電池製造商置於輕鬆境地；

vii.通常優先向效率為約 14%-16%之『標準』生產線提供經費。

習知 SE 技術可分成三大類：

a.經由遮蔽及蝕刻而不進行對準製造的選擇性發射極電池[麻衣, L.（Mai, L.）等人, 2006]；

b.藉由自對準而無需遮蔽或蝕刻製造的選擇性發射極電池[塔朱諾, B.（Tjahjono, B.）等人, 2008]；

c.藉由自對準自摻雜 Ag 膏製造的選擇性發射極電池[赫希曼, W.（Hirshman, W.）及布克, F.（Book, F.）等人, 2008]。

技術（a）及技術（b）一般費時且略昂貴。技術（c）很重要，因為 Ag 在 Si 中之擴散率高於 P，從而可能產生高接面洩漏電流及高接面理想因子。

高效率結晶矽太陽電池先前技術

根據 1992 年至 2008 年所選 IEA 國家的「光伏應用趨勢」調查報告（2009 年 9 月公開）:「單晶矽（c-Si）PV 電池具有 15%至 18%之商業效率（Single crystal silicon (c-Si) PV cells have commercial efficiencies between 15% and 18%）」及「多結晶矽（mc-Si）電池，其因生產較低廉而變得愈加普及，但略顯不太有效，平均轉化效率為約 14%（Multicrystalline silicon (mc-Si) cells, which are becoming increasingly popular as they are less expensive to produce but are marginally less efficient, with an average conversion efficiency around 14%）」。

低成本高效率太陽電池為光伏（photovoltaic，PV）系統之大規模接受性的關鍵。用新穎材料及製程步驟技術再設計之小面積太陽電池已產生多個實驗室電池方案，得到超過 20%之電池效率。兩種小面積實驗室規模方法（最初由利基市場（niche market）（諸如太陽能車）使用）為發射極鈍化後側局部擴散（passivated emitter with rear locally diffused，PERL）電池及交錯式後接觸（interdigitated back contact，IBC）電池。儘管這些及其他實驗室電池設計已提高 c-Si 太陽電池之效率，但迄今為止，這些電池均未使用低成本太陽級矽基板，且其中僅有極少數使用低成本製

造技術製程步驟（諸如網版印刷金屬化）。

新南維爾士大學（University of New South Wales）對小面積電池使用微電子技術製造的 PERL 電池已記錄24.7%之高效率（AM1.5 光譜）。較低成本的雷射開槽埋入式接觸（laser-grooved buried contact，LGBC）太陽電池技術基於 PERL 電池技術且在澳大利亞新南維爾士大學開發出。在授權協議下，英國石油太陽能公司（BP Solar）進一步開發出 LGBC 電池設計且已將其引入大量生產中。

IBC 電池技術最初需要高度複雜的製造製程。在所述製程經溝槽台面設計（trench mesa design）（所述設計僅涉及一個光微影步驟且無對準步驟）簡化後，IBC 電池現由太陽能公司（SunPower Corporation）大量生產。使用此方案，太陽能公司對於大面積 c-Si 太陽電池獲得創紀錄之高一個太陽強度（one-Sun）效率。自 2000 年以來，數種其他高效率實驗室矽電池（諸如三洋株式會社（Sanyo）的 HIT 電池）已引入大量生產中或仍在開發中。

開發高效率矽太陽電池的目標不僅為提高效率而且為節約成本。節約成本之重點為製造具有所設置之峰值功率的單元所需的製程步驟之數目及複雜性、材料消耗及能量消耗。選擇致勝技術之其他重要因素包含環境態樣以及標準及製造工程化（諸如製程自動化及控制）。

【發明內容】

本發明是關於一種使用基於低成本室溫濕化學生長（RTWCG）SiOx/ARC/SE/（TO）之製程、設計及技術製造

高效率低成本結晶矽太陽電池及太陽電池模組的 RTWCG SiOx 方法及製程。本發明使用簡單的 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池設計、或 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構設計、或 n+/p/p+ 或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 效率增強之太陽電池結構設計。

本發明之一目的為提供一種使用如先前在美國專利第 6,080,683 號、美國專利第 6,593,077 號及美國專利第 6,613,697 號中所述之改良 RTWCG SiOx 製程在矽基板上快速生長具有低金屬及非金屬雜質濃度的 SiOx 薄膜介電層以用於高效率低成本結晶矽太陽電池應用的 RTWCG 方法。

另一目的為提供一種使用包括所有無機組分之 SiOx 生長溶液且使用或不使用矽源的 RTWCG SiOx 製程。

另一目的為提供一種使用基於豐富、低成本且與環境法規相容之組分的 SiOx 生長溶液的 RTWCG SiOx 製程。

另一目的為提供一種使用具有長儲存期限之 SiOx 生長溶液的 RTWCG SiOx 製程。

另一目的為提供一種高生長速率 RTWCG SiOx 製程，其具有良好 SiOx 薄膜均一性、低應力、與矽表面之良好黏著性及良好一致性。

另一目的為提供一種製造 SiOx 薄膜的 RTWCG SiOx 製程，所述 SiOx 薄膜在長期曝露於濕度、溫度變化、UV 光、可見光及高強度電漿後穩定。

另一目的為提供一種 RTWCG 製程，其中在 RTWCG

SiOx 薄膜在未金屬化表面上生長前，SiOx 生長溶液對裸（無 ARC）太陽電池表面（包含金屬化表面）進行當場（in-situ）清洗。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中 SiOx 生長溶液與裸矽太陽電池之網版印刷前金屬化及後金屬化相容。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其使得 SiOx 薄膜介電層嚴格地在未金屬化太陽電池表面上而非金屬化表面上生長，從而使電池為互連（interconnect）作準備。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 薄膜生長製程，其在 Si 電池發射極表面上產生梯度折射率，以用作具有低空氣質量 1.5（air mass 1.5，AM1.5）平均加權反射率（AWR）及低可見光吸收的抗反射塗層（ARC）。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中 SiOx 薄膜使未藉由金屬化覆蓋之 Si 太陽電池表面鈍化。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中 SiOx 薄膜使網版印刷之前側基於銀之柵線及鋁後接觸（contact）鈍化。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中薄膜 SiOx 在藉由回蝕發射極未金屬化表面達足夠深度以完全移除重摻雜無感層而形成所謂的選擇性發射極（SE）效率增強特徵的同時生長。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中在平滑矽表面上生長之 SiOx 薄膜的表面經紋理化，形成所謂的

紋理化氧化物（textured oxide，TO）效率增強特徵。

另一目的為在單一短 RTWCG SiOx 製程步驟內提供所有上述需要及效率增強電池設計特徵，及形成簡單但高效的 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池結構及 n+/p/p+及 p+/n/n+ SiOx ARC/SE/TO 效率增強電池結構，以用於使用太陽級 c-Si、mc-Si 及多晶矽基板的高效率低成本結晶矽太陽電池。

另一目的為提供在 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）及 n+/p/p+及 p+/n/n+ SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構設計中包含在發射極中具有所謂彎折與尾型（kink-and-tail）淨多數載流子濃度擴散分佈曲線且其中彎折淺且尾部陡峭的效率增強特徵的可能性。

另一目的為提供一種用於高效率 n+/p/p+及 p+/n/n+結晶矽太陽電池結構的 RTWCG SiOx/ARC/SE/TO 製程、電池設計及技術，其中 n+及 p+擴散在單一高擴散製程步驟中使用網版印刷或旋塗於基板上之經稀釋液體或固體擴散源進行。

另一目的為提供一種用於高效率 n+/p/p+及 p+/n/n+結晶矽太陽電池結構之 RTWCG SiOx 製程，其中 n+及 p+擴散在單一高溫擴散製程步驟中進行而無需各別邊緣分離（separate edge）製程步驟。

另一目的為提供一種用於任何平坦表面結晶矽發射極上的 n+/p-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構設計、方法、製程及技術，以及用於任何平滑或紋理化發射

極表面上的 n+/p-Si RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池結構設計、方法、製程及製造技術，且其與包含（但不限於）如下所有結晶 Si 材料相容：半導體級及太陽級柴氏（Czochralski，Cz）或浮區（float zone，FZ）單晶 Si（c-Si）、多結晶 Si（mc-Si）、多晶矽及線帶（string ribbon）Si。

另一目的為提供一種與 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構同等良好地發揮作用的 n+/p-Si RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 太陽電池結構及技術。

另一目的為提供一種 RTWCG SiO_x 方法、n+/p-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 及 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程及技術，其稍作改良可與介於習知單面平面結晶矽設計至其他不太習知之 Si 太陽電池電池結構（包含（但不限於）垂直多接面（Vertical Multi-Junction，VMJ）、球狀電池及雙面 n+pp+或 p+nn+結晶矽太陽電池結構）範圍內的其他結晶矽太陽電池設計結合使用。

另一目的為包含用於具有平坦或紋理化發射極表面之電池的 n+/p-Si 或 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE 及用於具有平坦表面之電池的 n+/p-Si 或 p+/n-Si 及 n+pp+或 p+nn+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO、目前先進技術之材料及效率增強太陽電池製程步驟，包含（但不限於）提供低前表面及後表面複合且確保強前表面及後表面場之先進擴散技術的新穎技術方案、較佳網版印刷膏及達成相較於目前技術之金屬化較窄、縱橫比較高、較具導電性、接觸電阻較低且退火溫度較低的金屬化程序。

另一目的為提供一種在各種基板上生長 RTWCG SiOM（其中 M 為相容金屬）以形成用於薄膜太陽電池及各種其他潛在應用的優良品質所謂透明導電塗層（transparent conductive coating，TCO）的方法及製程。

另一目的為提供一種製造併有 RTWCG SiOM TCO 特徵之高效率低成本非晶矽太陽電池的製程、設計及技術。

另一目的為提供各種其他基於平面矽之電子及光子（光電子）元件應用的實例，所述應用可受益於 n+/p-Si 或 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE（/TO）方法、製程及技術，或可潛在地受益於低至中等-高介電常數 RTWCG SiOx 薄膜介電層或高透明度、合適電阻率及相對較低反射率之 RTWCG SiOM TCO 的併入。

本發明之上述及其他目的、特徵及優點將由以下如隨附圖式中所說明之本發明較佳實施例的更特定描述而顯而易見。

【實施方式】

本發明揭露一種用於高效率低成本結晶矽（Si）太陽電池的 RTWCG SiOx 方法及製程、新穎 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池設計及製造技術，所述結晶矽太陽電池包含（但不限於）單晶 Si（c-Si）、多結晶 Si（mc-Si）、微晶 Si（μc-Si）及多晶矽（poly-Si）太陽電池及太陽電池模組。RTWCG SiOx 方法及製程使用先前揭露之室溫濕化學生長（RTWCG）方法及製程（參見美國專利：6,080,683 及 6,593,077 及 6,613,697）的改良形式。

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池設計及技術藉由使用低成本網版印刷金屬化方案，藉由減少高溫製造步驟數及藉由減少製造步驟之總數來降低製造成本。在降低製造成本之同時，所述技術亦藉由使用包含效率增強特徵（諸如梯度折射率 RTWCG SiOx ARC）之電池設計結構提高電池轉化效率。伴隨 ARC 形成，所述技術產生極佳品質 SE 及 RTWCG SiOx 紋理化。RTWCG SiOx 紋理化藉由進一步增加光捕捉來改良 ARC 已經很低的反射率。

圖 1 展示由斯派瑪特公司（SPECMAT, Inc）設計且開發的高效率低成本 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶太陽電池的橫截面圖。本文所述之方法及製程是關於新穎結晶太陽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計，其含有：（i）使電池表面充分鈍化且為極佳 ARC 的 SiOx 薄膜介電層，（ii）優良品質 SE 以及（iii）平坦或紋理化 SiOx（TO）表面。

紋理化特徵僅應用於具有起始平坦前表面之電池。其可經由另一短溫和濕化學步驟或藉由使用伴隨 ARC 及 SE 之形成產生紋理化的高生長速率 RTWCG SiOx 溶液調配物產生。不同之處為 ARC、SE 及 TO 增強特徵可在單一步驟中產生。

儘管相較於 RTWCG SiOx 膜，高溫 SiO_2 鈍化層使表面更充分鈍化，且技術複雜的發射極鈍化後側局部擴散（rear locally diffused，PERL）電池的埋入式接觸更具導電性且遮擋更少，但新穎 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計（圖 1）含有所有其他效率增強功能性特徵。其具有極

低反射率、優良品質選擇性發射極及藉由更複雜 PERL 技術提供的後表面鈍化。

值得注意的是，RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計之平滑發射極使電流向柵指（grid finger）之側向流動的電阻損耗最小。此與使用紋理化發射極表面之其他高效率電池設計（諸如 PERL 電池）形成對比。對於這些其他電池設計，電阻損耗可能為造成較低填充因子（fill factor，FF）之限制因素。

相較於低效率至中等效率矽電池設計，併有平滑發射極表面及紋理化 SiOx ARC 之 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 的電池設計在電池效率方面獲勝。此歸因於顯著減少的發射極薄層電阻率損耗、較低的接觸電阻、較高的分流電阻及較低的二極體理想因子。此外，相較於最習知之在設計中不包含 SE 或包含不良功能性 SE 的 n+/p 結晶矽太陽電池，RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計之高度可再現極佳品質 SE 確保良好藍光響應（blue response）。由 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計產生的強前表面場及後表面場以及良好邊緣分離分別進一步提高在整個 AM1.5 光譜中的光譜響應及減少電損耗。

圖 2 描述本文所述之低成本高效率 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 新穎太陽電池製造技術。視 RTWCG 溶液濃度而定，在 20 秒至 1 分鐘內，新穎 RTWCG SiOx 製程設定成在進行前金屬化及後金屬化之太陽電池上同時產生如下增強特徵：

i.當場化學清洗電池表面（包含金屬化表面），使其為互連作準備；

ii.使發射極表面鈍化且當在平坦發射極表面上生長時AM1.5 平均加權反射率（AWR）低於 10%的梯度折射率SiOx ARC；

iii.藉由可控制地回蝕未金屬化發射極表面產生之極有效 SE。

本發明之 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）結晶矽太陽電池設計及技術減少且簡化了太陽電池加工步驟數。此外，其採用目前技術之太陽電池及太陽電池模組特徵，諸如較高導電性之接觸及 EVA 密封材料之替代物。其亦利用 RTWCG 製程自身提供之某些益處，諸如在發射極中使用彎折與尾型擴散分佈曲線。因為彎折與尾型擴散分佈曲線具有相對較深的接面深度，故實際上去除了前柵線與接面短路之可能性。此又使得可使用較高導電性之接觸及較低接觸電阻網版印刷金屬化溶液，從而降低了由柵線下擴散分佈曲線之高淨表面濃度產生的已經很低的接觸電阻。這些益處與極有效 SE 耦合產生具有強前表面場、低理想因子及大藍光響應增益從而促成電池效率顯著提高的電池結構。

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池製造技術使用低成本製程方法，其簡化或去除了本領域中已知之其他高效率矽太陽電池技術的各種製程步驟。下文概述 n+/p (P,B) Si 太陽電池之製造技術。

在擴散前進行切割損傷移除及清洗。

具有彎折與尾型淨多數載流子濃度擴散分佈曲線之磷擴散，且較佳加以機械或其他類型之邊緣遮蔽（border masking）以防止電池邊緣之重擴散。

標準網版印刷前接觸及後接觸及一步的習知前接觸及後接觸退火。

本文所述之環保 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）單一製程步驟為低成本濕化學製程，其在 1 分鐘或小於 1 分鐘內達成以下操作：

i.清洗裸太陽電池之矽及金屬化表面；

ii.可執行 n+/p 及 p+/n 或增強效率擴散之 n+/p/p+或 p+/n/n+結構的邊緣分離；

iii.在未金屬化電池表面上，視矽基板類型而定生長 AM1.5 AWR 在 5%-9%之間的梯度折射率 SiOx ARC；

iv.視情況當場 TO 特徵可使 AM 1.5 AWR 進一步降至 3%；

v.形成與大量低成本製造相容之極佳品質 SE；

vi.由相對較高生長速率（>200 奈米/分鐘）RTWCG SiOx 溶液產生之 SiOx 膜可伴隨 ARC/SE 特徵產生 TO 特徵。由較慢生長速率（<50 奈米/分鐘）RTWCG SiOx 溶液產生之 SiOx 膜可能需要在 0.5%-2% HF（水溶液）中進行另一 10 秒-20 秒蝕刻步驟。

在擴散前進行切割損傷移除及矽晶圓清洗

在經由擴散形成發射極前對矽（Si）半導體晶圓進行

之表面製備為本領域中所熟知且通常簡稱作晶圓清洗。由半導體工業使用且亦適用於習知太陽電池製造技術且尤其適用於大多數高效率矽太陽電池技術之表面清洗技術通常分成四組：前端製程（front-end of line，FEOL）、擴散端製程（diffusion-end of line，DEOL）、金屬化端製程（metallization-end of line，MEOL）及後端製程（back-end of line，BEOL）。

現今使用兩種基本類型之晶圓清洗：主要用於 FEOL 及 DEOL 製程之 RCA 型濕式清洗及用於 MEOL 及 BEOL 製程之基於溶劑之清洗。與擴散前 Si 表面之表面清洗相關的是 FEOL 製程。

FEOL 清洗

儘管數種新穎技術（諸如氣相清洗、UV 輔助清洗、低溫氣霧劑清洗及電漿清洗）展示前景，但半導體工業對於大多數 FEOL 清洗步驟仍依賴於濕式製程。熟知及最廣泛使用之 FEOL 清洗製程為 RCA 清洗工序。1965 年，W. 科恩（W. Kern）在為 RCA（美國無線電公司（Radio Corporation of America））工作期間開發出基本 RCA 程序-由此得名。矽表面之 RCA 清洗使用兩個步驟，稱作標準清洗 1（SC1）及標準清洗 2（SC2）。在 SC1 步驟中，使晶圓曝露於稀過氧化氫水溶液與氫氧化銨之熱混合物，以移除有機表面膜及粒子。傳統 SC1 步驟由 1 體積份 H_2O_2 比 1 體積份 NH_4OH 比 5 體積份 H_2O 構成。SC2 步驟設計成使用 1 體積份 H_2O_2 比 1 體積份 HCl 比 6 體積份 H_2O 之

溶液移除離子及重金屬原子污染物。剛好在擴散前使用經稀釋之 1 體積份 HF 比 50 體積份 H_2O 移除薄二氧化矽層，其中金屬污染物可能因 SC1 而積聚。

因為目前大多數矽基板為太陽級基板，且大多數矽晶圓製造商提供厚度在 180 微米-250 微米範圍內的預清洗矽晶圓，故已提出且使用傳統 RCA FEOL 清洗之改良形式。其中之一為在 SC1 步驟及 SC2 步驟之前、之後及之間進行「食人魚（Piranha）」（98% H_2SO_4 及 30% H_2O_2）及 HF 步驟。舉例而言，艾美克（IMEC）展示標準 SC2 可替換為稀 0.1 莫耳/公升 HCl 而不使用 H_2O_2，減少了化學品消耗且節約了成本，同時仍可維持金屬移除特性。

改良 RCA 濕式清洗繼續成功的一個原因為超高純度水（ultra high purity water，UHPW）及化學品之可用性。除化學純度提高以外，關於 RCA 清洗之最顯著趨勢為使用更稀混合物以試圖減少表面粗糙化。現今極少數技術領先的公司仍將傳統的（5:1:1）$NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ 或 $HCl:H_2O_2:H_2O$ 分別用於 SC1 及 SC2。其中諸多公司至少稀釋 10 倍。

為改良 RTWCG SiOx 膜之均一性，嘗試了本領域中已知之各種濕化學表面清洗技術。舉例而言，為減少化學品及水消耗同時改良 SiOx 膜之均一性，嘗試了 RCA 清洗之改良形式，其最先由馬連克勞得貝克公司（Mallinckrodt Baker）及摩托羅拉公司（Motorola）（半導體國際（Semiconductor International），1995 年 9 月，第 18 頁）揭

示。此新穎清洗製程（稱作「貝克清洗（Baker Clean）」）使用 TMAH（氫氧化四甲銨，tetramethyl ammonium hydroxide），據稱其比 RCA 清洗更簡單、更有效且更穩定。然而，不能同時保持經清洗表面之平坦性，且晶圓表面上殘餘金屬離子之濃度高於下示稀釋 MoPiranha 法及 MoRCA 法。

美國專利第 6,613,697 號揭露一種 FEOL Si 晶圓清洗工序，其為傳統 RCA 清洗之改良形式。藉由包含本領域中一般已知的在 SC1 步驟及 SC2 步驟之前、之後及之間使用「食人魚」及 HF 步驟，其用於在 p 型及 n 型（100）及（111）基板上生長最佳品質 RTWCG SiOx 膜。相較於其他目前技術之清洗工序，改良 RCA（Modified RCA，**MoRCA**）及改良食人魚（Modified Piranha，**MoPiranha**）FEOL 在用於在擴散前清洗矽基板時提供較佳結果。其不僅在經由磷擴散形成發射極之前及之後改良 RTWCG SiOx 薄膜均一性，而且降低發射極表面及 RTWCG SiOx 膜中之缺陷（例如針孔及小凸起）密度。因此，在本揭露內容中，提出在擴散前將此改良 FEOL 清洗調配物及工序用於薄（約 200 微米）或更薄矽基板。

下文提供之表面清洗工序將降低經擴散 n+/p 或 p+/n 矽電池結構中金屬雜質之濃度。其保持擴散前及擴散後矽晶圓之平滑表面，且顯著降低擴散前及擴散後表面上的表面缺陷密度。RTWCG SiOx 膜之均一性及品質亦提高。相較於傳統 RCA 清洗，改良 FEOL 清洗工序使用較低濃度之

HF、H_2SO_4及HCl溶液。此賦予環境效益、安全及健康效益（environmental benefits, safety and health benefits，ESH）以及由化學品使用減少及廢料處置較低廉所產生的成本效益。下文展示所建議之清洗工序以及其他步驟及改良濃度。

本文推薦用於在發射極形成（亦即擴散）前清洗矽晶圓表面的**MoPiranha及MoRCA**工序步驟：

1.在 50℃-60℃下，在 **MoPiranha** 溶液[2 份 98% H_2SO_4：1 份 30% H_2O_2：20 份 H_2O]中清洗 3 分鐘-5 分鐘；

2. UHPW 沖洗；

3.在 0.5% HF（水溶液）中清洗 1 分鐘；

4. UHPW 沖洗；

5.在 50℃-60℃下在 **MoRCA SC-1** 溶液[3 份 NH_4OH：1 份 H_2O_2：25 份 H_2O]中清洗 3 分鐘-5 分鐘；

6. UHPW 沖洗 2 次；

7.在 0.5% HF（水溶液）中清洗 30 秒；

8. UHPW 沖洗；

9.在 50℃-60℃下在 **MoRCA SC-2** 溶液[25 份 0.05 莫耳/公升 HCl：1 份 H_2O_2]中清洗 3 分鐘-5 分鐘；

10. UHPW 沖洗；

11.在 0.5% HF（水溶液）中清洗 30 秒；

12. UHPW 沖洗；

13. N_2乾燥。

如上文所用：

MoRCA 指改良 RCA，且 MoPiranha 指改良食人魚。

UHPW 指超高純度水。

所有化學品應至少為試劑級純度，除 SC-2 化學品以外，其應為半導體級。

彎折與尾型淨多數載流子濃度擴散分佈曲線

習知網版印刷 n+/p Si 及可能更高效的 p+/n Si 太陽電池通常使用簡單的均質擴散來形成發射極，金屬接觸下之摻雜量與發射極表面之未金屬化部分上相同。為在發射極與柵線之間產生低接觸電阻，在網版印刷接觸下需要高表面淨多數載流子濃度。然而，n+摻雜劑或 p+摻雜劑之高表面濃度產生「無感層」，其大大降低電池之藍光響應。

較新穎電池設計藉由在具有較低表面摻雜劑濃度之較淺發射極上安裝接觸來改良電池藍光響應。然而，此提高柵線與發射極表面之間的接觸電阻。較高電阻與較大發射極薄層電阻一起造成串聯電阻提高。由「擊穿」進入 p-Si 基板的發生增多所致的分流電阻值頻繁下降亦成問題。

據吾人所知，電池製造商當前不使用本領域中已知之彎折與尾型擴散分佈曲線是因為表面供體（donor）濃度過高。儘管前柵線與 n^{++} 發射極表面之間的接觸電阻改良，但因藍光響應低而電池效率劣化。高度摻雜表層將必須自發射極表面之未金屬化部分回蝕。此將形成所謂的選擇性發射極（SE），一種已由 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池設計及技術提供之增強特徵。

本文之論述將限於本揭露內容中所述之用於製造高效率低成本結晶矽太陽電池的 n+p (P,B) Si 電池結構。然

而，應瞭解，藉由使用本文所揭露之相同製造技術工序，可能產生高效率低成本 p+n Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構，亦可能產生 n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構。

彎折與尾型磷擴散分佈曲線歸因於由磷源在矽中之高濃度所產生的雙重擴散機制。在此類型擴散中，併入擴散層表面之總磷遠高於相應的電活性磷。然而，在彎折下，原子磷之濃度與淨摻雜濃度變得幾乎相等。摻雜濃度取決於雜質元素在矽中之固體溶解度。舉例而言，在 950℃下，磷在矽中之固體溶解度為約 2×10^{21} 個原子/立方公分。

為利用藉由使用 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程提供的效率增益，根據本發明，磷源之量應為或略低於既定擴散溫度下磷在矽中之固體溶解度。當用於本發明時，形成可用彎折與尾型擴散分佈曲線之擴散溫度可介於 875℃至 950℃之間。選擇擴散時間以產生 0.5 微米-0.65 微米的接面深度，其中對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構，近似最佳深度為 0.55 微米，且對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構，近似最佳深度為 0.60 微米至 0.65 微米。

當擴散分佈曲線具有高濃度磷源時，發射極之薄層電阻主要取決於高濃度區域之大小。隨後，彎折與尾型擴散分佈曲線可產生具有不同薄層電阻之發射極，儘管其接面深度相等。當擴散時間在 870℃-950℃擴散溫度範圍之下限延長時，結果為低濃度尾部相對於高濃度區域之較長且不太陡峭之分佈曲線。在較低溫度下擴散之特定薄層電阻

的發射極可產生因肖特基型分流（Schottky type shunt）減少而填充因子較高的網版印刷太陽電池。在較低溫度下擴散較長持續時間的發射極可產生較高吸雜效率（gettering efficiency），得到延長之主體複合壽命，且由此在長波長下內部量子效率較高。然而，低溫發射極之較深尾部延伸產生不太陡峭的擴散分佈曲線且具有較弱前表面場。此使高度複合發射極內之吸收增加，從而因短波長下之收集效率降低而發生電流損耗。

圖 3 中提供對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 單晶矽太陽電池設計產生的彎折與尾型淨多數供體濃度深度分佈曲線的一實例。所述擴散分佈曲線使用擴散電阻法獲得。在 600 微米厚（100）p-Si 柴氏（Cz）基板上進行實驗性磷擴散。使用敞口管（open tube），擴散溫度為 900℃。擴散時間為 24 分鐘，繼而進行 7 分鐘吹洗及 10 分鐘驅動。設置點（set point）為 800℃，以 8℃/分鐘勻速上升，且以 3℃/分鐘較慢地勻速下降。如可見，最大淨供體表面濃度為約 $6x10^{20}$/立方公分，且彎折在發射極表面下約 0.2 微米處。儘管溫度勻速下降緩慢，但尾部仍陡峭，從而確保形成相對強的前表面場。

由外部量子效率曲線，RTWCG SiOx ARC/SE 製程在用於具有諸如圖 3 中之彎折與尾型擴散分佈曲線的小面積 n+/p 太陽電池時使電池藍光響應相較於裸電池改良約 60%。然而，RTWCG SiOx ARC/SE 製程自發射極之未金屬化表面回蝕約 0.2 微米，以產生最佳 ARC 膜厚度 150 奈

米。此意謂這些小面積電池之擴散分佈曲線並非最佳；在自主動區發射極表面移除約 0.2 微米後，如圖 3 中可見，剩餘表面濃度仍高於 10^{20}/立方公分，因此對於高效率電池而言過高。

圖 3 中所呈現之分佈曲線較適用於使用具有較大（>200 奈米/分鐘）SiOx 生長速率之生長溶液的 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程。為產生初始近似最佳 SiOx 厚度 220 奈米-240 奈米，所述製程自發射極之未金屬化表面回蝕 0.25 微米至 0.3 微米。如圖 3 中可見，主動區中之剩餘表面濃度仍略高於最佳的 10^{19}/立方公分。對於上述擴散分佈曲線，儘管 SiOx 生長後電池之藍光響應顯著改良，但自發射極主動區回蝕約 0.3 微米後之高表面濃度在經回蝕主動區上產生僅為 50 歐/平方單位-60 歐/平方單位的薄層電阻。此薄層電阻對於高效率電池而言過低。

如以下選擇性發射極部分中所揭露，RTWCG SiOx ARC/SE 理論上應具有 0.5 微米至 0.55 微米之擴散態接面深度（junction depth，xj），且彎折應在距表面約 0.1 微米處，以使 Isc、Voc 及 FF 最大，且因此使電池效率最大。初始表面濃度應為約 $6x10^{20}$/立方公分，且最終表面濃度（自未金屬化表面回蝕約 0.2 微米後）應為 $8x10^{18}$/立方公分至 10^{19}/立方公分。回蝕後，所得未金屬化發射極區域之擴散分佈曲線應具有陡峭斜率，其產生強前表面場。對於高效率電池，在塗佈前，發射極之薄層電阻應為 20 歐/平方單位-25 歐/平方單位，且在 RTWCG SiOx ARC/SE 形成後

為 110 歐/平方單位-120 歐/平方單位。

邊緣分離

結晶矽太陽電池加工中所用之晶圓通常摻雜硼，且 n 型接面一般擴散至 p 型基板中。標準 n 型摻雜通常使用市售磷源進行。與來源無關，磷不僅擴散至所要晶圓前表面中，而且擴散於邊緣及後表面上。此在太陽電池前側與後側之間產生分流路徑。出於此原因，已設計各種邊緣分離技術，包含電漿蝕刻及雷射切割。作為標準操作，邊緣接面分離或移除圍繞晶圓邊緣之路徑通常藉由使電池『幣樣堆疊（coin stacking）』進行。將堆疊之電池置於電漿蝕刻室內以移除曝露之邊緣。

通常不嘗試移除後接面。大多數製造商在後側使用鋁金屬膏或摻雜鋁之銀膏，以期望鋁作為 p 型摻雜劑攙雜（alloy）矽，從而破壞任何 n 型層。選擇後側鋁接觸之焙燒條件以中和其作用，由此取得的成功通常有限。令人遺憾地，鋁/矽熔融區域之熱梯度區域熔融結合磷在鋁/矽中之極其不良的溶解性通常造成對 n 型層之破壞無效。此產生弱後表面場，最終產生低電池效率。

除非移除圍繞晶圓邊緣之寄生發射極擴散，否則大多數工業電池具有可能低至 60%之極低填充因子。本領域中已知多種不同方法在矽太陽電池上執行邊緣分離，包含（但不限於）電漿圓筒蝕刻、習知雷射開槽、乾式蝕刻、線內濕式蝕刻（inline wet etching）及施配蝕刻膏。水射流導引雷射（water jet-guided laser）為一種新興的新穎雷射製程，

其可能克服習知雷射之問題。

直至數年前，電漿圓筒蝕刻為太陽電池之邊緣分離的標準製程，但用適當線內製程替換所述製程受到極大關注。分批技術因堆疊及去堆疊大量晶圓而在製程流（process flow）中產生強破壞。此問題使得一些太陽電池製造商選擇去除破壞性製程步驟，儘管其所付出的代價為電池效率顯著降低。最成功的新穎邊緣分離製程之一為雷射刻劃，其據稱適用於線內加工，且無需接觸晶圓。

一般認為中斷與電漿圓筒蝕刻相關之製程流極為不利。雷射及蝕刻製程各具有特定優點及本領域中已知之一些主要缺陷。因此，習知雷射邊緣分離之替代方法必須評定是否可進一步提高邊緣分離步驟之商業效能。

藉由增強後表面場獲得較佳紅光響應。增強後表面場之已知方法為使用 n+pp+-Si 擴散電池結構。旋塗擴散劑後，藉由管式擴散進行擴散，其中晶圓排列成使得具有相同摻雜劑類型之晶圓表面彼此面對。儘管此技術已證明可產生良好效率矽太陽電池，但其確實需要其他旋塗及去除有機物雙重步驟。這些額外步驟提高製造成本，且降低製程流，從而使其不適用於大量太陽電池製造。

相較於使用網版印刷鋁後表面場（aluminum back surface field，Al-BSF）之傳統 n+p Si 電池結構，進行硼擴散之 n+pp+ Si 電池結構產生更高效電池。其藉由改良矽太陽電池之後表面鈍化，藉由產生減少後表面複合且提高近紅光及紅光收集效率之較強後表面場進行。用 p+nn+ Si 電

池結構替換n+pp+ Si電池結構可延長有效少數載流子主體壽命，從而產生較高開路電壓。

根據本發明，較佳線內製程應無需邊緣分離製程步驟以及電池堆疊及去堆疊。藉由在擴散步驟期間遮蔽電池邊緣，可防止電池邊緣重擴散。圖4展示預期傳送帶型擴散設備。矽晶圓置於具有低熱導率之半導體級陶瓷板之間，所述半導體級陶瓷板的擴張及收縮常數類似於矽基板之擴張及收縮常數。陶瓷板安裝於下擴散室之側壁，且由上部不鏽鋼構件緊固在適當位置。所述設備中所用之耐熱不鏽鋼應為半導體級不鏽鋼，且雜質外擴散少。

潔淨的矽基板一般疏水，造成於本領域中熟知之問題。可藉由在室溫或接近室溫下在潔淨矽基板上噴灑水性擴散源（諸如稀磷酸及稀硼酸）產生非均一擴散源層。據推斷，在175℃至200℃之溫度下，在高於大氣壓力20托-50托之微正壓下噴灑1秒-5秒可防止上述問題。

線內溫度勻速上升及勻速下降應在氮氣環境中進行。如上所述，在50℃/分鐘至100℃/分鐘之快速溫度勻速上升開始時塗覆擴散源。實驗結果產生極均一擴散源層，然而，在進行擴散且移除擴散玻璃後，觀察到污染，尤其在摻雜硼之表面上。污染問題藉由在達到擴散溫度前1分鐘至2分鐘添加少量氧氣流至連續氮氣流中來克服。隨後，在不應超過50℃/分鐘之溫度勻速下降的前1分鐘-2分鐘後中止氧氣流。

圖4中之機械遮罩阻斷擴散源使其不能覆蓋電池邊

緣，由此亦阻止來自相對表面之任何交叉擴散。藉由使用此簡單的線內擴散技術（其中擴散源在快速溫度勻速上升（50-100℃/分鐘）開始時沈積），可在矽晶圓之兩個相對面上同時獲得優良品質 n+擴散層及 p+擴散層。此外，根據本發明，儘管存在機械遮罩，但仍可能發生的電池邊緣的任何不適宜交叉摻雜可在 RTWCG SiOx ARC/SE（TO）製程期間蝕刻掉。因為此方法無需邊緣分離製程步驟，故其相應地降低加工成本，同時提高 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池效率。

藉由使用上述擴散程序，RTWCG n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si 結晶矽太陽電池效率因如下原因而提高：形成強後表面場、後表面上複合中心之密度較小以及前接觸及後接觸電阻顯著降低。在對網版印刷前金屬化及後金屬化進行一些改良下，需要低得多的退火溫度。降低之退火溫度因降低加工步驟之能量消耗而降低製造成本。此外，優良品質 RTWCG SE 特徵之分流電阻（shunt resistance，Rsh）將提高，使得前柵線與接面不太可能短路。

液體擴散源之優點為本領域中已知。危險的化學摻雜劑（諸如氧氯化磷（n+摻雜）、膦（n+摻雜）、三氯化硼（p+摻雜）、三溴化硼（p+摻雜）及二硼烷（p+摻雜））可替換為安全的稀磷酸（n+摻雜）及硼酸（p+摻雜）。

建議使用液體擴散源作為產生線內同時 n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si 擴散之擴散劑實例。亦建議物理遮蔽之實例（圖4）。於本領域中具有通常知識之任一者應瞭解，簡單地用

任何其他類型之擴散源（諸如固體、氣體、液體、網版印刷擴散源、旋塗擴散源或任何其他邊緣遮蔽方案）替換液體擴散源，繼而使用 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程之任何衍生製程自 n+/p Si、p+/n Si、n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si 太陽電池結構之邊緣移除非所需擴散雜質不背離本發明之教示，因此仍由本發明涵蓋。

網版印刷前接觸及後接觸及一步前接觸及後接觸退火

光譜實驗室（Spectrolab）在 20 世紀 70 年代末藉由網版印刷金屬化引入地面矽太陽電池接觸。儘管此製程的確已經受住時間的測試，但由此類型金屬化產生之接觸存在嚴重侷限性。為使接觸具有足夠低的接觸電阻，發射極表面必需具有高摻雜濃度。由於前側基於銀之柵線的寬度相對較大（150 微米），故縱橫比相對不良。其具有相對較低的導電性，且最後在通常覆蓋電池之整個後表面的鋁金屬的退火溫度下沿（111）平面產生尖峰。儘管藉由網版印刷金屬化獲得之接觸具有缺陷，但其具有高度成本競爭性，且對於高產量製造極具可調整性。迄今為止，尚無其他可行技術可在成本或可調整性方面競爭。

網版印刷金屬化中所用之膏由以下物質構成：小金屬粒子、低熔點玻璃複合物（玻璃料）以及有機黏合劑及溶劑。對於習知 n+/p 矽電池結構，膏通常含有銀（Ag）粉末。為降低接觸電阻，可添加提高前接觸之下方 n 型區域之摻雜濃度的含磷化合物至膏中。對於後表面膏，通常使

用 Al 來摻雜下方 p 型區域。在網版印刷各側後，立即藉由在 350℃-400℃之溫度下加熱以乾燥膏。隨後通常將接觸在帶式爐中在高達 900℃下焙燒，所述溫度高於 Ag-Si 共熔溫度 835℃。

本領域中熟知基於 Ag 之前柵對 n+-Si 發射極的接觸電阻可能對焙燒條件高度敏感。用於後接觸網版印刷之膏主要由銀以及另外某一小百分比之鋁構成。後接觸焙燒之條件亦對確保後接面中和為高度關鍵。當攙雜 Al 膏組分以形成『後表面場』時，溫度梯度區域熔融可能為一重要問題。通常使用紅外燈而非標準熔爐加熱元件進行焙燒。

必須開發具有高產量潛力以及改良金屬覆蓋率、指電阻（finger resistance）、接觸電阻及材料成本的新穎金屬化技術。展示潛在效益之前接觸及後接觸金屬化製程技術為：奈米油墨、金屬氣霧劑噴射、金屬粉末雷射燒結、接觸異質接面及電鍍。最後，電漿氣相沈積（plasma vapor deposited，PVD）之 TiN、TiW 及 TaN 產生銅之障壁層，且為銀及鋁金屬化的潛在替代方法。

在前柵線下使用較厚且較重摻雜之區域為金屬接觸焙燒步驟提供較大寬容度。其使得可使用穿透較深且較具導電性之網版印刷金屬調配物。前網版印刷金屬化及後網版印刷金屬化後，無需其他表面製備，RTWCG 溶液在電池之未金屬化表面上生長 RTWCG SiOx 薄膜。在本發明之一較佳實施例中，將基板浸入 RTWCG SiOx 液體溶液中。浸入技術不僅在發射極之未金屬化部分上生長 SiOx 膜，

而且在電池之邊緣及未金屬化後表面上生長 SiOx 膜。此方法用於進行為產生 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）進行的大部分實驗研究。

已成功地使用其他 RTWCG 技術將 RTWCG 溶液傳遞於基板上。噴塗技術使用特別設計之霧化器在矽電池表面上傳遞薄 RTWCG 溶液膜。在漂浮（floating）技術中，將太陽電池之前側置於 RTWCG 溶液之表面；液體溶液之表面張力使電池不會下沉。施配技術自上方沿平行於柵線之方向展開 RTWCG 溶液。由於溶液之水性組成，彎液面形成，其足夠強從而可防止溶液流出電池。使用機械元件技術及諸如刷子或滾筒之元件傳遞 RTWCG 溶液。某些機械元件需要溶液之黏度經由添加纖維素或任何其他矽非污染性凝膠而增加。

RTWCG SiOx 形成後，用水沖洗電池，隨後由氮氣或乾燥空氣吹乾。儘管水之純度對於其他電池加工步驟很重要，但其對於 RTWCG 膜沖洗並不特別重要。在實驗上，用超高純度水（約 18 兆歐-公分）沖洗之 RTWCG 電池與用簡單較低純度逆滲透水沖洗之 RTWCG 電池的效能無顯著差異。

可去除先前技術 RTWCG SiOx 方法及製程之某些組分（諸如矽源）以形成簡化溶液，其可用於製造高效率低成本矽太陽電池。這些新穎 RTWCG SiOx 溶液具有高生長速率，且產生用作具有極低 AM 1.5 平均加權反射之抗反射塗層（ARC）的優良品質 SiOx 膜。

伴隨 ARC 形成，新穎 RTWCG SiOx 溶液產生多個已知提高光伏電池之效率的其他重要特徵。由此由新穎 RTWCG SiOx 溶液簡化多個昂貴製造步驟，所述溶液在單一製程步驟中同時產生所有增強特徵。

本文所述之 RTWCG SiOx 方法及製程為室溫濕化學製程，其藉由催化作用在矽基板上快速生長基於氧化矽（SiOx）之薄介電膜。用於太陽電池應用之較佳 RTWCG SiOx 溶液的生長速率為約 500 奈米/分鐘。生長溶液可調配成在約 18 秒內生長約 150 奈米之較佳 ARC 膜厚度。由於製造製程流之時間限制，此速度過大。因此，在全面的研究與開發工作（R&D effort）下，在 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程之 SiOx 生長速率與效率增強特徵之間產生折衷。發現較佳 SiOx 生長時間為 25 秒至 1 分鐘。對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池設計，其可轉化為 140 奈米/分鐘至 150 奈米/分鐘之生長速率。對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計，生長速率為 220 奈米/分鐘至 240 奈米/分鐘。

生長速率值可用實驗藉由量測生長適宜厚度之氧化物所要之時間確定。對於超快 SiOx 生長速率溶液，在前一分鐘內，重摻雜 n+矽基板或 p+矽基板上生長之 SiOx 膜的厚度可高達 500 奈米，而對於較長生長時間，經正規化 SiOx 生長速率穩定降低。

隨著 SiOx 膜較深生長，繼續反應所需之氧必須穿過增加之 SiOx 厚度向 SiOx/Si 界面遷移。隨著反應進行，生

長速率愈變愈小。因此，隨 SiOx 生長時間變化，RTWCG SiOx 膜之生長速率並不恆定。此實際上在膜之極佳均一性以及對 SiOx 厚度之較大控制方面具有優勢。

若以潔淨矽基板起始，則 SiOx 膜極均一。圖 5 展示在 8 吋半導體級 c-Si 基板上生長之 400 奈米厚 RTWCG SiOx 膜的 SEM 圖，其具有鏡樣表面。如由橢圓偏光儀所測定，上述 RTWCG SiOx 膜之 SiOx 膜厚度偏差為約 0.5%。AFM 揭露之平均表面粗糙度（average surface roughness，ASR）低至 0.1 奈米。對於潔淨太陽級平坦矽基板，膜厚度偏差小於 1%。

舉例而言，使用橢圓偏光儀在獨立測試設施上對六個太陽級 5 吋 Cz Si 基板中之每一者執行厚度量測。基板上之 SiOx 厚度在 68 奈米-110 奈米範圍內。在各基板上之 5 點厚度量測展示最佳 SiOx 膜中低至 0.75%之離均差至 1.03%之高偏差。

如展示角錐覆蓋之 n+ c-Si 表面上生長之 SiOx 膜的諾馬斯基（Nomarski）顯微圖（X1, 100）的圖 6（a）中所示，潔淨矽基板上生長之 SiOx 膜具有良好一致性。藉由諾馬斯基顯微術採集之圖展示角錐結構之面之間無對比度差異。由此可推斷，RTWCG SiOx 膜生長在於（100）及（111）結晶位向上無任何顯著優先生長的情況下進行。實際上，即使在多孔矽基板上存在的各種結晶位向上生長時（圖 6（b）），亦可推斷 SiOx 膜相當均一且形狀一致。RTWCG SiOx 膜之良好一致性使其可理想地用於紋理化太陽電池

表面。

優良元件之 RTWCG SiOx 膜藉由使用本文揭露且簡單論述之生長溶液調配物生長。SiOx 膜可在以下物質上生長：

i.各種結晶矽基板（諸如 c-Si 及 mc-Si）；

ii.非晶矽基板；

iii.半導體基板，包含（但不限於）III-V 族化合物半導體（諸如 GaAs）及 I-II-VI 族半導體。

除非另外規定，否則本文所述之在小於 100 奈米/分鐘之相對較低生長速率溶液調配物中生長的 RTWCG SiOx 膜均一且形狀一致。

較佳 RTWCG SiOx 生長溶液經由包含如下步驟之全面分步研究與開發工作選擇。

I.選擇 SiOx 生長溶液之組分。

II.選擇 SiOx 生長控制。

III.組成及化學 SiOx 組成及污染控制。

IV.針對具有各種尺寸之大量結晶矽太陽電池測試 RTWCG SiOx 溶液。

V.針對各種金屬化方案測試 RTWCG SiOx 溶液。

VI.測試 RTWCG SiOx 溶液與光阻之相容性。

VII.使用如下技術測試 RTWCG SiOx 之均一性及一致性：

i.高解析度諾馬斯基顯微術；

ii.掃描電子顯微術（Scanning Electron Microscopy，

SEM）；

iii. 透射電子顯微術（Transmission Electron Microscopy，TEM）；

iv.原子力顯微術（Atomic Force Microscopy，AFM）。

VIII.使用如下技術測試 RTWCG SiOx 化學組成及 SiOx 膜各組分之原子濃度：

i.能量分散 X 射線分析（Energy-Dispersive X-ray analysis，EDAX）；

ii. X 射線光電子光譜（X-ray Photoelectron Spectroscopy，XPS）研究及深度分佈曲線；

iii.奧格電子光譜（Auger Electron Spectroscopy，AES）深度分佈曲線；

iv.次級離子質譜（Secondary Ion Mass Spectroscopy，SIMS）深度分佈曲線；

v.全反射 X 射線螢光（Total reflection X-Ray Fluorescence，TXRF）深度分佈曲線；

vi.傅里葉變換紅外線（Fourier Transform Infrared，FTTR）深度分佈曲線；

IX.氣相分解（Vapor Phase Decomposition，VPD）SiOx 膜表面。

X. SiOx 厚度藉由使用如下技術量測：

i.橢圓偏光儀；

ii.德卡特輪廓儀（Dektak profilometer）；

iii. SiOx 膜側面之 SEM 圖。

XI.使用如下技術測試RTWCG SiOx膜之光學特性(包含隨波長變化之折射率及消光係數)：

i.高解析度橢圓偏光儀；

ii.用 UV/Vis 分光光度測定法獲得之隨波長變化的反射率曲線；

iii. SiOx 膜之 SEM 橫截面圖。

XII.使用目前技術之 I-V/C-V 凱思立繪圖儀（Keithley plotter）獲得之隨-100 伏至+100 伏之施加電壓變化的 I-V 曲線及 C-V 曲線，且提取相關電學數據，包含：

i.洩漏電流；

ii.擊穿電壓；

iii.靜電介電常數；

iv.在各種塗佈 SiOx 之矽基板上製造的 Al（Au）/生長態（as-grown）RTWCG SiOx/Si/Au-Ti-Ag 小閘極面積 MOS 電容器曝露於各種環境（包含（但不限於）乾熱、高強度近 UV 輻射及高強度電漿）之前及之後，所述 MOS 電容器上的移動電荷密度；

v.如下物質上的暗及照射 I-V 特徵及 Isc、Voc、FF、Pmax、Rs 及 Rsh：

i.小面積及大面積單晶（c-Si）RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池；

ii.小面積及大面積多結晶（mc-Si）RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池；

iii.具有網版印刷接觸之習知 n+/p Si 同質接面矽太陽

電池；

iv.特定電池設計，包含（但不限於）：

a）所有後接觸電池

b）球狀太陽電池

c）垂直多接面（vertical multi-junction，VMJ）電池。

XIII.裸電池與 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程後之相同電池的效能數據。

XIV. RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池曝露於各種環境後的效能數據。

XV.內部及外部量子效率曲線。

用於測試之大多數太陽電池為具有平坦或紋理化發射極表面之習知 n+/p (P,B) Si 網版印刷金屬化電池。電池獲自各電池製造商，因此並非根據較佳 RTWCG SiOx ARC/SE 方案製造。所得電池尤其偏離 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池設計之理想製造方法。

SiOx 薄膜各組分之大多數原子濃度藉由 XPS 獲得；其他較厚 SiOx 膜各組分之原子濃度藉由 AES 獲得。除非另外規定，否則 SiOx 薄膜之 XPS 及 AES 深度分佈曲線橫座標中的深度參考 Ta_2O_5 濺鍍率計算。所選樣品之橢圓偏光儀數據以及經蝕刻特徵之德卡特分佈曲線（Dektak profile）展示 SiOx 膜之實際厚度多達對應於 XPS 或 AES 深度分佈曲線之橫座標的厚度的 2 倍。

由於需要大量實驗數據確定較佳 RTWCG SiOx 溶液調配物，故大多數測試在小面積太陽電池或 Si 基板上進

行。設計出簡單方法來使太陽電池效能結果與 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 特徵（諸如 SiOx 厚度、反射率及自發射極之未金屬化表面回蝕的程度）相關聯。

舉例而言，在一系列 SiOx 厚度實驗中，使用具有鏡樣表面之 n+及 p+ c-Si 測試基板。通向正型光阻之光微影遮罩為狹窄微米級線以及較大毫米級未覆蓋區域。較大的無光阻區域充當可見光導引以在較窄的線中生長適當厚度之 SiOx 膜，其可用於德卡特輪廓測定法（Dektak profilometry）。應提及薄膜顏色與其厚度之間存在本領域中熟知之關係。在較大面積之無光阻基板上觀察到正確 SiOx 膜厚度後，自生長溶液提取樣品，用水沖洗，乾燥且移除光阻。隨後由 SiOx 膜移除之前及之後的德卡特分佈曲線步階之間的差值計算 SiOx 膜厚度以及發射極回蝕之程度。

藉由全面的實驗研究，現已知 RTWCG SiOx 生長溶液可含有大量金屬離子 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$之組合，其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4。這些金屬離子包含（但不限於）諸如 Ti、Co、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Sr、Ce、Ba、Zr、Nb、Ru、Rh、Pb 及 Pd 之金屬離子。將含有上述離子之各種無機金屬氧化物與其他成分一起溶解於酸性水溶液中，以使生長溶液與矽基板之間發生還原氧化（氧還）反應。在較佳生長溶液中，SiOx 厚度與伴隨的回蝕矽太陽電池之未金屬化表面之量之間存在適宜比率。

其他 RTWCG SiOx 溶液調配物產生良好結果，且包含

Al、Sb、Be、Bi、Ce、Hf、Ta、Ti 及 Zr 之各種無機金屬氧化物。本領域中已知可使用這些無機金屬氧化物產生單層或多層抗反射塗層，如 H. A.麥克萊德（H. A. McLeod），薄膜濾光片（Thin Film Optical Filters），紐約，麥克勞-希爾出版公司（McGraw-Hill）(1989)之第 3 章及第 9 章中所述。

據研究包含（但不限於）Bi、Ti、Co、V、Ce、Al、La 及 Mg 之各種金屬氯化物及氟化物用作 RTWCG SiOx 生長溶液之組分亦具有相對良好結果。上述段落中所列之一或多種金屬離子之組合產生基於酸之 SiOx 生長溶液。各種溶液之生長速率介於數奈米/分鐘至高達 500 奈米/分鐘。

RTWCG 介電膜由 Si-O-x 構成，其中 Si 為矽，O 為氧，且 x 可為氮、碳、氟或氫。在小很多之程度上，膜亦由微量 Si-O-M 構成，其中 M 為金屬離子。較佳 SiOx 膜之 XPS 深度分析展示大部分微量金屬經氧化或鍵結於 Si、N 及其他非金屬微量雜質。藉由分析蝕刻 Si、Ti、SiC、BN、TiO_2、熱 SiO_2 及各種其他金屬標準物之離子精確測定用於計算結合能(bonding energy)值在解卷積峰(deconvoluted peak)中之 SiOx 組分之原子百分比的敏感度因子（sensitivity factor)。

由金屬氮化物（諸如 Bi、Ti、Co、Cu、Se 及 Ce）構成之各種 RTWCG 生長溶液產生具有高 Si-O-M（例如 Si-O-Cu、Si-O-Bi、Si-O-Se）濃度之膜。這些膜可導電，

在太陽光譜之可見光部分中透明，且具有約 10%之相對較低 AWR。Si-O-M 膜可用作本領域中已知之透明導電氧化物（transparent conductive oxide，TCO）的較高品質較低成本替代物。RTWCG TCO 具有各種電子及光電子（光子）應用，包含在製造高效率低成本薄膜太陽電池中之應用。

上述 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$（其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4）金屬離子之各種類別及組合為氧還水性組分或催化劑。非侵入性添加劑可包含（但不限於）NH_4F、HF、HCl、H_2O、HNO_3、H_2O_2 及二氧化矽源。根據本發明，這些添加劑可尤其用於調節化學組成、調節膜之金屬及非金屬雜質濃度、改變 RTWCG SiOx 膜之生長速率，及調節回蝕未金屬化發射極表面之速率。

先前 RTWCG SiOx 相關專利（亦即美國專利 6,080,683、美國專利 6,593,077 及美國專利 6,613,697）中揭露用於大量應用之數種生長溶液調配物。本文中描述特別調配用於高效率低成本結晶太陽電池應用之 RTWCG SiOx 溶液。開發這些新穎 RTWCG 溶液之重點不僅為低成本且環保之調配物，而且為可進行增加數目之任務的調配物。

彎折與尾型發射極擴散後，習知網版印刷金屬化產生前接觸及後接觸。RTWCG 製程允許使用網版印刷膏，其提供較低接觸電阻且更具導電性之前柵接觸。最後，單一步驟 RTWCG SiOx 生長溶液同時進行如下操作：

i.當場清洗包含金屬化的電池表面；

ii.可能產生優良品質邊緣分離；

iii.產生低反射率 SiOx ARC；

iv.鈍化電池表面，包含基於 Ag 之前接觸及 Al 後接觸；

v.產生優良品質選擇性發射極（SE）；

vi.產生紋理化 SiOx（TO）表面。

連同強前表面場的固有形成，上述 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）特徵促成矽太陽電池之效率顯著提高。相較於本領域中已知之其他高效率電池設計，RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）技術藉由去除某些加工步驟（包含一些需要能量之熱步驟）而大大降低製造成本。

特別關注本文所述之 RTWCG SiOx 生長溶液之各種 Me^{3+}/Me^{5+} 氧還系統、氧化催化劑及非侵入性組分的開發。非侵入性組分使 SiOx 之金屬雜質濃度最小，且產生充分鈍化矽表面之低反射率透明 SiOx 膜。需要所述溶液自發射極之未金屬化表面回蝕適合厚度而不破壞電池金屬化之完整性。

如本文所述，較佳 RTWCG SiOx 生長溶液使用氧還系統、水性均質氧化催化劑及非侵入性無機添加劑。各峰之 XPS BE 分析展示微量未氧化金屬僅存在於表面上。SiOx 主體區域中發現的雜質的約 100%與氮、矽或氧形成穩定化合物。此觀察結果適用於在 Si 以及研究之所有其他基板（諸如 GaAs 及 IV 族、III-V 族、I-II-VI 族之其他半導體基板）上生長之 RTWCG SiOx 膜。

先前技術之 RTWCG SiOx 方法及製程描述於美國專

利 6,080,683、美國專利 6,593,077 及美國專利 6,613,697 中。這些方法及製程開發用於大量元件應用，且可能對於高效率低成本結晶太陽電池應用並非較佳，尤其因為：

i.相對較高之金屬雜質含量；

ii.相對較低之生長速率，此對於大量太陽電池製造可能不實用；

iii.由於在含強氟化物之溶液中較長時間生長而可能產生金屬化不相容性；

iv.相對較高之反射率；

v.形成較低品質 SE，其中無感層之整個厚度經不適當地回蝕，由此推斷產生較少 SE 效益，同時不能進行在邊緣遮蔽下擴散之電池的太陽電池邊緣分離；

vi.可能與較佳彎折與尾型擴散分佈曲線不相容；

vii.不能伴隨 RTWCG SiOx 生長形成紋理化 SiOx(TO)膜。

最初，在實驗上使用各種有機矽源來生長 RTWCG SiOx 膜，包含（但不限於）基於 $(CH_3)_3SiOK$、$(CH_3)_4NOH{:}10SiO_2$、$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$、$[(CH_3)SiO]_4$、$CaSiO_3$、$CaSiO_2$ 及$[(CH_3)Si]$之溶液。所得 SiOx 膜之品質一般次於藉由使用無機水性矽源（諸如氟矽酸鹽、氯矽酸鹽及溴矽酸鹽）生長之 SiOx 膜。所用氟矽酸鹽、氯矽酸鹽及溴矽酸鹽之一些特定實例包含(但不限於)氫氟矽酸、四氯化矽、四氟化矽、四溴化矽、二氯矽烷及矽膠。所用其他無機矽源包含(但不限於)K_2SiF_6、$Mg_2Si_3O_8$、$MoSi_2$、

Na_2SiO_3、SiS_2、$ZrSi_2$、Mg_2Si、H_2SiF_6、NH_4SiF_6、SiO_2及SiO。所得溶液具有不同生長速率、電學及介電特性，且與在 n+/p 矽太陽電池上形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）結構不同程度地相容。

為產生用於矽太陽電池應用之較佳 RTWCG SiOx 生長溶液調配物，RTWCG SiOx 生長溶液調配物包含各種金屬離子 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$，其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4。已成功地用於提高生長溶液之生長速率及/或降低氧化物中金屬濃度程度的一些金屬離子包含（但不限於）Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Ru、Rh、Ag、Ta、Os、Ir、Pt、As、Sn、Pb及Bi。各種金屬離子之功能為作為氧還組分，例如 $K_3Fe(CN)_6$形成 Fe^{2+}/Fe^{3+}氧還系統。其他金屬離子充當提高 RTWCG SiOx 薄膜之生長速率的均質氧化催化劑組分。

非侵入性添加劑包含（但不限於）NaF、KOH、NaF及NH_4F及HF、HCl、H_2SO_4、H_2O及H_2O_2。這些添加劑可調節生長速率，減少諸如由金屬及非金屬雜質所致之光及電損耗，及調節回蝕未金屬化之發射極表面之速率。然而，在SiOx生長溶液之所有有機組分替換為無機組分後，出現SiOx品質之顯著改良。

產生最佳品質 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）特徵之較佳 RTWCG SiOx 生長調配物不再含有矽組分。這些較佳調配物不僅可降低成本，而且可維持 SiOx 膜厚度、生長速率及回蝕之間的理想平衡。

過渡元素通常參與氧還反應。對 RTWCG SiOx 生長製程及發射極之未金屬化表面回蝕很重要的兩種氧還反應為原子轉移反應（諸如氧化加成/還原消除）及電子轉移反應。基本的氧還反應為「自交換」反應，其涉及氧化性物質與還原性物質之間的退化反應（degenerate reaction）。相對大量之有機化合物（諸如氯化 N-(正丁基)吡啶鎓）及無機物（諸如 $K_3Fe(CN)_6$）產生電子交換，諸如 Fe^{2+}與 Fe^{3}+離子之間的電子交換。

已發現無機金屬氧化物、無機金屬氯化物及無機金屬氟化物之諸多組合，且其用於產生 RTWCG SiOx 生長溶液。如下段落含有高度精簡的實驗研究主體，其自先前 RTWCG 技術中發現的次佳較複雜溶液開發出較佳簡化 RTWCG 生長溶液。新穎 RTWCG 生長溶液在膜中引入較少金屬組分，具有較高生長速率且較適合於大規模製造低成本高效率 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 矽太陽電池。

圖 7 展示在(100)p-Si 基板上生長之先前技術 RTWCG SiOx 薄膜的 XPS 深度分佈曲線。生長溶液由以下物質構成：3 體積份用二氧化矽飽和之 34% H_2SiF_6、2 體積份 60% H_2TiF_6(水溶液)、1 體積份 5%氯化 N-(正丁基)吡啶鎓及 2 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$(水溶液)[來源：圖 1，美國專利 6,613,697 B1]。所述生長溶液由於約 20 分鐘之長生長時間而對於在製造環境中產生 SiOx ARC 並不十分實用。Si 及 O 原子深度分佈曲線相當恆定，使得其 AM1.5 AWR 值僅略低於經最佳化之習知 CVD 沈積之 SiNx ARC 膜。

去除所有有機組分後，膜之品質改良。圖 8 中之 AES 深度分佈曲線為在 3 分鐘內由經如下物質構成之無機生長溶液調配物在 p-Si 基板上生長之 110 微米厚 SiOx 膜的深度分佈曲線：5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。由於 Fe 濃度相對較低，故此 SiOx 膜具有用於太陽電池應用之良好電學及介電特性。其為與太陽電池之前接觸及後接觸金屬化完全相容的初始 RTWCG 溶液調配物之一。然而，可見光之總反射率僅略低於緩慢生長速率 SiOx 溶液調配物(圖 7)。n+-Si 發射極表面之未金屬化部分未回蝕至足以形成優良品質選擇性發射極。如本文所示，RTWCG SiOx 膜之金屬含量可藉由在其他較佳生長溶液調配物中生長或藉由增加在稀 HF（水溶液）中之短蝕刻步驟而進一步降低。

具有 Si 源組分且生長低金屬 RTWCG SiOx 膜之較佳溶液由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份至 5 體積份 20 公克 $Co(OH)_2$ 溶解於 1 公升水中之溶液。圖 9（a）中展示使用此較佳溶液調配物之生長態 SiOx 膜的 XPS 表面研究。藉由高效 XPS 系統僅發現微量 Fe。此 SiOx 膜之低(5.4%)平均反射率由圖 9（b）中所示之膜的梯度折射率來解釋。

使用橢圓偏光儀發現生長態膜之表面上的折射率為約 1.4。此值與膜表面之原子化學組成良好地一致，其中 31.5%為矽，62%為氧，且 5.6%為碳。少量氮、氟、微量

鐵及其他金屬以及非金屬雜質總共占膜表面組成之 0.9%。

如圖 9（b）中顯而易見，膜之表面富含 SiO_2。然而，朝向 SiOx/Si 界面，SiOx 組成變得逐漸更富含矽。SiOx 膜具有梯度折射率，其隨深度自表面處之約 1.4 增加至 SiOx/Si 界面處之約 3.5。此梯度折射率解釋了膜之低反射率。

RTWCG SiOx 膜之 TXRT 深度分佈曲線展示金屬雜質之最大濃度處於或接近膜之表面，可能是由來自生長溶液的吸收所致。生長 RTWCG 膜，隨後水沖洗之後，大多數表面金屬污染物可藉由溫和 HF（水溶液）蝕刻移除。圖 10 中之 XPS 深度分佈曲線中展示 SiOx 膜之主要組分的原子濃度。膜在由如下物質構成之溶液中生長：3 體積份用二氧化矽飽和之 H_2SiF_6、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。用水沖洗所得 RTWCG SiOx 膜，隨後在稀氫氟酸溶液（1 體積份 HF（濃溶液）對 64 體積份 H_2O）中蝕刻 15 秒。最後，用 DI 水沖洗樣品，且用氮氣乾燥。溫和蝕刻產生較低含量之金屬雜質。Fe 之原子濃度自約 1.3%降至儀器偵測極限 0.1%以下，且同樣，Ti 自約 1%降至亦低於儀器偵測極限。作為增加之利益，溫和蝕刻產生紋理化 SiOx 膜表面，其使 AM 1.5 AWR 自初值 4.9%降至 3.08%。

在本發明之一較佳實施例中，RTWCG 溶液由如下物質構成：2 體積份 H_2TiF_6、2 體積份用 SiO_2 過飽和之膠狀二氧化矽及 1 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。在平滑 n+/p c-Si

晶圓上生長之平滑 RTWCG SiOx 膜具有極低 AM1.5 AWR 4.78%。參見圖 11，所述溶液產生類似於圖 10 之膜（Si 濃度隨深度逐漸增加）的膜。其折射率隨深度自 1.35 之表面值增加至 SiOx/Si 界面處之 3.5。已展示膜之表面碳大大提高膜之化學穩定性，而對梯度折射率無很大影響。

已發現生長態 SiOx 膜高達 1%之相對較大表面金屬雜質濃度在很大程度上由商品級 H_2SiF_6 矽源組分引入，所述組分廣泛用於在矽及其他基板上近室溫液相沈積（liquid phase deposition，LPD）SiO_2 膜。已嘗試用其他 Si 組分來替換傳統 H_2SiF_6 矽源組分。圖 12 展示使用由如下物質構成之生長溶液生長之 RTWCG SiOx 膜的 XPS 深度分佈曲線：5 體積份 70% NH_4SiF_6（水溶液）、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份藉由將 10 公克 $Co(OH)_2$ 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中製備之溶液。n+-Si 基板上之生長態膜具有低於 XPS 偵測極限之 Ti 及 Fe 原子濃度。140 奈米厚膜在 400 奈米-1200 奈米光譜內之 AM1.5 AWR 為 5.14%。

自 RTWCG SiOx 生長溶液調配物去除矽源組分使得 SiOx 生長速率提高且具有足夠回蝕深度，以形成保持網版印刷前接觸及後接觸之完整性的極佳品質選擇性發射極，且使得所得 SiOx 膜之金屬雜質濃度降低。以下為較大量測試調配物中之兩個實例。

圖 13 展示使用如下物質之溶液在 n+ c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜的 XPS 深度分佈曲線：2 體

積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份 H_2O。在大量 n+p c-Si 及 mc-Si 小面積矽太陽電池上測試上述 RTWCG 溶液之具有不同組分濃度之形式。由所得高品質 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構獲得良好結果。生長態 SiOx 膜中所含之金屬雜質之量因較長的生長後水沖洗時間而減少。Fe 及 Ti 金屬雜質之原子濃度低於 0.1%，且形成 Si-Me 或 Me-O 鍵，如由氧、矽、鈦及鐵峰之 XPS 結合能所發現。

在 RTWCG SiOx 生長期間回蝕之未金屬化發射極表面之厚度取決於溶液濃度，其可經改變以產生優良品質選擇性發射極，同時生長最佳厚度之 SiOx ARC 膜。舉例而言，特定調配物由相對較高濃度之 H_2TiF_6 及 $K_3Fe(CN)_6$ 構成。在平滑 n+/p c-Si 發射極表面上生長 140 奈米厚 SiOx ARC 膜之時間為約 50 秒。所述溶液產生 AM1.5 AWR 為 6.45%之膜，且自未金屬化發射極表面回蝕 0.18-0.22|im 之深度。

圖 14 展示在 n+ c-Si 基板上由如下物質之較佳生長溶液（下文稱作 VT 溶液）生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之組分的 XPS 深度分佈曲線：1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份至 3 體積份的 1 公克-5 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中之溶液。VT 溶液滿足形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE 之所有必需要求，且提供最高效率增益之一。其與前表面及後表面金屬化完全相容。發現主要集中在膜表面之金屬雜質的濃度低於美國國

家航空航天局格倫研究中心（NASA Glenn）之高解析度XPS系統的儀器偵測極限。

由諸如圖13及圖14中所用之生長溶液在重摻雜n+表面上生長平滑120奈米-150奈米厚SiOx膜。其生長態AM1.5 AWR值5%至9%藉由另一TO形成步驟減小。平滑SiOx膜對於可見光輻射為高度透明，尤其朝向400奈米-1200奈米AM 1.5太陽光譜之波長下限。在波長下限，所有其他標準單層（尤其多層ARC）吸收最高。實施實例展示即使對於240奈米厚SiOx膜，可見光之吸收亦低於1%。

在很大程度上，VT及相關生長溶液之最昂貴組分為60% H_2TiF_6（水溶液）組分。此外，已觀察到化學品批次之間存在品質問題，尤其若獲自不同供應商。出於經濟及品質控制原因，在實驗室中產生此組分。每公升10%-50% HF（水溶液）溶解10公克至275公克範圍內之任何量的工業級TiO_2銳鈦礦。直接添加2公克至50公克V_2O_5至其中，或首先將2公克至50公克V_2O_5溶解於10%至30% HCl（水溶液）中且產生V_2O_5/HCl（水溶液）與H_2TiF_6/HF（水溶液）之不同比率混合物。使用超高純度水、半導體級HF及半導體級HCl。

含有較高濃度V+離子組分之SiOx生長溶液以逐漸提高之生長速率產生SiOx膜。表1展示在n+-Si基板上同時產生RTWCG SiOx ARC/SE/TO電池結構所必需之時間長度。視添加至恆定量V_2O_5組分中之TiO_2源之量而定，130奈米-150奈米之SiOx厚度（參見表1）需要不超過1秒至約15秒。在此實驗及多個其他類似實驗中，SiOx厚度由

預先建立之色碼（color code）及/或藉由使用光阻遮蔽之矽表面的德卡特分佈曲線估算。

由於電池之先行部分（leading part）與電池之滯後部分（lagging part）之間的生長時間差異較小，故在工業環境中難以控制表 1 中之超高生長速率。若一些部分曝露於溶液即使少量之額外時間，則所得 ARC/SE/TO 結構在電池上將不均勻。經驗為溶液應經調整為在至少 20 秒且最佳 25 秒至 1 分鐘內生長 ARC/SE/TO 結構。

溶解於 HF（濃溶液）中之 TiO_2 濃度	溶解於 HF（濃溶液）中之 V_2O_5 濃度	150 奈米 SiOx 厚度之氧化時間
373 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	15 秒
298 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	3 秒
224 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	1 秒
149 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	<1 秒
75 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	<1 秒

表 1.數種生長溶液生長金屬藍 RTWCG SiOx 膜所需之時間。V_2O_5 組分之濃度保持恆定（52 公克/公升），而 TiO_2 銳鈦礦組分之濃度變化。

圖 15 展示在重摻雜磷之 n+c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線。用於產生所述膜之超低成本生長溶液由如下物質構成：1 體積份至 3 體積份的 10 公克/公升 TiO_2 銳鈦礦溶解於 15% 至 30% HF（水溶液）中之溶液及 1 體積份至 2 體積份的 3.5 公克/公升 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中之溶液。此溶液生長 130 奈米-150 奈米厚 RTWCG SiOx 膜所需之時間為 20 秒

-30 秒。

較高生長速率溶液（諸如圖 15 中所用）相較於較低生長速率溶液更富含矽，甚至在膜表面亦如此。出於此原因，較快生長溶液產生表面折射率高達 2.2 且逐漸增加至 SiOx/Si 界面處之 3.5 的膜。朝向 SiOx/Si 接面，矽濃度逐漸增加，而其氧原子濃度隨 SiOx 深度逐漸減少。儘管這些富含 Si 之 SiOx 膜的反射率高於圖 10 中 SiOx 膜之反射率，但其 AM 1.5 AWR 仍遠低於 10%。相較於目前技術之任何其他單層，這些富含矽之 SiOx 膜在可見光譜中更透明，且比多層 ARC 透明得多。

產生 150 奈米厚優良品質 RTWCG SiOx 膜之高生長速率超低成本溶液藉由將單一金屬氧化物、金屬氯化物或金屬氟化物組分溶解於各種濃度之 HF 水溶液中來製備。本文所述之過渡金屬元素之氧化物為較佳金屬氧化物組分。SiOx 生長速率隨著金屬氧化物組分之濃度增加而提高，且在較小程度上隨著所用 HF 之濃度增加而提高。

溶解於 HF(水溶液)中之五氧化二釩溶液為藉由將金屬氧化物組分溶解於 HF 中產生的生長溶液之一實例。圖 16 展示在重摻雜磷之矽基板上生長 130 奈米至 150 奈米厚 RTWCG SiOx 膜所需之時間長度與溶解於 50% HF(水溶液)中之 V_2O_5 之正規化量的曲線。SiOx 生長速率在較大程度上取決於 HF 中之 V_2O_5 濃度，且在較小程度上取決於 HF 水溶液之稀釋度。將不同量之 V_2O_5 溶液溶解於不同 HF(水溶液)濃度中。在類似的重摻雜磷之 n+-Si 基板上，使用不同

生長溶液生長 140 奈米厚 SiOx 膜。量測形成膜所需之時間，且結果展示於表 2 中。如可見，恆定量之 V_2O_5 溶解於逐漸增強的 HF 濃度中之溶液的生長時間僅相對較小地減少。逐漸增大量之 V_2O_5 溶解於等濃度 HF 中之溶液展示生長時間減少明顯得多。

V_2O_5 濃度小於 7.5 公克 V_2O_5/公升 HF（水溶液）之生長溶液產生釩之原子濃度小於 0.1%的 SiOx 膜。諸如表 2 中 V_2O_5 濃度愈高之溶液產生金屬釩之原子濃度逐漸增加之 SiOx 膜。出於此原因及由在 10 秒以內生長 140 奈米厚 SiOx 膜之超高生長速率溶液產生的品質控制問題，較佳 V_2O_5 濃度為低於 7.5 公克 V_2O_5/公升 HF（水溶液），且較佳 HF 濃度為 10%至 30%。

圖 17（a）展示由 V_2O_5/50% HF（水溶液）生長溶液生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線。在約 30 秒內，在 n+ c-Si 基板上生長約 140 奈米厚膜。如可見，此快速生長 SiOx 膜富含矽，且具有梯度矽及氧深度分佈曲線。在圖 17（b）中展示釩峰處於背景水準（background level），因此，低於 XPS 系統之 0.1%儀器偵測極限。

每公升 HF 之 V_2O_5 公克數	使用如下濃度之 HF 生長 140 奈米厚（金屬藍）RTWCG SiOx 膜所需之生長時間			
	10% HF(水溶液)	20% HF(水溶液)	30% HF(水溶液)	40% HF(水溶液)
1.5 公克 V_2O_5/公升 HF	180 秒	180 秒	180 秒	130 秒
3.0 公克 V_2O_5/公升 HF	54 秒	51 秒	s51 秒	45 秒
4.5 公克 V_2O_5/公升 HF	23 秒	23 秒	26 秒	24 秒
6.0 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	14 秒	13 秒	12 秒
7.5 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	11 秒	11 秒	8 秒
9.0 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	8 秒	8 秒	7 秒
10.5 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	7 秒	6 秒	5 秒
12.0 公克 V_2O_5/公升 HF	12 秒	5 秒	5 秒	4 秒

表 2.使用具有不同量催化劑 V_2O_5 溶解於不同濃度 HF（水溶液）中之生長溶液生長金屬藍 RTWCG SiOx 膜所需之時間。

如本領域中所熟知，XPS、AES 及其他表面分析技術不能偵測具有低原子序之元素（諸如氫）。然而，SIMS 可成功地用於測定 RTWCG SiOx 膜中所存在之氫以及其他雜質之量。圖 18 展示在與用於圖 16 之溶液類似配方的溶液中生長的快速生長富含 Si 之 SiOx 膜中發現的主要非金屬雜質之 SIMS 原子濃度深度分佈曲線。所述膜具有相對較高之碳原子濃度、相對較低之氫原子濃度及甚至更低之

氟及氮原子濃度。

RTWCG SiOx 膜（圖 18）之碳原子濃度顯著高於本領域中已知之低溫 SiOx 沈積的原子濃度。舉例而言，RTWCG SiOx 膜之碳原子濃度比在 250℃之溫度下使用本領域中已知之「原子層沈積（atomic layer deposition，ADL）」的「使用胺基矽烷之超低溫 SiO_2 沈積（Extra Low-temperature SiO_2 Deposition Using Aminosilanes）」（I.鈴木（I. Suzuki）等人)的碳原子濃度高多達兩個數量級。然而，RTWCG SiOx 及 SiO_2 ADL 膜之氫及氮的原子濃度幾乎一致。

因為 RTWCG SiOx 為室溫製程，故氫之原子濃度隨著朝向 SiOx/Si 界面之深度逐漸減少。此表明本領域中已知之氫鈍化作用在 SiOx/Si 界面處最小，且顯然不存在於矽主體中。然而，本文所述之小面積 MOS 元件之 I-V 特徵展示藉由在 RTWCG SiOx 生長後在約 200℃之相對低溫下加熱基板，SiOx 膜中之一些氫使 SiOx/Si 界面充分鈍化。在較高溫度下加熱 SiOx 膜甚至可鈍化一些矽主體缺陷。

在大量小面積太陽電池上進行之實驗展示在超低成本高生長速率 RTWCG 生長溶液中富含 Si 之 SiOx 膜（諸如圖 15 及圖 17 中之膜）之 RTWCG 在成本與電學及介電特性之間提供良好折衷。其可較佳用於在較低成本太陽級 c-Si、mc-Si 或多晶矽基板上形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構。儘管所得膜具有略高反射率，但由這些溶液生長之 SiOx 膜具有低金屬濃度，且與太陽電池上存在之金屬化相容。類似於其他 RTWCG

SiOx 生長溶液，優良品質 SE 及 TO 效率增強特徵同時產生。

太陽電池應用之 RTWCG SiOx 較佳溶液調配物除使用 Fe、Ti、V 及 Co 離子以外，亦存在各種其他 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$ 離子，其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4。特定實例包含（但不限於）金屬離子，諸如：Ti、Co、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Sr、Ce、Ba、Zr、Nb、Ru、Rh 及 Pd。然而，這些離子中有一些僅微弱地催化 SiOx 之生長，使得其對於大量太陽電池製造不實用。舉例而言，最快速 Nb:HF 生長溶液調配物耗用 40 分鐘生長必需厚度之 RTWCG SiOx ARC 膜。

將含有金屬基團之化合物（例如 $K_3Fe(CN)_6$、V_2O_5、TiO_2 銳鈦礦、$Co(OH)_2$ 等）溶解於酸性溶液中，以產生促進基於 SiOx 之薄膜生長同時產生優良品質選擇性發射極的生長調配物。較佳溶液含有各種濃度之 $HF_{(水溶液)}$，且可含有各種濃度其他酸（諸如 HCl、H_2SO_4 及 HNO_3）之組合。HF 組分為回蝕發射極所必需，而其他酸可能為溶解某些不易溶解於 HF 中之金屬離子組分所必需。

溶解於 $HF_{(水溶液)}$ 中之 IV 族 Sn^{4+} 及 Pb^{4+} 離子為相對較強的均質 RTWCG SiOx 催化劑。在本發明之一較佳實施例中，基於 Pb 之 RTWCG SiOx 生長溶液藉由每 1 公升 10%-50% HF 溶解 3 公克-7.5 公克 PbO_2 製備。如同所有其他生長溶液調配物，參見圖 19，SiOx 生長速率取決於溶液中催化劑之濃度。

在80秒內在重摻雜磷之n+-Si基板上生長極均一金屬藍（130奈米-150奈米厚）SiOx層的低成本RTWCG SiOx生長溶液可藉由在1公升50% HF（水溶液）中溶解4.5公克PbO_2製備。所得膜僅含有微量（若存在）Pb原子濃度，且具有良好電子學/光學特性。可藉由在10%-50%之間改變HF（水溶液）濃度來調節由所述溶液回蝕之發射極之厚度，從而產生優良品質選擇性發射極。存在多種共催化劑，其可提高其生長速率而不會顯著增加所得膜之金屬雜質濃度；實例為基於Ti、Co、V及Fe之化合物。

含有數種氧化離子（包含（但不限於）MnO_4^-及$Cr_2O_7^{2-}$）之HF水溶液亦可用作RTWCG SiOx膜生長之均質催化劑。然而，這些催化劑出於各種原因不能充分滿足形成優良品質RTWCG SiOx ARC/SE/TO結晶矽太陽電池結構之全部嚴格要求。

致力於開發最有效最低成本且環保的RTWCG生長溶液，已成功地使用非金屬催化劑在n+/p c-Si及mc-Si表面上生長SiOx。含VII族氯、氟、碘及溴離子之酸性水溶液可用於RTWCG SiOx生長溶液中。在本發明之一較佳實施例中，RTWCG SiOx生長溶液藉由將五氧化碘（I_2O_5）溶解於各種濃度之HF（水溶液）中製備。所述溶液可在不超過50秒內生長所要SiOx ARC厚度。這些生長溶液與標準結晶n+/p Si太陽電池之前網版印刷金屬化相容。所得優良品質SiOx膜具有低反射率、充分鈍化發射極之表面，且產生優良品質選擇性發射極。可供吾等使用之所有含碘化合物在

溶解於基於 HF 之酸性溶液中時生長 SiOx 膜，所述含碘化合物包含（但不限於）碘酸（HIO_3）、碘化鉀（KI）及 I_2O_5。

若電池完全浸入超過 1 分鐘，則視網版印刷 Al 膏、燒結溫度及時間而定，I_2O_5:HF 生長溶液可與基於 Al 的後網版印刷接觸反應，從而使其退化。若具有 Al 後接觸之太陽電池完全浸入基於碘之生長溶液，則必須使用高生長速率調配物。當然，可使用除完全浸入以外之其他方法來避免與 Al 後接觸之不適宜反應。電池可漂浮在生長溶液上且發射極面向下，或生長溶液之薄膜可僅塗覆於發射極表面上。

在一個實驗中，調配含有不同量之 I_2O_5 溶解於不同濃度之 $HF_{(水溶液)}$ 中的 RTWCG SiOx 生長溶液。I_2O_5 濃度在 0.3 公克/公升-2 公克/公升範圍內，且 $HF_{(水溶液)}$ 濃度在 10%-50%範圍內。已確定類似重摻雜 n+矽表面上之 SiOx 生長速率主要取決於 I_2O_5 濃度，且在較小程度上取決於所用 HF 之濃度。2 公克 I_2O_5/1 公升 50% $HF_{(水溶液)}$ 之濃度在約 15 秒內產生 130 奈米至 150 奈米厚金屬藍氧化物。0.3 公克 I_2O_5/1 公升 10% $HF_{(水溶液)}$ 之濃度在 5 分鐘內生長相同 SiOx 厚度。

關於生長溶液組分之進一步實驗研究揭露，除 HIO_3、I_2O_5 及 KI 以外，有相對大量之含碘化學物質可用於產生改良品質之 RTWCG SiOx 薄膜以用於太陽電池及其他應用。此清單包含（但不限於）：BI_3、I_2O_4、I_2O_5、I_2O_9、IF_5、SiI_4、PI_3、P_2I_4、TiI_4、VI_3、CoI_2、NiI_2、AsI_3、SnI_4、SbI_3、

TeI_4、PbI_2 及 BiI_3。根據本發明，溶解於 HF（水溶液）中之一或多種含碘化學物質之各種組合將催化或共催化 SiOx 膜，且在 n+-Si 或 p+-Si 表面上產生 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構之效率增強特徵。亦已證明上述催化劑在添加至本文所述之數種 SiOx 生長溶液中時可提高在非 Si 基板上生長之 RTWCG 膜的品質。舉例而言，若將 AsI_3 添加至圖 14 中之 VT RTWCG 生長溶液中，則在 p-GaAs 及 n-GaAs 基板上生長之 RTWCG Ga-As-O 薄膜介電層的鈍化能力顯著提高。

相較於習知結晶太陽電池設計，由 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 電池結構獲得之效率增益歸因於顯著較低之光、電阻及複合損耗。所述 RTWCG SiOx 膜之反射率及吸收極低，SiOx 膜具有良好鈍化作用，產生高效選擇性發射極（SE），且由於平滑 SE/紋理化 SiOx 概念而存在固有較低之電阻損耗。

如本文所述之環保 RTWCG SiOx 方法及製程設計成可用於以習知網版印刷金屬化製造低成本高效率結晶矽太陽電池。RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程簡單、可控制，且在不超過 1 分鐘內可進行如下操作：

i.當場清洗矽及金屬化表面；

ii.生長梯度折射率 SiOx 抗反射塗層（ARC），其在製造型 n+p Si 基板上的 AM1.5 平均加權反射率（AWR）為 5%-9%，且在經最佳化 RTWCG SiOxARC/TO 電池結構上的 AM 1.5 AWR 為 3%至 5%；

iii. SiOx 使 SiOx/發射極界面處之懸鍵極其充分地鈍化；

iv.若使用本文所述之遮蔽擴散則產生良好邊緣分離；

v.使用標準網版印刷金屬化層作為遮罩以僅回蝕發射極之主動區，由此產生與大規模低成本製造相容之極佳品質 SE；

vi.產生視情況經紋理化之 SiOx 表面，其可進一步減少光損耗。

本發明之上述及其他目的、特徵及優點將由以下本發明較佳實施例之更特定實例而顯而易見。

實例 1-超低成本 RTWCG SiOX 溶液。

較佳在製造設施中當場使用稀釋化學物質產生超低成本 RTWCG SiOx 水溶液調配物。此不僅顯著降低 H_2SiF_6、H_2TiF_6 及其他溶液組分之成本，而且使製造商之品質控制最佳。

在本發明之一較佳實施例中，自製 RTWCG SiOx 生長溶液調配物無需矽源，諸如 H_2SiF_6 或先前技術 RTWCG SiOX 生長溶液調配物中存在之任何其他矽源。此較佳實施例需要 ACS 級或更高級 HF（濃溶液）、超高純度水（稀釋濃 HF 溶液至所要 10%至 40%濃度）以即 ACS 或更佳等級之 HCl（濃溶液）（亦應稀釋至所要濃度）。亦需要非侵入性水性組分，添加少量（每 1 公升 HF（水溶液）1 公克-10 公克）單一較佳催化劑或較佳催化劑之組合至其中。較佳催化劑具有 ACS 級或更佳等級，且實例包含（但不限於）：二氧化鈦

（銳鈦礦）、五氧化二釩、五氧化碘、鐵氰化鉀、二氧化鉛，且為獲得較佳結果，可使用氧化鈷或氧化鈰。

自同一 FZ c-Si n+/p 擴散晶圓切割兩個樣品。將一個樣品完全浸入超低成本高生長速率基於釩之 SiOx 生長溶液中 10 秒，且將第二樣品浸入超低成本高生長速率基於釩之 SiOx 生長溶液中 40 秒。藉由經緩衝 HF（濃溶液）蝕刻溶液移除所得 SiOx 膜後，獲得剩餘發射極之淨多數載流子濃度深度分佈曲線且展示於圖 20 中。根據說明書製造此實驗之擴散樣品，且由索康實驗室公司（Solecon Laboratories, Inc）執行測試。使用分佈電阻分析方法獲得多數載流子濃度深度分佈曲線，而薄層電阻值藉由四點探針量測獲得。如表 3 中可見，在 10 秒 SiOx 生長時間後，發射極之薄層電阻自其初始 43Q/平方單位提高至約 114 歐/平方單位，且在 40 秒 SiOx 生長時間後，發射極之薄層電阻顯著更高，為約 695 歐/平方單位。

RTWCG SiOx 生長時間（秒）	0	10	20	30	40
平均 4PP 薄層電阻（歐/平方單位）	43.2	114.4	260	406.8	695

表 3.圖 20 中之 n+/p c-Si 樣品在數個 SiOx 生長時間之平均四點探針薄層電阻值。

實例 2-當場表面清洗及與網版印刷金屬化之相容性

所有實驗用小面積高效率電池均在潔淨室設施中製造，但大多數當前技術之太陽電池製造在非潔淨室環境中進行。非潔淨室環境因在電池表面上引入雜質而不利地影

響電池之效率。作為最後製造步驟之 RTWCG SiOx ARC/SE 製程藉由清洗主動表面及網版印刷前柵線而重獲由於非潔淨室環境而損失之效率。此外，如以下實施實例中可見，當場清洗降低了同一批次以及批次之間的效率離差（efficiency dispersion）。

圖 21.1（a）展示具有角錐紋理化前表面之 c-Si 太陽電池的諾馬斯基圖，所述前表面具有為 25 微米的較高峰谷外觀比（peak-to-valley aspect ratio）。如圖 21.1（b）中可見，RTWCG SiOx 製程與網版印刷金屬化完全相容。由於紋理化表面（參見圖 21.2）之高外觀比，柵線之部分懸浮在角錐之間而不能接觸谷之底部。

在大量塗佈 RTWCG SiOx 之小面積及大面積 c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽 n+/p 太陽電池上檢查前接觸之機械及電完整性。發現較佳 RTWCG SiOx 製程不會不利地影響網版印刷接觸。舉例而言，幾乎所有電池之串聯電阻（series resistance，Rs）在 RTWCG SiOx 塗佈後降低多達 40%。較低之 Rs 促成顯著填充因子（FF）及效率提高。

RTWCG 生長後 Pmax 提高超過 100%不能僅由光損耗減少或固有藍光響應提高來解釋。一種解釋為 RTWCG 生長溶液在生長 SiOx 前立即當場清洗電池表面。此對於由於各種污染物而具有不良表面條件之電池尤其有利，所述污染物降低開路電壓（Voc）及短路電流（Isc）。此外，藉由清洗前接觸，可緩和已知會降低填充因子（FF）之某些金屬化相關條件。

本領域中熟知，在焙燒步驟期間，基於銀之氧化物污染基於 Ag 之網版印刷前接觸及習知基於 Ag 之後匯流排(buss bar)。污染可能降低匯流排之電導率且提高匯流排與互連材料之間的接觸電阻。如圖 20.1(b)中可見，RTWCG 生長溶液不會用 SiOx 覆蓋金屬化層，且實際上清洗氧化物污染，如由圖 20.1(a)中之經氧化 RTWCG 前金屬化層與潔淨銀色生長後金屬化層（b）證實。

在自同一工業用大面積 c-Si 及 mc-Si 電池切割之小面積裸且塗佈 SiOx 之電池上執行長期耐久性測試。這些電池保存在實驗室環境中長達 11 年。測試展示 SiOx 生長後，基於 Ag 之前接觸抗老化且維持其銀顏色、完整性及可焊性。焙燒態 Ag 金屬化表面在曝露於相同實驗室環境相等時間長度後變得氧化且較難焊接。

較佳短 RTWCG SiOx ARC/SE/(TO)製程步驟與習知基於 Al 之網版印刷接觸相容。某些 RTWCG SiOx 生長溶液組分(諸如 H_2SO_4)可使 Al 後接觸厚度略微變薄或使其顏色自淺灰色變為暗灰色，且應避免。

當電池完全浸入生長溶液中時，少量 Al 後接觸溶解。已展示 SiOx 膜之組成與品質均不會因此少量溶解之 Al 而變化，即使所述溶液重複再使用亦如此。在再使用之生長溶液中生長的 RTWCG 膜中 Al 之存在不能藉由 XPS 或 AES 分析偵測到。完全浸入再使用之生長溶液中的小面積太陽電池之效能完全不亞於浸入新鮮溶液中之效能。

幾乎所有 RTWCG SiOx 生長溶液調配物均呈現出使

基於 Al 之網版印刷後接觸充分化學鈍化。此藉由一些長期耐久性測試（包含上述長期測試）明確表明，其中將小面積電池保存在化學實驗室環境中約 11 年。數年後，可見一些裸電池之 Al 後接觸退化為粉末狀外觀。塗佈 SiOx 之電池的 Al 後接觸維持其化學、機械及電學完整性。

實例 3-RTWCG SiOx ARC

太陽電池之效率大部分由其反射率決定，且因此由其保留而非反射太陽能回外界之能力決定。諸多太陽電池製造商仍使用二氧化鈦（TiOx）作為單層抗反射塗層（single layer antireflection coating，SLARC），通常將其噴塗於電池上，隨後烘烤以去除溶劑。相對較低成本 TiOx ARC 之主要缺陷為其具有相對較大（約 15%）AM1.5 AWR。另外，TiOx 膜覆蓋前表面金屬化層，從而需要將其自前匯流排移除，以使得在太陽電池模組製造期間電池可互連成線。

氮化矽（SiNx）ARC 為較佳方法，因為其 AM1.5 AWR 為約 12%。SiNx 藉由化學氣相沈積（CVD）或電漿增強 CVD（plasma enhanced CVD，PECVD）在相對較低溫度下在空氣或真空中沈積。出於製程、維護及尤其資本設備觀點，SiNx 沈積相當昂貴。然而，與 TiO_2 ARC 相反，網版印刷前柵金屬化膏可焙燒穿過 SiNx 薄膜，由此去除另一相對較低產率的製程步驟，即自前匯流排表面移除膜。為進一步降低單層 ARC（single layer ARC，SLARC）膜之相對較高反射率，可使用表面紋理化與雙層 ARC（double layer ARC，DLARC）或三層 ARC（triple layer ARC，

TLARC）。由於其成本相對較高，故工業上尚未使用DLARC 或 TLARC。

因為 SiNx ARC 日漸成為 c-Si 太陽電池工業標準，故比較 CVD SiNx 與 RTWCG SiOx 膜之光學及電學特性具有指導意義。圖 22 為由獨立實驗室對於其最佳 SiNx ARC 及兩個未經最佳化之 RTWCG SiOx ARC 獲得的反射率曲線。對於經最佳化之 SiNx 膜，400 nm-1200 nm 波長範圍之 AM1.5 AWR 為 12.1%，且對於兩個未經最佳化之 SiOx 膜，400 nm-1200 nm 波長範圍之 AM1.5 AWR 為 8.3%及 8.5%。CVD SiNx 膜之較大反射率主要是因為可見光譜之藍光區的顯著反射率提高。本文提供之 AM 1.5 平均加權反射率（AWR）值使用本領域中已知之來自 R.哈斯通（R. Hulstrom），R.伯德（R. Bird）及 C.瑞奧登（C. Riordan），「所選地面條件之太陽光譜照射度數據集（Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions）」，*太陽電池*（*Solar Cells*），第 15(4)卷，第 365-391 頁，1985 的 AM1.5 光譜照射度數據（針對 1,000 瓦/平方公尺正規化）計算。

通常，藉由 RTWCG 製程產生之未經最佳化之 SiOx ARC 的 AM1.5 AWR 在 6%-9%範圍內，其低於平滑矽表面上之任何其他 SLARC 薄膜的 AM1.5 AWR。舉例而言，圖 23 展示在 n+/p Si 彎折與尾型擴散結構（諸如圖 3 中）上生長之 SiOx 膜的 RTWCG SiOx 反射率曲線之組群。「PR4-y」記法表示在 n+-p 4 吋經拋光單晶矽（c-Si）晶圓

上生長之平面 RTWCG SiOx ARC，其中「y」為 SiOx 生長時間（以秒為單位）。

表 4 展示對於使用與圖 12 中相同之生長溶液在四個不同基板組群上生長之膜，RTWCG SiOx 之 AM1.5 AWR 隨生長時間的變化。第一欄含有圖 23 中 SiOx 膜之「PR3-y」組群的數據。第二欄中之 AWR 數據是關於在塗佈角錐之 c-Si n+/p 擴散結構上生長之 SiOx 膜的組群。在鑄造 mc-Si 及薄膜 mc-Si（帶狀）n+/p 結構上生長之 SiOx 膜的數據分別在第三欄及第四欄中。

由表 4 可知，塗佈角錐之 n+/p c-Si Si 擴散結構的塗佈前 AWR 為 32.68%，且具有平滑表面之 n+/p c-Si 擴散結構的塗佈前 AWR 為 33.63%。生長適合厚度（70 秒及 80 秒生長時間）RTWCG SiOx ARC/SE 後，具有平滑表面之電池結構上的 AWR 實際上低於塗佈角錐之表面的 AWR。因為平滑發射極之電阻損耗低於角錐紋理化發射極，角錐紋理化發射極之較高電阻損耗尤其與高側向電阻有關，故使用角錐紋理化發射極表面（諸如圖 21.1（a）中）未呈現出適合於 RTWCG SiOx ARC/SE 製程。

RTWCG SiOx 生長時間（秒）	AM 1.5 平均加權反射率（%）			
	c-Si 平滑表面（參見圖 20）	c-Si 塗佈角錐之表面（參見圖 18）	mc-Si（鑄造）晶圓	mc-Si（帶狀）晶圓
0	33.63	32.68	32.06	32.95
10	22.21		20.86	
20	16.38		18.66	
30	14.12		12.77	9.95
40	11.82	10.49	13.94	8.82
50	10.17	10.14	13.94	7.53
60	9.75	9.78	12.67	7.1
70	8.88	9.36	13.13	6.88
80	8	9.08	11.95	6.35
90	7.67	8.98	10.66	6.52
100	7.35		9.24	

表 4.在結晶 n+/p c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽晶圓上生長之 RTWCG SiOx 膜在 400 奈米-1200 奈米波長範圍內的 AM 1.5 平均加權反射率(AWR)隨 SiOx 生長時間的變化。

帶狀 mc-Si 基板具有最高 SiOx 生長速率，其產生具有最低 AWR 6.35%的 SiOx 膜。出於尚未完全瞭解之原因，鑄造 n+/p mc-Si 擴散晶圓上之 SiOx 生長速率較低，此解釋了此特定擴散晶圓組群之較高 AM1.5 AWR。在 100 秒之相對較長 SiOx 生長時間後，獲得低於 10%之 AM1.5 AWR（表 4）。隨後實驗使用較高生長速率 SiOx 溶液調配物在相同鑄造 mc-Si 擴散基板上進行。在 45 秒內獲得適當 SiOx 膜厚度，且產生低得多的 AM1.5 AWR 6.32%。

如本文已展示，某些具有高達 500 奈米/分鐘之高 SiOx 生長速率的 RTWCG 調配物在不超過 1 分鐘內生長紋理化

ARC SiOx 膜，同時產生極佳品質 SE 及表面鈍化。所得電池具有低 AM1.5 AWR，且在單一濕化學製程步驟中產生全部 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 增強特徵。

對於在紋理化 SiOx 表面且具有梯度折射率之高生長速率 RTWCG 溶液中生長之 SiOx 膜，獲得最低 AM1.5 AWR 值。圖 24 中展示在平滑 n+/p c-Si 基板上生長之紋理化 RTWCG SiOx 膜的反射率曲線。SiOx 生長後，將 TO-1 浸於 1% HF（水溶液）中 15 秒且產生 3.09%之 AM1.5 AWR 值。AM1.5 AWR 為約 4.5%之 SiOx 膜 TO-2 及 TO-3 為生長態膜。這些低成本膜之 AWR 值與本領域中已知之因成本過高而受限之三層 ARC 的 AWR 值一樣低或更低。

實例 4-RTWCG SiOx 薄膜透明度

為減少 ARC 薄膜之有用光吸收，其在 300 奈米-1200 奈米波長範圍內必須儘可能透明。相較於 RTWCG SiOx ARC，傳統 SLARC 具有較大可見光吸收，尤其在光譜之藍光部分中。儘管通常不加以解釋，但在較厚之多層 ARC 的情況下光吸收尤其顯著。

術語「透明層」指具有足夠低之消光係數值（k）之層。舉例而言，若在可用 AM1.5 光譜之可見光區中 k 小於 0.10，則層在厚度為可見光之約四分之一波長時實質上不吸收可見光。低消光係數（k）可等同於低吸收（α）（例如小於 0.1 之 k 對應於小於 1%之 α），因為 $\alpha=4\pi k/\lambda$。若 k 高於 0.1，諸如在熱 SiO_2 之情況下，則膜高度吸光，從而使得具有高 k 之膜不適用於太陽電池 ARC。

圖 25-1 展示目前技術之藉由使用高生長速率溶液(諸如圖 14 中)生長之透明 RTWCG SiOx 厚膜(約 208 奈米)的折射率及消光係數。400 奈米-800 奈米波長範圍內之消光係數低於 0.02，使得所述膜適用於產生紋理化表面所必需之較厚膜。由諸如圖 15 中之生長溶液在 c-Si 基板上生長之富含矽之 SiOx 膜的消光係數略高，為略低於 0.04(參見圖 25-2)。RTWCG ARC 之這些 k 值完全不亞於競爭性 ARC(諸如經最佳化之 SiNx SLAR(k > 0.06)、TiOx SLAR(k > 0.08)或已知雙層及三層 ARC(k > 0.1))。因為 RTWCG SiOx 膜高度透明且其反射率隨厚度逐漸降低，故 SiOx 厚度之小變化相較於習知 ARC 不太關鍵。限制 SiOx 膜之厚度程度的因素為生長製程期間回蝕發射極之深度。

實例 5 RTWCG 選擇性發射極

工業上認識到選擇性發射極之益處已很長時間，但尚未獲得實現此效率增強特徵之成本有效方法。儘管良好光學效能很重要，但較佳 RTWCG SiOx 生長製程亦產生高度成本有效之優良品質選擇性發射極 (SE)。

對於具有合理低接觸電阻之網版印刷接觸，必須使用重擴散發射極。此引入大量表面缺陷從而降低電池效率。然而，對於僅回蝕未金屬化發射極表面之 RTWCG 製程，此不成問題。由此，接觸柵下之發射極區保持不受干擾且重擴散。換言之，柵金屬充當回蝕發射極之未金屬化表面的遮罩。因為 RTWCG SiOX 膜極快速(< 1 分鐘)地生長，故對柵不造成破壞。

接觸電阻為約 1.0×10^{-4} 歐-平方公分且薄層電阻為高於 100 歐/平方單位且表面摻雜量為約 1×10^{19}/立方公分的良好網版印刷接觸為製造有效太陽電池之關鍵需要。使用較厚、較重摻雜之發射極使得金屬化焙燒步驟期間的寬容度大得多。其使得可使用較具穿透性及導電性之前柵金屬化材料，減少電阻損耗且改良產率。網版印刷前接觸金屬化層下之高摻雜量產生小於 1.0×10^{-3} 歐-平方公分之可接受之低接觸電阻及小密度之接面分流路徑。然而，此類型發射極具有由不良藍光響應引起之低開路電壓以及不良短路電流。

為模擬電池之前柵線，在平滑 n+/p c-Si 彎折與尾型擴散發射極表面（諸如在圖 3 中）上產生窄光阻線。因為 RTWCG 生長溶液與光阻不反應，故 SiOx 膜僅在發射極之裸露部分上生長。在移除光阻及 SiOx 膜後獲得圖 26 中之表面輪廓測定，且其展示經生長溶液回蝕之發射極之深度。在本發明之一較佳實施例中，為獲得設計良好之彎折與尾型擴散分佈曲線，對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構，生長溶液應回蝕發射極 0.2 微米，且對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構，應回蝕略大於 0.25 微米。

本發明之最佳彎折與尾型擴散分佈曲線在發射極表面下約 0.1 μim 處具有彎折（參見圖 3）。此彎折表示所謂「無感層」或具有大缺陷密度之區域。因為 RTWCG SiOx 生長溶液移除 0.2 微米或大於 0.2 微米之發射極未金屬化表面，故在主動區上而非自前接觸下回蝕無感層。因此，

SE 在 SiOx ARC 生長的同時形成。此新穎 SE 概念已在自各太陽電池製造商獲得之大量製造型單晶（c-Si）、鑄造多結晶（mc-Si）及多晶 n+/p 矽太陽電池批次上成功測試。出於如下簡單展示之原因，優良品質 RTWCG SE 目前為 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 技術相較於未併有 SE 或併有有效性較低之目前技術 SE 的傳統電池技術之效率增益的單一最大原因。

RTWCG SiOx 生長溶液回蝕經嚴重破壞之發射極層至取決於所用調配物及生長時間長度之深度。在本發明之較佳實施例中，上述最佳生長溶液調配成生長 130-220 奈米厚 SiOX ARC 且回蝕 0.20 微米-0.25 微米之未金屬化發射極。近似最佳彎折與尾型磷擴散之初始接面深度為約 0.55 微米，彎折在 0.1 微米之深度處，且表面淨多數載流子濃度為 5×10^{20}/立方公分至 8×10^{20}/立方公分。生長溶液回蝕發射極作用表面後，剩餘未金屬化表面濃度為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分，其在確保良好藍光響應之同時仍可產生大於 0.78 之填充因子。

圖 27 展示兩個 n+p c-Si 及一個薄膜多晶矽擴散結構隨 RTWCG SiOx 生長時間變化的薄層電阻曲線。重擴散 c-Si 平滑發射極結構具有約 12 歐/平方單位之初始薄層電阻、類似於圖 3 之彎折與尾型擴散及約 0.7 微米之接面深度。如可由低初始薄層電阻推測，此擴散結構具有比最佳接面深度厚之深度，且具有 0.2 微米的極深彎折。100 秒 RTWCG SiOx 生長時間後，剩餘薄層電阻仍為約 40 歐/平

方單位。繪製在 RTWCG SiOx ARC/SE 形成之前及之後在這些擴散結構上製造之小面積電池之內部及外部量子效率的曲線。如本文所示，儘管生長後藍光響應提高多達 60%，其對應於多達 52%之 Isc 提高及 54%之 Pmax 提高，但所述藍光響應遠非最佳。60 秒 SiOx 生長時間後，深接面塗佈角錐之 c-Si 結構的薄層電阻自約 26 歐/平方單位提高至約 85 歐/平方單位，且 70 秒生長時間後提高至約 105 歐/平方單位。此與使用相同 n+/p 擴散結構製造之小批量大面積電池的產生 56%之平均 Pmax 提高的藍光響應大幅提高一致。

圖 27 展示多晶矽 n+/p 擴散結構之薄層電阻提高速率快於 c-Si 電池之薄層電阻提高速率。60 秒 SiOx 生長時間後，薄層電阻自約 20 歐/平方單位之生長前初始值達到約 115 歐/平方單位。針對多晶矽基板可觀察到之相對於 Cz c-Si 或鑄造 mc-Si 基板的加速薄層電阻提高與可觀察到之「薄膜」多晶矽 n+/p 電池結構上的加速 SiOx 生長速率一致。顯然，對於相等生長時間，較快生長速率將以更大程度回蝕未金屬化發射極，從而產生具有較大薄層電阻值之電池結構。結晶矽晶圓中氧之濃度與 RTWCG SiOx 膜之生長速率之間呈現出正相關；氧含量愈大，SiOx 生長速率愈大。

如本文所示，RTWCG SiOX ARC/SE 製程顯著提高電池功率之能力很大程度上是由於藍光響應提高。值得提及的是，用於 RTWCG SiOx ARC 及 SE 之增量最佳化的所有

c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽大面積太陽電池為具有不同發射極深度之製造型電池，一些過深，一些過淺。然而，這些電池對於 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構均非最佳，更不用提及增強效率 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 電池結構。除在未經最佳化擴散結構上製造之有限量之 c-Si 電池（亦即圖 3）以外，如後續部分更詳細描述，大面積電池均不含有有意設計之彎折與尾型發射極擴散分佈曲線。儘管如此，基於製造商之 AM1.5 I-V 數據，小批量（12 個）CZ c-Si 6 吋製造型電池上產生的 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構具有 56%之平均 Pmax 提高及 15.6%之平均 AM1.5 效率，其中最高 AM 1.5 效率為 16.4%。

基於製造商之 AM1.5 I-V 數據，9 個 6 吋「薄膜」多晶矽 n+/p 製造型太陽電池在產生 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構後具有 47.7%之平均 Pmax 提高。此表示相較於使用 SiNx ARC 之習知電池之絕對增益估算值為 9.4%，如由本領域中之數據計算，所述數據展示對於小面積電池，在塗佈 SiNx 後最大 Pmax（效率）提高為約 39%且對於製造型電池高達 35%。深發射極電池之 Pmax 相較於利用任何其他 ARC 且仍不具有 SE 之習知電池的 Pmax 不均衡地大幅提高是歸因於 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構之藍光響應的大幅提高。此可藉由後續部分中所示對電池執行的外部量子效率曲線明確展示。即使對於不具有最佳彎折與尾型擴散但具有足夠厚的發射極以及在發射極表面足夠高的初始淨多數供體濃度之電池，SE 在 RTWCG SiOX

ARC/SE/（TO）電池結構中之作用亦顯著高於本領域中已知之其他 SE 方案。

在本發明之一較佳實施例中，效率增強 RTWCG SiOX ARC/SE/（TO）電池結構要求初始薄層電阻為 20 歐/平方單位-25 歐/平方單位。SiOx 生長後，發射極之薄層電阻必須為 110 歐/平方單位-120 歐/平方單位。薄層電阻為 120 歐/平方單位至 150 歐/平方單位時 FF 逐漸下降，且當薄層電阻超過 150 歐/平方單位時 FF 加速下降。

實例 6-紋理化 RTWCG SiOx 膜

發射極之表面紋理化常用於習知 n+/p 結晶矽太陽電池之設計中，以藉由減少離開表面之光的反射來減少光損耗。主要用於 c-Si 太陽電池之表面紋理化藉由在擴散前化學蝕刻晶圓獲得。舉例而言，沿（100）矽基板之（111）面優先蝕刻產生由「隨機角錐」覆蓋之表面。經驗展示這些角錐之可具有 25 微米高度之峰（參見圖 21.2）可在擴散後移除擴散玻璃期間破裂。網版印刷製程可隨後產生分流路徑，分流路徑可大大降低分流電阻、填充因子及開路電壓，其均可顯著降低電池效率。

儘管本領域中已知之上述機械不良及製造優良品質紋理化 mc-Si 基板之已知困難，大多數實驗室及電池製造商仍使用某種形式之紋理化發射極表面。儘管在一些情況下具有紋理化發射極之電池的 AWR 可顯著較低，但負面效應為側向發射極電阻損耗增加，從而降低填充因子。

據吾人所知，使用在平滑發射極表面上沈積之紋理化

氧化物（TO）（至少用於結晶矽太陽電池）的概念最先由NREL在1994年提出。若設計良好，則此方法可顯著減少與較大有效薄片電阻率有關之電阻損耗，且可顯著降低上述機械不良發生之可能性。舉例而言，NREL之琪伊（Gee）等人使用CVD沈積之經最佳化紋理化ZnO塗層，且報導經包封c-Si晶圓之AM1.5 AWR低至6%，且展現經包封電池效能相較於經包封SLAR平面電池之絕對改良高達0.5%。

使RTWCG SiOX膜之表面紋理化以產生所謂TO特徵的能力為本文所揭露之RTWCG SiOx ARC/SE/TO電池結構設計的最後一個效率增強要素。習知紋理化發射極表面由於電流向柵指之側向流動而發生電壓下降，從而使得轉化效率降低。平滑發射極表面及紋理化SiOx確保發射極之薄層電阻顯著降低，由此提高結晶矽太陽電池效率。經最佳化之RTWCG TO膜進一步提高RTWCG SiOx ARC/SE太陽電池結構之已證實效率增益。

在低生長速率調配物中生長之RTWCG SiOx膜具有平滑表面形貌。這些平滑SiOx膜可藉由持續10秒至15秒之另一短濕式製程步驟紋理化，以形成TO SiOx特徵。SiOx表面上（較佳在平滑發射極上生長）的所得角錐樣特徵將再捕集將反射離開電池之光而無前述紋理化發射極表面之不利影響。如下實施實例所示之此TO特徵之有效性當光之入射角自垂直於電池表面移開時變得愈加重要。

圖28展示在太陽級c-Si基板上生長之RTWCG SiOx

膜在 15 秒 1% HF(水溶液)蝕刻之前及之後的 AFM 表面形貌。約 0.25 微米之較厚 SiOX 膜具有進一步降低膜在可見光譜上限中之反射率從而產生效率增益的紋理化特徵。如圖 24 所示，迄今記錄之最低 AM1.5 AWR 3.09%存在於在平滑 n+ c-Si 發射極表面上生長隨後浸於 1% HF(水溶液)中 15 秒之 SiOx 膜上。

高 SiOx 生長速率溶液產生紋理化 SiOx 膜表面作為單一 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程步驟之一部分。如圖 24 中可見，這些 SiOx 膜具有約 4.5%之極低 AM1.5 AWR 值。因為角錐樣特徵為約 120 奈米高，故 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程步驟應產生不小於 220 奈米之膜厚度。為達成此膜厚度，主動發射極應回蝕 0.25 微米至 0.3 微米，意謂彎折與尾型擴散分佈曲線必須產生不小於 0.6 微米之接面深度。

實例 7-用於太陽電池及其他應用之 RTWCG SiOx 膜的初步鑑定測試

已測試數種 RTWCG 溶液調配物之儲存期限。最長儲存期限測試為約 8 年，對一種早期溶液調配物進行。對於此進行中之儲存期限測試，在所述時間範圍期間週期性使用 1 加侖保存在密封納爾金容器（nalgene container）中之 VT 溶液（諸如圖 14 中），以在超過 100 個大面積 c-Si、mc-Sim 及多晶矽 n+/p 太陽電池上生長 SiOx 膜。迄今為止，所產生 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構之品質或所得太陽電池效能無顯著變化。小面積 n+/p 太陽電池亦已用於

測試新近 RTWCG 生長溶液調配物之儲存期限。大多數新穎調配物再次展示 RTWCG 電池結構或效能無顯著變化。

對高生長速率 RTWCG SiOx 膜之初步鑑定測試(包含(但不限於)下述測試)表明這些 SiOx 膜不僅可潛在地用於矽太陽電池應用，而且可用於大量其他電子(微電子)及光電子(光子)應用。自相對大量之 Al(Au)/生長態 RTWCG SiOx 膜/Si/Au:Ti MOS 電容器(前閘面積為約 0.049 平方公分)提取 RTWCG SiOx 膜之電學及介電特性。在各種應力條件之前及之後，在所製造之 MOS 電容器上獲得 I-V 及 C-V 特徵，其用於測定：SiOx 薄膜之(i)電阻率、(ii)洩漏電流、(iii)介電常數及(iv)擊穿電壓。

圖 29.1 展示 SiOx 膜厚度為 110 奈米之 Al/生長態 RTWCG SiOx/Si/Ti-Au MOS 電容器的 I-V 特徵。經(-)110 伏至(+)110 伏之偏壓電壓及(-)3 伏至(+)3 伏之偏壓電壓下之 I-V 特徵展示 SiOx 薄膜內之移動離子密度極小。另一證據為圖 29.2 中在相同 MOS 電容器上獲得之性能良好的 C-V 曲線。所述膜之 I-V 特徵不僅滿足太陽電池應用之標準，而且滿足大量其他要求更高之電子及光電子(光子)元件應用之標準。

在一系列實驗中，使用本文所述之較佳 RTWCG SiOx 生長溶液調配物產生 Al/生長態 SiOx/p-Si/Au:Ti MOS 電容器。在於(-)100 伏或(+)100 伏之固定偏壓下多達 1 小時之電壓應力之前及之後，獲得其 I-V 及 C-V 特徵。時間依賴性洩漏電流及擊穿電壓未能展示由電壓應力產生之任何顯

著變化。

目前技術之RTWCG SiOx膜的洩漏電流密度在8兆伏/公分之施加正電場下為約25奈安/平方公分，且在0.3兆伏/公分之施加正電場及負電場下為低於0.8奈安/平方公分洩漏電流。目前技術之RTWCG SiOx膜的電阻率為約4×10^{14}歐-公分。所述數據完全不亞於本領域中在低於500℃之溫度下沈積之旋塗及CVD SiNx膜的已知數據。這些結果展示RTWCG SiOx薄膜介電層適用作高效率矽太陽電池以及微電子及光子應用之鈍化/抗反射塗層。

圖30展示最初在100℃下加熱處理1小時繼而在200℃下加熱處理1小時之前及之後Al/生長態RTWCG SiOx（約100奈米厚）膜/p-Si Au:Ti MOS電容器的I-V特徵。洩漏電流因加熱處理使生長態SiOx膜之表面乾枯而降低。獲自大量c-Si及mc-Si電池之I-V數據展示可藉由在約120℃下吹乾5分鐘去除生長態SiOx膜表面之濕度。在相關實驗中發現，藉由簡單地在室溫下保存電池兩天至三天（視SiOx膜之厚度而定），Pmax提高的相對百分比與在120℃下加熱處理5分鐘之電池相同。

分別在200℃、300℃、450℃及600℃之逐漸升高溫度下在空氣中加熱處理五個Al/生長態RTWCG SiOX膜/p-Si/Au:Ti MOS電容器、五個小面積n+/p c-Si及五個小面積n+/p mc-Si RTWCG SiOx ARC/SE太陽電池1小時。如圖18中可見，SiOx表面相對較高之氫原子濃度隨深度減少。基於實驗數據，低至200℃之溫度可使氫向SiOx/Si

界面遷移且使界面鈍化。在 0.3 兆伏/公分施加正偏壓及負偏壓下在 200℃下加熱處理長達 1 小時後，可觀察到洩漏電流自約 5×10^{-11} 安培/平方公分降至低至 2×10^{-12} 安培/平方公分。認為此降低部分歸因於 SiOx/Si 界面之氫鈍化。在 200℃至 450℃範圍內之溫度下進一步加熱處理長達 1 小時後，MOS 電容器之洩漏電流以較小速率逐漸降低。

在 600℃下，所有 MOS 電容器之洩漏電流均略微提高，且所有 c-Si 及 mc-Si 太陽電池之 Pmax 由於 Voc 及 FF 之小幅降低而略降。這些發現很可能是由 Al 自金屬閘極穿過 MOS 電容器之 SiOx 膜及太陽電池之 Ag 自前柵線擴散產生一些小短路路徑引起。然而，值得提及的是，上述 c-Si 及 mc-Si 小面積測試電池自相較於最佳 RTWCG SiOx ARC/SE（TO）接面較淺之製造型太陽電池切割得到。根據本發明，RTWCG SiOx ARC/SE 電池設計之發射極應為 0.55 微米厚，且 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計為約 0.65 微米厚。

圖 31 展示在曝露於相對較高強度（約 5 瓦/平方公分）近 U-V 輻射六小時之前及之後，在近室溫下保存之 Al/生長態 RTWCG SiOx/Si/Au:Ti MOS 電容器的 I-V 特徵。此實例中之 SiOx 厚度為約 140 奈米，其接近用作 ARC 之最佳厚度。如由在小面積 c-Si 及 mc-Si 電池曝露於近 UV 輻射長達 6 天之前及之後獲得的所述電池的 I-V 數據證實，上述 UV 應力條件未提高洩漏電流。在一個所述實驗中，12 個小面積 c-Si 電池及 12 個 mc-Si 小面積電池在上述 UV 曝

露下保存 4 天。令人驚訝地，Isc、Voc、FF、Pmax 及 Rs 基本上不變或略微提高。在 I-V 測試期間，電池之溫度由小面積 I-V 系統保持在約 25℃下，所述系統在獲得此及所有其他應力測試實驗之所有 I-V 數據前使用 NREL 標準電池校準。

使用可獲得在(-)200 伏至(+)200 伏之施加電壓下之當場 I-V 特徵的現有高密度氙電漿（10^5 至 10^6，1-3 電子伏特）系統研究電漿誘導之對 SiOx 薄膜之破壞。在 SiOx 膜曝露於電漿環境數次後針對 I-V 曲線組群評估電漿誘導之破壞。在 2 吋 Si 晶圓前側上生長具有 1%之大 Fe 原子濃度之 50 奈米薄 SiOx 膜。將優良品質 Au-Ti 歐姆接觸塗覆於後表面上。

圖 32 展示 5 分鐘電漿曝露後，上述塗佈 SiOx 之 2 吋 p-Si 晶圓的兩個 I-V 曲線。電漿密度為 2×10^5/立方公分，電子溫度為 1.7 電子伏特，電漿電位為 9.8 伏且中性氣體（Xe）殘餘壓力為 6×10^{-5} 托。I-V 曲線明確表明存在正移動離子，但兩個曲線表明之極小遲滯表明電漿產生之 SiOx/Si 界面陷阱具有極低密度。同一樣品在隨後 15 分鐘電漿曝露後之 I-V 曲線再次展示近似一致之曲線。由此表明即使在組合之 20 分鐘電漿曝露後，亦產生極小密度之電漿產生之 SiOx/Si 界面陷阱，但 SiOx 膜中之金屬雜質濃度相對較大。

穿過 SiOx 膜之洩漏電流取決於電漿密度及中性（Ar）氣體壓力。當施加(+)70 伏之偏壓電壓時，對於 2×10^{-5} 托之 Ar 壓力，洩漏電流為 1.6 毫安，而對於 10^{-4} 托之 Ar 壓

力，洩漏電流為 2.7 毫安。

對具有最差情形概況（Fe 雜質原子濃度為約 3%）之 SiOx 膜施加(-)200 伏偏壓。最初，其洩漏電流為 57 微安，且在 1 分鐘曝露後為 60 微安。在對樣品施加(+)100 伏（Ar 壓力 77 微托）偏壓後，SiOx 膜具有高達 7 毫安之初始洩漏電流，但在 1 分鐘後降至約 6 毫安。因為懷疑 SiOx 頂層中發生變化，故使 SiOx 膜曝露於高強度電漿 25 分鐘。然而，XPS/SEM 分析並未展示 SiOX 表面發生任何變化。

$\alpha = \frac{4t}{\pi d^2} \times \frac{I}{V}$ 電導率（σ）可藉由使用左邊之方程估算，其中 I 為洩漏電流，V 為偏壓電壓，d 為樣品之直徑且 t 為膜厚度。參見上文，一組特定量測值具有 I = 6 毫安，V = 100 伏，d = 5 公分且 t = 50 奈米。使用上述方程，SiOx 膜具有 $\sigma=1.5\times10^{-11}$/歐-公分，其對應於約 6×10^{10} 歐-公分之相對較低膜電阻率。儘管此相對較高電導率是關於 Fe 污染之最差情形概況，但其仍然完全不亞於習知 TiOx ARC 膜以及其他所謂室溫旋塗薄膜介電層之公開值。

表 5 含有在完全浸入三種不同 RTWCG SiOx 生長調配物中之前及之後三個小面積 mc-Si 太陽電池的 IV 數據。其展示在 RTWCG SiOX ARC/SE mc-Si 電池結構形成後及在曝露於濕熱環境（80℃，相對濕度為約 100%）長達 240 小時後 Isc、Voc、FF、Rs 及 Pmax 所發生之變化。

小於期望值的 Isc、Voc 及 Pmax 提高是由具有薄於最佳發射極厚度之裸電池引起。具有較厚發射極之電池將充分利用 RTWCG SiOx 生長期間所產生之 SE。此實例展示

即使剩餘發射極極薄，電池在 DH 測試期間亦不會退化。下一個實施實例含有製造型電池在塗佈 SiOx 之前及之後的 I-V 數據，儘管所述電池對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池設計並非最佳，但其具有較厚發射極。

濕熱試驗（Damp heat test，DH）：80℃，相對濕度為約 100%							
電池編號	**溶液**	**描述**	**Isc（安）**	**Voc（伏）**	**FF（%）**	**Rs（歐）**	**Pmax（瓦）**
A8-3	MA-1	裸	139.62	501	71.22	0.4652	49.782
		塗佈 SiOx 後	199.62	512	69.81	0.3888	70.459
		72 小時後	199.98	513	68.69	0.3933	70.474
		96 小時後	203.29	513	68.38	0.3909	71.264
		144 小時後	204.93	513	67.9	0.3999	71.359
		240 小時後	206.21	513	67.64	0.3913	71.584
A8-5	H-1	裸	150.85	500	70.83	0.4369	53.385
		塗佈 SiOx 後	217.82	510	67.11	0.3887	74.491
		72 小時後	216.11	512	68.27	0.3835	75.468
		96 小時後	219.07	511	68.21	0.3791	76.361
		144 小時後	217.15	511	68.47	0.3753	76.041
		240 小時後	219.84	512	68.08	0.3833	76.589
A8-14	B	裸	175.14	500	70.98	0.3884	62.115
		塗佈 SiOx 後	253.53	511	64.29	0.4156	83.336
		72 小時後	251.88	512	64.97	0.4129	83.729
		96 小時後	253.2	512	66.84	0.3552	86.598

		144 小時後	255.09	512	66.25	0.3548	86.456
		240 小時後	254.53	511	65.71	0.3721	85.512

表 5.自同一大面積製造型電池切割之小面積塗佈 RTWCG SiOx 之 mc-Si 太陽電池的濕熱耐久性測試。

實例 8 n+/p (P,B) RTWCG SiOx ARC/SE c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽太陽電池之效能

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 低成本結晶矽太陽電池技術充分適用於所有結晶矽基板，諸如柴氏及浮區單晶（c-Si）、鑄造多晶（mc-Si）及帶狀多晶矽（多晶矽）基板。所述 RTWCG SiOx 製程充分適合於現有製造方法（諸如網版印刷金屬化），且僅擴散步驟需要修改。另外，其減少標準加工步驟之數目及複雜性。

生長溶液之最佳化考慮大量 RTWCG SiOx 變數，諸如溶液配方、生長速率及未金屬化之發射極的回蝕量。必須考慮之結構變數包含接面深度、擴散分佈曲線及彎折與尾型擴散分佈曲線之彎折深度。經最佳化之與金屬化相容之 RTWCG SiOx 生長溶液必須能夠在不超過 1 分鐘內執行如下操作：

i.當場清洗裸電池之表面；

ii.產生低反射率高透射率 SiOx 膜；

iii.同時產生優良品質選擇性發射極；

iv.產生視情況經紋理化之膜表面。

可使用大量製造型 c-Si 以及鑄造及帶狀 mc-Si 擴散結

構及裸太陽電池完成此項徹底研究。在具有彎折與尾型擴散分佈曲線之擴散 n+/p 結構上僅製造少量小面積太陽電池，RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程之要求。

表 6 含有 12 個未塗佈 6 吋製造型 c-Si 太陽電池之製造商 I-V 數據及相同電池在塗佈 SiOx 後之 I-V 數據。電池之發射極極厚且經角錐紋理化而非較佳之平滑表面。紋理化發射極表面使得不可能獲得精確淨多數載流子濃度分佈曲線或擴散分佈曲線形狀，故接面深度估算為大於 0.6 微米。Isc 平均增益適中，為約 40%，平均 Voc 增益驚人地低，僅為 5 毫伏。然而，由於為約 12%之實質上大幅 FF 提高，故平均 Pmax 增益很顯著，為 56%。基於製造商之數據，所述批次之最大絕對 AM1.5 效率計算值為 16.4%，批次平均值為約 15.6%。此平均效率明確展示 RTWCG SiOx 電池設計及技術之可行性，尤其因為所述電池在碎矽基板上製造，具有大縱橫比角錐紋理化發射極表面且擴散分佈曲線對於高效率 RTWCG SiOX ARC/SE 電池設計遠非最佳。

適合 RTWCG SiOx 生長溶液保持電池金屬化完整性且產生將部分降低反射率，使表面鈍化且有利於優良品質選擇性發射極之效率增強特徵。然而，任何既定小批量電池（每批次至多 30 個電池）均含有 2 個至 5 個範圍內之任何數目的電池在塗佈 SiOx 後具有極大 Pmax（效率）增益。舉例而言，表 6 之第 2 號電池及第 7 號電池的 Pmax 分別提高 85.4%及 97.7%。此由 SiOx 生長溶液在 SiOx 生長前當場清洗電池表面及去除某些有害表面條件的能力來解

釋。本領域中已知之習知 ARC 塗佈技術不存在的此益處使得所測試之幾乎全部諸多製造型 c-Si、mc-Si 及多晶矽太陽電池批次的 Pmax 離差較小。圖 33 展示圖 6 中之電池的 Pmax 離差在完全浸入 RTWCG SiOx ARC/SE 生長溶液中後顯著變小。

表 7 中所示之 I-V 數據來自自同一塗佈角錐之 6 吋電池切割的小面積 n+/p c-Si 太陽電池，其完全浸入圖 12 之 RTWCG SiOx 生長溶液調配物中。生長後，將電池浸於 1% HF（水溶液）中以產生紋理化 SiOx 表面。因為發射極很淺，估算之接面深度為 0.45 微米-0.5 微米，故預期在 SiOx 生長後 FF 因回蝕發射極而降低。儘管所得約 0.25 微米厚之發射極對應於大於 120 歐/平方單位之發射極薄層電阻，但電池之串聯電阻（Rs）出乎意料地平均降低約 23%。

Isc 增益（參見表 7）為 Pmax 平均提高 51.58%之主要原因。相對較小之 Voc 提高（至多 13 毫伏）與對剩餘發射極薄層電阻高於 120 歐/平方單位之塗佈電池收集的其他相關 I-V 數據一致。儘管 Isc 可隨薄層電阻提高而逐漸提高，但 Voc 及 FF 逐漸降低。測試電池 A5-1 及測試電池 A5-7 不包含在平均增益內，因為分別為 30 秒及 150 秒之浸入時間不產生類似於其餘電池之厚度的膜。但應注意，如由電池 A5-7 之 Rs 下降 15.7%所示，相對較長浸入時間似乎不會不利地影響網版印刷接觸之完整性。另一有趣的觀察結果為 Voc、Isc 及 FF 僅隨 50 秒至 70 秒範圍內之浸入時間略微變化；小的 RTWCG SiOx 製程時間變化不會很大地影響電池效能。

接面深度對於使 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）Pmax（效率）最大為重要的。表 8 展示兩個小面積 c-Si 太陽電池塗佈 SiOx 後之 Pmax 增益。其自具有塗佈角錐之表面及經估算為約 0.65 微米之較深發射極的製造型 n+/p c-Si 大面積電池切割得到。生長溶液調配物及生長後處理與表 6 相同。電池 20-2 具有最佳 Voc 及 Pmax 增益，分別為 30 毫伏及 109%。相對較大 Pmax 增益由因相對較大 Rs 下降而提高之 FF 促成。相對較大 Voc 提高表明 SiOx 表面鈍化良好，但在浸入生長溶液中 60 秒後，剩餘薄層電阻過低，為約 50 歐/平方單位。自兩個大面積太陽電池切割的 32 個小面積電池的平均 Voc 提高為 17.2 毫伏。對於此批次之小面積太陽電池，平均而言，Pmax 提高 67.91%，亦即在 53.88%至 109.1%範圍內，但平均 Isc 增益相對較低，僅為 41.35%。

具有平滑發射極及彎折與尾型擴散分佈曲線（諸如圖 3 中）之 4 平方公分 n+/p c-Si 電池批次之最大 Voc 提高為 17.7 毫伏。預期到此中等提高，因為 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構形成後，淨多數表面濃度為大於 9E+19 個/立方公分。

塗佈 SiOx 使小批量（10 個）電池（包含表 10 中之 3 個電池）之效率平均提高 54.49%（AM0 條件）。平均 Isc 提高 50.79%。相比較而言，使用 SiNx 塗層之製造型電池的效率增益不超過 35%，即使在 CVD SiNx 沈積期間發生的對電池主體之正效應下亦如此。在此小批量製造型電池上，相較於塗佈 SiNx 之電池的絕對效率提高為約 14.4%，

儘管 RTWCG SiOx 製程為不會鈍化主體之表面製程。基於大量測試 RTWCG SiOx 電池，使用近似最佳之 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池結構可達成相較於使用經最佳化但無 SE 之 SiNx ARC 膜之電池大得多的絕對效率增益。

表 9 展示由太陽電池製造商量測之在塗佈 SiOx 之前及之後小批量大面積低效率 n+/p 多晶矽製造型太陽電池的 I-V 數據。應注意由 RTWCG SiOx ARC/SE 形成獲得的平均 Pmax 增益為約 48%。相比較而言，據吾人所知，製造型電池上由 SiNx 塗層產生的 Pmax 平均增益小於 35%，其包含氫主體鈍化作用。

實驗研究已展示相較於較高效率 c-Si 電池，SiOx ARC/SE 效率增強特徵更適用於低效率多晶矽製造型電池。表 10 展示小批量製造型多晶 Si 太陽電池中之三個電池在其完全浸入 SiOx 生長溶液中之前及之後的 I-V 數據。所述電池在美國國家航空航天局格倫研究中心（NASA GRC）在標準 AM0 條件下測試；故標準 AM1.5 效率值應高約 20%。如這些電池之一上可見，塗佈 SiOx 後促成其 AM0 效率 Pmax 大幅（97.5%）提高之主要參數為 Isc 提高 89.5%。此大幅 Isc 提高既不能由簡單的光損耗減少來解釋，亦不能由簡單的表面鈍化來解釋，因為 Voc 之最大提高僅為 16.2 毫伏。解釋必須為存在光學、表面鈍化及一些其他因素之組合。

電池描述	Isc	Voc	FF	Pmax
裸電池 1	5.81 安	593.4 伏	68.20%	2.35 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 55 秒後之電池 1	7.97 安	599.0 伏	74.90%	3.58 瓦
增益	37.18%	0.94%	9.82%	52.34%
裸電池 2 (*)	5.71 安	585.9 伏	59.60%	1.99 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 2 (*)	8.18 安	597.0 伏	75.60%	3.69 瓦
增益	43.26%	1.89%	26.85%	85.43%
裸電池 3	5.87 安	585.9 伏	68.60%	2.36 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 3	8.29 安	596.0 伏	73.30%	3.62 瓦
增益	41.23%	1.72%	6.85%	53.39%
裸電池 4	5.83 安	592.8 伏	69.80%	2.41 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 4	8.23 安	595.0 伏	75.50%	3.70 瓦
增益	41.17%	0.37%	8.17%	53.53%
裸電池 5	5.86 安	596.0 伏	70.90%	2.48 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 5	8.15 安	598.0 伏	74.00%	3.61 瓦
增益	39.08%	0.34%	4.37%	45.56%
裸電池 6	5.89 安	588.0 伏	65.60%	2.70 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 65 秒後之電池 6	8.26 安	592.0 伏	74.20%	3.81 瓦
增益	40.24%	0.68%	13.11%	41.11%
裸電池 7 (*)	5.74 安	589.2 伏	53.00%	1.79 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 65 秒後之電池 7 (*)	8.15 安	595.0 伏	72.90%	3.54 瓦
增益	41.99%	0.98%	37.55%	97.77%
裸電池 8	5.88 安	588.3 伏	60.10%	2.08 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 70 秒後之電池 8	8.11 安	593.0 伏	72.80%	3.50 瓦
增益	37.93%	0.80%	21.13%	68.27%
裸電池 9	5.86 安	590.5 伏	67.80%	2.35 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後	8.21 安	591.0 伏	73.30%	3.55 瓦

電池描述	Isc	Voc	FF	Pmax
之電池 9				
增益	40.10%	0.08%	8.11%	51.06%
裸電池 10	5.91 安	587.3 伏	68.40%	2.37 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 10	8.27 安	590.0 伏	72.50%	3.53 瓦
增益	39.93%	0.46%	5.99%	48.95%
裸電池 11	5.87 安	593.2 伏	69.90%	2.44 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 11	8.17 安	597.0 伏	73.10%	3.56 瓦
增益	39.18%	0.64%	4.58%	45.90%
裸電池 12	5.88 安	593.3 伏	70.20%	2.45 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 12	8.24 安	596.0 伏	74.10%	3.64 瓦
增益	40.14%	0.46%	5.56%	48.57%
所有裸電池之平均值	5.84 安	590.3 伏	66.01%	2.31 瓦
所有塗佈 RTWCG SiOx 之電池的平均值	8.19 安	594.9 伏	73.85%	3.61 瓦
平均增益	40.11%	0.78%	11.88%	56.03%

表 6.在 RTWCG SiOx 塗佈之前及之後，使用碎晶圓及塗佈角錐之表面的 n+/p c-Si 太陽電池（諸如圖 20 中）的 AM1.5 I-V 數據。

電池描述	反應時間（秒）	Isc 裸電池（安）	Isc RTWCG SiOx 塗佈（安）	Voc 裸電池（伏）	Voc RTWCG SiOx 塗佈（伏）	FF 裸電池（%）	FF RTWCG SiOx 塗佈（%）	Rs 裸電池（歐）	Rs RTWCG SiOx 塗佈（歐）	Pmax 裸電池（瓦）	Pmax RTWCG SiOx 塗佈（瓦）
A5-2	50	280.31	438.29	581.0	592.0	73.8	70.1	0.25	0.19	120.18	182.05
增益		56.36%		1.89%		-4.95%		-22.36%		51.48%	
A5-3	50	262.89	398.84	579.0	592.0	70.9	71.1	0.28	0.20	107.91	168.19
增益		51.71%		2.25%		0.28%		-29.00%		55.86%	
A5-4	55	262.71	400.85	583.0	593.0	72.4	71.2	0.27	0.20	110.92	169.16
增益		52.58%		1.72%		-1.77%		-26.38%		52.51%	
A5-5	55	331.66	514.03	577.0	590.0	69.6	68.0	0.21	0.17	133.28	206.31
增益		54.99%		2.25%		-2.28%		-18.91%		54.80%	
A5-6	60	412.68	625.86	581.0	593.0	70.4	68.1	0.18	0.15	168.82	252.73
增益		51.66%		2.07%		-3.17%		-17.49%		49.70%	
A5-8	60	271.7	400.57	579.0	586.0	66.8	65.6	0.27	0.22	105.03	153.98
增益		47.43%		1.21%		-1.80%		-19.42%		46.60%	
A5-9***	60	216.41	332.85	581.0	591.0	68.5	68.2	0.31	0.24	86.00	134.20
增益		53.81%		1.72%		-0.38%		-22.17%		56.04%	
A5-10	65	263.51	408.20	588.0	596.0	73.7	71.7	0.24	0.19	114.23	174.20
增益		54.91%		1.36%		-2.82%		-21.21%		52.49%	
A5-11	65	228.97	351.41	586.0	595.0	73.4	71.4	0.28	0.22	98.51	149.20
增益		53.47%		1.54%		-2.71%		-21.94%		51.45%	
A5-12	65	241.23	365.82	587.0	596.0	73.5	71.9	0.27	0.20	104.07	156.67
增益		51.65%		1.53%		-2.19%		-22.95%		50.54%	
A5-13***	70	218.45	334.30	589.0	597.0	73.9	72.0	0.30	0.22	95.01	143.75
增益		53.03%		1.36%		-2.45%		-25.79%		51.30%	
A5-14	60	272.01	409.17	590.0	596.0	74.9	72.8	0.23	0.19	120.21	177.39
增益		50.42%		1.02%		-2.84%		-20.20%		47.57%	
A5-1*	30	263.51	408.20	588.0	596.0	73.7	71.7	0.24	0.19	114.23	174.20

電池描述	反應時間（秒）	Isc 裸電池（安）	Isc RTWCG SiOx 塗佈（安）	Voc 裸電池（伏）	Voc RTWCG SiOx 塗佈（伏）	FF 裸電池（%）	FF RTWCG SiOx 塗佈（%）	Rs 裸電池（歐）	Rs RTWCG SiOx 塗佈（歐）	Pmax 裸電池（瓦）	Pmax RTWCG SiOx 塗佈（瓦）
增益		54.91%		1.36%		-2.82%		-21.21%		52.49%	
A5-7**	150	312.02	456.06	577.0	583.0	66.4	64.2	0.24	0.20	119.52	170.53
增益		46.16%		1.04%		-3.37%		-15.79%		42.67%	
平均值		271.9	415.0	583.4	593.1	71.8	70.2	0.26	0.20	113.7	172.3
平均增益		52.65%		1.66%		-2.28%		-22.61%		51.58%	
平均偏差		34.9	55.5	3.8	2.4	2.2	1.8	0.03	0.02	14.7	21.8

表 7.自具有淺發射極、經估算接面深度為約 0.45 微米且具有塗佈角錐之發射極表面的同一 6 吋電池切割之小面積 n+/p c-Si 太陽電池的 I-V 數據。

電池編號	描述	Isc（毫安）	Voc（毫伏）	FF（%）	Rs（歐）	Pmax（毫瓦）
18-8	裸	222.2	569	50.71	0.408	64.1
	完全浸入 30 秒	317.4	589	61.1	0.268	114.2
	提高	42.8%	3.5%	20.5%	-34.3%	78.2%
20-2	裸	81.85	550	39.36	1.58	17.73
	完全浸入 60 秒	114.4	580	55.85	0.69	37.07
	提高	39.8%	5.5%	41.9%	-56.3%	109.1%

表 8.在 RTWCG SiOx 塗佈之前及之後，使用碎晶圓及塗佈角錐之表面的 n+/p c-Si 太陽電池（諸如圖 21 中）的 AM1.5 I-V 數據。

晶圓	之前				塗佈 SiOX 之後			
	Voc	Isc	Pmax	FF	Voc	Isc	Pmax	FF
1	516	4.01	1.41	68.2	525	5.93	2.08	66.8
2	517	3.98	1.38	66.9	521	5.83	2.04	67.0
3	514	3.99	1.34	65.0	520	5.96	2.02	65.2
4	516	3.95	1.40	68.8	522	5.78	2.07	68.5
5	514	4.02	1.41	68.1	525	5.71	2.06	68.7
6	514	4.00	1.38	67.2	517	5.67	1.98	67.5
7	513	3.95	1.35	66.6	526	5.76	2.08	68.9
8	516	4.06	1.38	65.9	523	5.76	2.02	67.2
9	518	4.03	1.39	66.6	520	5.63	2.03	69.3
平均值	**515**	**4.00**	**1.38**	**67.0**	**522**	**5.78**	**2.04**	**67.7**
提高%					**1.33%**	**44.57%**	**47.71%**	**0.93%**

表 9.RTWCG SiOx 塗佈之前及之後，大面積 n+/p 多晶矽製造型太陽電池上的 AM1.5 I-V 數據。

電池編號	描述	Isc（安）	Voc（毫伏）	FF（%）	Eff（%）
P-33	裸	1.72	498	56.3	3.25
	完全浸入 65 秒	2.71	510.8	54.3	5.07
	提高	57.6%	2.6%	-3.6%	56.0%
P-37	裸	1.69	500.5	57.9	3.3
	完全浸入 60 秒	2.74	516.7	60.5	5.78
	提高	62.1%	3.2%	4.5%	75.2%
P-45	裸	1.53	505.3	62	3.23
	完全浸入 65 秒	2.9	517.8	62.9	6.38
	提高	89.5%	2.5%	1.5%	97.5%

表 10.在塗佈 SiOx 之前及之後，所選低效率多晶矽製造型太陽電池之 AM0 25℃ I-V 數據。

最近，由伊奎特太陽能公司（Equity Solar, Inc）製造出一批 18 個大面積（約 243.5 平方公分）鑄造 mc-Si n+/p 太陽電池。由專門的獨立實驗室量測 RTWCG SiOx 生長之前及之後的 I-V 數據。平均而言，AM1.5 效率為約 14.14%，Voc 為 603.5 毫伏，FF 為 78.9%，且平均 Jsc 為約 29.7 毫安/平方公分。應注意，塗佈 SiOx 後，三個電池之 FF 為約 82%或大於 82%，亦即為 81.95%、82.22%及 83.56%。83.56% FF 值接近在低噴射條件中操作之矽電池的理想理論極限範圍 85%-86%。據吾人所知，此 FF 值為對於大面積網版印刷金屬化 mc-Si 太陽電池曾報導之最高 FF，及對於任何大面積結晶矽太陽電池報導之最高 FF。

上述 RTWCG SiOx 膜使用兩種超低成本 RTWCG SiOx 溶液調配物（諸如實例 1 中）生長。140 奈米-150 奈米厚 SiOx 膜之生長時間為約 30 秒，且發射極之未金屬化表面回蝕約 0.20 微米。令人遺憾地，所述膜在少於 85%之發射極表面上生長。發現在電漿蝕刻邊緣分離期間，自經估算為 15%之作用電池區域意外移除 n^+發射極。SiOx 生長溶液不能在電池之發射極較少之部分上生長 SiOx 歸因於在重摻雜與輕摻雜矽表面上之差異 SiOx 生長速率的藝術性作用。顯然，若上述發射極部分未無意移除，則上述未經最佳化之鑄造 mc-Si 太陽電池之平均 AM1.5 效率將高於 16.2%。

應注意，對於上述 mc-Si 批次，在塗佈 SiOx 後，平均分流電阻（Rsh）值變為兩倍多。使用第一生長溶液之

11 個電池的平均串聯電阻（Rs）在塗佈 SiOx 後降低約 30%，亦即自 7.75 微歐降至 5.41 微歐。其餘 7 個使用第二 SiOx 生長溶液之電池的平均 Rs 降低為約 20%，自 6.95E 微歐降至 5.59 微歐。在這些 RTWCG SiOx ARC/SE 電池上獲得之高 FF 值與大幅 Rsh 提高及大幅 Rs 降低一致。厚發射極電池中由於自裸電池去除某些短路路徑而可能發生多達 500%之 Rsh 提高。在幾乎所有深接面電池中均發生多達 60%之 Rs 降低，但難以充分解釋，因為在 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構形成期間回蝕相對較大（0.20 微米）厚度之未金屬化發射極表面，且在 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構形成期間回蝕多達 0.30 微米厚度之未金屬化發射極表面。

低成本 SiOx ARC/SE/(TO)製程向太陽級 c-Si、mc-Si 及其他結晶矽太陽電池提供之總效能增益確實大於可藉由任何其他已知目前先進技術之 ARC/SE 方案獲得之總效能增益。但，使用 RTWCG SiOx 加工之優點並不止於電池層面；其具有如下能力：

i.控制 SiOx 膜上部之折射率（參見圖 25.1、圖 25.2）；

ii.產生梯度折射率（參見圖 9 至圖 15）；

iii.使 SiOx 膜之上部紋理化（參見圖 28）。

RTWCG SiOx 製程可產生具有 3% AM1.5 平均加權反射率（AWR）之 SiOx 膜（圖 24），其極適用於產生良好玻璃-EVA-SiOx-Si 結構。

圖 34 展示大面積 6"製造型 mc-Si 太陽電池在 RTWCG

SiOx ARC/SE 製程之前及之後及標準 EVA 封裝成微型模組之後的外部及內部量子效率及反射率曲線。內部及外部量子效率曲線明確展示 500 奈米下約 61%之藍光響應增益引起 SiOx 生長後電池效能的大幅增益。但此絕非由近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池可獲得之最大可能藍光響應增益，選擇此實例是因為其明確展示封裝後塗佈 RTWCG SiOx 之電池的 AM1.5 AWR 降低。封裝前，電池之 AM1.5 AWR 為 23.1%，封裝後，其降至 16.7%。請注意，這些反射率曲線包含柵及匯流排之反射率。

儘管塗佈 RTWCG SiOx 之太陽電池的電池效能相對較大增益很重要，但電池效率才為使任何新穎電池製造技術真正有意義之因素。以下為基於自大量 n+/p Si 電池收集之比較數據的近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）c-Si 及 mc-Si 太陽電池的期望效能。效能計算值假定優良品質 200 微米厚 c-Si 及 mc-Si 太陽級基板具有平滑發射極，其具有近似最佳彎折與尾型擴散分佈曲線，發射極表面之淨多數供體濃度為 6×10^{20}/立方公分至 8×10^{20}/立方公分，且彎折在發射極表面下約 0.1 微米處。接面深度應為 0.5 微米至 0.55 微米。生長溶液自未金屬化發射極表面回蝕 0.2 微米後，剩餘作用發射極表面濃度應為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分，且剩餘薄層電阻應為 110 歐/平方單位至 120 歐/平方單位。在這些條件下，低成本 RTWCG SiOx 生長溶液將產生高度透明的低反射率 ARC 層、極佳品質 SE 及 30 毫伏至 50 毫伏之 Voc 提高。

比較數據展示，對於 RTWCG SiOx ARC/SE c-Si 電池，期望平均 Voc 應為高於 640 毫伏，平均 Jsc 應高於 37 毫安/平方公分，FF 為約 80%且 AM1.5 效率計算值為約 18.9%。對於近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE 優良品質太陽級 n+/p c-Si 電池結構，可獲得之期望平均效能為：Voc 為約 650 毫伏，Isc 為約 38 毫安/平方公分，FF 為約 82%且 AM1.5 平均效率為約 20.25%。對於優良品質太陽級鑄造 mc-Si 基板，塗佈 SiOx 後之 RTWCG SiOx ARC/SE mc-Si 電池結構平均應產生：約 625 毫伏之 Voc、超過 34.5 毫安/平方公分之電流密度、約 80%之 FF 及高於 17.25%之 AM1.5 平均效率。對於近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE 優良品質 mc-Si 電池結構，期望平均效能為：Voc 為約 635 毫伏，Jsc 為約 36 毫安/平方公分，且 FF 為約 0.815，其將使 AM 1.5 平均效率提高至約 18.6%。

據估算，藉由使用近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構、優良品質太陽級基板、較佳品質前表面及後表面網版印刷金屬化膏及經最佳化前柵設計，對於 n+/p c-Si，平均 AM 1.5 效率應高於 21%，且對於鑄造 mc-Si 太陽電池，平均 AM 1.5 效率應高於 19%。藉由用實例 10 及實例 11 中之 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 矽太陽電池結構替換上述實例中之 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構，據估算 c-Si 太陽電池可獲得之 AM1.5 平均效率為約 22.5%，且鑄造 mc-Si 太陽電池之 AM1.5 平均效率為略超過 20%。

實例 9-塗佈 RTWCG SiOX 之 VMJ Si 聚光電池

若介電層（諸如 ARC 薄膜）欲直接沈積或生長於 Si 表面上，則需要所述介電層使表面充分鈍化。對於本領域習知之 ARC、DLARC 或 TLARC 抗反射塗層的大多數本領域中已知沈積技術，此成問題。

RTWCG SiOX 薄膜介電層在室溫下化學生長且產生具有短程有序度（short-range order）之界限分明之非結晶層。這些化學穩定的 SiOx 塗層使 Si 表面充分鈍化，且 RTWCG SiOx 製程無需生長後退火。SiOx 膜之化學穩定性及表面鈍化取決於膜之組成，且擴展而言，取決於生長溶液之組成。由於較小之金屬雜質濃度及梯度折射率，目前先進技術之 SiOx 薄膜（參見圖 9 至圖 15）具有優於先前 SiOx 膜（參見圖 7 及圖 8）之鈍化特性。

由於低 Isc 值，在其他聚光電池設計之情況下，限制其可操作之濃度水準，垂直多接面（VMJ）Si 太陽電池（美國專利第 4,332,973 號、美國專利第 4,409,422 號及美國專利第 4,516,314 號）展示出用作高強度聚光太陽電池的前景。Si VMJ 電池結構中效率損耗之最大原因為其照射表面、後表面及兩個未金屬化邊緣表面為高複合表面，其具有難以藉由任何傳統方法鈍化之曝露接面。具有已知良好鈍化特性之傳統 ARC（諸如熱 SiO_2）由於溫度限制而不能用於這些電池上。

光伏公司（Photo Volt, Inc.）向斯派瑪特公司（SPECMAT, Inc.）提供了一些早期垂直多接面（VMJ）Si

太陽電池[9]，在所述太陽電池上 RTWCG 製程可在所有未金屬化表面上同時生長 SiOX 塗層。清洗且蝕刻裸「PV4-14-x」電池後，光伏公司（Photo Volt, Inc.）量測了表 11 中之 Si VMJ 電池兩側的效能。隨後在生長相對較低生長速率 SiOx 塗層（諸如圖 5 中）後量測效能。測試前電池接受的唯一生長後處理為 DI 水沖洗及氮氣乾燥。

		蝕刻並清洗	SiOx 生長後	增益
前側	Voc（伏）	8.786	9.883	12.5%
	Isc（毫安）	0.17	0.34	100.0%
	FF	53.7%	60.7%	13.2%
	Pmax（毫瓦）	0.779	2.022	159.6%
後側	Voc（伏）	8.699	9.672	11.2%
	Isc（毫安）	0.15	0.30	100.0%
	FF	51.4%	59.3%	15.5%
	Pmax（毫瓦）	0.672	1.741	159.1%

表 11.裸 VMJ Si 聚光電池(PV4-14-x)及塗佈 RTWCG Si-O-C-N 之 VMJ Si 聚光電池（PV4-14-x）的一個太陽強度效能參數。光伏公司執行裸電池表面之初始蝕刻及表面清洗以及性能參數量測。

應注意，在 RTWCG SiOX 塗佈後 VMJ 電池之 Voc 值及 FF 值顯著提高。塗佈後這些值及尤其 Isc 之大幅提高不能簡單地由光形式損耗減少來解釋。其明確表明表面鈍化在相較於裸電池提高多達三倍之 Pmax 中發揮主要作用。

實例 10-發射極及後側鈍化之 n+pp+或 p+nn+ c-Si、mc-Si 或多晶矽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 雙面太陽電池

RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程原則上可用於通常使用昂貴高壽命浮區（FZ）c-Si 基板的目前技術之大多數高效率太陽電池設計。然而，RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）技術之固有經濟效率增強特徵可在較低廉太陽級柴氏（Cz）c-Si 基板、較低級 mc-Si 基板或帶狀多晶矽基板上產生相對較高效率之結晶雙面矽太陽電池。

圖 4 中之橫截面圖為高效率低成本 RTWCG 雙面太陽電池之良好實施實例。所述簡單高效率低成本雙面 n+pp+ 或 p+nn+ c-Si 或 mc-Si RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池製造技術步驟包含：

i.任何稀蝕刻劑工序，諸如本文所述之 MoPiranha 及 MoRCA，其保持平滑晶圓表面同時自輕摻雜起始 p 型或 n 型 c-Si mc-Si 晶圓移除表面切割損傷；

ii.較佳在帶式爐中使用稀液體擴散源及保護邊緣免於 n++及 p++擴散之程序，藉由在晶圓兩側同時形成 n++及 p++重摻雜層來產生 n++pp++或 p++nn++擴散結構；

iii.用稀 HF（水溶液）蝕刻溶液移除擴散玻璃；

iv.使用目前技術之網版印刷膏網版印刷前柵線及後柵線；

v.在帶式爐中在本領域中已知產生低接觸電阻之溫度及時間下共焙燒前金屬化層及後金屬化層；

vi.在擴散晶圓兩側同時生長 RTWCG SiOx 膜，由此產生低反射率 ARC，同時回蝕 n++及 p++重擴散層之特定厚度之未金屬化部分且蝕刻掉晶圓邊緣上存在的非所需擴散

層，從而無需習知邊緣分離製程步驟；

vii.SiOx 表面紋理化，其作為步驟 vi 中之快速 SiOx 生長溶液之副產物產生或在使用稀 HF(水溶液)溶液之各別步驟中產生。

使用 RTWCG SiOx ARC/SE/TO n++pp++或 p++nn++ 雙面太陽電池設計，可以與習知單面太陽電池設計相當之成本獲得較大絕對功率增益。其原因為：

i.較高擴散溫度及較短擴散時間產生強前表面場及後表面場；

ii.平滑前表面以及重疊後表面原則上產生與使用紋理化發射極表面之電池設計相比更接近一致的理想因子；

iii.金屬化層下之表面濃度足夠高從而確保低接觸電阻；

iv.較深發射極防止焙燒步驟期間金屬化層與接面短路；

v.平滑發射極表面具有紋理化 SiOx ARC 之電池設計藉由使柵線分隔較遠而使柵遮擋損耗最小，因為由習知電池設計之紋理化發射極表面產生的較大側向電阻功率損耗不存在；

vi.輕摻雜前未金屬化表面及後未金屬化表面及良好表面鈍化使複合損耗最小；

vii.RTWCG SiOx/ARC/TO 膜可使 AM1.5 AWR 自 35% 降至低至 3%；

viii.SiOx 膜中之可見光譜吸收顯著小於習知 ARC，尤

其當與低透明度雙層或三層 ARC 設計比較時。

如本領域中所熟知，p+ Si 表面之良好鈍化為使用硼擴散發射極之 p+/n Si 太陽電池及 n++pp++或 p++nn++雙面太陽電池設計需解決之主要問題之一。其原因為數個鈍化實驗已展示 SiNx 薄鈍化層不僅不能使 p+矽表面以及 n+矽表面鈍化，而且在高度 p 摻雜矽表面上，SiNx 甚至展示微弱的去鈍化性能。另一方面，RTWCG SiOx 在 p+矽表面與 n+矽表面上均展示良好鈍化特性。

實例 11-發射極及後側 RTWCG SiOx 鈍化且局部後表面金屬化的 n+pp+或 p+nn+ c-Si、mc-Si 或多晶矽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池。

所謂發射極鈍化後側局部（PERL）擴散電池設計為本領域中所熟知。其產生具有創紀錄之高效率（在標準 AM1.5 光譜下接近 25%）的電池。為使這些高效率 PERL 電池之發射極鈍化，使用熱 SiO_2 之薄膜降低表面上之載流子複合。電池之後表面僅在金屬接觸處局部擴散以使後側之複合最小同時維持良好電接觸。

本領域中熟知使用擴散後表面來增強後表面場（back surface field，BSF）。作為標準程序，n+pp+擴散結構使用磷摻雜來形成 n+發射極層且使用硼摻雜來形成 BSF。此方法因在具有較小彎曲度之較薄晶圓上產生潛在較高效率之電池而提供優於習知 n+/p 電池結構之優勢。

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 技術可產生發射極及後側 SiOx 鈍化之 n+pp+或 p+nn+ c-Si 或 mc-Si 太陽電池結構（諸

如圖 36 中）。藉由使用深接面彎折與尾型擴散分佈曲線及標準網版印刷及攙雜接觸金屬化層，其產生包含以下之效率增強特徵：(i) 在有用之 AM 1.5 光譜中之低反射率及吸收，(ii) 前表面及後表面鈍化以及 (iii) 強前表面場及後表面場。

使電池後側之複合最小同時產生良好後接觸之方法屬於本發明之範疇。在此方案中，在除存在無 SiOx 後層之小點處以外的各處使用 SiOx 分離後層與金屬化層。重摻雜 p+ (n+) 之擴散後層之這些點的表面摻雜劑濃度高於覆蓋 SiOx 之後層約兩個數量級。

為產生圖 35 中之電池結構，必須將前柵線網版印刷於實例 10 之 n+ (或 p+) 擴散層上。隨後，可使用光微影步驟在後表面上界定小點區域。隨後可在未金屬化前表面及無光阻後表面上同時生長 RTWCG SiOx 薄膜。在 SiOx 生長期間，自發射極之未金屬化前表面及無光阻後表面回蝕特定厚度。自後表面移除光阻後，網版印刷將產生後接觸，其將僅直接接觸原先由光阻遮蔽之重摻雜區域。剩餘後矽表面將具有較低摻雜濃度、良好鈍化性且將由一層 SiOx 膜與金屬化層絕緣。

或者，產生前柵線且在後表面上網版印刷後金屬化層之小點。共焙燒前金屬化層與後金屬化層後，在未金屬化前表面與未金屬化後表面上同時生長 RTWCG SiOx 膜。最後，在 SiOx 氧化物及先前網版印刷之點上網版印刷全區域後金屬化層且在低 (<500℃) 溫下焙燒。因為所述金屬

化層未經 SiOx 膜覆蓋，故全區域後接觸金屬化層與位於重擴散 p++（n++）Si 表面上的先前金屬化之點形成良好歐姆接觸。Si 表面之其餘部分與全區域後接觸金屬化層由具有良好鈍化性之紋理化（TO）SiOx 膜分隔。

當在逐漸變薄之晶圓上製造高效率結晶矽太陽電池時，電池對於光譜之紅光部分愈加透明，從而較低效率。使用紋理化後表面金屬化層（如圖 36 所述），反射光之路徑延長，從而提高電池之紅光響應。

實例 12-低成本增強效率 a-Si 薄膜太陽電池之低成本 RTWCG SiOM 透明導電塗層。

透明導電氧化物（TCO）為本領域中所熟知，且在 a-Si 及其他薄膜太陽電池中發揮主要作用。其他應用包含平板顯示器及諸多其他電子（光電子）應用。習知 TCO 膜包含 In_2O_3:Sn（ITO）、SnO_2:F（FTO）、SnO_2:Sb（ATO）及導電聚合物。對於低成本高效率 a-Si 太陽電池及其他電子及光電子應用，習知 TCO 膜出於如下原因而不能完全相容：

i.相對較高沈積溫度；

ii.相對較低透明度；

iii.相對較高反射率；

iv.TCO/a-Si 界面處之高缺陷密度；

v.與下方 a-Si 層之相對較高接觸電阻；

vi.相對較高成本。

各種金屬氮化物（包含（但不限於）基於 Bi、Ti、Co 及 Cu 之氮化物）在如本文所示用作 RTWCG 溶液之組分

時產生具有較高 Si-O-M 含量之 SiOx 膜。產生一些 Si-O-M 膜(諸如 Si-O-Cu 及 Si-O-Bi)且量測結果展示其具導電性。初步結果展示低成本高生長速率 RTWCG SiOM 膜（其中 M 為包含（但不限於）Cu 或 Bi 之金屬組分）可提供目前先進技術之 TCO 膜之良好替代物以用於薄膜太陽電池及各種其他應用。

RTWCG SiOM 優於目前先進技術之 TCO 膜的主要優點為：

i.室溫製程使得可使用溫度敏感性基板；

ii.因與下方 a-Si 層之晶格匹配改良而產生的 SiOM 之優良 a-Si 表面鈍化；

iii.SiOM TCO 在可見光譜中更透明，透明度高於 95%；

iv.SiOM 之梯度折射率及與下方 a-Si 層之較佳折射率匹配產生低於 10%之 AM 1.5 AWR；

v.SiOM 膜之電導率可針對特定應用加以調整，如由在不超過 1 分鐘內在 c-Si 矽基板上生長之數個 SiOCu 及 SiOBi SiOM 膜所證實，所述膜之電阻率在 1×10^{-3} 歐-公分至 1×10^{-1} 歐-公分範圍內調整；

vi.因為 RTWCG SiOM 表面可容易地紋理化，故易於達成光捕捉；

vii.對環境因素（諸如 UV 輻射、溫度變化及濕度）更穩定；

viii.SiOM TCO 線內製造系統簡單且成本低。

較佳 a-Si RTWCG SiOM TCO/ARC/SE 電池結構之橫

截面使用 n/i/p 標準設計，例外為：

i.n+前層為較佳以使較佳塑膠/網版印刷前柵金屬化層/n+/n/i/p/Al/塑膠低成本 a-Si 電池的基於銀或銅之前接觸電阻最小；

ii.其中 n+層僅與所述網版印刷前柵接觸，且自未金屬化前電池表面之部分回蝕以形成優良品質 SE；

iii.與 SE 一起，其他固有效率增強特徵為較高透明度、較低反射率、提高之收集效率及可能較高之填充因子提高，其將顯著改良 RTWCG SiOM a-Si 薄膜太陽電池之效率；

iv.相較於本領域中已知之來自相同基本設計類別之標準 a-Si 電池，環境穩定性較高。

實例 13. GaAs 基板上之 RTWCG SiOX

在很大程度上，研究工作集中於在 Si 基板上生長 SiOx 膜及所得膜之表徵。然而，RTWCG 製程亦用於在非 Si 基板（包含 GaAs、GaP、AlGaAs 及 $CuInSe_2$ 薄膜）上產生各種薄膜介電塗層。

舉例而言，在數個化學系統中，在 n 型及 p 型 GaAs 基板上生長極均一 RTWCG 塗層。為展示 GaAs 基板上的這些生長態塗層之可能性，本文提供在美國國家航空航天局格倫研究中心（NASA GRC）獲得之關於數個 n-GaAs 樣品中多個樣品的初步室溫光致發光強度（photoluminescence intensity，PLI）數據。將未塗佈基板之 PLI 數據與生長 RTWCG 塗層後之相同基板的 PLI 數據

比較；圖 37 中展示 PL 光譜之峰強度。

在設計用於矽上 RTWCG SiOx 薄膜之五個不同化學系統中生長塗層。為達成一致性，調節在 2 分鐘至 4 分鐘之間的生長時間以在五個樣品上各生長類似(約 100 奈米)氧化物厚度。兩個塗層 115-99-2 及 116-99-5 之數據展示，相較於未塗佈表面，PLI 顯著提高。這些實驗數據展示室溫氧化物可在不破壞 GaAs 表面的情況下生長。115-99-2 及 116-99-5 塗層展示有前景之對 GaAs 表面之電子表面鈍化。所述兩個塗層可適用於大量應用，包含空間太陽電池之鈍化/第一層 ARC，以及諸多其他電子及微電子應用，諸如基於 GaAs 之整合 CMOS 元件的閘極氧化物。

如上所述，在 GaAs 上 RTWCG 介電塗層尚未如在矽基板上 RTWCG SiOx 膜般深入研究。初步研究主要使用陳舊的 2 吋 GaAs 基板及一些小面積 GaAs 太陽電池。另外，GaAs 上基於 Ga-As-O 之薄膜介電層（參見圖 36）的 RTWCG 化學系統調配物為用於在矽基板上生長 RTWCG SiOx 薄膜之相同調配物。然而，近年來，已發現各種 GaAs 特定添加劑，包含（但不限於）各種 As 及 Ga 前驅物，諸如 As_2O_3、As_2O_5、$AsCl_3$ 及 Ga_2O_3。這些目前先進技術之用於在 GaAs 上進行 RTWCG 的生長溶液提高所得膜之均一性、生長速率及黏著性。應注意，當使用基於 As 之添加劑時，不僅富含 As 之 Ga-As-O 氧化物的生長速率提高至高達 120 奈米/分鐘，而且膜之熱穩定性顯著提高。當加熱塗佈 RTWCG 氧化物之 GaAs 樣品至 500℃時，厚度未發

生可觀察之變化。

在本發明之一較佳實施例中，為用於太陽電池應用，低成本生長溶液由 2 公克-5 公克 AsI_3 溶解於 10% HF(水溶液)中構成。在 1 分鐘內，可生長高度均一之膜，其具有良好 n+-GaAs 鈍化能力，如由小面積 n+/p GaAs 同質接面電池之 42 毫伏 Voc 提高所表明，所述電池在塗佈後亦產生多達 62.5%之 Pmax 提高。

所引用之參考文獻

先前技術之 LPD SiO_2 方法

韓相敏(Sang M. Han)及伊瑞 S.艾迪爾(Eray S. Aydil)，「氟化 SiO_2 膜之介電常數較低的原因（Reason for lower dielectric constant of fluorinated SiO_2 films）」，應用物理學雜誌(Journal of Applied Physics)，第 83 卷，第 4 期，1998 年 2 月 15 日，第 2172-2178 頁。

C.F.葉（C.F. Yeh），S.S.林（S.S. Lin）及 T.Y.洪（T.Y. Hong），「液相沈積之 $SiO_{2-x}F_x$ 作為閘極絕緣體的低溫加工 MOSFET（Low-Temperature Processed MOSFET's with Liquid Phase Deposited SiO_2-x Fx as Gate Insulator）」，IEEE 電子器件快報（IEEE Electron Device Letrters），16 (7), 316 (1995)

黃千榕（Chien-Jung Huang），在矽上液相沈積 SiO_2 膜之品質最佳化（Quality Optimization of Liquid Phase Deposition SiO_2 Films on Silicon），日本應用物理學雜誌(Jpn. J. Appl. Phys.)，41 (2002)第 4622-4625 頁

先前技術之 RTWCG SiOX 方法及製程

福雷（Faur）等人，「在矽上室溫濕化學生長基於 SiO 之氧化物的製程（Room Temperature Wet Chemical Growth Process of SiO-Based Oxides on Silicon）」，美國專利第 6,080,683 號，2000 年 7 月。

福雷（Faur）等人，「使用在基板上室溫濕化學生長基於 SiO 之氧化物的製程製備薄膜介電層之方法（Method of Making Thin Film Dielectrics Using a Process for Room Temperature Wet Chemical Growth of SiO Based Oxides on a Substrate）」，美國專利第 6,593,077 號，2003 年 7 月 15 日。

福雷（Faur）等人，「使用室溫濕化學生長製程、方法在半導體基板上獲得之低金屬雜質 SiO 薄膜介電層及其應用（Low metallic Impurity SiO Thin Film Dielectrics on Semiconductor Substrates Using a Room Temperature Wet Chemical Growth Process, Method and Applications Thereof）」，美國專利第 6,613,697 號，2003 年 9 月。

先前技術之抗反射塗層（ARC）

E.Y.王（E.Y. Wang），F.T.S. 余（F.T.S. Yu），V.L.西姆（V.L. Sims），E.W.布蘭德霍斯特（E.W. Brandhorst）及 J.D. 布拉德（J.D. Broder），「矽太陽電池之抗反射塗層的最佳設計（Optimum Design of Anti-reflection coating for silicon solar cells）」，會議記錄，第 10 屆 IEEE 光伏專家會議（10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference），1973，第 168-171 頁。

丹尼爾 N.賴特（Daniel N. Wright），艾瑞克 S.馬爾斯坦因（Erik S. Marstein）及艾烏霍爾德（Arve Holt），矽太陽電池之雙層抗反射塗層（Double Layer Anti-Reflective Coatings for Silicon Solar Cells），0-7803-8707-4/05/$20.00 ©2005 IEEE，第 1237-1240 頁。

D.鮑豪斯（D. Bauhaus），A.穆西（A. Moussi），A.齊蔻池（A. Chikouche），J.M.瑞茲（J.M. Ruiz），「用於光電子元件之抗反射塗層系統的設計及模擬：應用於矽太陽電池(Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices : Application to silicon solar cells)」，太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials and Solar Cells），52, 1998,第 79-93 頁

M.希德（M. Cid），N.斯蒂姆（N. Stem），C.布魯內蒂（C. Brunetti），A.F.貝拉托（A.F. Beloto），C.A.S.拉姆斯（C.A.S.Ramos），「用於高效率矽太陽電池之抗反射塗層的改良（Improvements in anti-reflection coatings for highefficiency silicon solar cells）」，表面及塗層技術（Surface and CoatingsTechnology），106, 1998, 第 117-120 頁

B. S.理查茲（B.S. Richards），單一材料 TiO_2 雙層抗反射塗層「Single-material TiO_2 double-layer antireflection coatings」，太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials & Solar Cells），79, 2003, 第 369-390 頁

B. S.理查茲（B. S. Richards），S. F.羅蘭（S. F.

Rowlands），C. B.豪斯博格（C. B. Honsberg），J. E.考特（J. E. Cotter），平面矽太陽電池之 TiO_2 DLAR 塗層（TiO_2 DLAR coatings for planar silicon solar cells），光伏電池進展：研究及應用（Progress in Photovoltaics: Research and Applications），第 11 卷第 1 期，第 27-32 頁，線上刊登: 2002 年 12 月 16 日

連水楊（Shui-Yang Lien），武東星（Dong-Sing Wuu），葉文長（Wen-Chang Yeh）及劉軍辛（Jun-Chin Liu），使用溶膠-凝膠技術之用於矽太陽電池的三層抗反射塗層（SiO_2/SiO_2-TiO_2/TiO_2）（Tri-layer antireflection coatings (SiO_2/SiO_2 TiO_2/TiO_2) for silicon solar cells using a sol-gel technique），太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials and Solar Cells），第 90 卷，第 16 期, 2006 年 10 月 16 日，第 2710-2719 頁

K.L.焦（K.L. Jiao），W.A.安德森（W.A. Anderson），用於金屬/絕緣體/n-Si/p-Si 太陽電池之在室溫下沈積的 SiO_2/TiO_2 雙層抗反射塗層（SiO_2/TiO_2 double-layer antireflective coating deposited at room temperature for metal/insulator/n-Si/p-Si solar cells），*太陽電池*（*Solar Cells*）22，第 229-236 頁(1987)。

D.J.艾肯（D.J. Aiken），用於寬頻帶多接面太陽電池之高效能抗反射塗層（High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells），太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials & Solar Cells）64,

第 393-404 頁(2000)。

M.郭（M. Kuo）等人，光學快報（Optics Letters）33 (21)，2527 (2008)。

M.力平斯基（M. LIPIŃSKI），S.克盧斯卡（S. KLUSKA），H.科茲特納（H. CZTERNASTEK），P.澤巴（P. ZIĘBA），用於太陽電池應用之作為抗反射塗層的梯度 SiOxNy 層（Graded SiOxNy layers as antireflection coatings for solar cells application），波蘭材料科學（Materials Science-Poland），24 (4)，第 1009-1016 頁，2006。

先前技術之選擇性發射極

梅森,N.（Mason, N.），2009，「高效率結晶矽 PV 電池製造：概況及前景（High efficiency crystalline silicon PV cell manufacture : status and prospects）」，*PVSAT-5*，格林多（Glyndwr），威爾士（Wales）。

麻衣, L.（Mai, L.）等人, 2006,「用於網版印刷太陽電池前表面之新穎發射極設計及金屬接觸（New emitter design and metal contact for screen printed solar cell front surfaces）」，第 4 屆 IEEE 世界光伏能量轉換會議（4th IEEE World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion），夏威夷（Hawaii），美國（USA）。

塔朱諾, B.（Tjahjono, B.）等人, 2008,「經由使用雷射摻雜獲得之高效率太陽電池結構（High efficiency solar cell structures through the use of laser doping）」，第 23 屆 EUPVSEC（*23rd EUPVSEC*），巴倫西亞（Valencia），西

班牙（Spain）。

赫希曼, W.（Hirshman, W.）, 2008,「選擇性研究之展望（Banking on selective research）」, 光子國際（*Photon International*）, 第 3 版, 第 91 頁。

布克, F.（Book, F.）等人, 2008,「兩步擴散步驟選擇性發射極：比較由雷射或蝕刻膏獲得之遮罩開口（Two diffusion step selective emitter : comparison of mask opening by laser or etching paste）」, *第 23 屆 EUPVSEC（23rd EUPVSEC）*, 巴倫西亞（Valencia）, 西班牙（Spain）。

先前技術之高效率結晶矽太陽電池

N. B.梅森（N. B. Mason）, T. M.布魯頓（T. M. Bruton）及 M. A.巴爾布納（M. Balbuena）, 歐洲 PV-PV 技術至能量方案（PV in Europe-From PV Technology to Energy Solutions）, 羅馬（Rome）, 意大利（Italy）(2002) 227。

W. P.穆里根（W. P. Mulligan）, D. H.羅絲（D. H. Rose）, M. J.庫茲諾維（M. J. Cudzinovic）等人, 第十九屆歐洲光伏太陽能會議之會議錄（Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference）, 巴黎（Paris）, 法國（France）(2004) 387。

M.田中（M. Tanaka）, S.岡本（S. Okamoto）, S.津下（S. Tsuge）等人, 第 3 屆世界光伏能量轉換會議之會議錄（Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion）, 大阪（Osaka）, 日本（Japan）(2003) 955。

實例 9 之參考文獻

美國專利第 4,332,973 號及第 4,409,422 號及第 4,516,314 號

瑪莉亞福雷（Maria Faur），莫西福雷（Mircea Faur），S.G.巴利（S.G. Bailey），D.J.弗拉德（D.J. Flood），D.J.布林科（D.J. Brinker），H.M.福雷（H.M. Faur），S.A.阿特維茲（S.A. Alterovitz），D.R.惠勒（D.R. Wheeler）及 D.L.波伊德（D.L. Boyd），「用於基於 Si 之太陽電池之鈍化/抗反射塗層的室溫濕化學生長（Room Temperature Wet Chemical Growth of Passivating/Antireflection Coatings for Si-Based Solar Cells）」，第 2 屆世界光伏能量轉換會議及展覽會之會議錄（Proceedings at the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Energy Conversion），2000，維也納（Vienna），奧地利（Austria），第 1574 頁

B.L.沙特爾（B.L. Sater），「高強度矽 VMJ 電池之近期結果（Recent Results on High Intensity Silicon VMJ Cell）」，美國太陽能會議之會議錄（Proc. at the American Solar Energy Conference），明尼蘇達（Minnesota），1995 年 7 月 15 日-7 月 20 日

實例 10 之參考文獻

J.利巴爾（J. Libal）等人，n 型多晶矽太陽電池，p+擴散矽表面之 BBr3 擴散及鈍化（n-type multicrystalline silicon solar cells, BBr3 diffusion and passivation of p+ diffused silicon surfaces），第 20 屆 EU-PVSEC（20th

EU-PVSEC），巴塞羅那（Barcelona），2005，第 793-796 頁

【圖式簡單說明】

圖 1 為由斯派瑪特公司（Specmat, INC）開發的 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池設計的橫截面圖。

圖 2 描述 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 製造步驟。

圖 3 為對於 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 單晶矽太陽電池設計產生的彎折與尾型淨多數供體濃度深度分佈曲線。

圖 4 為預期傳送帶型擴散設備，其遮蔽基板邊緣且在矽晶圓之相對面上同時產生優良品質 n+擴散層及 p+擴散層。

圖 5 為半導體級 c-Si 基板上生長之均一 400 奈米厚 RTWCG SiO_x 膜的 SEM 圖。

圖 6（a）為在角錐覆蓋之 n+ c-Si 表面上生長之 SiO_x 膜的諾馬斯基顯微圖（X1, 100）。

圖 6（b）為在多孔矽基板上生長之 SiO_x 膜的諾馬斯基顯微圖（X1, 100）。

圖 7 為先前技術 RTWCG SiO_x 薄膜之 XPS 深度分佈曲線。

圖 8 展示在去除所有有機組分後 SiO_x 膜改良之 AES 深度分佈曲線。

圖 9（a）展示僅為痕量的金屬雜質之生長態 SiOx 膜的 XPS 表面研究。

圖 9（b）為圖 9（a）中之膜的 XPS 深度分佈曲線。氧濃度隨深度逐漸減少，而矽濃度隨深度逐漸增加。

圖 10 為 RTWCG SiO_x 膜之 XPS 深度分佈曲線。短溫和蝕刻步驟後，樣品之 Fe 及 Ti 雜質濃度水準降至低於儀器之偵測極限。

圖 11 為使用由如下物質構成之 RTWCG SiO_x 溶液調配物生長之 RTWCG SiO_x 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：2 體積份 H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份用二氧化矽過飽和之膠狀二氧化矽及 1 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。

圖 12 為使用由如下物質構成之 RTWCG 溶液調配物生長之低金屬雜質 RTWCG SiO_x 薄膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：5 體積份 70% NH_4SiF_6（水溶液）、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份藉由將 10 公克 $Co(OH)_2$ 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中製備之溶液。

圖 13 為使用如下物質在 n+ c-Si 基板上生長之約 400 奈米厚低金屬雜質 RTWCG SiO_x 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份 H_2O。

圖 14 為使用由如下物質構成之 RTWCG 溶液調配物在 n+ c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 薄膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：1 體積份-3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份-3 體積份 1-5 公克 V_2O_5/公升 10% HCl（水溶液）。

圖 15 為使用由如下物質構成之超低成本 RTWCG 溶液調配物在 n+ c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiO_x 薄膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：1 體積份 10 公克 TiO_2 銳鈦礦溶解於 20% HF（水溶液）中之溶液及 1 體積份 3.5 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中之溶液。

圖 16 為不同濃度 V_2O_5 溶解於 50% HF（水溶液）中之 RTWCG 生長溶液生長金屬藍 130 奈米-150 奈米厚 SiO_x 膜所需之時間的圖。

圖 17（a）為由諸如圖 16 中之生長溶液在 n+ c-Si 基板上產生的 RTWCG SiO_x 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線。

圖 17（b）為在諸如圖 16 中之生長溶液中生長之 RTWCG SiO_x 膜的 V 2p 峰。

圖 18 為在 30 秒內在藉由每 1 公升 50% HF（水溶液）溶解 1.7 公克 V_2O_5 製備之生長溶液中生長的 RTWCG SiO_x 膜中發現的主要非金屬雜質之 SIMS 擴散分佈曲線。

圖 19 為在重摻雜磷之矽基板上生長 130 奈米-150 奈米厚 RTWCG SiO_x 膜所需之時間與溶解於 50% HF（水溶液）中之 PbO_2 之正規化量的曲線。

圖 20 為屬於自同一 n+/p FZ c-Si 晶圓切割之樣品的發射極的淨多數載流子濃度深度分佈曲線，其展示在 10 秒 SiO_x 生長時間及 40 秒生長時間後回蝕之作用。所述分佈曲線在移除所得 RTWCG SiO_x 膜後藉由擴散電阻分析方法獲得。

圖 21.1（a）為 RTWCG SiO_x 前塗佈角錐之太陽電池的典型諾馬斯基圖及 21.1（b）為 RTWCG SiO_x 後塗佈角錐之太陽電池的典型諾馬斯基圖。

圖 21.2 為圖 21.1（a）中塗佈角錐之裸 n+/p c-Si 結構的典型德卡特表面分佈曲線。

圖 22 為由獨立太陽電池研究與開發實驗室獲得之其最佳 SiN_x ARC 及兩個未經最佳化 RTWCG SiO_x ARC 的反射率曲線。

圖 23 為塗佈 RTWCG SiO_X 之 n+/p 擴散 c-Si 結構（諸如圖 3 中）隨 SiO_X 生長時間（以秒為單位）變化之反射率曲線的組群。

圖 24 為在快速生長 RTWCG SiO_x 溶液中在具有平滑發射極之 n+/p c-Si 基板上生長之紋理化 SiO_x 膜的三個低反射率曲線的組群。

圖 25-1 為低金屬雜質高生長速率 SiO_x 膜（諸如圖 13 中）之折射率及消光係數與波長的曲線。

圖 25-2 為富含矽之 SiO_x 膜的折射率及消光係數與波長的曲線。

圖 26 為展示在 RTWCG SiO_x 生長期間自未金屬化發射極表面移除之矽之厚度的德卡特分佈曲線。

圖 27 為具有深發射極之兩個 c-Si 及一個 mc-Si 磷擴散 n+p (P,B) Si 結構隨 SiO_x 生長時間變化的薄層電阻率圖。

圖 28 為在太陽級 c-Si 基板上生長之 RTWCG SiO_x 膜在於 1% HF（水溶液）中蝕刻 15 秒之前（左）及之後（右）的

AFM 表面形貌。

圖 29.1 為 Al/生長態 RTWCG SiO_X/Si/Ti-Au MOS 電容器在（a）(-)110 伏至+110 伏及（b）(-)3 伏至+3 伏偏壓電壓下的典型 I-V 特徵。約 110 奈米厚 SiO_x 膜在諸如圖 13 中之溶液中生長。

圖 29.2 為圖 29.1 中之 MOS 電容器的 C-V 曲線。

圖 30 為在空氣中在 100℃下加熱處理 1 小時，繼而在 200℃下加熱處理 1 小時之前及之後，Al/生長態 SiO_x 膜 /p-Si/Au:Ti MOS 電容器（SiO_x 厚度：約 100 奈米，前閘極面積：0.049 平方公分）之 I-V 特徵。

圖 31 為在曝露於高強度（約 5 瓦/平方公分）近 UV 輻射六小時之前及之後，保存在室溫下之 Al/RTWCG SiO_x/Si/Au:Ti MOS 電容器的 I-V 特徵。SiO_x 厚度：約 120 奈米。

圖 32 為在 2×10^5/立方公分之高密度氙電漿、電子溫度 1.7 電子伏特、電漿電位 9.8 伏及 6×10^{-5} 托之中性氣體（Xe）殘餘壓力中 20 分鐘後，塗佈 50 奈米厚 SiO_x 之 2 吋 p-Si 晶圓的 I-V 曲線。I-V 曲線在 20 分鐘電漿曝露後獲得：（a）-100 伏至+100 伏；（b）+100 伏至-100 伏。

圖 33 為在 RTWCG SiO_x 生長之前及之後表 6 中之 n+/p c-Si 太陽電池的 Pmax 離差。

圖 34 為大面積(6")製造型 mc-Si 太陽電池在 RTWCG SiO_x ARC/SE 之前及之後的外部及內部量子效率及反射率曲線，以及塗佈 SiO_x 之電池在標準 EVA 封裝成微型模組

之後的反射率曲線。

圖 35 為 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO n++pp++ 或 p++nn++雙面 c-Si、mc-Si 或多晶矽太陽電池設計之橫截面圖。

圖 36 為 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO n++pp++ 或 p++nn++前側及後側鈍化及局部後接觸之 c-Si、mc-Si 或多晶矽太陽電池設計的橫截面圖。

圖 37 為數個 n-GaAs 樣品在 RTWCG Ga-As-O 之前及之後的相對光致發光強度數據。

【主要元件符號說明】

無。

201228010

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：100133428

※申請日期：100.9.16　　※IPC 分類：H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

高效率低成本結晶矽太陽電池的方法、製程與製造技術

METHOD, PROCESS AND FABRICATION TECHNOLOGY FOR HIGH-EFFICIENCY LOW-COST CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

二、中文發明摘要：

一種高效率低成本結晶矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術。結晶矽太陽電池包含（但不限於）太陽級單晶矽、多結晶矽、多晶矽多晶矽及微晶矽太陽電池以及太陽電池模組。RTWCG 太陽電池製造技術產生具有梯度折射率之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層及選擇性發射極。所得 SiOx 氧化物之上表面可伴隨生長製程或經由另一溫和濕化學步驟進行紋理化。此技術利用先前在美國專利 6,080,683、6,593,077 及 6,613,697 中揭露之改良 RTWCG 方法及製程。

本文所述之新穎 RTWCG SiOx 生長調配物將：(i) 當場化學清洗電池表面（包含金屬化表面），使其為互連作準備，(ii) 產生梯度折射率 SiOx 抗反射塗層，其使發射極表面鈍化且具有任何已知單層抗反射塗層之最低 AM1.5

平均加權反射率，(iii)同時藉由選擇性回蝕發射極表面之未金屬化部分產生極有效的選擇性發射極。RTWCG SiOx抗反射塗層/選擇性發射極/紋理化氧化物製程及太陽電池製造技術與諸如太陽電池效率增強擴散及改良之金屬化技術的現有太陽電池及太陽電池模組製程步驟相容。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a method, process, solar cell design, and fabrication technology for high-efficiency, low-cost, crystalline silicon (Si) solar cells including but not restricted to solar grade single crystal Si (c-Si), multi-crystalline Si (mc-Si), poly-Si, and micro-Si solar cells and solar modules. The RTWCG solar cell fabrication technology creates a RTWCG SiOx thin film antireflection coating (ARC) with a graded index of refraction and a selective emitter (SE). The resulting top surface of the SiOx oxide can be textured (TO) concomitant with the growth process or through an additional mild wet chemical step. This technology makes use of a modified RTWCG method and process that was previously disclosed in US Patents 6,080,683, and 6,593,077, and 6,613,697.

The new RTWCG SiOx growth formulations described herein will: (i) in-situ chemically clean the cell surfaces, including the metalized surfaces making them interconnect ready, (ii) produce a graded index of refraction SiOx ARC

that passivates the emitter surface and has the lowest AM1.5 average weighted reflectance of any known single layer ARC (SLARC), (iii) concomitantly create a very effective selective emitter (SE) by selectively etching back the non-metalized portions of the emitter's surface. The RTWCG SiOx ARC/SE/TO process and solar cell fabrication technology is compatible with existing solar cell and solar module process steps such as solar cell efficiency enhancing diffusion and improved metallization techniques.

七、申請專利範圍：

1. 一種高效率低成本矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術。

1.1. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，為在基板上藉由催化作用的薄膜的室溫濕化學生長（RTWCG）。所述所得薄膜可為：

1.1.1. 透明介電薄膜，其可用作 RTWCG 結晶矽太陽電池設計的鈍化層及抗反射塗層（ARC）；

1.1.2. 透明導電薄膜，其用作 RTWCG 非晶矽（a-Si）薄膜太陽電池設計中的鈍化層、透明導電氧化物（TCO）及 ARC；

1.1.3. 所述薄膜介電層及透明導電塗層亦可用於大量基於矽之電子（微電子）及光電子（光子）應用，所述應用需要在基板上生長所述薄膜；

1.1.4. 各種基於 RTWCG 之膜亦可用於在非矽基板上製造之各種元件。

1.2. 在基於 RTWCG SiOx 之薄膜之所述生長期間，產生 RTWCG 矽太陽電池設計的效率增強特徵：

1.2.1. 形成優良品質選擇性發射極（SE）；

1.2.2. 形成紋理化之基於 SiO（TO）之膜。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之基於 RTWCG SiOx 之高效率矽太陽電池設計，含有如申請專利範圍第 1 項所述之效率增強特徵且使用低成本 RTWCG SiO ARC/SE/TO 技術，以產生：

2.1. 增強效率低成本結晶矽太陽電池；

2.2. 增強效率低成本 a-Si 太陽電池。

3. 如申請專利範圍第 1.1 項所述之基板，可為任何材料，包含（但不限於）：

3.1. 各種結晶矽晶圓，包含（但不限於）任何結晶組態之柴氏（Cz）、浮區（FZ）、鑄造矽（CS）及帶狀矽，及結晶材料，包含（但不限於）單晶 Si（c-Si）、多結晶 Si（mc-Si）、多晶矽及微晶矽（μm-Si），以及任何晶圓結構，包含（但不限於）平滑、紋理化或多孔矽表面。

3.2. 藉由磊晶、CVD 或藉由任何其他薄膜矽沈積技術在矽或其他基板上沈積之各種薄膜矽層。

3.3. 非晶矽（a-Si）薄膜基板。

3.4. 其他半導體薄膜層或晶圓，包含(但不限於)III-V 族、I-III-VI 族及 II-VI 族化合物半導體，諸如 GaAs、$CuInSe_2$ 及 CdTe。

3.5. 碳基板，包含（但不限於）石墨基板、碳纖維及奈米碳管。

3.6. 金屬物件或膜。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之 RTWCG 薄膜方法，包括：

4.1. 提供如申請專利範圍第 3 項所述之基板。

4.2. 提供含有一或多種還原氧化（氧還）液體溶液組分之反應混合物。所述還原氧化（氧還）反應為在所述氧還溶液組分之間轉移電子之一個反應或反應組群，且更尤

其由同時發生的涉及失去電子之氧化反應及涉及獲得相同數目之電子的還原反應組成，且最終在生長溶液與所述基板之間產生反應，從而引起在所述基板之表面上的所述薄膜生長。

4.3. 一或多種非侵入性生長溶液組分。如本文所用之術語「非侵入性組分」為添加至所述薄膜生長溶液中之任何組分，經選擇以使得在其不損害所述薄膜之純度及品質的同時使其適合於如申請專利範圍第 2 項所述之特定應用。

4.4. 一或多種促進所述反應之均質催化劑。如本文所用之術語「催化劑」為所述 RTWCG 薄膜生長溶液中促進所述基板與所述生長溶液之間的所述反應且加速所述薄膜在所述基板表面上之生長速率的任何組分，而均質催化劑為單獨或與均質共催化劑一起溶解於所述水性反應溶液中且提高所述薄膜在所述基板上之所述生長速率的任何物質。

4.5. 如申請專利範圍第 4.4 項所述之生長溶液，藉由添加一或多種組分至諸如 H_2SO_4(水溶液)、HNO_3(水溶液)、H_3PO_4(水溶液)、HCl(水溶液)之酸性溶液中且與較佳 HF(水溶液)溶液混合或藉由直接添加組分至較佳 HF(水溶液)溶液中來製備。

4.6. 可使用將所述生長溶液塗覆於所述基板之任何機制，包含（但不限於）：將所述基板浸入溶液中，使所述基板漂浮在所述溶液上，或藉由用噴灑或用任何其他方法於所述基板上塗覆生長溶液之膜。

4.7. 如申請專利範圍第 4 項所述之試劑，應為 ACS 或更佳純度等級及超高純度水，電阻率高於 15 兆歐-公分。

5. 如申請專利範圍第 1 項及申請專利範圍第 3.1 項所述之結晶矽太陽電池特定 RTWCG SiOx 薄膜製程，由在未金屬化矽太陽電池表面上 RTWCG 基於氧化矽之薄膜介電層組成，所述薄膜介電層在本文中稱作 SiOx 膜。矽、氧及碳為所述 SiOx 膜之主要組分，所述 SiOx 膜亦含有氫，微量氟、氮、金屬及非金屬雜質，且視生長溶液配方而定可為：

5.1. 均質 SiOx 薄膜介電層，其具有隨深度變化近似恆定之矽及氧濃度，由可含有用 SiO_2 飽和之矽源的生長溶液調配物以高達 50 奈米/分鐘之相對低至中等低生長速率生長。

5.2. 非均質 SiOx 薄膜，其與如申請專利範圍第 5.1 項所述之 SiOx 膜形成對比，具有梯度矽及氧深度分佈曲線，其中隨著深度朝向 SiOx/Si 界面，氧含量減少且矽含量增加。非均質 SiOx 薄膜具有高達 150 奈米/分鐘之中等至高生長速率，且在可能含或可能不含矽源之生長溶液中生長，且當所述生長溶液含有所述矽源時，所述矽源不用額外 SiO_2 飽和。

5.3. 非均質 SiOx 薄膜，其中所述 SiOx 膜之表面富含矽且朝向所述 SiOx/Si 界面以與氧呈反比之方式逐漸增加。所述富含矽之非均質 SiOx 薄膜由不含矽組分且能夠以高達 500 奈米/分鐘之快速至超快速生長速率生長 SiOx

膜的超低成本 RTWCG 溶液調配物生長。

5.4. 如申請專利範圍第 1 項所述之 RTWCG SiOx 製程，由當如申請專利範圍第 4 項所述之生長溶液與矽基板接觸時發生的競爭性 SiOx 生長及 SiOx 蝕刻引起。正在生長中之 SiOx 膜中發現的碳使得所述膜抗化學蝕刻，從而提高所述 SiOx 生長速率。

5.5. RTWCG SiOx 之所述生長速率取決於所述矽基板之表面上的摻雜濃度。高摻雜 n++-Si 及 p++-Si 基板之摻雜濃度高達低摻雜 n-Si 及 p-Si 基板的 10 倍。根據本發明，此作用可用作測試矽表面上 n+或 p+擴散層之完整性及均一性的簡單且精確之方法。

5.6. 所述 RTWCG SiOx 生長速率取決於所述矽基板中所存在之氧量。所述矽基板之氧濃度愈高，所述 SiOx 生長速率愈高。此解釋了柴氏（Cz）矽基板上相較於類似摻雜之浮區（FZ）矽基板上顯著較高的 RTWCG SiOx 生長速率。

5.7. SiOx 膜厚度可自調節，從而在潔淨無油基板上產生良好均一性。此是因為 SiOx 膜之所述生長速率取決於能夠擴散至所述正在生長中之 SiOx 膜中的氧物質量。所述正在生長中之 SiOx 膜之較厚部分的生長速率降低，因為氧較難穿過其擴散。儘管所述正在生長中之 SiOx 膜之所述較厚部分上的所述生長速率變慢，但所述正在生長中之 SiOx 膜之較薄部分達成均一性，因為氧可較自由地穿過其擴散，從而使其生長速率相對提高。

5.8. 所述生長溶液可以如下方式塗覆於所述基板：

i.浸入技術，其在所述電池之未金屬化前部分及後部分以及太陽電池之邊緣上生長 SiOx；

ii.噴塗技術，其使用特別設計之霧化器在所述矽電池表面上傳遞薄 RTWCG 溶液膜；

iii.漂浮技術，其中所述太陽電池漂浮在溶液上，且其前側朝下；

iv.施配技術，其自上方沿平行於柵線之方向展開所述 RTWCG 溶液，由於所述溶液之水性組成，彎液面形成，其足夠強從而可防止所述溶液流出所述電池；

v.機械元件技術，其可與諸如刷子或滾筒之元件一起用於傳遞所述 RTWCG 溶液，且可能需要較黏生長溶液，其可經由添加纖維素或任何其他惰性及非污染性物質至所述生長溶液中而產生。

6. 根據申請專利範圍第 1 項，諸如如申請專利範圍第 3.1 項所述之結晶矽基板及簡單 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE 或 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOX ARC/SE/TO 太陽電池結構或效率增強 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOX ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構用於高效率低成本結晶矽太陽電池設計中，其含有：

6.1. 高度透明之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層（ARC）；

6.2. 優良品質選擇性發射極（SE）；

6.3. 平坦或紋理化 SiOx（TO）膜表面。

7. 如申請專利範圍第1項及第6項所述之高效率電池設計結構技術，由伴隨所述 RTWCG SiOx 生長在單一濕化學製程步驟中產生主要的抗反射塗層（ARC）及選擇性發射極（SE）太陽電池效率增強特徵組成。

7.1. 所述 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE 或 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/TO 或效率增強 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構耗用不超過1分鐘產生，其中較佳加工時間為25秒至30秒。

7.2. 紋理化氧化物（TO）效率增強特徵較佳在具有起始平坦前表面之電池上產生，且可在同一 RTWCG SiOx 製程內或藉由添加另一短溫和濕化學製程步驟產生。

7.3. SiOx 生長後 TO 步驟較佳使用 0.5%-1% HF(水溶液)蝕刻溶液，其藉由任何方式塗覆於所述 SiOx 表面 10-30 秒。

8. 在本發明之一較佳實施例中，如申請專利範圍第6項所述之擴散結構在平滑而非習知紋理化表面上形成。

8.1. 在擴散前，出於環境安全健康（ESH）原因以及由降低之化學品使用及廢料處置產生之成本效益，較佳進行稀釋濕化學工序，其保持所述表面之平坦性。

8.2. 在擴散前，較佳切割損傷移除及矽表面清洗工序為由美國專利第6,613,697號主張為用作增強效率 RTWCG 結晶矽太陽電池製造中之第一製程步驟之良好選擇的 MoPiranha 及 MoRCA 清洗工序。

9. 產生彎折與尾型擴散層以在矽晶圓之發射極側

上形成 n+/p 擴散接面為高效率低成本結晶 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池製造技術中的第二製程步驟，其中：

9.1. 形成 n+/p 擴散層之較佳彎折與尾型磷擴散為本領域中已知，但據吾人所知，不會特意將其用於太陽電池製造中，因為在未使用諸如本文所述之優良品質選擇性發射極時所得發射極之高度摻雜（n++）表面層產生極低藍光響應及較低效率電池。

9.2. 對於 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE 及效率增強 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構，所述 n+/p 擴散結構之發射極中的較佳彎折與尾型擴散分佈曲線的表面淨多數供體濃度為 5×10^{20}/立方公分至 8×10^{20} /立方公分，接面深度為0.5微米至0.6微米，彎折對於RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構在 0.1 微米處或低於 0.1 微米處，且對於 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 太陽電池結構在 0.15 微米處或低於 0.15 微米處，且所述發射極表面下 0.2 微米至 0.3 微米處之淨摻雜濃度為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分。

9.3. 如申請專利範圍第 9.2 項所述之為前接觸柵線與所述發射極表面之間的低接觸電阻所需的高表面摻雜濃度可在金屬化層下保持，且促成太陽電池電阻損耗顯著減少。

9.4. 產生如申請專利範圍第 9.2 項所述之彎折與尾型擴散分佈曲線的擴散條件如下：

9.4.1. 擴散溫度為 875℃至 950℃，且擴散時間經選擇以產生如申請專利範圍第 9.2 項所述之擴散分佈曲線。

9.4.2. 如申請專利範圍第9.4.1項所述之較佳擴散溫度如下執行：以 50℃/分鐘至 100℃/分鐘快速勻速上升，且以 40℃/分鐘至 50℃/分鐘快速勻速下降。

9.4.3. 在本發明之一較佳實施例中，用於產生近似最佳 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE 及效率增強 n+/p RTWCG SiOX ARC/SE/TO 太陽電池結構的磷源材料之量應接近於但不高於磷在矽中之固體溶解度極限，在如申請專利範圍第 9.4.1 項所述之較佳擴散溫度 950℃下，所述磷固體溶解度極限高達 2×10^{21} 個原子/立方公分。

10. 使用諸如如申請專利範圍第 9.2 項所述之彎折與尾型擴散，不僅可產生如申請專利範圍第 7.1 項所述之增強 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE（TO）電池結構，而且可產生如申請專利範圍第 7.1 項所述之增強品質 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）及 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池結構。在本發明之一較佳實施例中，可使用經稀釋水性擴散源產生均一 n+及 p+擴散層，所述經稀釋水性擴散源：

10.1. 用本領域中已知之諸如稀磷酸水溶液之液體擴散源替換諸如氧氯化磷及膦之危險 n+摻雜劑，且用本領域中已知之諸如稀硼酸水溶液之液體擴散源替換諸如三氯化硼、三溴化硼及二硼烷之危險 p+摻雜劑。

10.2. 機械邊緣遮蔽或任何其他遮蔽方案可防止在所述擴散結構之邊緣周圍發生擴散。

10.3. 由諸如如申請專利範圍第 10.1 項所述之霧狀 n

型及 p 型水性液體源線內產生優良品質 n+及 p+擴散源層，在溫度勻速上升期間將所述霧狀水性液體源噴灑於所述矽基板之兩個相對表面上 2-5 秒。若在噴塗所述液體源前使矽表面溫度達到 180℃-220℃，則可在所述矽表面上形成均一擴散源層。

10.4.根據申請專利範圍第 10.3 項，將如申請專利範圍第 10.1 項所述之擴散源同時塗覆於所述矽晶圓之所述前表面及所述後表面上，除經遮蔽以防止擴散源層覆蓋的所述邊緣及與所述邊緣相鄰之狹窄部分以外。

10.5.根據申請專利範圍第 10.4 項，在所述矽晶圓之所述邊緣及其周圍僅無意地產生輕擴散層。

10.6.如申請專利範圍第 10.4 項所述之遮罩較佳在所述溫度勻速上升開始前移除。氮氣環境在形成所述擴散源層之前開始產生，且在所述擴散及勻速下降期間持續。低氧氣流速在所述勻速上升期間在所述基板之溫度達到 750℃至 800℃後開始產生，且在所述擴散期間維持。進行所述擴散後，對於第一個 100℃至 150℃之勻速下降維持所述氧氣流速。

10.7.使用上述擴散步驟之益處超過對所述 n+及 p+擴散層之品質的較小損害及矽主體之略低擴散後品質。此擴散更經濟，更易處理且更環保。其提供較低總能量消耗及諸如氮氣及氧氣之材料的消耗。儘管所述擴散溫度較高，但所述擴散時間顯著縮短且所述經稀釋水性液體擴散源相對較低廉。

10.8.於本領域具有通常知識者應瞭解，可使用諸如固體、網版印刷及旋塗擴散源的任何其他類型之邊緣遮蔽型擴散源替代如申請專利範圍第 10.2 項所述之邊緣遮蔽型液體擴散源來產生所述 n+及/或 p+遮蔽擴散層，且其與所述 RTWCG 技術之任何變化形式結合使用仍涵蓋於本文所揭露之所述 RTWCG SiOx ARC/SE/(TO)電池方法、製程、設計及製造中。

11. 如申請專利範圍第 6 項所述之高效率低成本 RTWCG 結晶太陽電池製造技術的第三製程步驟由自擴散矽太陽結構標準移除擴散玻璃層組成，其較佳可藉由使用溫和 HF(水溶液)或經緩衝 HF(水溶液)蝕刻溶液進行。

12. 如申請專利範圍第6項所述之高效率低成本結晶太陽電池製造技術的第四製程步驟由標準前側及後側網版印刷及同時進行的燒結所述前太陽電池金屬化層及後太陽電池金屬化層組成。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之金屬化製程步驟後，如申請專利範圍第 6 項所述之高效率低成本結晶太陽電池製造技術的第五及最後一個製程步驟使用低成本環保 RTWCG SiOX ARC/SE/(TO)製程，其為低成本單一濕化學製程步驟，其在不超過 1 分鐘內，且較佳在 25 秒-30 秒之間：

13.1.在 SiOx 生長之前當場清洗矽太陽電池表面。此顯著改良某些太陽電池之效能，所述太陽電池之效率由於各種金屬化後表面條件而明顯低於批次之平均效率。

13.2.在經擴散 n+及 p+表面上快速生長厚度均一性通常低於 1%之極均一低金屬雜質 SiOx 薄膜介電層。

13.3.產生如申請專利範圍第 5 項所述之具有梯度折射率之較佳非均質 SiOx 膜。視所用矽基板而定，所得 ARC 之 AM 1.5 平均加權反射率為 5%至 9%，其可經由添加最佳 TO 特徵降至低至 3%。

13.4.如申請專利範圍第 13.3 項所述之 RTWCG SiOx 膜表面上的折射率可視如申請專利範圍第 4 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液配方而定在 1.4 至 2.2 之間變化。

13.5.如申請專利範圍第 13.3 項所述之 SiOx 膜的梯度折射率是因為根據申請專利範圍第 13.4 項，所述 SiOx 膜表面具有 1.4 至 2.2 之折射率，其朝向折射率為約 3.5 之 SiOx/Si 界面逐漸提高。

13.6.如申請專利範圍第 13.3 項所述之 RTWCG SiOx 膜的梯度折射率是因為所述 SiOx 膜之化學組成隨深度變化，其中所述膜在膜表面缺乏矽，朝向 SiOx/Si 界面變得逐漸富含 Si。

13.7.產生 SiOx 膜，其與下方矽基板良好匹配且具有任何已知單層或多層 ARC 之最低消光係數，所述最低消光係數為所述 SiOx 膜在可見光譜中之極低光吸收的直接指示。

13.8.產生 RTWCG SiOx 膜，其與習知網版印刷前柵線及習知網版印刷後表面金屬化層相容。所述 SiOx 薄膜介電層不覆蓋基於銀之前側金屬化層或後側金屬化層；在

所述 RTWCG SiOx 生長製程期間，所述生長溶液清洗可能在相對較高溫度之金屬化層退火期間形成之任何氧化物及非所需雜質的金屬化表面，使其為互連作準備。

13.9. 網版印刷之柵線金屬化層充當有效遮罩，以使其下方之區域不會在所述 SiOx 生長期間經回蝕。僅發射極表面之未金屬化部分回蝕約 0.2 微米之較佳厚度，從而產生近似最佳之 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構，且回蝕 0.25 微米-0.30 微米之較佳厚度，從而產生近似最佳之 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 電池結構。

13.10. 如申請專利範圍第 13.9 項所述之回蝕所述未金屬化矽表面產生極佳品質 SE，其高度可再現且與大量低成本製造相容。另外，藉由回蝕與所述前柵極金屬化線相鄰之所述 Si 表面，將中斷某些洩漏電流路徑，所述洩漏電流路徑在所述金屬化層之一部分在缺陷位點穿透接面時產生。

13.11. 在擴散 n+/p、p+/n、n+/p/p+及 p+/n/n+ RTWCG 結構上產生良好邊緣分離，其中如申請專利範圍第 10.5 項所述，所述邊緣未重擴散。

13.12. 產生 RTWCG SiOX 薄膜介電層，其如申請專利範圍第 13.3 項所述可視如申請專利範圍第 5 項所述之 RTWCG 溶液配方而定用作具有平滑或紋理化 SiOx 表面的極有效低反射率且高度透明之 ARC，亦即：

13.12.1. 紋理化（TO）SiOx 表面可伴隨 RTWCG SiOX ARC/SE 特徵在較高 SiOx 生長速率，亦即>300 奈米/分鐘

之溶液中產生；

13.12.2. 需要另一 10-30 秒之短溫和 0.5%-2% HF(水溶液) 濕化學製程以在於低 SiOx 生長速率溶液，亦即<100 奈米/分鐘溶液中產生所述 RTWCG SiOX ARC/SE 特徵後產生（TO）SiOx 表面。

14. 對於太陽電池特定應用，如申請專利範圍第 1 項所述之 RTWCG SiOx 製程可使用各種水性生長溶液調配物，其可含有一或多種有機矽源組分，或在本發明之較佳實施例中所有無機 Si 源組分。

14.1.所述有機矽源包含（但不限於）基於 $(CH_3)_3SiOK$、$(CH_3)_4NOH{:}10SiO_2$、$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$、$[(CH_3)SiO]_4$、$CaSiO_3$、$CaSiO_2$ 及 $[(CH_3)Si]$ 之溶液。

14.2.所述無機水性矽源包含（但不限於）氟矽酸鹽、氯矽酸鹽及溴矽酸鹽，諸如氫氟矽酸、四氟化矽、四溴化矽、二氯矽烷及矽膠。

14.3.在本發明之較佳實施例中，所述無機矽源為包含（但不限於）如下無機矽源之水溶液：K_2SiF_6、$Mg_2Si_3O_8$、$MoSi_2$、Na_2SiO_3、SiS_2、$ZrSi_2$、Mg_2Si、H_2SiF_6、NH_4SiF_6、SiO_2 及 SiO。

14.4.使用諸如如申請專利範圍第 14.3 項所述之無機矽源而非如申請專利範圍第 14.1 項所述之有機矽源的 RTWCG 溶液一般更適合於 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池應用，因為其以較高生長速率產生 SiOx 膜，且所產生之 ARC/SE/TO 效率增強特徵具有較佳電學及光學

特性。

15. 如申請專利範圍第 4 項所述之 RTWCG SiOx 溶液調配物含有一或多種均質液體氧化催化劑，其可包含一或多種金屬離子，諸如 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$，其中 n = 0 至 4，且 m = 1 至 4。

15.1. 金屬離子之清單包含（但不限於）過渡金屬離子，諸如 Ti、Co、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Sr、Ce、Ba、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd；及其他金屬離子，諸如 Pb。

15.2. 如申請專利範圍第 15.1 項所述之較佳金屬離子包含 Al、Sb、Be、Bi、Ce、Hf、Ta、Ti 及 Zr 之一或多種無機金屬氧化物。

15.3. 在本發明之一較佳實施例中，如申請專利範圍第 15.1 項及如申請專利範圍第 15.2 項所述之形成如申請專利範圍第 4 項所述之生長溶液之均質催化劑組分的金屬離子藉由將含有一或多種所述上述離子之各種無機金屬氧化物溶解於水溶液中產生。

15.4. 可使用包含（但不限於）Bi、Ti、Co、V、Ce、Al、La 及 Mg 之各種金屬氯化物及氟化物替換如申請專利範圍第 15.3 項所述之金屬氧化物。

16. 如申請專利範圍第 4 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液調配物可含有一或多種非侵入性添加劑，包含（但不限於）NH_4F、NH_4OH、HF、H_2SO_4、HCl、H_2O_2 及 H_2O。

17. 根據本發明，如申請專利範圍第 4 項及如申請專利範圍第 14 項至第 16 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液調

配物之各種組分提供所述生長溶液與所述矽基板之間的還原氧化（氧還）反應、所述 SiOx 生長與蝕刻速率及回蝕所述未金屬化矽太陽電池表面之速率之間的所要平衡。

17.1.如申請專利範圍第 15.1 項所述之過渡金屬離子可產生兩種氧還反應，亦即原子轉移反應，諸如氧化加成/還原消除；及電子轉移反應。兩種反應對於提高及調節所述 SiOx 生長速率及如申請專利範圍第 13.10 項所述之回蝕所述未金屬化 Si 基板之速率均很重要。

18. 根據本發明，基於 RTWCG SiOx 之介電膜由如下組分構成：主要的 Si-O-X 組分，其中 X 可為氮、碳、氟、氫之任何組合；及微量 Si-O-M 組分，其中 M 表示一或多種微量如申請專利範圍第 15 項所述之金屬離子。

18.1.如申請專利範圍第 4 項所述之生長溶液之各種金屬氮化物組分包含（但不限於）Bi、Ti、Co、Cu 及 Ce 氮化物。當使用金屬氮化物替代如申請專利範圍第 15.3 項及第 15.4 項所述之金屬氧化物、氯化物及氟化物時，所得 SiOx 膜含有較高濃度之所述 Si-O-M 組分。

18.2.與如申請專利範圍第 13 項所述之 SiOx 薄膜介電層相反，根據本發明，如申請專利範圍第 18.1 項所述之在所述膜中濃度提高之所述 Si-O-M 組分趨向於產生透明導電薄膜，其在某種程度上保持所述 SiOx 薄膜介電層之高生長速率、良好透明度及抗反射特性。

19. 如申請專利範圍第 4 項及如申請專利範圍第 14 項所述之含有有機組分與無機氧還組分的較佳 RTWCG

SiOx 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 3 體積份 34%用二氧化矽（SiO_2）飽和之 H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 2 體積份 5%氯化 N-(正丁基)吡啶鎓水溶液及 1 體積份至 3 體積份 $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。此水溶液調配物產生具有良好電學及光學特性之 SiOx 薄膜。然而，SiOx 生長速率對於在大量太陽電池生產環境中形成抗反射塗層而言過低。所得富含 SiO_2 之 SiOx 膜均質，意謂 Si 及 O 原子分佈在所述膜中幾乎恆定。AM 1.5 平均加權反射率略低於經最佳化習知 CVD 沈積之 SiNx ARC 膜。另外，在 SiOx 生長期間回蝕之層對於形成有效選擇性發射極而言過淺。儘管其可用於其他微電子及光電子（光子）應用，但並不推薦用於本文所述之特定太陽電池應用。

20. 對於如申請專利範圍第 5 項所述之特定太陽電池應用，在使用水性生長溶液且其所有組分皆為無機組分時，所述 RTWCG SiOx 製程以較高生長速率產生具有較低金屬雜質濃度之 SiOx 膜。在約 3 分鐘內產生近似最佳厚度之 SiOx ARC 膜的特定無機 SiOx 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份至 3 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。所得 SiOx 膜具有相對較低 Fe 及 Ti 濃度及良好電學及介電特性。然而，AM1.5 光譜中之反射率僅略低於如申請專利範圍第 19 項所述之 SiOx 膜，且回蝕所述未金屬化 n+-Si 發射極之表面的厚度過淺而不能產生優

良品質選擇性發射極。

21. 選擇用於產生具有低金屬雜質含量之 RTWCG SiOx 膜的 SiOx 生長溶液調配物很重要。對於太陽電池應用，具有約 1%之相對較高金屬濃度之 SiOx 膜仍可行，因為大部分這些雜質趨向於僅存在於所述膜之表面上，所述表面自溶液介質吸收這些雜質。在此情況下：

21.1.大多數存在於所述 SiOx 膜之表面的所述金屬雜質可藉由如申請專利範圍第 7.3 項所述之另一短溫和濕化學蝕刻步驟移除。

21.1.在 SiOx 主體內，所述微量金屬雜質僅含有小部分游離金屬離子。其中約 100%呈氧化 MeOx 形式，諸如 TiOx 或 FeOx，或與矽、氟、氮、氫或其他微量金屬或非金屬微量雜質形成中性錯合物。

21.2.如申請專利範圍第 21.1 項所述之針對 SiOx 膜之溫和化學蝕刻步驟不僅自表面移除大多數金屬污染物，而且產生紋理化 SiOx 表面，其使 AM1.5 AWR 降至先前僅由本領域中已知之經最佳化三層 ARC 結構達成之水準。舉例而言，諸如對於在由如下物質構成之 RTWCG 溶液中生長的特定 SiOx 膜所獲得：3 體積份 34%用二氧化矽飽和之 H_2SiF_6（水溶液）、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。沖洗塗佈 SiOx 之基板，隨後完全浸於 $HF:H_2O$（1:64）溶液中 15 秒，再次沖洗且 N_2 乾燥。1.3% Fe 及 1% Ti 之相對較高表面原子濃度降至低於約 0.1%之 XPS 偵測極限。在所述短 HF 蝕刻後，AM1.5 AWR 自初始

約 4.9%之值降至約 3.08%。3.08% AM1.5 AWR 值與本領域中已知之平滑矽基板上之三層 ARC 一樣低或更低。

22. 藉由再調配如申請專利範圍第 21.2 項所述之生長溶液進一步降低生長態 SiOx 膜之金屬濃度可提高所述 SiOx 膜之固有鈍化能力。在本發明之一較佳實施例中，RTWCG 溶液由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 2 體積份至 4 體積份藉由每 1 公升 H_2O 溶解 10 公克至 25 公克 $Co(OH)_2$ 製備的溶液。在重摻雜 n+-Si 或 p+-Si 平滑基板上生長之所得 SiOx 膜相較於在如申請專利範圍第 20 項及如申請專利範圍第 21.3 項所述之生長溶液中生長之膜含有較少微量金屬雜質。此外，鈷組分顯著提高 SiOx 生長速率；適合厚度之 ARC SiOx 膜在不超過 2 分鐘內生長出。所述膜具有隨深度變化之梯度折射率，從而產生 5%-6.5%之低 AM1.5 AWR。所述膜對發射極表面之鈍化改良，如由相較於在使用如申請專利範圍第 21.2 項所述之溶液調配物時 11 毫伏之平均 Voc 提高，塗佈 SiOx 之小面積 c-Si 電池上 24 毫伏之平均 Voc 提高所表明。

23. 如申請專利範圍第 4 項所述之簡化 RTWCG SiOx 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 3 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 2 體積份水性膠狀二氧化矽及 1 體積份至 2 體積份 5%-10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。所得 RTWCG SiOx 膜具有平滑 n+/p c-Si 擴散結構上之生長態 SiOx 平滑

膜中之最低 AM1.5 AWR 之一，為 4.78%。

24. 如申請專利範圍第 14 項所述，可使用如申請專利範圍第 4 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液之各種有機及無機基於矽之組分替換廣泛用於本領域中已知之在矽及其他基板上室溫液相沈積（LPD）SiO_2 膜的相當昂貴之傳統 H_2SiF_6 矽源組分。

24.1.在本發明之一較佳實施例中，可使用 70% NH_4SiF_6（水溶液）替換所述 H_2SiF_6 矽源組分而不改變所得 RTWCG SiOx 薄膜之低反射率及良好光學特性。

24.2.如申請專利範圍第 24.1 項所述之較佳 RTWCG 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 70% NH_4SiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份至 3 體積份藉由在 1 公升 10% HCl（水溶液）中溶解 5 公克-10 公克 $Co(OH)_2$ 製備之溶液。

24.3.使用諸如如申請專利範圍第 24.2 項所述之溶液調配物在重摻雜 n+-Si 平滑基板上生長之 RTWCG SiOx 膜的 Ti、Fe 及 Co 金屬雜質含量低於 XPS 儀器偵測極限 0.1 原子百分數。400 奈米-1200 奈米波長範圍內之 AM1.5 AWR 低至 5%。然而，產生適合厚度之 ARC SiOx 膜的生長時間為約 3 分鐘，其過長而不能保持網版印刷太陽電池金屬化層之完整性。此外，在 SiOx 生長期間後蝕刻層之厚度小於 80 奈米，因此根據申請專利範圍第 13.9 項，其過淺而不能形成優良品質選擇性發射極。

25. 去除如申請專利範圍第4項所述之RTWCG調配物之矽源組分產生較大 SiOx 生長速率而不提高金屬雜質含量。矽太陽電池之未金屬化部分回蝕至足夠深度，因此形成極佳品質選擇性發射極同時維持網版印刷之前金屬化層及後金屬化層之完整性。

25.1.如申請專利範圍第 25 項所述之高生長速率低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之較佳溶液調配物使用 1 體積份至 4 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 5%-10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份至 10 體積份 H_2O 製備。各種濃度之上述RTWCG類溶液調配物在大量 n+p c-Si 及 mc-Si 小面積矽太陽電池上產生優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構。生長態 SiOx 膜之金屬雜質濃度通常不超過 0.1%，且取決於生長後水沖洗時間長度。微量 Ti 及 Fe 雜質形成 Si-Me 或 Me-O 鍵，如由氧、矽、鈦及鐵峰之 XPS 結合能指示。

25.2.使用如申請專利範圍第 25.1 項所述之生長溶液在 n+/p-Si 太陽電池上生長 SiOx 期間回蝕之未金屬化發射極層的厚度取決於所述生長溶液之組分濃度。所述生長溶液一致地產生優良品質選擇性發射極以及近似最佳厚度之 SiOx ARC 膜。

25.3.如申請專利範圍第25.1項所述之由2體積份60% H_2TiF_6（水溶液）、3 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份 H_2O 構成之特定 RTWCG SiOx 生長溶液調配物將在 70 秒內在 n+-Si 表面上生長 130 奈米-150 奈米厚之 SiOx ARC 膜。在

平滑發射極上生長之所得膜的 AM1.5 AWR 低至 7.2%。在所述製程期間自所述 n+/p c-Si 太陽電池之未金屬化發射極表面移除 180 奈米-200 奈米矽層。

26. SiOx 主體中含有低金屬雜質且產生優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE n+p、c-Si 及 mc-Si 太陽電池結構的較佳高生長速率 RTWCG SiOx 薄膜由 1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份至 5 體積份由 2 公克-4 公克 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中構成的溶液構成。此特定 RTWCG SiOx 生長溶液調配物提供最高生長後效益增益之一且滿足優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE 設計結構之所有要求，亦即：

26.1. 其與前表面及後表面金屬化層相容。

26.2. 所得膜僅含有微量金屬雜質，所述金屬雜質主要為所述膜之表面所含有，且如申請專利範圍第 21.2 項所述，可藉由生長後 HF（水溶液）浸泡而減少。

26.3. 其使發射極之表面充分鈍化。

26.4. 產生在 400 奈米-1200 奈米光譜中具有 5%-9%之低 AM1.5 AWR 之膜，所述 AM1.5 AWR 可藉由添加紋理化 SiOx（TO）特徵而進一步降低。

26.5. 回蝕所述發射極之表面的未金屬化區域 0.18 微米至 0.22 微米，從而產生優良品質選擇性發射極（SE）。

27. 對含有基於釩及鈦之組分的 RTWCG SiOx 生長溶液（VT 溶液）進行調整的研究，使得可以節約成本方式替換如申請專利範圍第 26 項所述之相對昂貴的 60%

H_2TiF_6（水溶液）組分，而不損害 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）矽結構設計之品質。其藉由在 1 公升 10%至 50% HF（水溶液）中溶解 1 公克-50 公克 TiO_2 銳鈦礦（工業級）製備。可將 V_2O_5 組分直接溶解於 HF/TiO_2 溶液中，或可添加 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中之溶液至所述 HF/TiO_2 溶液中。

27.1.在本發明之一較佳實施例中，如申請專利範圍第 27 項所述之生長溶液由如下物質構成：1 體積份 10 公克 TiO_2 銳鈦礦溶解於 1 公升 20% HF（水溶液）中之溶液及 1 體積份 3.5 公克 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中之溶液。所述溶液可在 20 秒-25 秒內在重摻雜磷之 n+-Si 表面上生長 130 奈米-150 奈米厚 SiOx 膜。

27.2.如申請專利範圍第 27.1 項所述之 SiOx 生長速率取決於 V_2O_5 組分之濃度。

27.3.對於如申請專利範圍第 27.2 項所述之 7.5 公克/公升之較佳 V_2O_5 濃度及於 50% HF（水溶液）中 11 公克/公升-55 公克/公升範圍內之較佳 TiO_2 銳鈦礦濃度，在重摻雜 n+-Si 基板上生長 130 奈米-150 奈米 SiOx 膜厚度所需之時間為 1 秒-15 秒，其中生長速率與 TiO_2 濃度成反比。

27.4.由諸如如申請專利範圍第 27.3 項所述之超快生長溶液調配物產生之 SiOx 膜富含矽且具有相對較高，亦即為約 2.2 的表面折射率，與在諸如如申請專利範圍第 23 項所述之相對較低生長速率溶液中生長的膜相比較，其具有為 1.4 之低表面折射率。即便如此，這些較快生長溶液亦能產生 AM1.5 AWR 遠低於習知 CVD 沈積 SiNx ARC 膜

的 SiOx 膜。此由高生長速率 RTWCG SiOx 溶液之主要 SiOx 膜組分矽、氧及碳具有梯度原子濃度分佈來解釋。此產生自 n = 2.2 之表面向 n = 3.5 之 SiOx/Si 接面逐漸提高之梯度折射率。

28. 優良品質 RTWCG SiOx 膜可使用超低成本快速 SiOx 生長速率溶液調配物產生，所述超低成本快速 SiOx 生長速率溶液調配物由各種濃度之單一 Me 金屬離子溶解於各種濃度之 HF(水溶液)中構成，所述 Me 金屬離子包含(但不限於)如申請專利範圍第 15 項所述之過渡金屬。某些金屬離子溶解於各種濃度之 HCl(水溶液)中之溶液可添加至各種濃度之 HF(水溶液)中。

28.1. 在本發明之較佳實施例中，所述超低成本高生長速率 RTWCG SiOx 溶液藉由添加各種量之一或多種如下物質至各種濃度之 HF(水溶液)中來製備：$K_3Fe(CN)_6$、V_2O_5、TiO_2 銳鈦礦、Bi_2O_3、Sb_2O_3、PbO_2、$Co(OH)_2$、Co_3O_4 或 NbOx。或藉由首先將以上所列化合物之一溶解於各種濃度之 HCl(水溶液)中，且添加溶解有以上固體組分之一的各種濃度之 HF(水溶液)。

28.2. 如申請專利範圍第 28.1 項所述之生長溶液之 SiOx 生長速率取決於溶液中所述金屬組分之濃度、溶液中 HF 與 HCl 之比率及 HF 及 HCl 濃度。

28.3. 如申請專利範圍第 28.1 項所述之較佳 SiOx 生長溶液由 1.5-12 公克 V_2O_5 溶解於 10%-40% HF(水溶液)中構成。根據本發明，生長速率與 V_2O_5 濃度而非 HF 濃度之間存在

強依賴性。

28.4.在約 4 秒內，由諸如如申請專利範圍第 28.3 項所述之生長溶液生長出金屬藍（130 奈米-150 奈米）RTWCG SiOx 膜，在所述生長溶液中，12 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 40% HF(水溶液)中。若將 1.5 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 10% HF(水溶液)中，則在約 185 秒內生長出相同氧化物厚度。

28.5.如申請專利範圍第 28.1 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液可由如下範圍內之各種濃度之組分產生：5 體積份-10 體積份 1 公克-15 公克 Co_3O_4 溶解於 1 公升 5%-30% HCl(水溶液)中之溶液及 1 體積份-5 體積份 10%-50% HF(水溶液)。

28.6.如申請專利範圍第 28.5 項所述，特定 RTWCG 溶液調配物由 2 體積份 10 公克 Co_3O_4 溶解於 1 公升 30% HCl(水溶液)中之溶液及 1 體積份 30% HF(水溶液)構成。生長金屬藍（130 奈米-150 奈米）RTWCG SiOx 膜所需之時間為約 20 秒。n+/p c-Si 小面積太陽電池上的所得膜產生最高 Voc 提高之一，為 40 毫伏，且對於 n+/p mc-Si 小面積太陽電池，產生高達 36 毫伏之 Voc 提高。

29. 根據本發明，可藉由將含有鹵素基團（例如氟、碘、溴）之化合物溶解於 HF(水溶液)中在矽表面上進行無金屬催化生長。

29.1.如申請專利範圍第 29 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液可藉由將碘酸（HIO_3）、五氧化碘（I_2O_5）或碘化鉀（KI）溶解於各種濃度之 HF(水溶液)中製備。

29.2.如申請專利範圍第 29 項所述之基於碘之 SiOx 生

長溶液產生具有低反射率且對矽表面具有良好鈍化性的優良品質 SiOx 膜。此生長溶液與 n+/p 矽太陽電池之習知前柵基於 Ag 之網版印刷金屬化層相容，但基於 Al 之後接觸在長期曝露於所述基於碘之溶液後溶解。

29.3. 在本發明之一較佳實施例中，RTWCG SiOx 生長溶液藉由將五氧化碘（I_2O_5）溶解於基於水之稀 HF 溶液中製備。

29.4. 對於如申請專利範圍第 29.3 項所述之生長溶液，SiOx 生長速率取決於溶液中 I_2O_5 之濃度，且在較小程度上取決於溶液中之 HF 濃度。對於高於 1 公升 50% HF（水溶液）2 公克之 I_2O_5 濃度，耗用不超過 15 秒在重摻雜 n+矽表面上生長金屬藍（130 奈米-150 奈米厚）SiOx 塗層；對於 1 公升 10% HF（水溶液）0.3 公克 I_2O_5 之濃度，耗用約 5 分鐘生長相同 SiOx 厚度。

29.5. 如申請專利範圍第 29.2 項所述之 Al 後接觸在基於碘之 SiOx 生長溶液中之穩定性問題可藉由使用快速 SiOx 生長溶液調配物，或藉由使太陽電池以發射極面向下漂浮在所述溶液上從而使所述溶液不潤濕所述 Al 接觸，藉由在所述發射極之前表面上施配所述生長溶液之薄膜或藉由以其他方式遮蔽所述 Al 後接觸來解決。

29.6. 由於如申請專利範圍第 29.2 項所述之在含碘 SiOx 生長溶液存在下所述 Al 後接觸之不穩定性，藉由在 1 公升 10%-30% HF（水溶液）中溶解 1 公克-2 公克 I_2O_5 製備如申請專利範圍第 29.5 項所述之較佳 SiOx 生長溶液調配

物。此溶液在 20 秒-30 秒內在小面積 n+/p c-Si 及 mc-Si 太陽電池上生長用於低反射率 ARC 應用之近似最佳 SiOx 膜厚度。其產生優良品質選擇性發射極，且對所述 n+及 p+矽表面具有良好鈍化性。

30. 含有如申請專利範圍第 15 項所述之較佳離子且在溶解於基於 HF 之酸性溶液中時促進 RTWCG SiOx 的大量化學品絕不限於如申請專利範圍第 19 項至第 29 項所述之化學品。可根據本發明使用大量含有這些金屬離子之化學品來調配 RTWCG SiOx 生長溶液，且其用途涵蓋於本發明中。

30.1.相較於如申請專利範圍第 28.1 項所述之 Co_3O_4 或 $Co(OH)_2$ 組分，使用 $K_3[Co(CN)_6]$作為 Co 離子源之 RTWCG SiOx 溶液不僅在不超過 1 分鐘內產生用作低反射率 ARC 之合適厚度之 SiOx 膜，而且產生優良品質 SE。

31. 一種雙面 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池製造技術，其包括：

31.1.在具有平滑前表面及後表面之低摻雜 p 型或 n 型 c-Si、鑄造 mc-Si 或帶狀多晶矽基板上，在帶式擴散爐中，根據申請專利範圍第 10 項，藉由在所述晶圓之一側上形成 n++重摻雜擴散層且在所述晶圓之相對側上形成 p++重摻雜擴散層來產生 n++pp++或 p++nn++擴散結構。

31.2.使用如申請專利範圍第 10 項所述之稀液體擴散源及程序，或任何其他類型之擴散源，包含（但不限於）氣體擴散源、固體擴散源及網版印刷擴散源。

31.3.如申請專利範圍第 10.2 項所述，保護邊緣以免發生 n++及 p++擴散。

31.4.自所述基板表面移除擴散玻璃。

31.5.網版印刷前接觸及後接觸金屬化層，且在帶式爐中在確保所述 n++及 p++晶圓表面與所述接觸之間的低接觸電阻之溫度與時間長度下將其共焙燒。

31.6.在所述擴散晶圓之兩側上同時生長 RTWCG SiOx 膜。所述膜充當透明低反射率抗反射塗層。

31.7.在 RTWCG SiOx 生長製程期間，回蝕某一厚度之未金屬化 n++及未金屬化 p++重擴散層，得到具有較小載流子表面濃度之 n+及 p+前表面及後表面。

31.8.自所述晶圓之邊緣蝕刻掉任何非所需擴散層，由此無需習知邊緣分離製程步驟。

31.9.較佳 SiOx 表面結構化可由快速 SiOx 生長溶液或藉由使用如申請專利範圍第 13.12 項所述之各別稀 HF（水溶液）蝕刻步驟當場產生。

32. 具有 SiOx 鈍化之前電池表面及後電池表面、紋理化前 SiOx 表面及後 SiOx 表面以及平滑發射極之 n++pp++或 p++nn++ c-Si、mc-Si 或多晶矽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池技術屬於本發明之範疇，其中後金屬化層僅經由局部點接觸矽表面。

32.1.在與申請專利範圍第 31 項所述相同之擴散條件下且在與申請專利範圍第 31 項所述相同類型之基板上產生擴散結構。

32.2.自所述擴散結構表面移除所述擴散玻璃後，產生前柵金屬化層且燒結。在所述電池之後側上，藉由光微影或藉由任何其他方法遮蔽小點區域。

32.3.在未金屬化前表面及無光阻後表面上同時生長RTWCG SiOx 薄膜。在 SiOx 生長步驟期間，發生前側鈍化及後側鈍化，且分別自前側、後側及邊緣回蝕某一厚度之所述未金屬化矽表面及無光阻矽表面。此外，類似於申請專利範圍第 31 項，在所述 SiOx 生長步驟期間，移除來自原先擴散遮蔽之邊緣區域的非所需雜質且形成良好邊緣分離。

32.4.移除所述光阻，且藉由網版印刷金屬化所述後側區域之整個表面，且在<500℃之相對較低溫度下燒結。高度摻雜之原先遮蔽之後表面將直接接觸金屬化層。剩餘矽表面將具有較低摻雜濃度、良好鈍化性且由一層 SiOx 膜與所述金屬化層絕緣。

32.5.在本發明之另一實施例中，產生前柵線且在後表面上網版印刷小面積金屬化點。共焙燒所述前金屬化層與所述後金屬化層後，在未金屬化前表面與未金屬化後表面上同時生長 RTWCG SiOx 膜。最後，在 SiOx 氧化物及先前網版印刷之點上網版印刷全區域後金屬化層且在<500℃之低溫下焙燒。因為所述金屬化層未由 SiOx 膜覆蓋，故所述全區域後接觸金屬化層與位於所述重擴散 p++（n++）Si 表面上的所述先前金屬化之點形成良好歐姆接觸；所述低摻雜後 Si 表面之其餘部分與所述全區域後接觸

金屬化層由具有良好鈍化性之紋理化（TO）SiOx 膜分隔。

32.6.在所述前側上，所述 SiOx 膜充當鈍化及 ARC 層，且在其生長期間，形成優良品質選擇性發射極。

32.7.所述透明 SiOx 層與所述後接觸之間的 TO 界面延長反射光之路徑長度。此將在提高在不斷降低厚度之矽晶圓上製造之新一代高效率結晶矽太陽電池的紅光響應中發揮很大作用。

33. 除本文所述之傳統 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）同質接面太陽電池及可能如申請專利範圍第 31 項及如申請專利範圍第 32 項所述之高效率 n++pp++或 p++nn++ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池設計以外，所述 RTWCG SiOx 製程可用於本領域中已知之幾乎所有矽太陽電池設計，包含（但不限於）所有後接觸太陽電池、球狀太陽電池及垂直多接面（VMJ）聚光矽電池。

33.1.在所有後接觸太陽電池之情況下，在前電池表面及後電池表面上同時生長 SiOx 膜降低當代電池加工之複雜性且可產生如下結果：

33.1.1. 具有良好表面鈍化性之紋理化 RTWCG SiOx 膜高度透明且具有低反射率，且為替代當前使用之在紋理化前表面上沈積之 CVD SiNx ARC 膜的良好備選者。

33.1.2. 在所述電池之後側，諸如如申請專利範圍第 32 項所述之各種 SiOx 方案將有助於降低金屬化層/擴散層界面之複合中心的密度，且更佳地勾畫出 n+及 p+表面，因此降低洩漏路徑密度。

33.2.在球狀電池之情況下，相較於替代性 ARC，SiOx 膜更均一，更透明，反射性更小，且可使表面充分鈍化，因為在 SiOx 生長製程期間移除了高度污染之表面 Si。

33.3.SiOx 膜之鈍化特性最佳由表面控制之 VMJ Si 電池之情況證明，所述電池具有難以藉由任何替代方法鈍化之曝露接面。

所述 RTWCG 製程可在四個未金屬化曝露表面上同時生長所述 SiOx 膜。生長態 SiOx 膜使數個 VMJ 電池之最大功率（Pmax）提高多達三倍。驚人的 Pmax 提高由 Isc 之大幅提高及 Voc 及 FF 之顯著提高促成。

34. 一種低成本 RTWCG SiOM 透明導電塗層，其用於低成本、增強效率非晶矽（a-Si）薄膜太陽電池及任何其他電子/光電子應用，包含（但不限於）用於平板顯示器（FPD）應用之基於 a-Si 之薄膜電晶體（TFT）。

34.1.生長溶液使用至少一種如申請專利範圍第 20 項所述之水性金屬硝酸鹽組分。

34.2.在本發明之一較佳實施例中，使用如申請專利範圍第 29 項及如申請專利範圍第 30 項所述之生長溶液。

34.3.在(SiOx 生長溶液):(金屬硝酸鹽溶解於 5-30% HF（水溶液）中之溶液)之比率為 1 比 5 時，所述金屬硝酸鹽較佳為基於 Cu 或 Bi 之硝酸鹽。

34.4.所述 RTWCG 生長溶液產生 SiOM TCO 膜，相較於傳統 TCO 膜，諸如 In_2O_3:Sn（ITO）、SnO_2:F（FTO）、SnO_2:Sb（ATO），其：

34.4.1. 允許在塑膠太陽電池上使用低成本但溫度敏感性基板，諸如 a-Si，因為所述 SiOM 膜生長在室溫下進行；

34.4.2. 使所述 a-Si 表面更充分鈍化且由於與所述下方 a-Si 層之良好晶格匹配而產生更高度透明之膜；

34.4.3. 由於梯度折射率及與所述下方 a-Si 層之較佳折射率匹配而產生 AM1.5 平均加權反射率降低之膜；

34.4.4. 產生具有所要電導率之膜，因為其電阻率可在 10^{-3} 歐-公分至 10^{-1} 歐-公分範圍內調整；

34.4.5. 產生表面可易於紋理化從而產生有效光捕捉之 RTWCG SiOM 膜；

34.4.6. 產生對通常在 a-Si 太陽電池操作時存在之諸如 UV 輻射、溫度變化及濕度的環境因素更高度穩定之膜；

34.4.7. 使用廉價且簡單的線內液體化學系統，其在不超過 1 分鐘內生長具有上述效率增強特徵之 SiOM TCO 膜。

34.5. 較佳 a-Si RTWCG SiOM TCO/ARC/SE/TO 電池結構之橫截面使用 n/i/p a-Si 標準設計，例外為：

34.5.1. n+前層為較佳以使較佳低成本 a-Si 電池，亦即：塑膠/網版印刷前柵金屬化層/n+/n/i/p/Al/塑膠的基於銀或銅之前接觸電阻最小。

34.5.2. 其中所述 n+層僅與所述網版印刷前柵接觸，且自所述未金屬化前電池表面之部分回蝕以形成優良品質 SE。

34.5.3. 與所述 SE 一起，其他固有效率增強特徵為較高透明度、較低反射率、提高之收集效率及可能顯著之填充因子提高，其將顯著改良 RTWCG SiOM a-Si 薄膜太陽電池之效率且顯著降低其成本，同時相較於本領域中已知之來自相同基本設計類別之標準 a-Si 電池提高其環境穩定性；

35. 如本文所揭露，如申請專利範圍第 4 項所述，調配用於矽基板之基於 RTWCG 之溶液亦可在各種非矽基板上生長薄膜介電層及透明導電塗層。

35.1. 某些開發用於矽基板之生長溶液調配物在 GaAs 基板上生長薄介電膜且使 GaAs 表面鈍化。

35.2. 如申請專利範圍第 35.1 項所述之膜推薦用於大量應用，包含（但不限於）用於 GaAs 太陽電池之 ARC 及用於 GaAs 整合 CMOS 元件的閘極氧化物。

35.3. 然而，對於特定基板，為獲得最佳結果，生長溶液之配方必須經調節以滿足特定應用之要求。

35.4. 對於 GaAs 基板，提高所得 RTWCG 薄膜之均一性、黏著性及生長速率的 RTWCG 生長溶液添加劑包含（但不限於）各種 As 及 Ga 前驅物，諸如 As_2O_3、As_2O_5、$AsCl_3$ 及 Ga_2O。

35.5. 應注意，基於 As 之添加劑不僅使富含 As 之 Ga-As-O 氧化物的生長速率提高至高達 120 奈米/分鐘，而且提高所得膜之熱穩定性，如由曝露於高達 500℃之溫度的塗佈 RTWCG 氧化物之 GaAs 樣品與生長態之塗佈

RTWCG 氧化物之 GaAs 樣品之間無可觀察之差異所證實。

35.6.對於 GaAs 太陽電池應用，在本發明之一較佳實施例中，低成本生長溶液藉由將 1 體積份 2 公克-5 公克 AsI_3 溶解於 10% HF（水溶液）中之溶液與如申請專利範圍第 28.3 項所述之由 1.5 公克-12 公克 V_2O_5 溶解於 10%-40% HF（水溶液）中構成之 SiOx 生長溶液混合來製備。

35.7.在 1 分鐘內，如申請專利範圍第 35.6 項所述之溶液在小面積 n+/p GaAs 同質接面電池上生長極均一富含 As 之 Ga-As-O 薄膜 ARC。所得膜對所述 n+-GaAs 基板具有良好鈍化性，如由提高多達 42 毫伏之 Voc 及提高多達 62.5%之 Pmax 所表明。

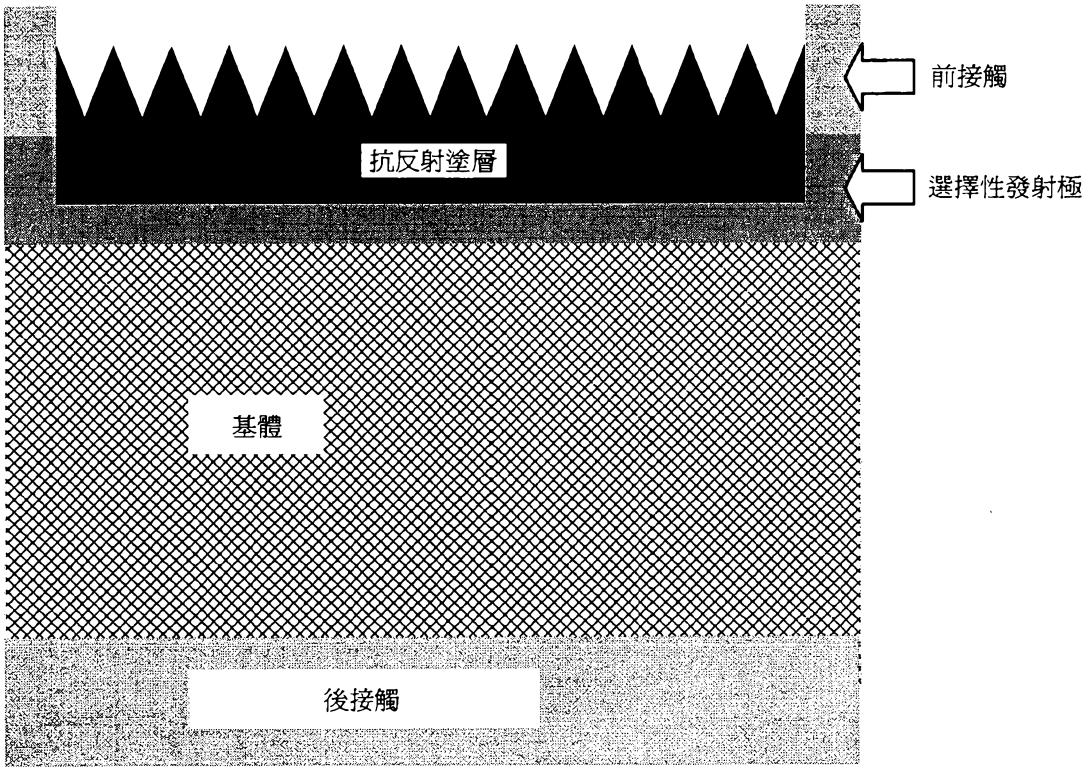


圖 1

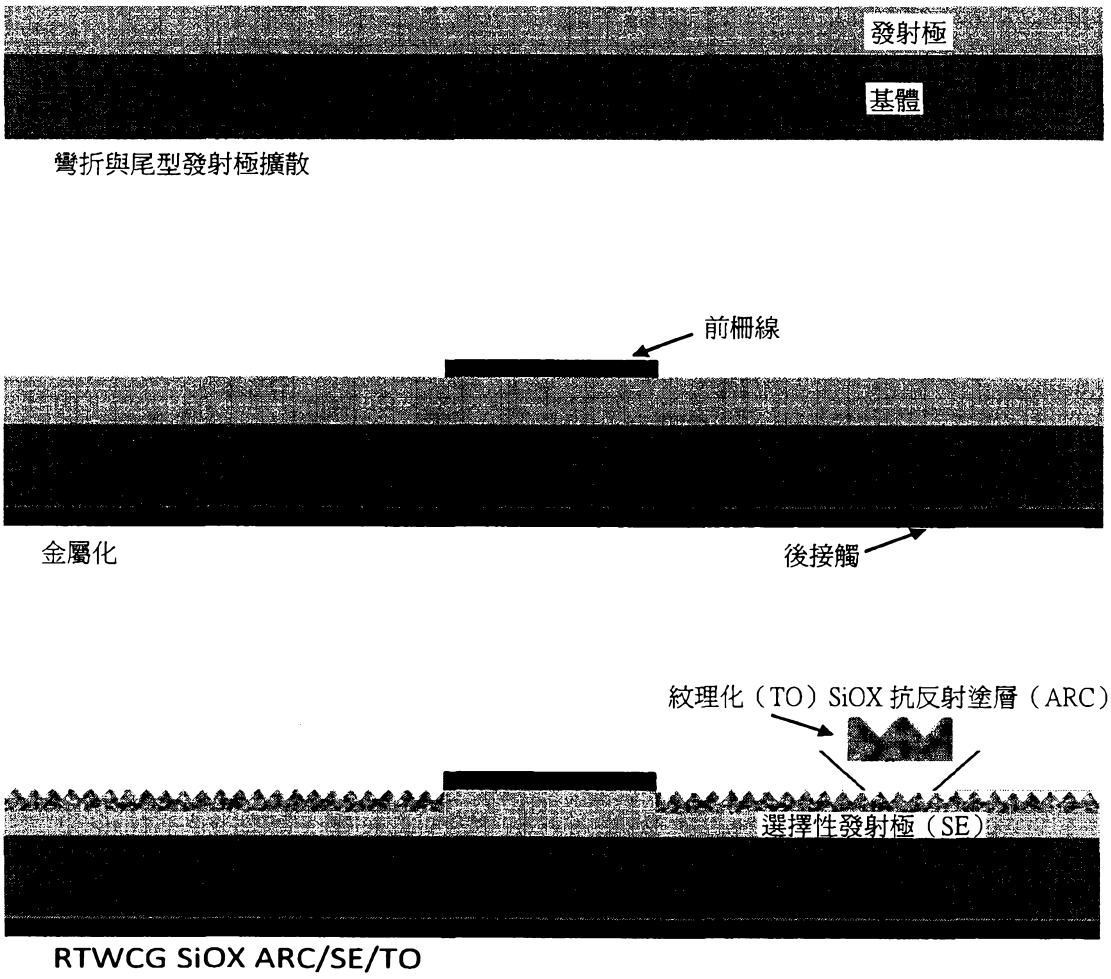

發射極
基體
彎折與尾型發射極擴散
前柵線
金屬化
後接觸
紋理化（TO）SiOX 抗反射塗層（ARC）
選擇性發射極（SE）
RTWCG SiOX ARC/SE/TO

圖 2

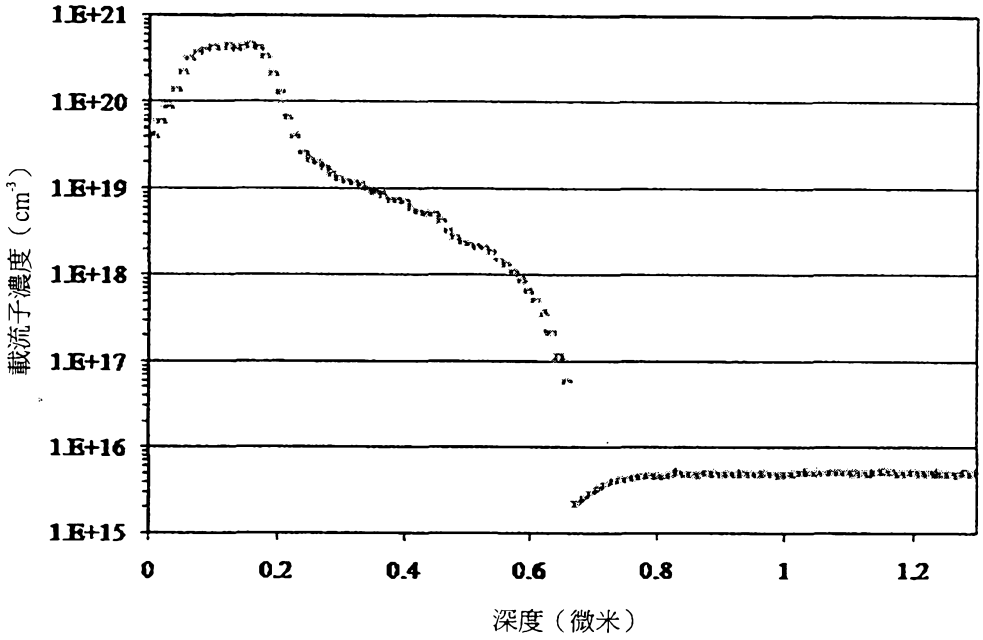

1E+21
1E+20
1E+19
1E+18
1E+17
1E+16
1E+15
載流子濃度（cm-3）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
深度（微米）

圖 3

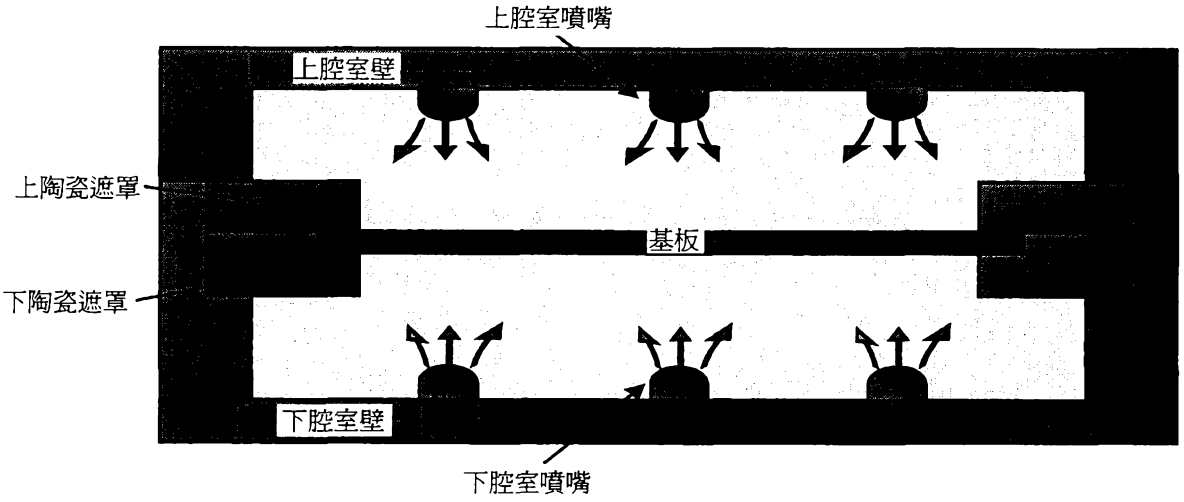

上腔室噴嘴
上腔室壁
上陶瓷遮罩
基板
下陶瓷遮罩
下腔室壁
下腔室噴嘴

圖 4

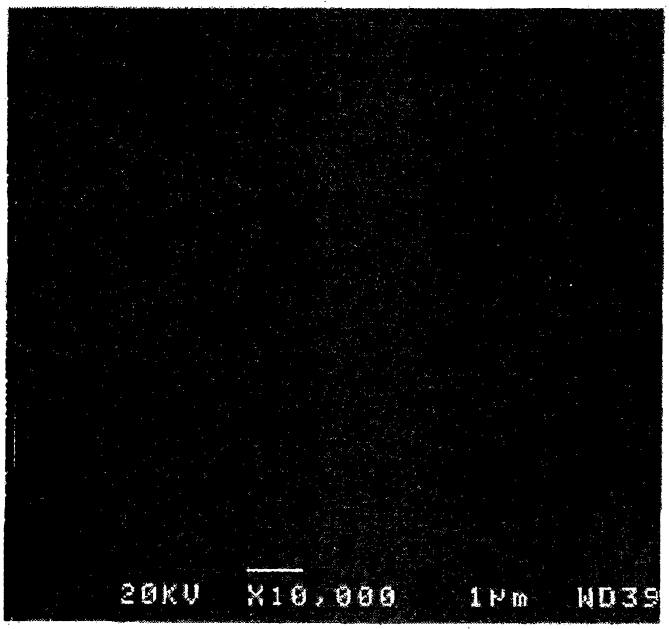


圖 5

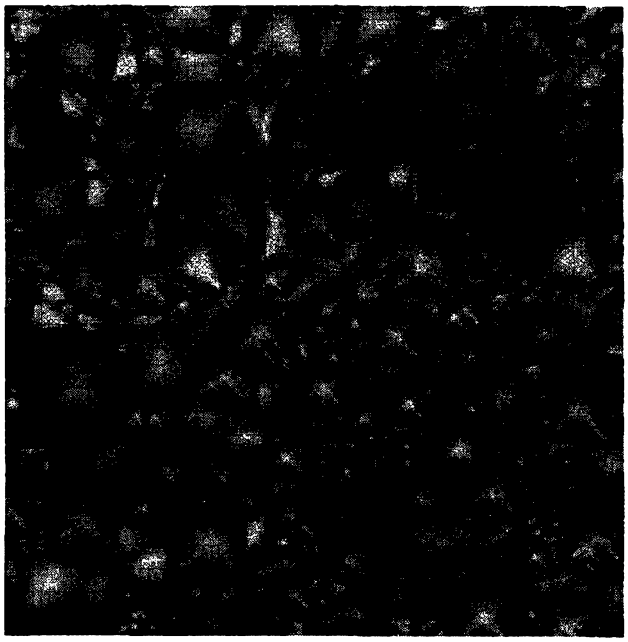


圖 6(a)

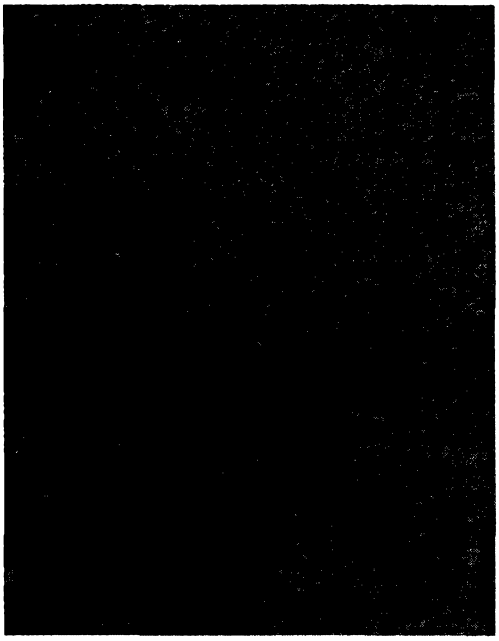


圖 6(b)

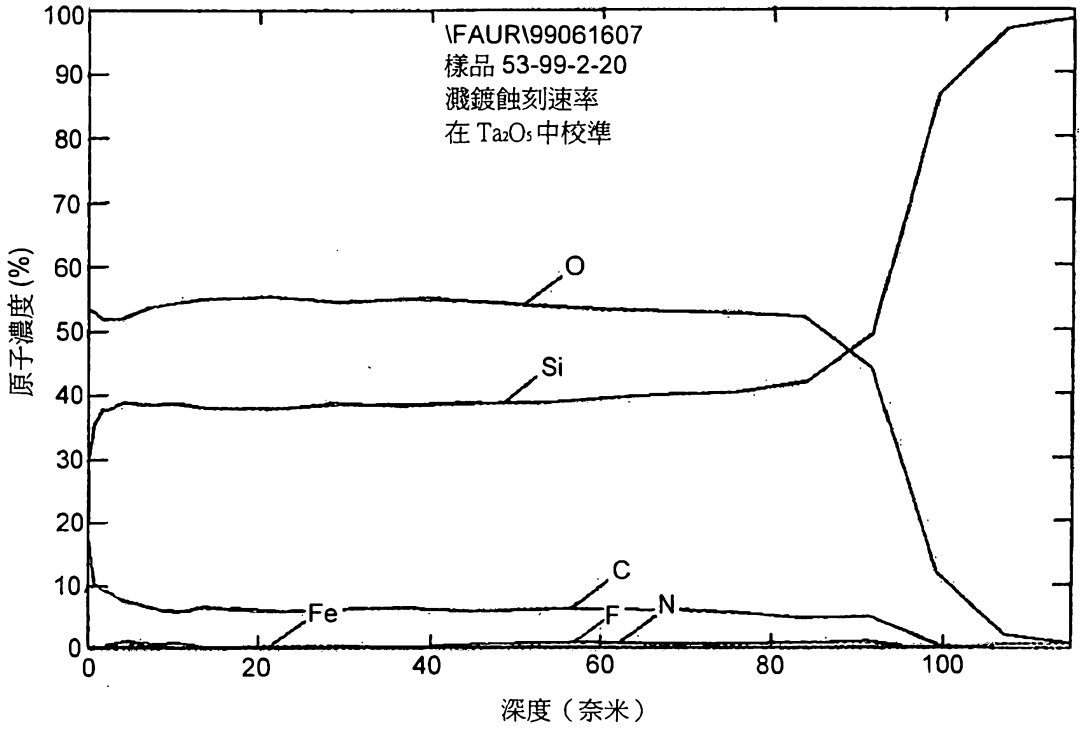

\FAUR\99061607
樣品 53-99-2-20
濺鍍蝕刻速率
在 Ta2O5 中校準
O
Si
C
Fe
F
N
原子濃度 (%)
深度（奈米）

圖 7

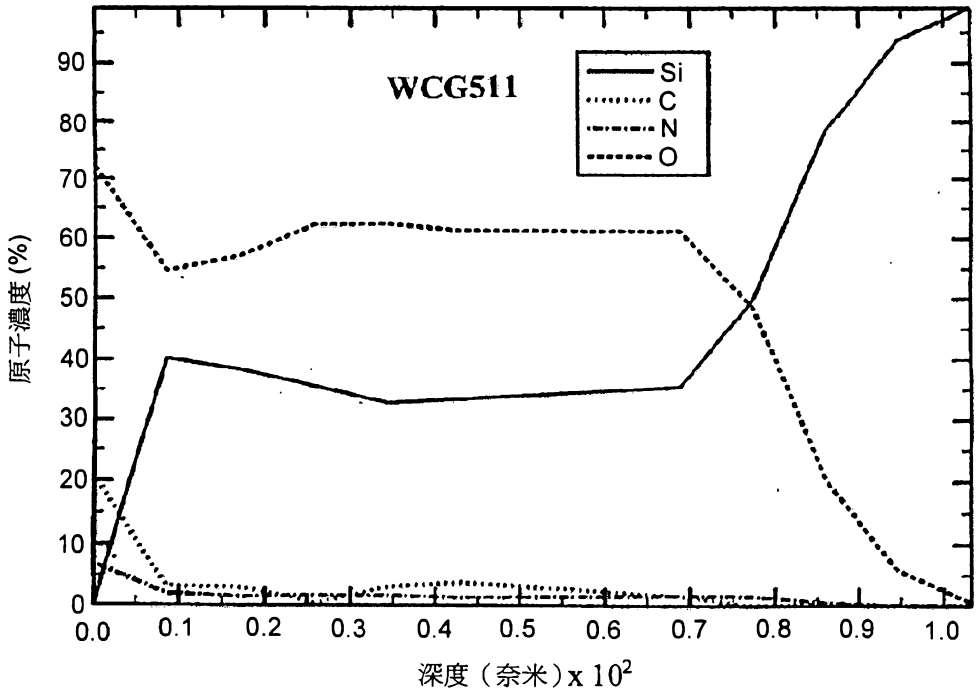

WCG511
Si
C
N
O
原子濃度 (%)
深度（奈米）x 10²

圖 8

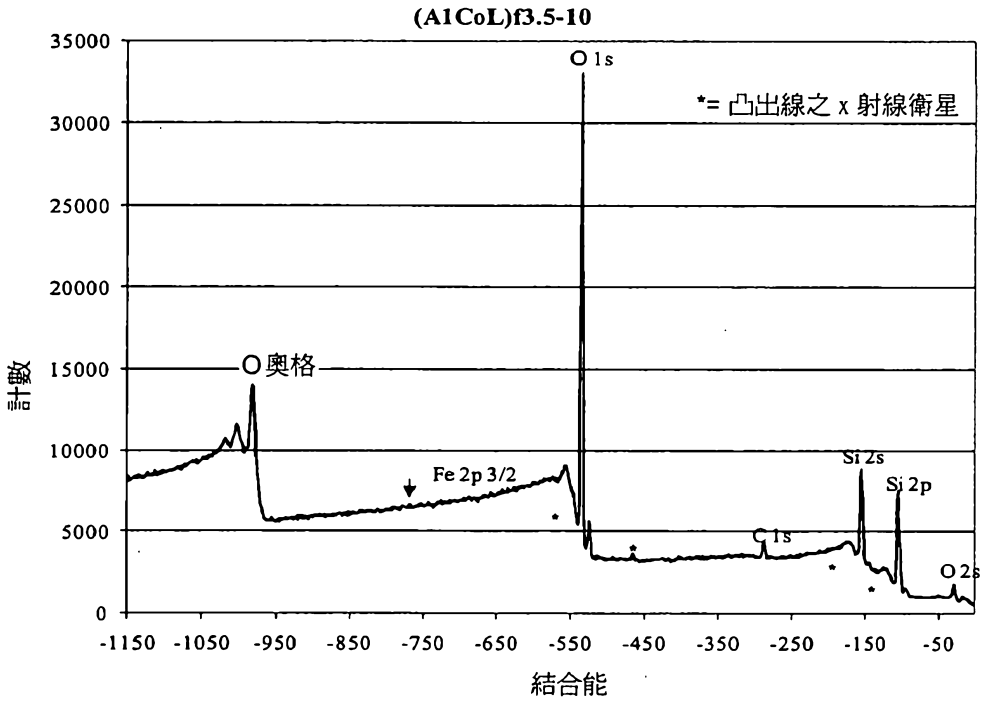

(A1CoL)f3.5-10
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
計數
O 1s
*= 凸出線之 x 射線衛星
O 奧格
Fe 2p 3/2
Si 2s
Si 2p
C 1s
O 2s
-1150 -1050 -950 -850 -750 -650 -550 -450 -350 -250 -150 -50
結合能

圖 9(a)

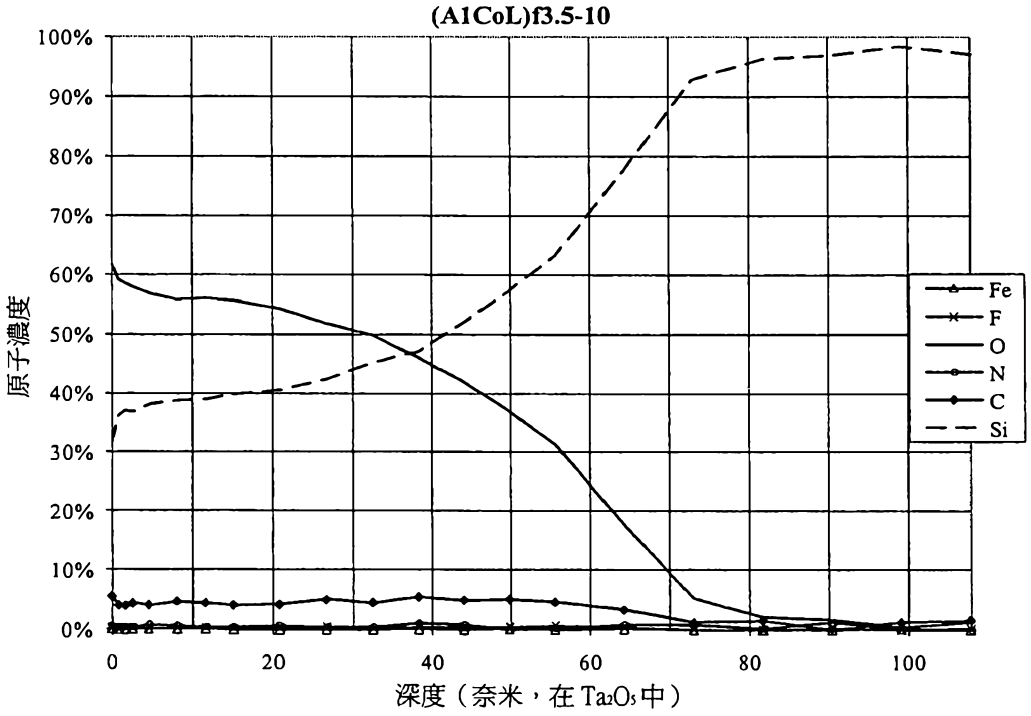

(A1CoL)f3.5-10
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度
0
20
40
60
80
100
深度（奈米，在 Ta2O5 中）
Fe
F
O
N
C
Si

圖 9(b)

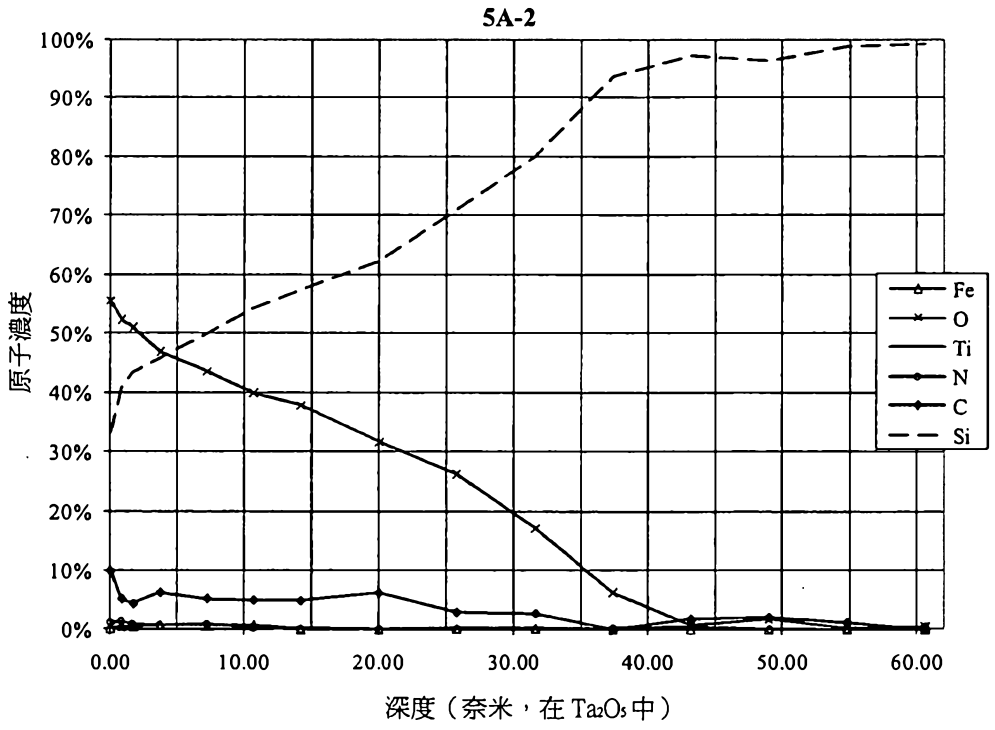

5A-2
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
深度（奈米，在 Ta2O5 中）
Fe
O
Ti
N
C
Si

圖 10

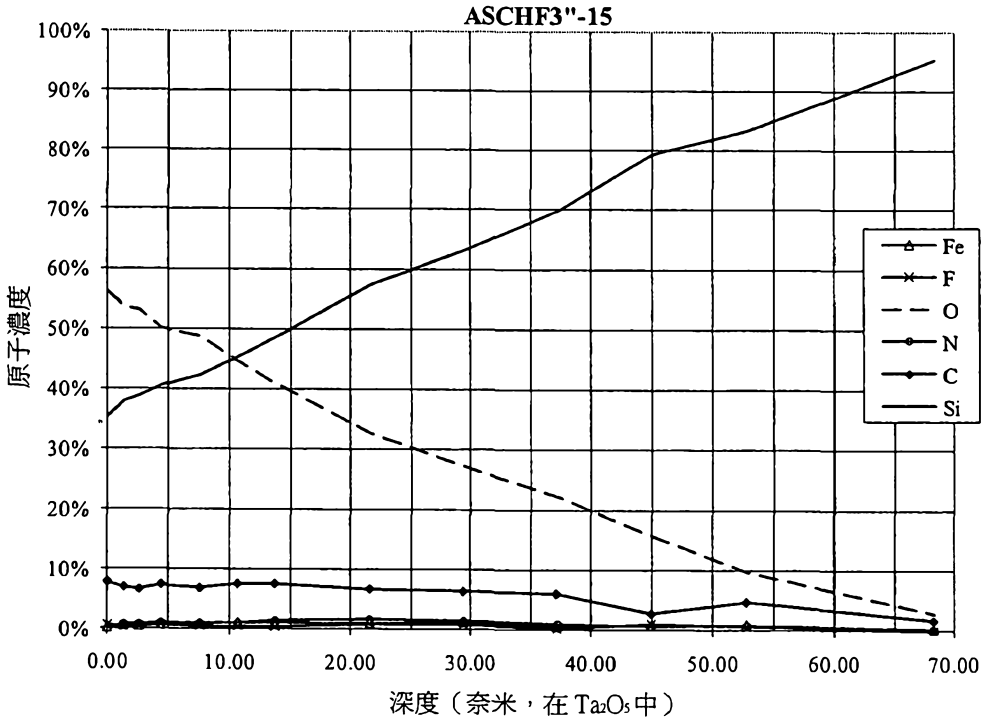

ASCHF3"-15
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
50.00
60.00
70.00
深度（奈米，在 Ta2O5 中）
Fe
F
O
N
C
Si

圖 11

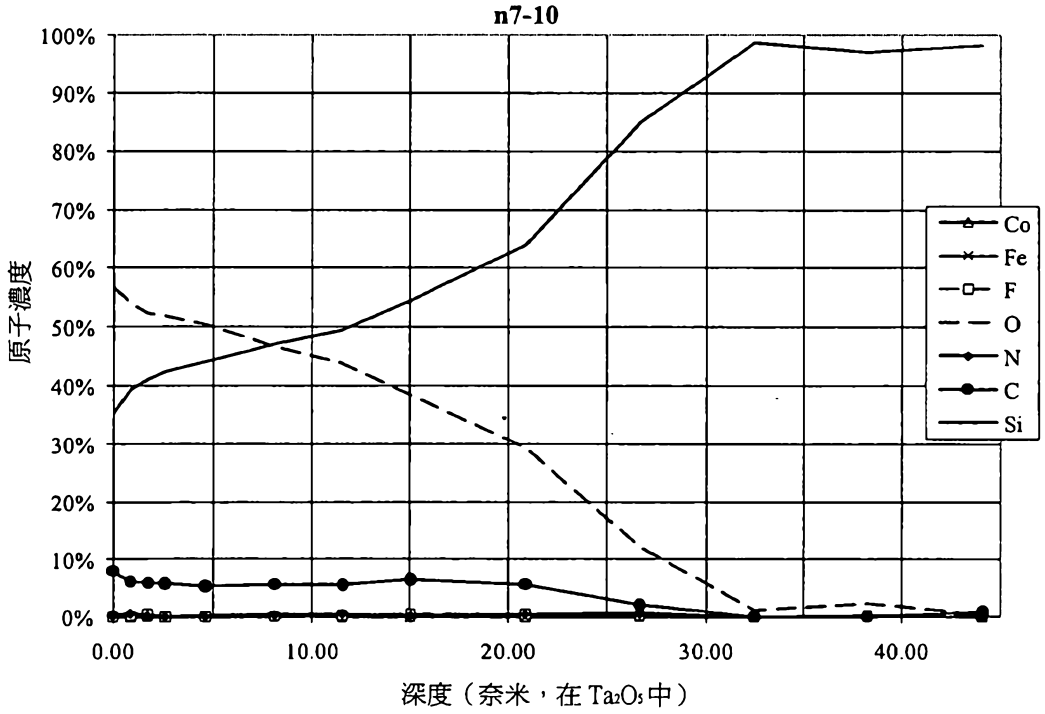

n7-10
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度
0.00
10.00
20.00
30.00
40.00
深度（奈米，在 Ta2O5 中）
Co
Fe
F
O
N
C
Si

圖 12

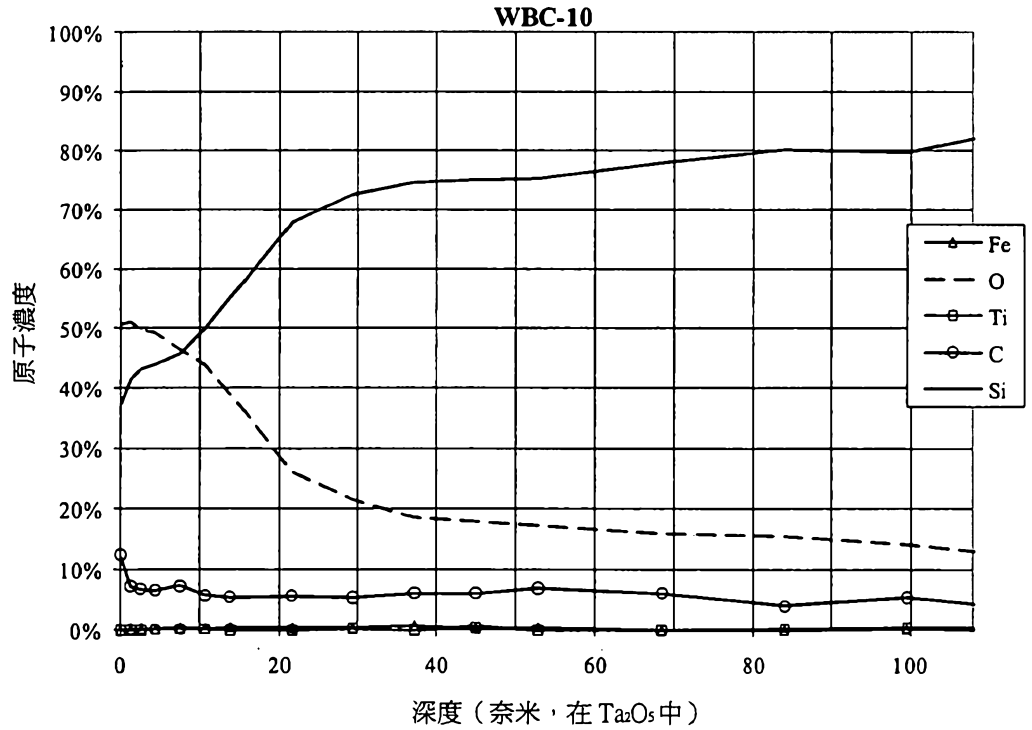

WBC-10
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度
0
20
40
60
80
100
深度（奈米，在 Ta2O5 中）
Fe
O
Ti
C
Si

圖 13

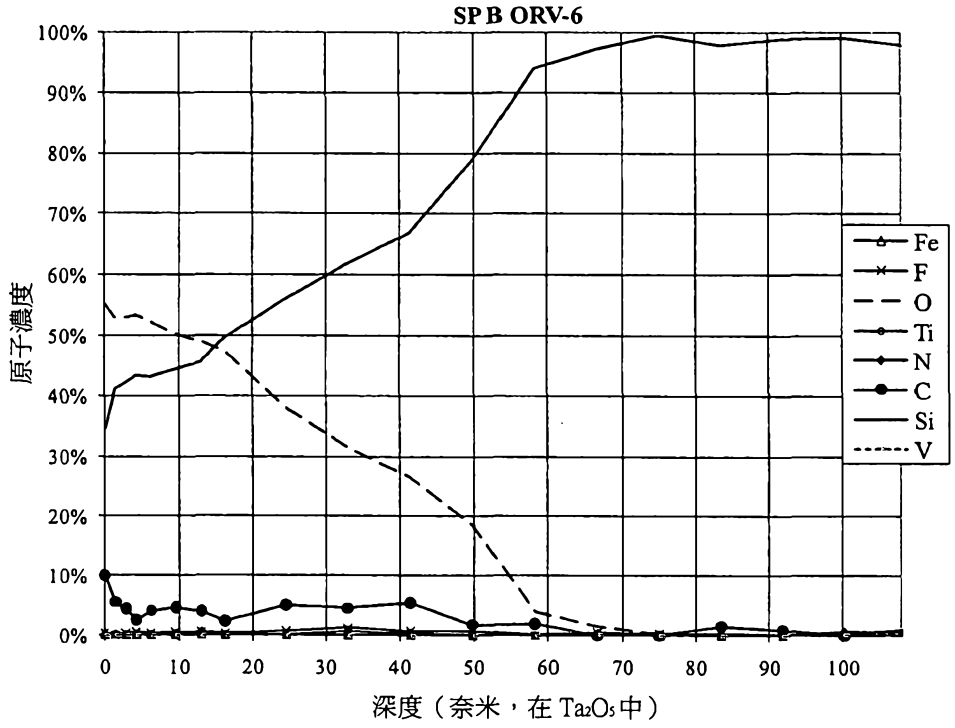

SP B ORV-6
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
深度（奈米，在 Ta2O5 中）
Fe
F
O
Ti
N
C
Si
V

圖 14

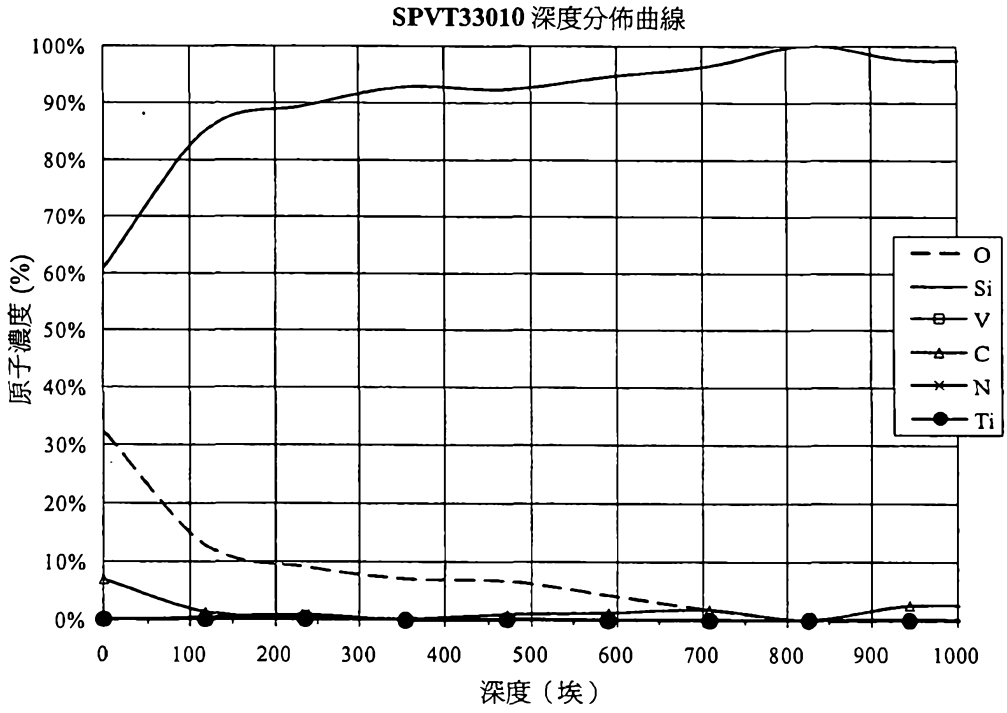

SPVT33010 深度分佈曲線
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
原子濃度 (%)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
深度（埃）
O
Si
V
C
N
Ti

圖 15

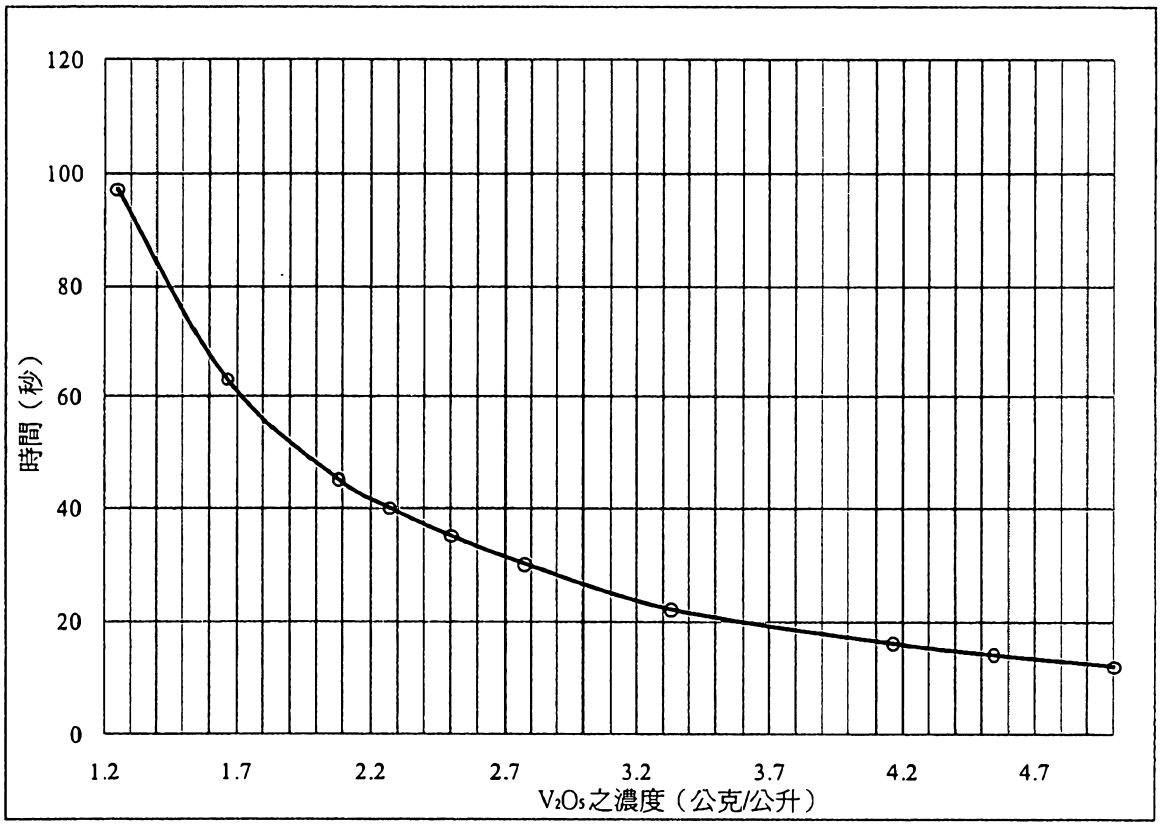


圖 16

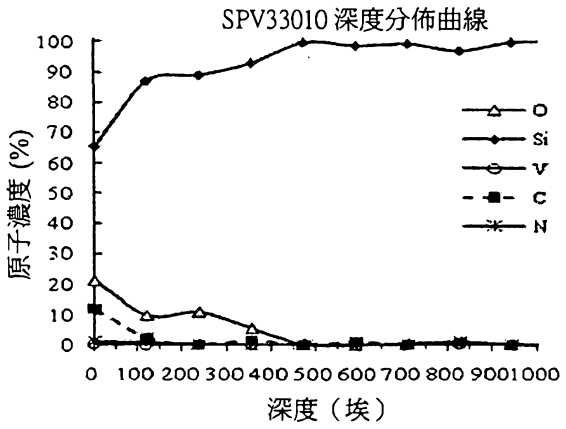

SPV33010 深度分佈曲線
原子濃度 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000
深度（埃）
O
Si
V
C
N

圖 17(a)

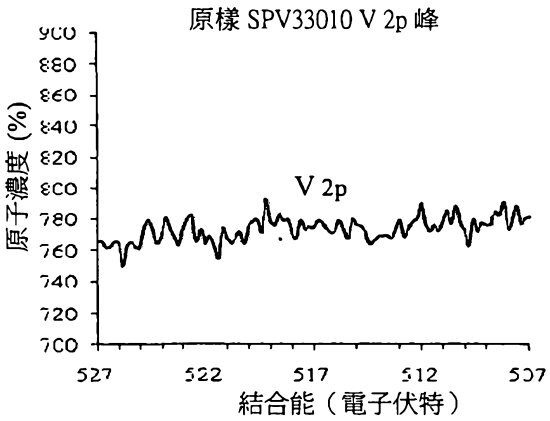

原樣 SPV33010 V 2p 峰
原子濃度 (%)
V 2p
527
522
517
512
507
結合能（電子伏特）

圖 17(b)

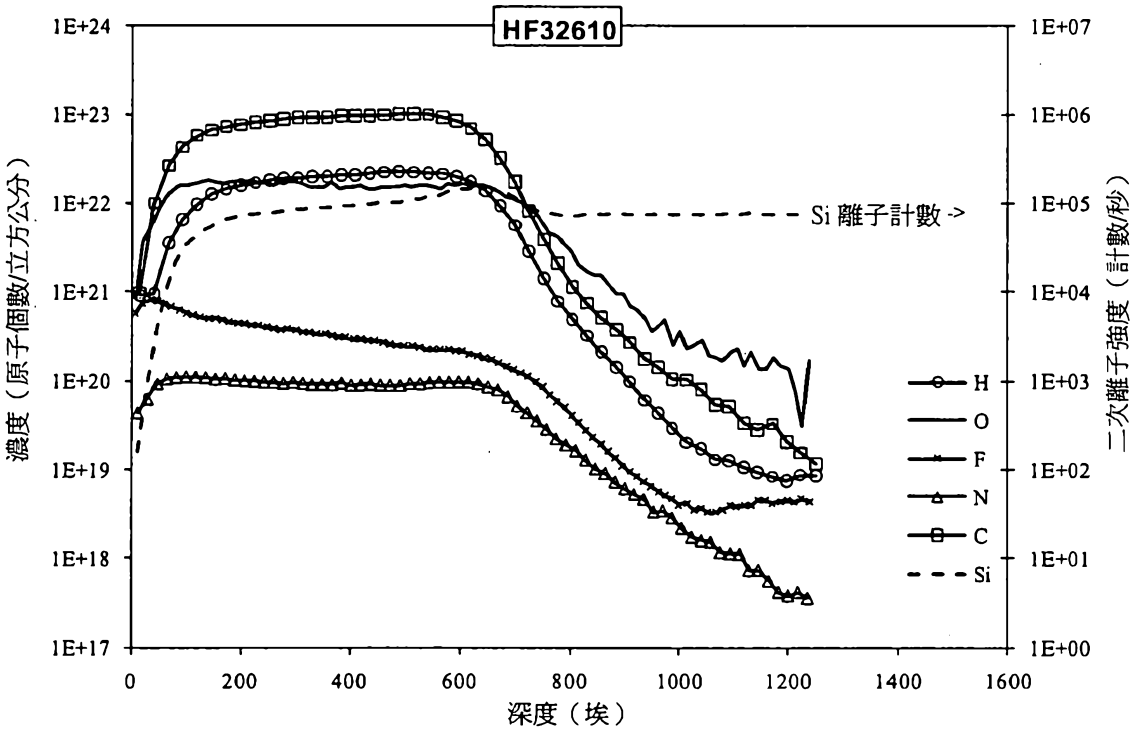

HF32610
濃度（原子個數/立方公分）
二次離子強度（計數/秒）
深度（埃）
Si 離子計數 ->
H
O
F
N
C
Si
1E+24
1E+23
1E+22
1E+21
1E+20
1E+19
1E+18
1E+17
1E+07
1E+06
1E+05
1E+04
1E+03
1E+02
1E+01
1E+00
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600

圖 18

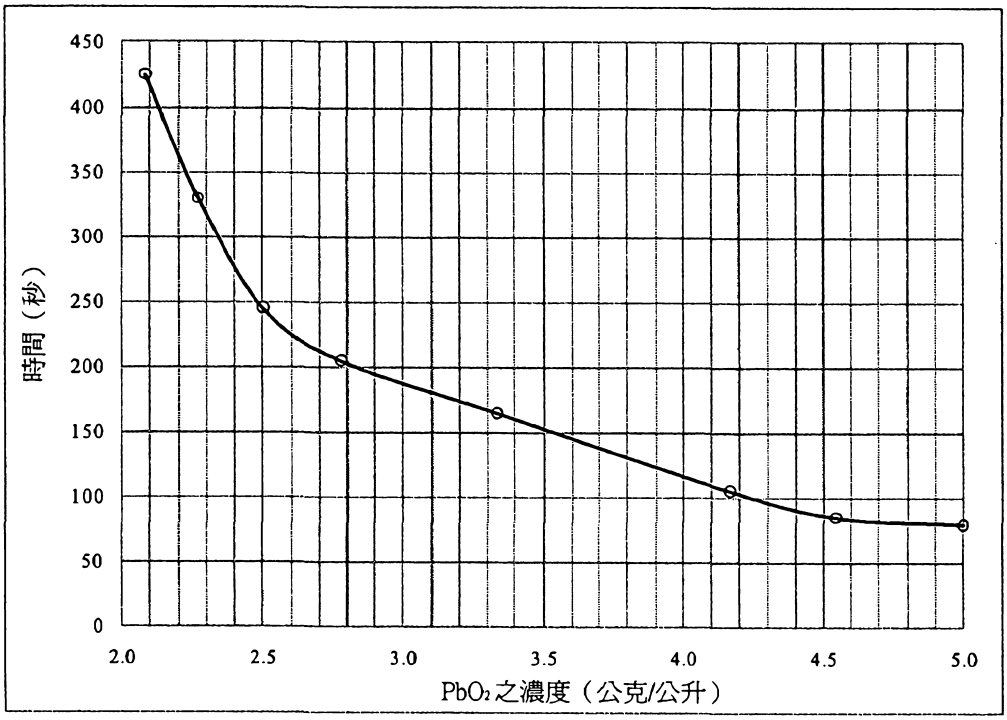

450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
時間（秒）
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
PbO2之濃度（公克/公升）

圖 19

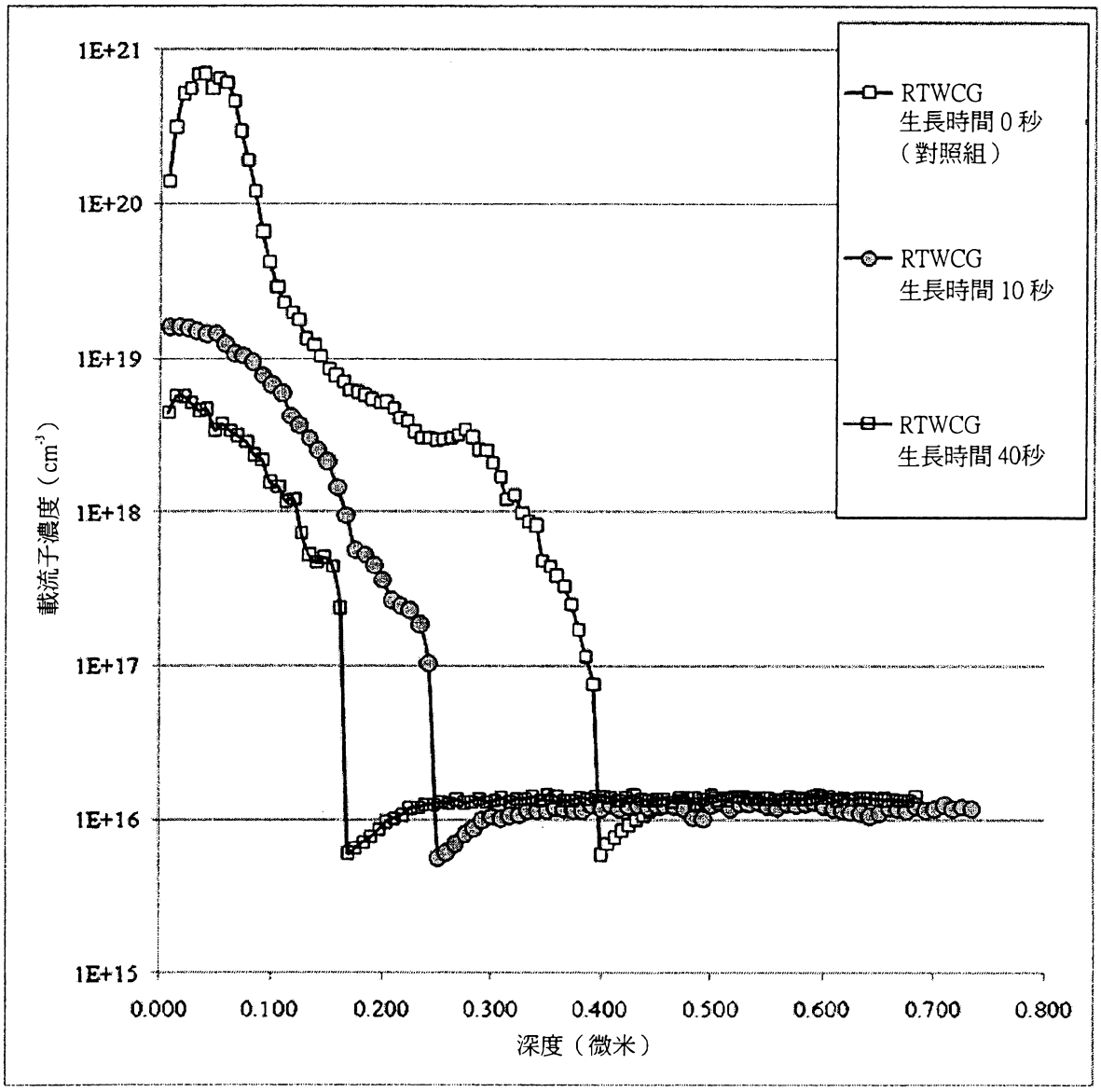

1E+21
1E+20
1E+19
1E+18
1E+17
1E+16
1E+15
載流子濃度（cm-3）
0.000
0.100
0.200
0.300
0.400
0.500
0.600
0.700
0.800
深度（微米）
RTWCG
生長時間 0 秒
（對照組）
RTWCG
生長時間 10 秒
RTWCG
生長時間 40秒

圖 20

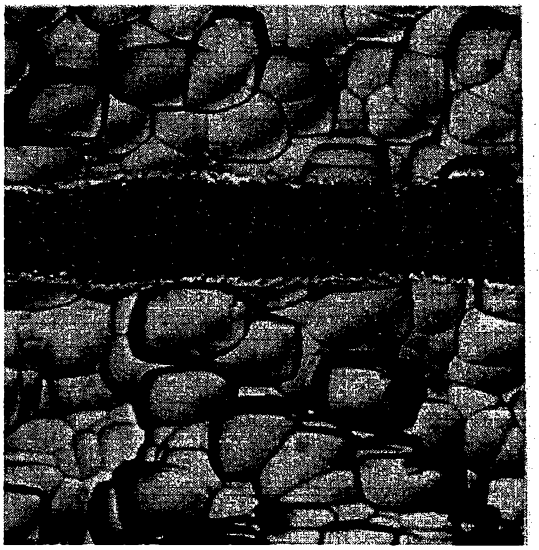


圖21.1(a)

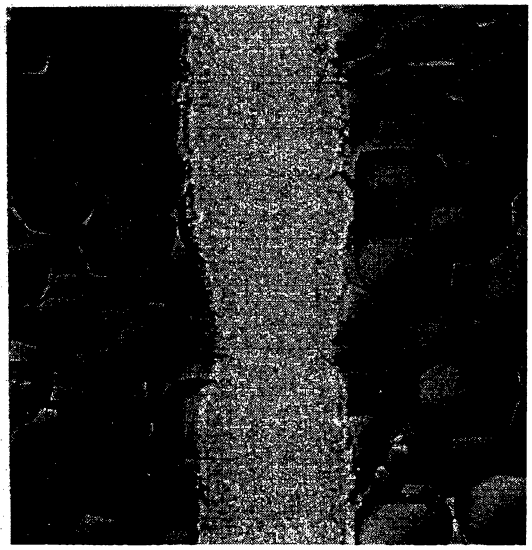


圖21.1(b)

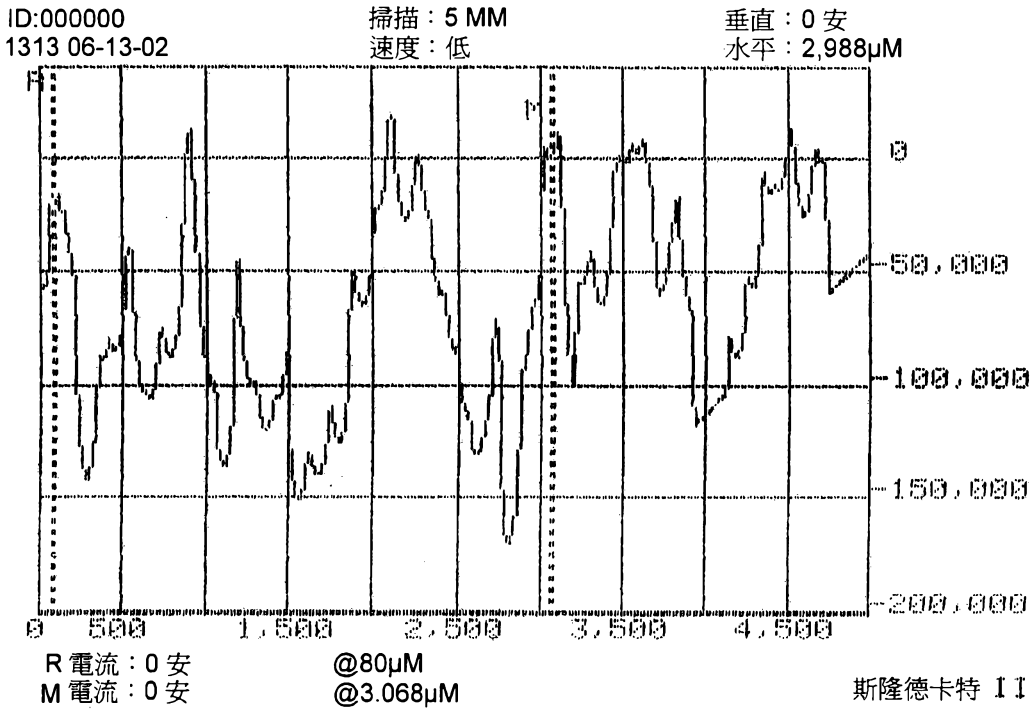


圖21.2

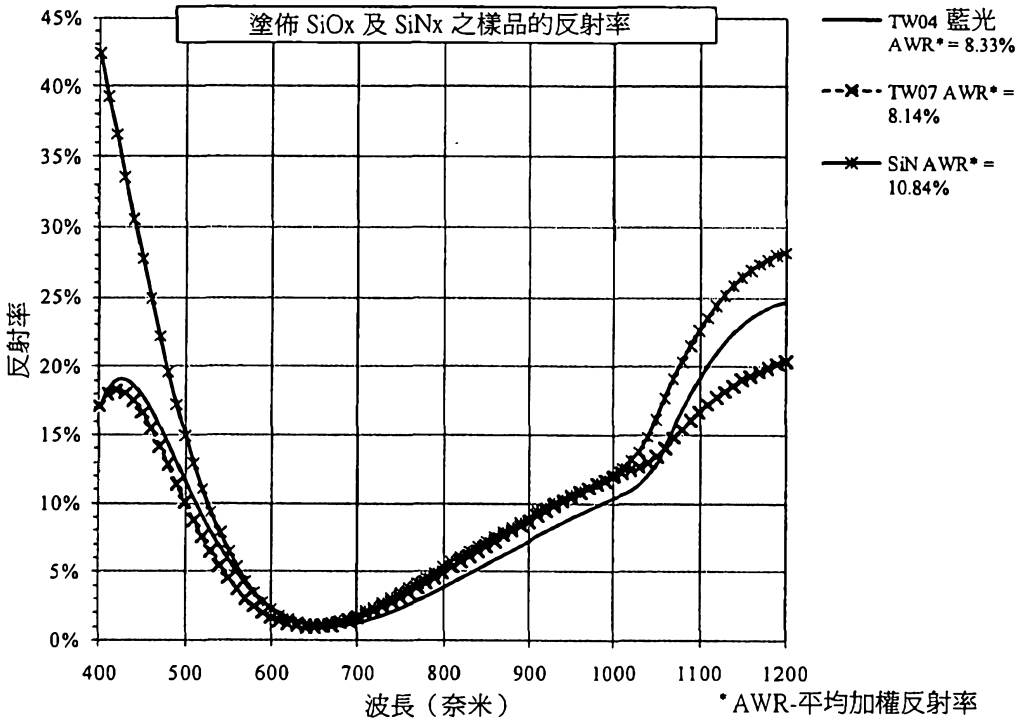

塗佈 SiOx 及 SiNx 之樣品的反射率
TW04 藍光 AWR*= 8.33%
TW07 AWR*= 8.14%
SiN AWR*= 10.84%
反射率
45%
40%
35%
30%
25%
20%
15%
10%
5%
0%
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
波長（奈米）
* AWR-平均加權反射率

圖 22

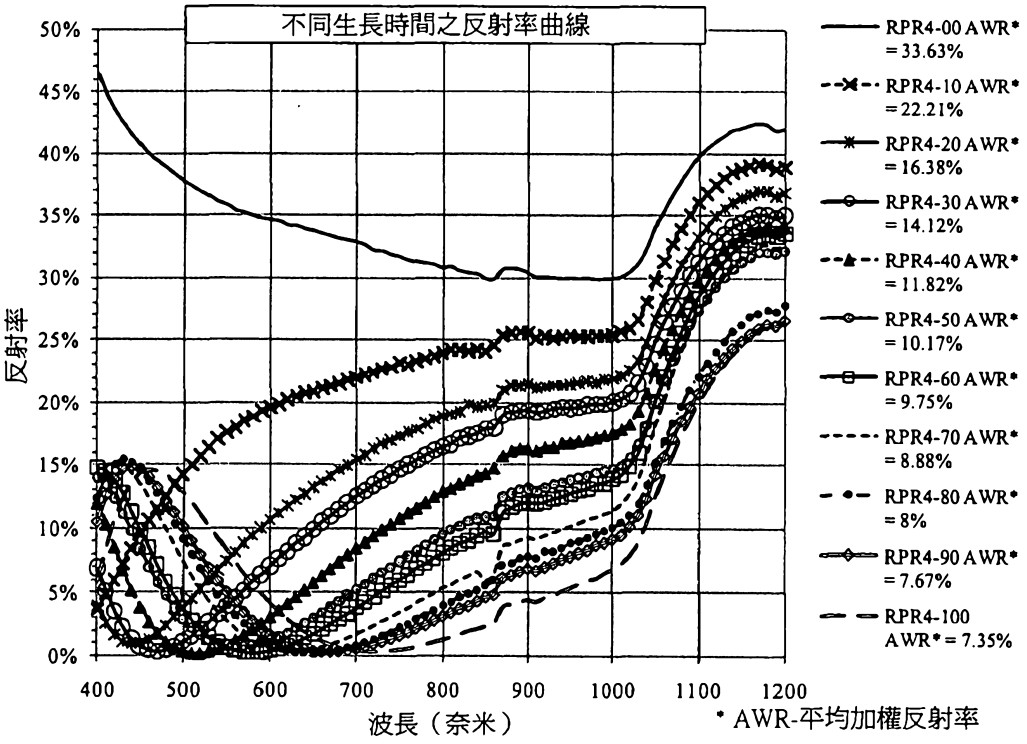

不同生長時間之反射率曲線
RPR4-00 AWR*= 33.63%
RPR4-10 AWR*= 22.21%
RPR4-20 AWR*= 16.38%
RPR4-30 AWR*= 14.12%
RPR4-40 AWR*= 11.82%
RPR4-50 AWR*= 10.17%
RPR4-60 AWR*= 9.75%
RPR4-70 AWR*= 8.88%
RPR4-80 AWR*= 8%
RPR4-90 AWR*= 7.67%
RPR4-100 AWR*= 7.35%
反射率
50%
45%
40%
35%
30%
25%
20%
15%
10%
5%
0%
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
波長（奈米）
* AWR-平均加權反射率

圖 23

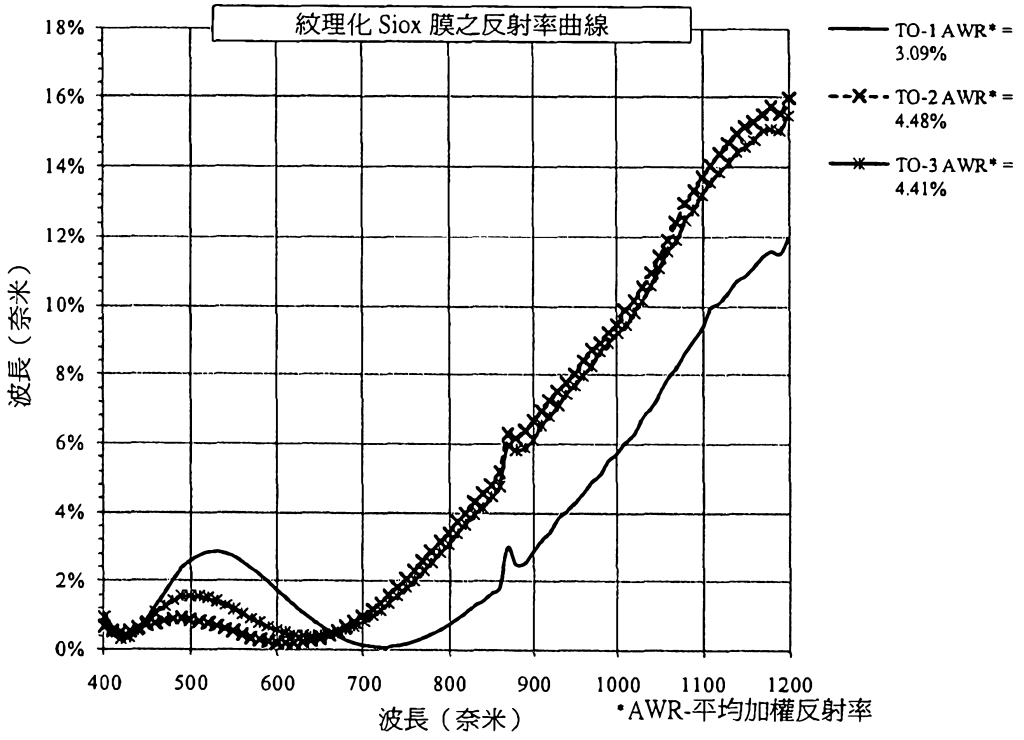

紋理化 Siox 膜之反射率曲線
18%
16%
14%
12%
10%
8%
6%
4%
2%
0%
波長（奈米）
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
波長（奈米）
TO-1 AWR* = 3.09%
TO-2 AWR* = 4.48%
TO-3 AWR* = 4.41%
*AWR-平均加權反射率

圖 24

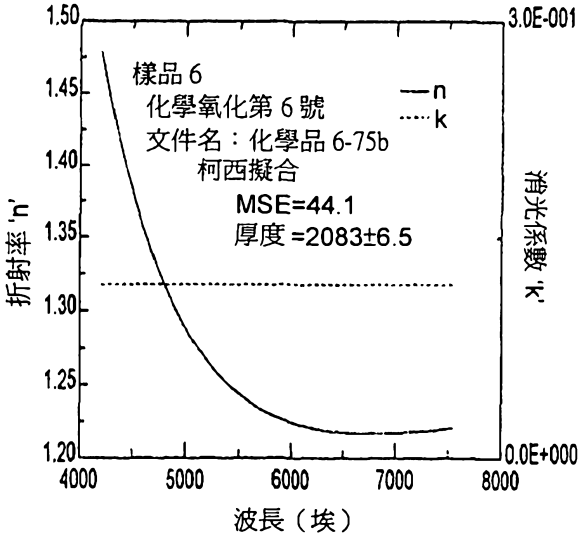

樣品 6
化學氧化第 6 號
文件名：化學品 6-75b
柯西擬合
MSE=44.1
厚度 =2083±6.5
—n
·····k
折射率 'n'
消光係數 'k'
波長（埃）
1.50
1.45
1.40
1.35
1.30
1.25
1.20
3.0E-001
0.0E+000
4000
5000
6000
7000
8000

圖 25-1

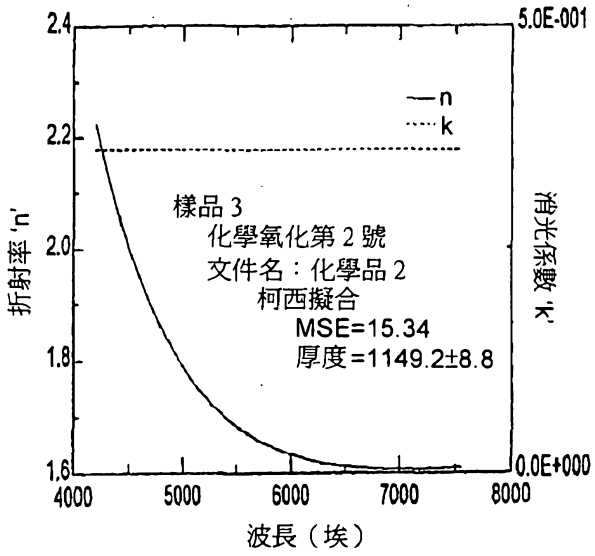

樣品 3
化學氧化第 2 號
文件名：化學品 2
柯西擬合
MSE=15.34
厚度 =1149.2±8.8
—n
·····k
折射率 'n'
消光係數 'k'
波長（埃）
2.4
2.2
2.0
1.8
1.6
5.0E-001
0.0E+000
4000
5000
6000
7000
8000

圖 25-2

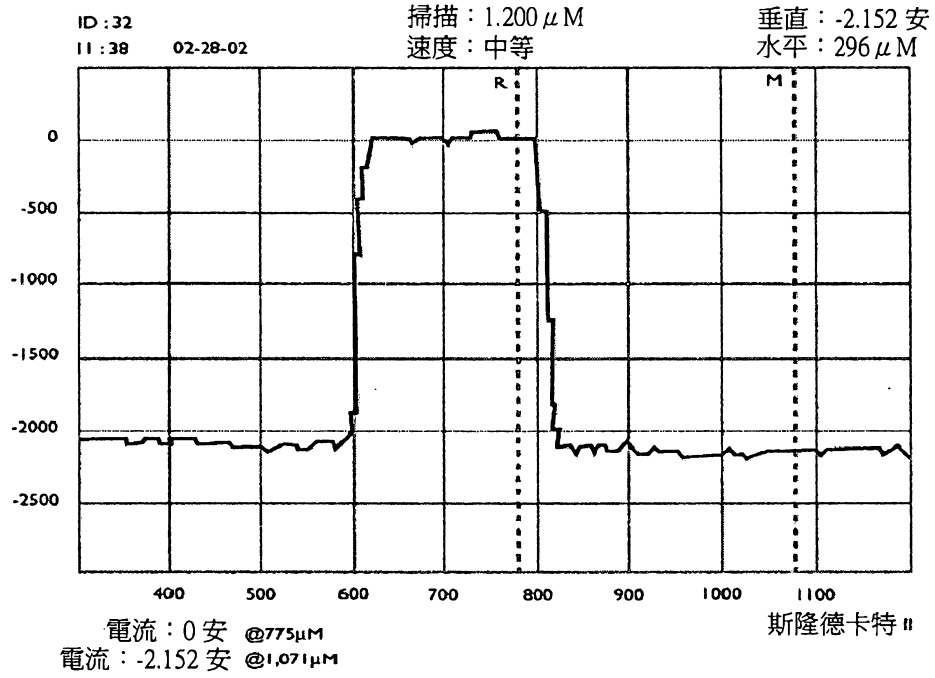

ID : 32
11 : 38 02-28-02
掃描：1.200 μ M
速度：中等
垂直：-2.152 安
水平：296 μ M
R
M
0
-500
-1000
-1500
-2000
-2500
400
500
600
700
800
900
1000
1100
電流：0 安 @775μM
電流：-2.152 安 @1,071μM
斯隆德卡特 II

圖 26

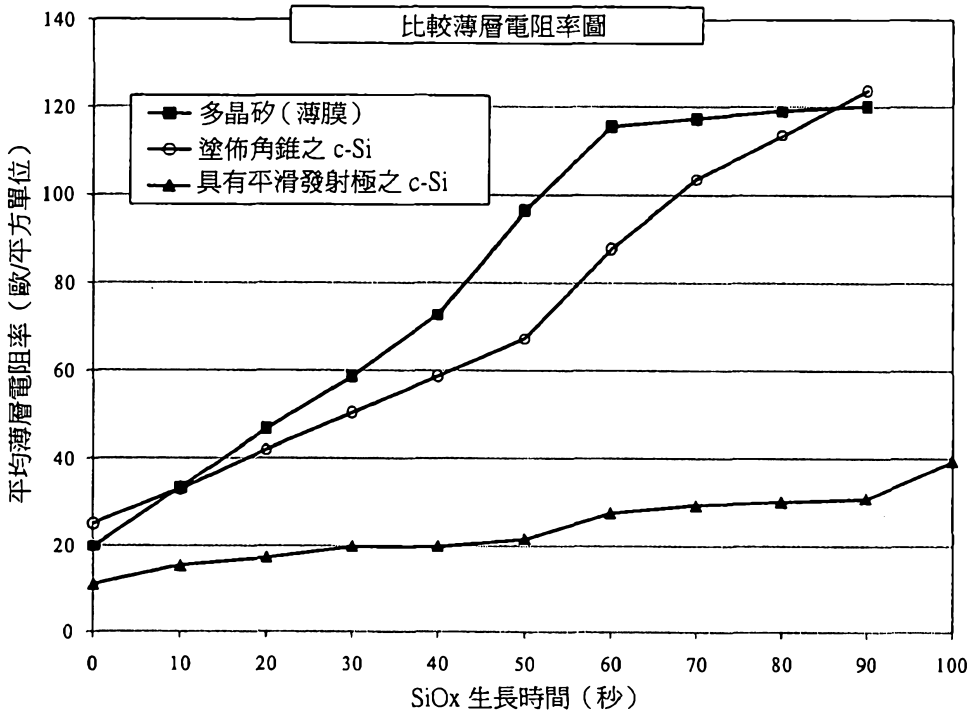

比較薄層電阻率圖
多晶矽（薄膜）
塗佈角錐之 c-Si
具有平滑發射極之 c-Si
平均薄層電阻率（歐/平方單位）
SiOx 生長時間（秒）
0
20
40
60
80
100
120
140
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

圖 27

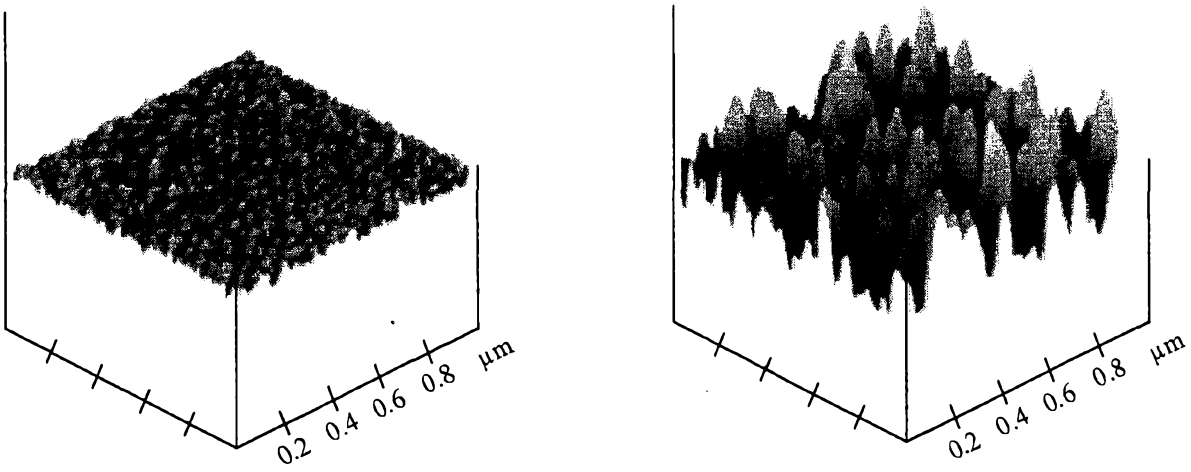


圖 28

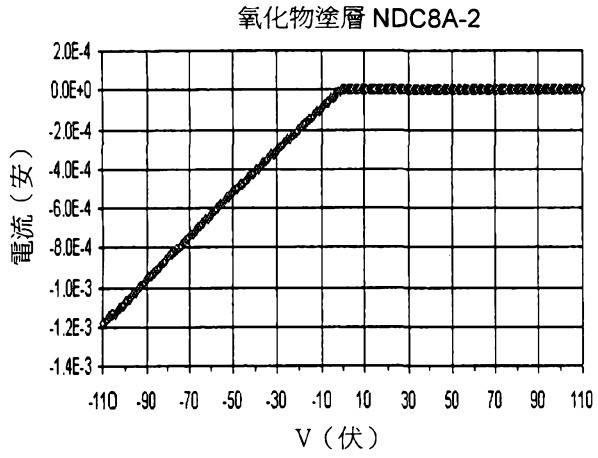


圖 29.1(a)

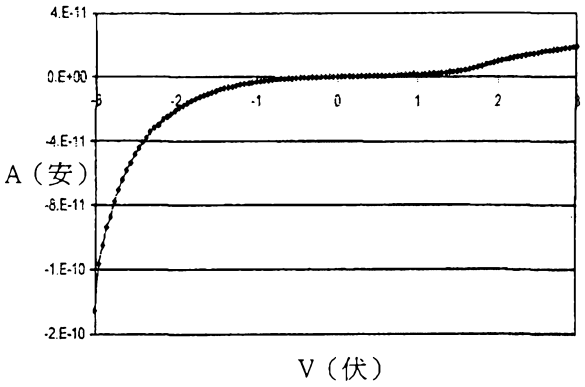


圖 29.1(b)

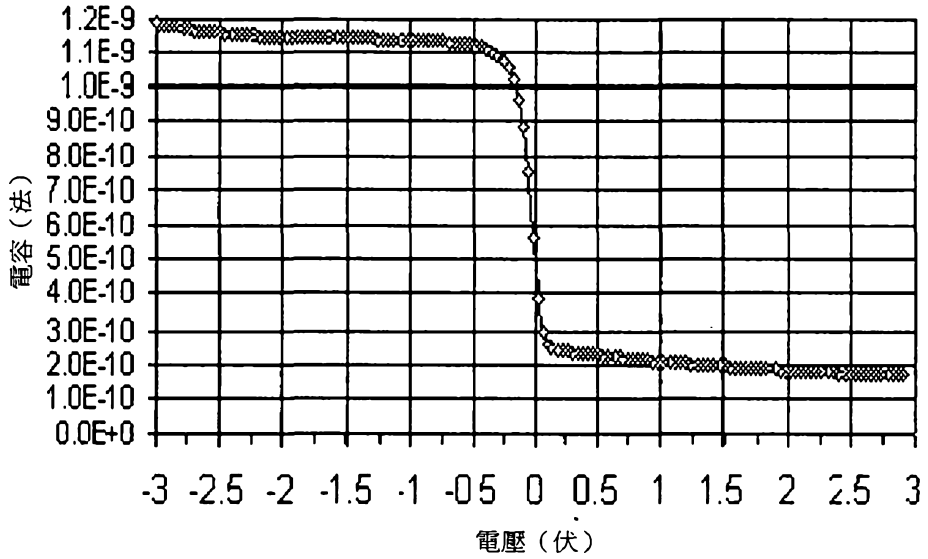

1.2E-9
1.1E-9
1.0E-9
9.0E-10
8.0E-10
7.0E-10
6.0E-10
5.0E-10
4.0E-10
3.0E-10
2.0E-10
1.0E-10
0.0E+0
電容（法）
-3 -2.5 -2 -1.5 -1 -0.5 0 0.5 1 1.5 2 2.5 3
電壓（伏）

圖 29.2

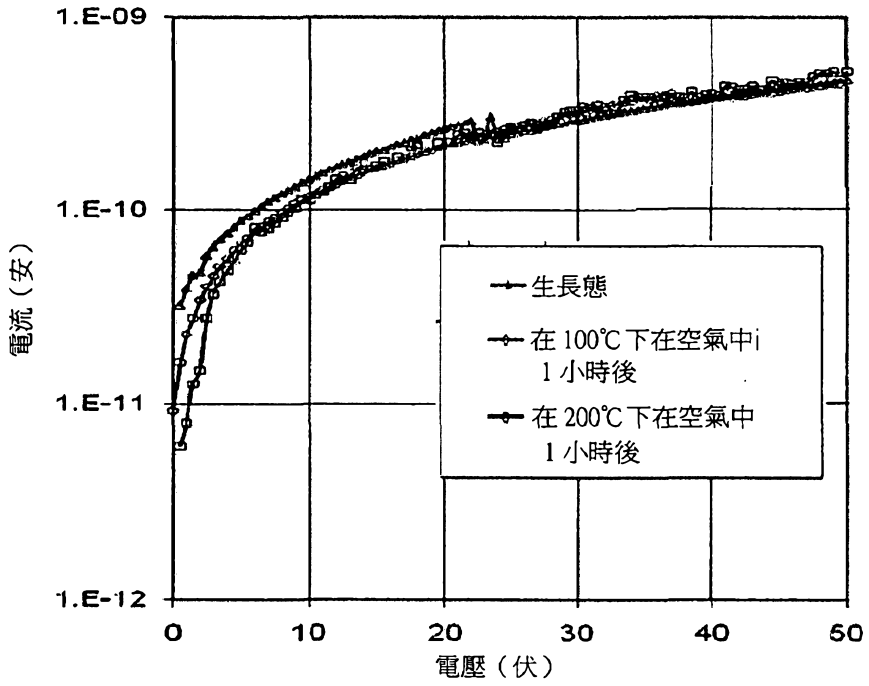

1.E-09
1.E-10
1.E-11
1.E-12
電流（安）
0 10 20 30 40 50
電壓（伏）
生長態
在 100℃ 下在空氣中i
1 小時後
在 200℃ 下在空氣中
1 小時後

圖 30

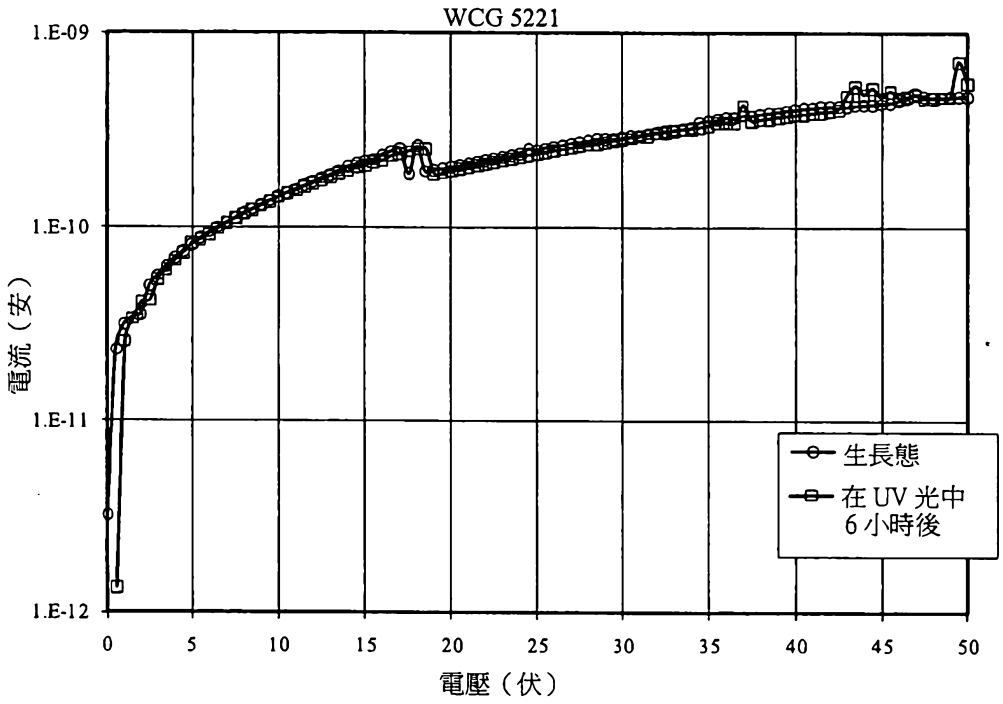


圖 31

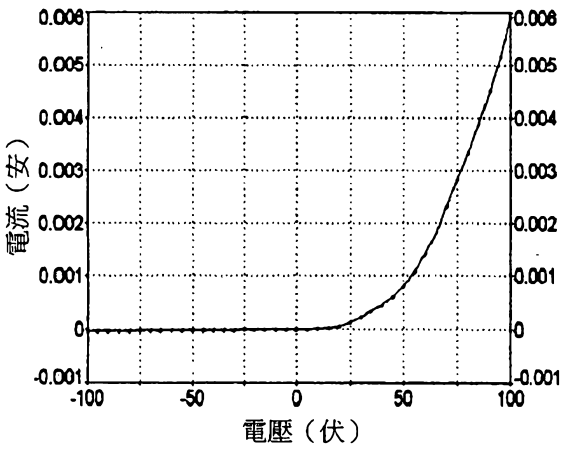


圖 32(a)

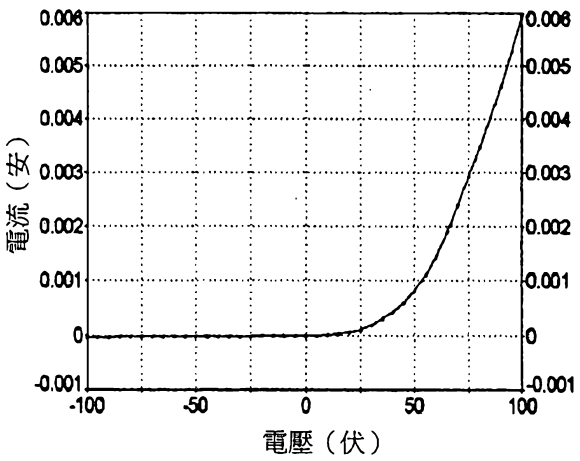


圖 32(b)

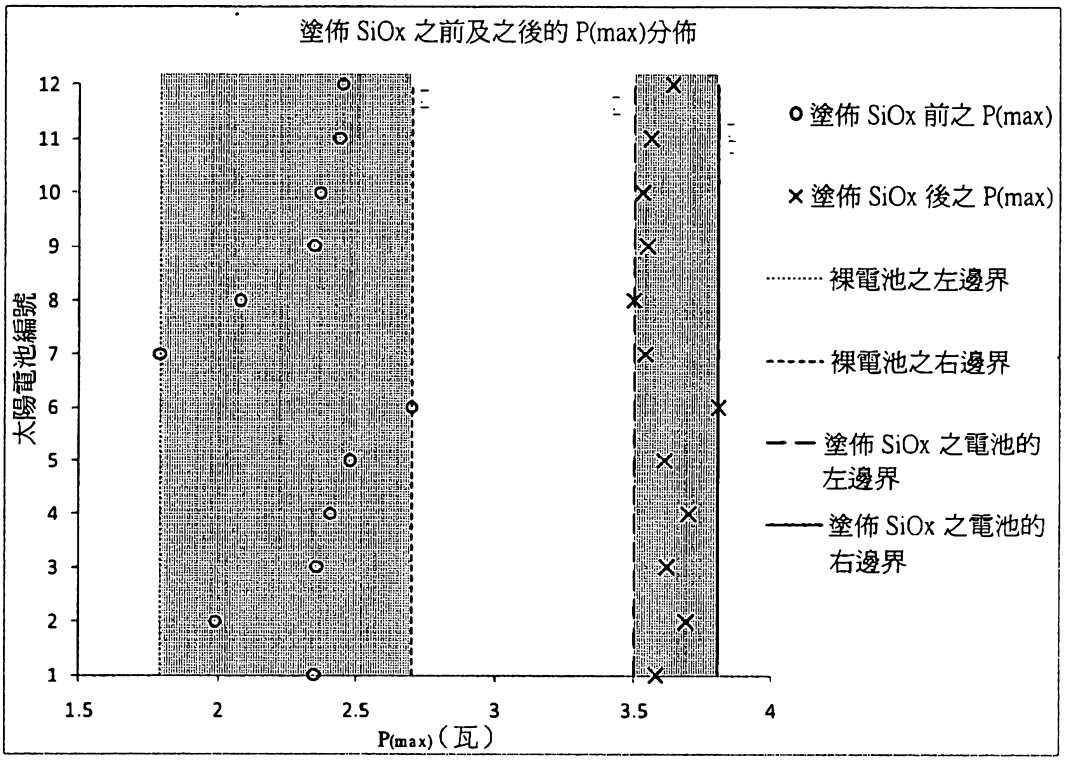

塗佈 SiOx 之前及之後的 P(max)分佈
太陽電池編號
P(max)（瓦）
塗佈 SiOx 前之 P(max)
塗佈 SiOx 後之 P(max)
裸電池之左邊界
裸電池之右邊界
塗佈 SiOx 之電池的左邊界
塗佈 SiOx 之電池的右邊界

圖 33

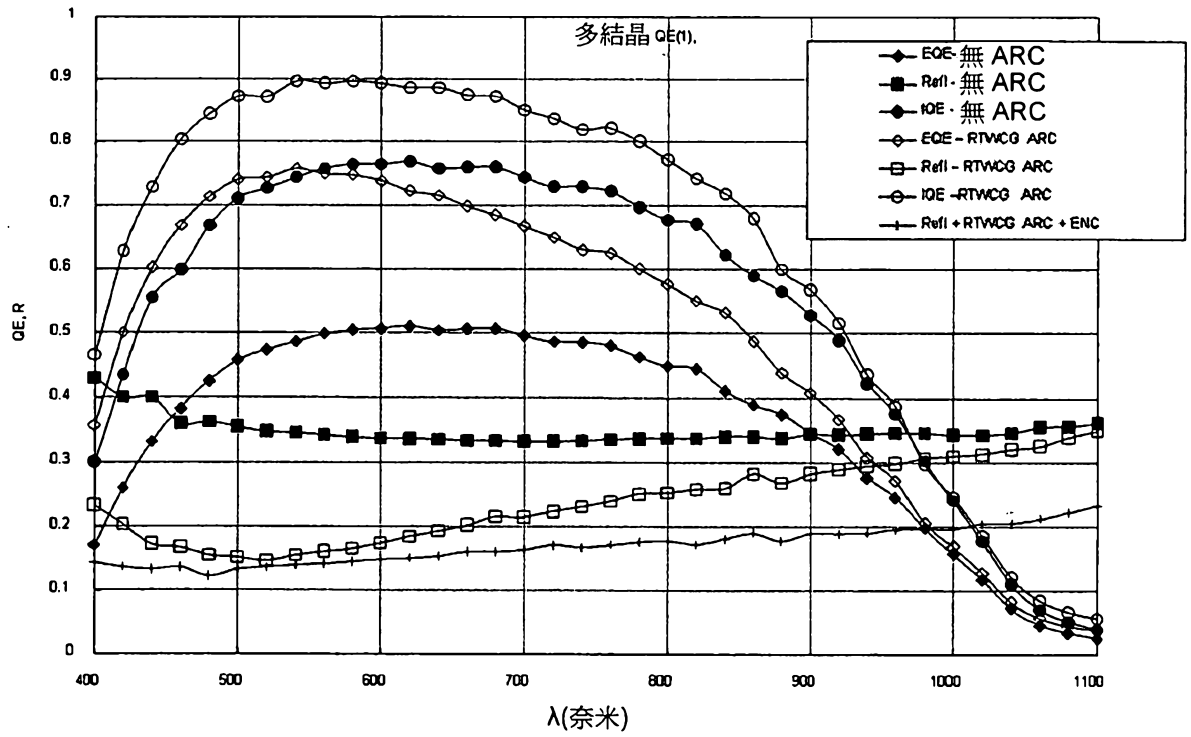

多結晶 QE(1).
EQE - 無 ARC
Refl - 無 ARC
IQE - 無 ARC
EQE - RTWCG ARC
Refl - RTWCG ARC
IQE - RTWCG ARC
Refl + RTWCG ARC + ENC
QE, R
λ(奈米)

圖 34

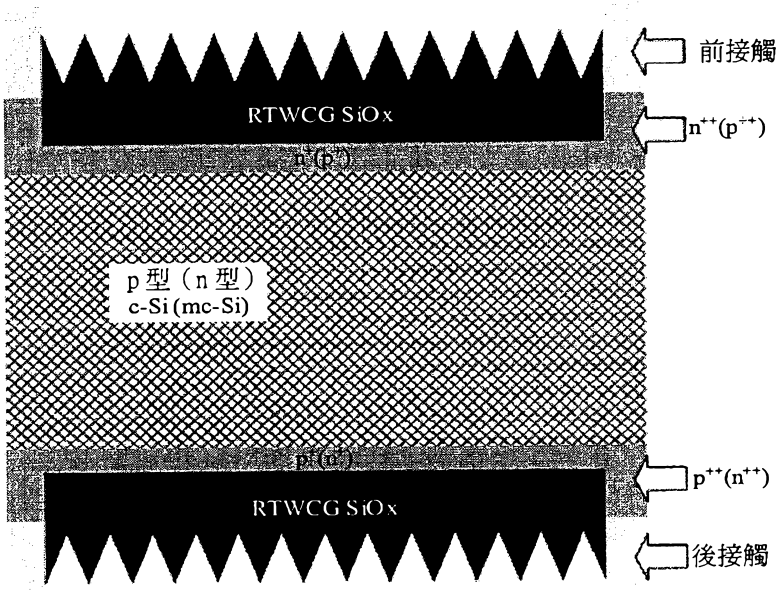

前接觸
RTWCG SiOx
n++(p++)
n+(p+)
p型（n型）
c-Si (mc-Si)
p+(n+)
p++(n++)
RTWCG SiOx
後接觸

圖 35

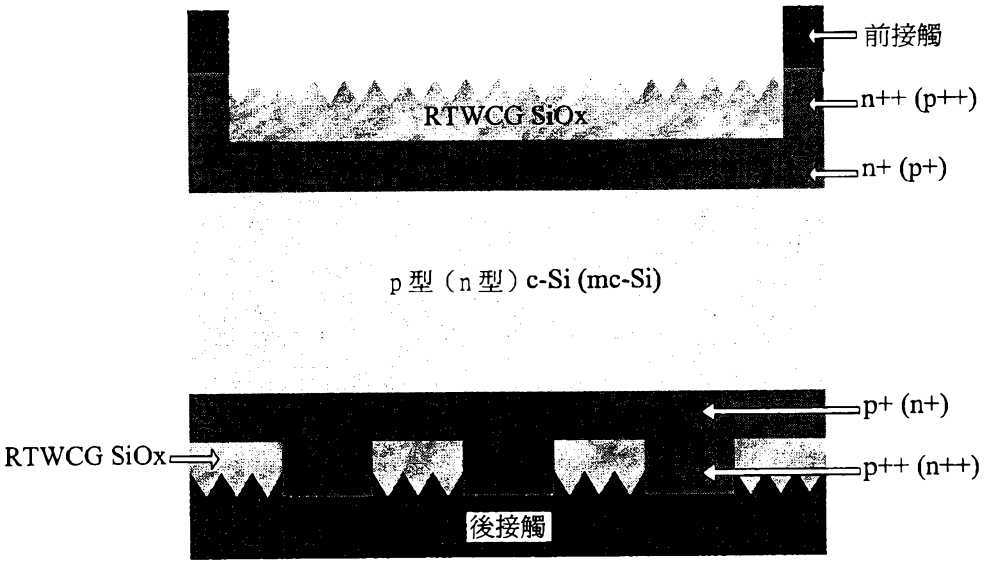

前接觸
RTWCG SiOx
n++ (p++)
n+ (p+)
p 型（n 型）c-Si (mc-Si)
p+ (n+)
RTWCG SiOx
p++ (n++)
後接觸

圖 36

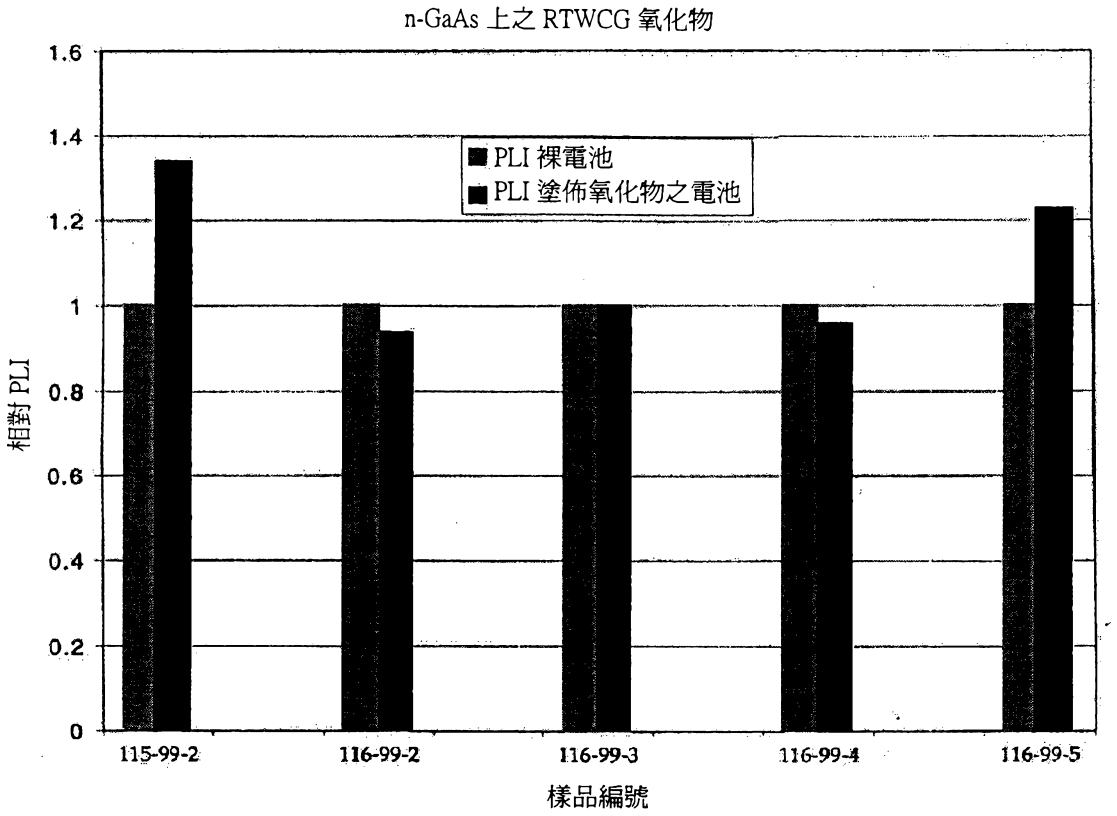

n-GaAs 上之 RTWCG 氧化物
PLI 裸電池
PLI 塗佈氧化物之電池
相對 PLI
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
115-99-2
116-99-2
116-99-3
116-99-4
116-99-5
樣品編號

圖 37

四、指定代表圖：

（一）本案之指定代表圖：圖 1。

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

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：

※申請日期：　　※IPC 分類：

一、發明名稱：（中文/英文）

高效率低成本結晶矽太陽電池的方法、製程與製造技術

METHOD, PROCESS AND FABRICATION TECHNOLOGY FOR HIGH-EFFICIENCY LOW-COST CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種高效率低成本結晶矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術，結晶矽太陽電池包含（但不限於）太陽級單晶矽、多結晶矽、多晶矽及微晶矽太陽電池以及太陽電池模組。RTWCG 太陽電池製造技術產生具有梯度折射率之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層及選擇性發射極。所得 SiOx 氧化物之上表面可伴隨生長製程或經由另一溫和濕化學步驟進行紋理化。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a method, process, solar cell design, and fabrication technology for high-efficiency, low-cost, crystalline silicon (Si) solar cells including but not restricted to solar grade single crystal Si (c-Si), multi-crystalline Si (mc-Si), poly-Si, and micro-Si solar cells and solar modules.

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於可在各種基板上生長之 SiOx 薄膜塗層的室溫濕化學生長（Room Temperature Wet Chemical Growth，RTWCG）方法及製程。適合的基板包含（但不限於）Si、Ge、III-V 族、I-III-VI 族及 II-VI 族化合物半導體。其他適合的基板包含碳纖維及碳富勒烯（fullerene）（單壁及多壁奈米碳管）以及金屬基板。RTWCG 方法及製程尤其適合於在 Si 基板（用於製造基於矽之電子及光子（光電子）元件應用）上生長薄膜。

本發明是關於先前由三個美國專利：6,080,683、6,593,077 及 6,613,697 詳細描述之基於 RTWCG SiOx 之改良方法及製程。所述製程產生適用作低反射率單層抗反射塗層（single layer antireflection coating，SLARC）之梯度折射率 SiOx 薄膜氧化物層。同時，其可清洗矽太陽電池表面同時產生極佳選擇性發射極（selective emitter，SE）及紋理化氧化物（textured oxide，TO）。簡要先前技術描述如下。

【先前技術】

二氧化矽（SiO_2）形成平面技術之基礎。在工業實踐中，電子及光子元件之介電塗層最常藉由在乾燥或濕潤氧氣環境中在 900℃至 1200℃範圍內之溫度下使矽（Si）熱氧化而形成。SiO_2 亦可藉由化學氣相沈積（chemical vapor deposition，CVD）技術在較低溫度（200℃-900℃）下沈

積於各種基板上。

熱生長及 CVD 生長之基於 SiO_2 之層可用作使元件接面鈍化之擴散遮罩，用作 Si 技術中之電絕緣材料、介電材料，且用作用於 III-V 族化合物半導體技術中之植入-活化退火的覆蓋層。對於高效率結晶矽太陽電池應用，薄膜 SiO_2 層可用於前表面及後表面鈍化，且用作多層抗反射塗層（antireflection coating，ARC）結構中之第一層 ARC。

在低溫下生長介電膜由於降低之資金成本、高生產以及與使用習知高溫生長/沈積技術生長介電薄膜相關之技術約束而對於大多數元件應用極具吸引力。薄介電膜近室溫生長/沈積技術為本領域中已知，且主要用於微電子/光子（光電子）元件應用。這些低溫方法之一實例為物理氣相沈積製程，其包含：非反應性（習知）或反應性電阻製程、感應或電子束蒸鍍製程、反應性或非反應性 dc 或 RF 磁控管製程及離子束濺鍍製程。

已熟知使用陽極氧化在半導體表面上室溫生長介電層。其可在 Si 基板上生長達 200 奈米厚之 SiO_2 層，且自下層 Si 基板耗用約氧化物厚度的 0.43 倍。其原則上可用於產生使矽表面鈍化之單層 ARC（或多層 ARC 結構中之第一層 ARC）。回蝕發射極表面之所謂的無感層（dead layer）（亦即未藉由金屬化覆蓋之發射極表面）將為太陽電池及其他電子及光電子元件應用帶來有用效益。令人遺憾地，陽極氧化與金屬化方案不相容，從而限制其用作熱生長或 CVD 沈積之 SiO_2 之替代方法。

本領域中已知使用有機金屬溶液沈積 SiO_2 介電層。介電層藉由將基板浸入有機金屬溶液中，藉由在基板上噴灑有機金屬溶液，或藉由在將少量有機金屬溶液塗覆於基板後旋轉基板而塗覆。塗覆有機金屬溶液後，必須藉由加熱基板至約 400℃去除溶液之溶劑部分。

大量專利、專利申請案及已公開論文描述在各種基板（包含矽表面）上沈積 SiO_2 及 $SiO_{2-x}F_x$ 層的近室溫相關製程。所謂液相沈積（liquid-phase deposited，LPD）之 SiO_2 技術最初在 1950 年由湯姆森（Thomsen）等人提出用於在鹼石灰矽酸鹽玻璃之表面上沈積 SiO_2。LPD 基於 H_2SiF_6 與水形成氫氟酸及固體 SiO_2 之化學反應。首先用 SiO_2 粉末使 H_2SiF_6 溶液飽和（通常呈溶液-凝膠形式）。在將玻璃浸漬於溶液中前，可添加與氟矽酸（hydrofluorosilicic acid）反應之試劑（諸如硼酸）至溶液中，以用二氧化矽過度飽和。如韓相敏（Sang M. Han）等人所示，LPD 製程為 SiO_2 沈積與蝕刻之間的競爭。不考慮配方中的小變化，總可逆化學反應為：

$$H_2SiF_6 + 2\ H_2O \leftrightarrow 6\ HF + SiO_2。$$

上述 SiO_2 LPD 方法之主要缺陷之一為極低沈積速率。C. F. 葉（C. F. Yeh）等人主張使用氟矽酸 $SiO_{2-x}F_x$（x 為約 2%），沈積速率為 110 奈米/小時。吾等用 LPD 方法進行之實驗表明 LPD SiO_2 對 Si 表面之黏著性相對不良，

且吾等獲得之最大生長速率小於 25 奈米/小時。黃千榕（Chien-Jung Huang）在 Si 上使用經最佳化之 SiO_2 LPD，展示在 Si 上之最大 SiO_2 生長速率為 360 埃/小時（36 奈米/小時）。即使假定整個沈積時間中沈積速率為恆定 110 奈米/小時，這些沈積速率對於實際 ARC 應用仍過低；對於太陽電池應用，將需要超過 1 小時來沈積幾乎最佳之 ARC 厚度 130 奈米。

高生長速率 RTWCG SiOx 薄膜介電層

美國專利 6,080,683、美國專利 6,593,077 及美國專利 6,613,697 詳細描述使用所謂的在矽（Si）基板上室溫濕化學生長（RTWCG）基於 SiOx 之薄膜介電層以用於各種電子（微電子）及光電子（光子）應用的快速 SiOx 生長技術。

題為「矽上基於 SiO 之氧化物的室溫濕化學生長製程（Room Temperature Wet Chemical Growth Process of SiO Based Oxides on Silicon）」之美國專利第 6,080,683 號及題為「使用在基板上室溫濕化學生長基於 SiO 之氧化物的製程製備薄膜介電層的方法（Method of Making Thin Films Dielectrics Using a Process for Room Temperature Wet Chemical Growth of SiO Based Oxides on a Substrate）」之美國專利第 6,593,077 號描述在半導體基板上進行之 RTWCG SiOx 方法及製程，包括：

i.提供包括矽源、吡啶化合物及還原氧化水溶液之反應混合物；

ii.提供促進反應之催化劑；

iii.使混合物與基板反應形成所述氧化矽層。

美國專利第 6,080,683 號及美國專利第 6,593,077 號中揭露之高生長速率 RTWCG SiOx 薄膜使用 RTWCG 製程使用商品級 34% H_2SiF_6 在矽及其他半導體基板上生長。其他液體前驅物包含（但不限於）矽源（諸如$(NH_4)_2SiF_6$）、水性催化劑（諸如 $K_3Fe(CN)_6$ 及 Fe EDTA）及電子傳遞組分（諸如氯化 N-(正丁基)吡啶鎓（n-BPCl））。可藉由使用如下物質達成 SiOx 氧化物在矽基板上之高生長速率生長：商品級有機及無機矽源、吡啶化合物（亦即氯化 N-(正丁基)吡啶鎓）、基於 Fe^{2+}/Fe^3 之氧還水溶液、有機或無機均質共催化劑及非侵入性添加劑（包含 NaF、KOH、NH_4F 及 HF（水溶液））。在上述發明之一較佳實施例中，SiOx 生長溶液藉由將 2 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6 與 2 體積份至 5 體積份 0.5 莫耳濃度 $K_4Fe(CN)_6$（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2SiF_6（水溶液）及 0 體積份至 4 體積份 5% n-BPCl（水溶液）混合而製備。用含 SiO_2 之化合物（諸如二氧化矽、矽膠及各種其他添加劑）使此溶液飽和。

如此處所用之術語 SiOx 介電層之 RTWCG 製程意謂 $Si_xO_yX_z$ 層之室溫（例如 10℃-40℃）濕化學生長製程，其中 x 為 0.9 至 1.1，y 為 0.9 至 1.1，且 z 為 0.01 至 0.2。Si 表示矽，O 表示氧，且 X 為氟（F）、碳（C）、氮（N）或這些物質與鐵（Fe）、鈀（Pd）、鈦（Ti）或其他微量級（trace-level）金屬及非金屬污染物之組合，視所用氧還系

統、催化劑及非侵入性添加劑而定。

藉由使用上述生長溶液調配物，在各種半導體基板上生長之 SiOx 氧化層具有相對較低的生長速率及相對較高的金屬及非金屬雜質濃度。其相較於使用題為「半導體基板上之低金屬雜質 SiO 薄膜介電層（Low metallic Impurity SiO Thin Film Dielectrics on Semiconductor Substrates）」之美國專利第 6,613,697 號所述的生長溶液調配物生長的 SiOx 氧化層具有較差的電學特性及介電特性。視生長溶液之組成而定，美國專利第 6,613,697 號中所述之 Si 表面上之 RTWCG SiOx 生長速率在 1 奈米/分鐘至高於 100 奈米/分鐘範圍內。

在美國專利第 6,613,697 號之一較佳實施例中，生長溶液之所有有機組分均替換為無機組分。僅無機組分用於矽源，且去除基於吡啶之化合物。添加氧還添加劑及催化劑組分之各種無機水性 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$（n 為 0 至 4，m 為 1 至 4）組合至上述生長溶液中。RTWCG SiOx 薄膜層在各種半導體基板上以較高生長速率生長，且具有較低金屬及非金屬雜質濃度。此外，當與在含有有機組分之溶液中生長之 RTWCG SiOx 薄膜比較時，所得薄膜之介電特性得到改良。

抗反射塗層先前技術

抗反射塗層（ARC）包含於太陽電池設計中，以實質上減少反射光之量。裸 Si 失去 42% 1.1 微米長波長之光，37% 1 微米波長之光及約 54% 0.4 微米短波長之光。紋理

化前表面（諸如規則間隔之角錐或多孔矽（PS））可使 0.4 微米-1.2 微米波長範圍內之 AM 1.5 平均加權反射降低至 12%-18%。

抗反射塗層之最佳厚度由下式計算：$d_1 = \frac{\lambda_0}{4n_1}$。對於由折射率為 n_1 之透明材料製成的四分之一波長 ARC 及入射於塗層上的自由空間（free-space）波長為 λ_0 的光，產生最小反射之厚度為 d_1。因為折射率具有波長依賴性，故近零反射僅可能對於單一波長發生。ARC 之折射率及厚度必須使得波長為 0.6 微米之光的反射最小，因為此波長接近太陽光譜之峰功率（peak power）。多個抗反射塗層之方程式比單一層之方程式複雜（王（Wang）等人）。藉由適當地調節兩個層之折射率及厚度，理論上可產生兩個最小值及低至 3%之總反射率。

平滑表面（例如 MgF_2、SiO_2、SiO、SiN_x、TiO_2 及 Ta_2O_5）上之適當 SLAR 可使 0.4 微米-1.1 微米波長範圍內之 AM1.5 平均加權反射（average weighted reflection，AWR）降至 12%-16%。對於經最佳化之 CVD 沈積之 SiN_x ARC（其成為矽太陽電池 ARC 應用之標準），AM1.5 AWR 為約 12%，其中如由賴特（Wright）等人對於假定膜折射率 n 為 1.95 且厚度 d 為 81 奈米之平坦 c-Si 計算，模擬之最小 AWR 為 10.4%。

在生產環境中能否獲得模擬之最小 SiN_x SLAR AWR 尚需觀察。但即使獲得模擬之反射率，10.4%反射率下之反射損失仍過高。工業上仍需要產生經由雙層 ARC、紋理

化矽太陽電池表面或兩者進一步降低反射率的實用低成本方法。然而，此方法對於大多數商業太陽電池應用因成本過高而受限。

對於具有設計良好之單層或雙層 AR 塗層（諸如 ITO/SiO_2、ZnS/MgF_2、TiO_2/MgF_2 及 TiO_2/Al_2O_3）的紋理化表面，AM1.5 AWR 已降至 3%與 8%之間。已報導大量關於雙層 ARC 之研究。已發現膜厚度變化最穩定之組態為在基板上具有高折射率（n）且對環境具有低折射率之設計[鮑豪斯（Bauhaus）等人]。

在紋理化表面上難以沈積均一 AR 塗層，此是因為 PS 結構之奈米尺寸化特徵使得難以經由習知技術沈積或生長均一 ARC。某些電池製造商由於此問題而不使用 ARC；其所付出的代價為效率相對損失多達 10%，且存在表面穩定性問題。

藉由電子束濺鍍沈積之氟化鎂/硫化鋅（MgF_2/ZnS）雙層[希德（Cid）等人]與藉由大氣壓力化學氣相沈積法沈積之氧化鈦（TiO_2）雙層[理查茲（Richards）]在寬波長範圍內均展示極低反射率。然而，兩種技術均需要各別熱生長之氧化矽（SiO_2）層以用於表面鈍化。此基本上使所述技術獲得具有相關高成本及設計缺陷（諸如對近 UV 及藍光之高吸收）的三層 ARC。

使用大氣壓力化學氣相沈積（atmospheric pressure chemical vapor deposition，APCVD）系統在不同沈積條件下在平面矽晶圓上沈積兩個 TiO_2 薄膜。對於 TiO_2 DLAR

塗層，在空氣中獲得之 AWR 值為 6.5%（量測值），且在玻璃下獲得之 AWR 值為 7.0%(計算值)[理查茲(Richards)等人]。

在平滑發射極 Si 太陽電池上沈積旋塗之 TiO_2 單層、SiO_2/TiO_2 雙層（double-layer，DLAR）及 SiO_2/SiO_2-TiO_2/TiO_2 三層（triple-layer，TLAR）ARC [連恩(Lien)等人]，平均光反射率（400 奈米-1000 奈米）分別為約 9.3%、6.2%及 3.2%。使用 TLAR ARC 可使 c-Si 太陽電池之效率改良 39%。

焦（Jiao）及艾倫（Al）主張藉由使用經典 TiO_2/SiO_2 梯度 DLAR 塗層獲得 40%至 46%的創紀錄的光電流增益。根據艾肯(Aiken)，完全去除反射損失使得使用 ARC 後的最大理論光電流增益為約 53%。

近年來報導具有梯度折射率 AR 塗層、厚度計為 60 奈米至 160 奈米且由二氧化矽（SiO_2）及二氧化鈦（TiO_2）製成的七層 ARC 設計[郭（Kuo）等人]。底部兩個層為 TiO_2，繼而為由共濺鍍 SiO_2 及 TiO_2 形成的三個中間層。頂部兩個層由極低折射率為 1.22 及 1.09 之傾斜 SiO_2 奈米棒組成，其傾斜角使用精確地決定折射率的傾斜角度沈積技術產生。根據郭（Kuo）等人，相較於裸矽太陽電池的總太陽能至電能轉換效率改良自用四分之一波長塗層獲得的 20.5%增加至 42.7%。

力平斯基(Lipinski)等人報導了矽太陽電池之梯度折射率氧氮化物 ARC 理論光學最佳化的結果。力平斯基等

人使用藉由 RF 電漿增強化學氣相沈積系統沈積之 SiN_x:H 層的實驗光學數據。對於具有低折射率（在 600 奈米下為 2.1）及陡峭濃度分佈曲線（其為 DLAR SiO_2-SiN_x:H 的特徵）之 SiN_x:H，用 SiO_xN_y 梯度層獲得的短路電流（short-circuit current，Jsc）最高改良為 44.6%。

選擇性發射極先前技術

當前，網版印刷矽太陽電池使用 n+/p 發射極，所述發射極經擴散以使得薄層電阻在 40 歐/平方單位-60 歐/平方單位範圍內，且表面摻雜濃度大於 2×10^{20}/立方公分。需要高表面摻雜及低薄層電阻，以獲得約 1 微歐-平方公分之可接受之接觸電阻以及空間電荷區中之低接面分流（shunting）及複合（recombination）。然而，此種發射極由於不良藍光響應（高發射極複合及自由載流子吸收）而具有低開路電壓（高發射極表面複合以及高表面摻雜及奧格複合（Auger recombination））以及不良短路電流。接觸電阻為約 1.0×10^{-4} 歐-平方公分的良好網版印刷接觸、薄層電阻大於 100 歐/平方單位且表面摻雜為約 10^{19}/立方公分之發射極為開發高效率工業太陽電池之主要任務。

為降低製造成本，用於前接觸製造之工業技術需要深且高度摻雜之接面，以獲得可接受之低接觸電阻，且避免金屬雜質向接面、空間電荷及主體發射極區滲透。習知網版印刷金屬化製程中所用之典型發射極薄層電阻為 50 歐/平方單位-80 歐/平方單位。小規模製造使用 $POCl_3$ 或固體 P_2O_5 摻雜劑源及敞口管式爐來執行擴散。大規模製造使用

網版印刷、噴塗或旋塗各種含磷膏及液體摻雜劑源，繼而用傳送帶式爐擴散。

不具有優良品質選擇性發射極之電池的發射極薄層電阻為 50 歐/平方單位-80 歐/平方單位，且其填充因子（fill factor，FF）通常小於 76%。發射極薄層電阻愈高之電池的 FF 愈低是歸因於高接觸電阻、高側向發射極電阻及網版印刷接觸之相關低金屬電導率。為自改良之發射極表面鈍化獲得全部效能效益，必須設計發射極之摻雜分佈以使其在柵線之間輕摻雜，而在其下方重摻雜。此尤其適用於具有網版印刷柵線之習知工業太陽電池，在所述柵線下方需要重摻雜基板以獲得可接受之低接觸電阻。

具有選擇性發射極之電池因為自主動發射極表面移除無感層而具有較大短路電流（short circuit current，Isc）。發射極表面之鈍化亦有益，使得主體暗電流（bulk dark current，J_{ob}）為開路電壓（open circuit voltage，V_{oc}）之控制性限制因素。柵線下改良之導電率降低串聯電阻，而提高分流電阻，歸因於柵區中之較深接面提供的抵抗柵金屬之部分「擊穿（punch-thru）」額外保護範圍。因為柵線下方之矽導電性較高，故可使用較窄之線，所述線可分隔較遠展佈，從而使柵陰影區較小。

在網版印刷之情況下，選擇性發射極難以尤其經由一步製程獲得。極其重要之 SE 效率增強特徵被延遲使用是因為此選擇性圖案化發射極摻雜分佈以往是使用昂貴的光微影技術或先進的網版印刷對準技術以及多個高溫擴散步

驟獲得。近年來，已嘗試數種創新技術來形成網版印刷選擇性發射極電池。迄今為止，選擇性發射極尚未顯著發揮作用，因為：

i.網版印刷提供「簡易性及低[投資]成本」[塔朱諾, B.（Tjahjono, B.）等人, 2008]；

ii.「簡單地產生選擇性發射極並不容易」[赫希曼, W.（Hirshman, W.）, 2008]；

iii.驗證新穎電池概念之即刻投資回報率（return-on-investment，ROI）的挑戰；

iv.新穎電池概念之標準化生產線設備的可用性；

v.可能需要圖案化摻雜區及在重摻雜區上進行「前側金屬化之極精確對準」[梅森, N.（Mason, N.）, 2009]；

vi.以往，強扇區生長（strong sector growth）將電池製造商置於輕鬆境地；

vii.通常優先向效率為約 14%-16%之『標準』生產線提供經費。

習知 SE 技術可分成三大類：

a.經由遮蔽及蝕刻而不進行對準製造的選擇性發射極電池[麻衣, L.（Mai, L.）等人, 2006]；

b.藉由自對準而無需遮蔽或蝕刻製造的選擇性發射極電池[塔朱諾, B.（Tjahjono, B.）等人, 2008]；

c.藉由自對準自摻雜 Ag 膏製造的選擇性發射極電池[赫希曼, W.（Hirshman, W.）及布克, F.（Book, F.）等人, 2008]。

技術（a）及技術（b）一般費時且略昂貴。技術（c）很重要，因為 Ag 在 Si 中之擴散率高於 P，從而可能產生高接面洩漏電流及高接面理想因子。

高效率結晶矽太陽電池先前技術

根據 1992 年至 2008 年所選 IEA 國家的「光伏應用趨勢」調查報告（2009 年 9 月公開）:「單晶矽（c-Si）PV 電池具有 15%至 18%之商業效率（Single crystal silicon (c-Si) PV cells have commercial efficiencies between 15% and 18%）」及「多結晶矽（mc-Si）電池，其因生產較低廉而變得愈加普及，但略顯不太有效，平均轉化效率為約 14%（Multicrystalline silicon (mc-Si) cells, which are becoming increasingly popular as they are less expensive to produce but are marginally less efficient, with an average conversion efficiency around 14%）」。

低成本高效率太陽電池為光伏（photovoltaic，PV）系統之大規模接受性的關鍵。用新穎材料及製程步驟技術再設計之小面積太陽電池已產生多個實驗室電池方案，得到超過 20%之電池效率。兩種小面積實驗室規模方法（最初由利基市場（niche market）（諸如太陽能車）使用）為發射極鈍化後側局部擴散（passivated emitter with rear locally diffused，PERL）電池及交錯式後接觸（interdigitated back contact，IBC）電池。儘管這些及其他實驗室電池設計已提高 c-Si 太陽電池之效率，但迄今為止，這些電池均未使用低成本太陽級矽基板，且其中僅有極少數使用低成本製

造技術製程步驟（諸如網版印刷金屬化）。

新南維爾士大學（University of New South Wales）對小面積電池使用微電子技術製造的 PERL 電池已記錄 24.7%之高效率（AM1.5 光譜）。較低成本的雷射開槽埋入式接觸（laser-grooved buried contact，LGBC）太陽電池技術基於 PERL 電池技術且在澳大利亞新南維爾士大學開發出。在授權協議下，英國石油太陽能公司（BP Solar）進一步開發出 LGBC 電池設計且已將其引入大量生產中。

IBC 電池技術最初需要高度複雜的製造製程。在所述製程經溝槽台面設計（trench mesa design）（所述設計僅涉及一個光微影步驟且無對準步驟）簡化後，IBC 電池現由太陽能公司（SunPower Corporation）大量生產。使用此方案，太陽能公司對於大面積 c-Si 太陽電池獲得創紀錄之高一個太陽強度（one-Sun）效率。自 2000 年以來，數種其他高效率實驗室矽電池（諸如三洋株式會社（Sanyo）的 HIT 電池）已引入大量生產中或仍在開發中。

開發高效率矽太陽電池的目標不僅為提高效率而且為節約成本。節約成本之重點為製造具有所設置之峰值功率的單元所需的製程步驟之數目及複雜性、材料消耗及能量消耗。選擇致勝技術之其他重要因素包含環境態樣以及標準及製造工程化（諸如製程自動化及控制）。

【發明內容】

本發明是關於一種使用基於低成本室溫濕化學生長（RTWCG）SiOx/ARC/SE/（TO）之製程、設計及技術製造

高效率低成本結晶矽太陽電池及太陽電池模組的 RTWCG SiOx 方法及製程。本發明使用簡單的 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池設計、或 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構設計、或 n+/p/p+ 或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 效率增強之太陽電池結構設計。

本發明之一目的為提供一種使用如先前在美國專利第 6,080,683 號、美國專利第 6,593,077 號及美國專利第 6,613,697 號中所述之改良 RTWCG SiOx 製程在矽基板上快速生長具有低金屬及非金屬雜質濃度的 SiOx 薄膜介電層以用於高效率低成本結晶矽太陽電池應用的 RTWCG 方法。

另一目的為提供一種使用包括所有無機組分之 SiOx 生長溶液且使用或不使用矽源的 RTWCG SiOx 製程。

另一目的為提供一種使用基於豐富、低成本且與環境法規相容之組分的 SiOx 生長溶液的 RTWCG SiOx 製程。

另一目的為提供一種使用具有長儲存期限之 SiOx 生長溶液的 RTWCG SiOx 製程。

另一目的為提供一種高生長速率 RTWCG SiOx 製程，其具有良好 SiOx 薄膜均一性、低應力、與矽表面之良好黏著性及良好一致性。

另一目的為提供一種製造 SiOx 薄膜的 RTWCG SiOx 製程，所述 SiOx 薄膜在長期曝露於濕度、溫度變化、UV 光、可見光及高強度電漿後穩定。

另一目的為提供一種 RTWCG 製程，其中在 RTWCG

SiOx 薄膜在未金屬化表面上生長前，SiOx 生長溶液對裸（無 ARC）太陽電池表面（包含金屬化表面）進行當場（in-situ）清洗。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中 SiOx 生長溶液與裸矽太陽電池之網版印刷前金屬化及後金屬化相容。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其使得 SiOx 薄膜介電層嚴格地在未金屬化太陽電池表面上而非金屬化表面上生長，從而使電池為互連（interconnect）作準備。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 薄膜生長製程，其在 Si 電池發射極表面上產生梯度折射率，以用作具有低空氣質量 1.5（air mass 1.5，AM1.5）平均加權反射率（AWR）及低可見光吸收的抗反射塗層（ARC）。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中 SiOx 薄膜使未藉由金屬化覆蓋之 Si 太陽電池表面鈍化。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中 SiOx 薄膜使網版印刷之前側基於銀之柵線及鋁後接觸（contact）鈍化。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中薄膜 SiOx 在藉由回蝕發射極未金屬化表面達足夠深度以完全移除重摻雜無感層而形成所謂的選擇性發射極（SE）效率增強特徵的同時生長。

另一目的為提供一種 RTWCG SiOx 製程，其中在平滑矽表面上生長之 SiOx 薄膜的表面經紋理化，形成所謂的

紋理化氧化物（textured oxide，TO）效率增強特徵。

另一目的為在單一短 RTWCG SiOx 製程步驟內提供所有上述需要及效率增強電池設計特徵，及形成簡單但高效的 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池結構及 n+/p/p+及 p+/n/n+ SiOx ARC/SE/TO 效率增強電池結構，以用於使用太陽級 c-Si、mc-Si 及多晶矽基板的高效率低成本結晶矽太陽電池。

另一目的為提供在 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）及 n+/p/p+及 p+/n/n+ SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構設計中包含在發射極中具有所謂彎折與尾型（kink-and-tail）淨多數載流子濃度擴散分佈曲線且其中彎折淺且尾部陡峭的效率增強特徵的可能性。

另一目的為提供一種用於高效率 n+/p/p+及 p+/n/n+結晶矽太陽電池結構的 RTWCG SiOx/ARC/SE/TO 製程、電池設計及技術，其中 n+及 p+擴散在單一高溫擴散製程步驟中使用網版印刷或旋塗於基板上之經稀釋液體或固體擴散源進行。

另一目的為提供一種用於高效率 n+/p/p+及 p+/n/n+結晶矽太陽電池結構之 RTWCG SiOx 製程，其中 n+及 p+擴散在單一高溫擴散製程步驟中進行而無需各別邊緣分離（separate edge）製程步驟。

另一目的為提供一種用於任何平坦表面結晶矽發射極上的 n+/p-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構設計、方法、製程及技術，以及用於任何平滑或紋理化發射

極表面上的 n+/p-Si RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池結構設計、方法、製程及製造技術，且其與包含（但不限於）如下所有結晶 Si 材料相容：半導體級及太陽級柴氏（Czochralski，Cz）或浮區（float zone，FZ）單晶 Si（c-Si）、多結晶 Si（mc-Si）、多晶矽及線帶（string ribbon）Si。

另一目的為提供一種與 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構同等良好地發揮作用的 n+/p-Si RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 太陽電池結構及技術。

另一目的為提供一種 RTWCG SiO_x 方法、n+/p-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 及 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程及技術，其稍作改良可與介於習知單面平面結晶矽設計至其他不太習知之 Si 太陽電池電池結構（包含（但不限於）垂直多接面（Vertical Multi-Junction，VMJ）、球狀電池及雙面 n+pp+或 p+nn+結晶矽太陽電池結構）範圍內的其他結晶矽太陽電池設計結合使用。

另一目的為包含用於具有平坦或紋理化發射極表面之電池的 n+/p-Si 或 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE 及用於具有平坦表面之電池的 n+/p-Si 或 p+/n-Si 及 n+pp+或 p+nn+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO、目前先進技術之材料及效率增強太陽電池製程步驟，包含（但不限於）提供低前表面及後表面複合且確保強前表面及後表面場之先進擴散技術的新穎技術方案、較佳網版印刷膏及達成相較於目前技術之金屬化較窄、縱橫比較高、較具導電性、接觸電阻較低且退火溫度較低的金屬化程序。

另一目的為提供一種在各種基板上生長 RTWCG SiOM（其中 M 為相容金屬）以形成用於薄膜太陽電池及各種其他潛在應用的優良品質所謂透明導電塗層（transparent conductive coating，TCO）的方法及製程。

另一目的為提供一種製造併有 RTWCG SiOM TCO 特徵之高效率低成本非晶矽太陽電池的製程、設計及技術。

另一目的為提供各種其他基於平面矽之電子及光子（光電子）元件應用的實例，所述應用可受益於 n+/p-Si 或 p+/n-Si RTWCG SiOx ARC/SE（/TO）方法、製程及技術，或可潛在地受益於低至中等-高介電常數 RTWCG SiOx 薄膜介電層或高透明度、合適電阻率及相對較低反射率之 RTWCG SiOM TCO 的併入。

本發明之上述及其他目的、特徵及優點將由以下如隨附圖式中所說明之本發明較佳實施例的更特定描述而顯而易見。

【實施方式】

本發明揭露一種用於高效率低成本結晶矽（Si）太陽電池的 RTWCG SiOx 方法及製程、新穎 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池設計及製造技術，所述結晶矽太陽電池包含（但不限於）單晶 Si（c-Si）、多結晶 Si（mc-Si）、微晶 Si（μc-Si）及多晶矽（poly-Si）太陽電池及太陽電池模組。RTWCG SiOx 方法及製程使用先前揭露之室溫濕化學生長(RTWCG)方法及製程(參見美國專利：6,080,683 及 6,593,077 及 6,613,697）的改良形式。

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池設計及技術藉由使用低成本網版印刷金屬化方案，藉由減少高溫製造步驟數及藉由減少製造步驟之總數來降低製造成本。在降低製造成本之同時，所述技術亦藉由使用包含效率增強特徵（諸如梯度折射率 RTWCG SiOx ARC）之電池設計結構提高電池轉化效率。伴隨 ARC 形成，所述技術產生極佳品質 SE 及 RTWCG SiOx 紋理化。RTWCG SiOx 紋理化藉由進一步增加光捕捉來改良 ARC 已經很低的反射率。

圖 1 展示由斯派瑪特公司（SPECMAT, Inc）設計且開發的高效率低成本 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶太陽電池的橫截面圖。本文所述之方法及製程是關於新穎結晶太陽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計，其含有：（i）使電池表面充分鈍化且為極佳 ARC 的 SiOx 薄膜介電層，（ii）優良品質 SE 以及（iii）平坦或紋理化 SiOx（TO）表面。

紋理化特徵僅應用於具有起始平坦前表面之電池。其可經由另一短溫和濕化學步驟或藉由使用伴隨 ARC 及 SE 之形成產生紋理化的高生長速率 RTWCG SiOx 溶液調配物產生。不同之處為 ARC、SE 及 TO 增強特徵可在單一步驟中產生。

儘管相較於 RTWCG SiOx 膜，高溫 SiO_2 鈍化層使表面更充分鈍化，且技術複雜的發射極鈍化後側局部擴散（rear locally diffused，PERL）電池的埋入式接觸更具導電性且遮擋更少，但新穎 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計（圖 1）含有所有其他效率增強功能性特徵。其具有極

低反射率、優良品質選擇性發射極及藉由更複雜 PERL 技術提供的後表面鈍化。

值得注意的是，RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計之平滑發射極使電流向柵指（grid finger）之側向流動的電阻損耗最小。此與使用紋理化發射極表面之其他高效率電池設計（諸如 PERL 電池）形成對比。對於這些其他電池設計，電阻損耗可能為造成較低填充因子（fill factor，FF）之限制因素。

相較於低效率至中等效率矽電池設計，併有平滑發射極表面及紋理化 SiOx ARC 之 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 的電池設計在電池效率方面獲勝。此歸因於顯著減少的發射極薄層電阻率損耗、較低的接觸電阻、較高的分流電阻及較低的二極體理想因子。此外，相較於最習知之在設計中不包含 SE 或包含不良功能性 SE 的 n+/p 結晶矽太陽電池，RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計之高度可再現極佳品質 SE 確保良好藍光響應（blue response）。由 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計產生的強前表面場及後表面場以及良好邊緣分離分別進一步提高在整個 AM1.5 光譜中的光譜響應及減少電損耗。

圖 2 描述本文所述之低成本高效率 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 新穎太陽電池製造技術。視 RTWCG 溶液濃度而定，在 20 秒至 1 分鐘內，新穎 RTWCG SiOx 製程設定成在進行前金屬化及後金屬化之太陽電池上同時產生如下增強特徵：

i.當場化學清洗電池表面（包含金屬化表面），使其為互連作準備；

ii.使發射極表面鈍化且當在平坦發射極表面上生長時 AM1.5 平均加權反射率（AWR）低於 10%的梯度折射率 SiOx ARC；

iii.藉由可控制地回蝕未金屬化發射極表面產生之極有效 SE。

本發明之 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）結晶矽太陽電池設計及技術減少且簡化了太陽電池加工步驟數。此外，其採用目前技術之太陽電池及太陽電池模組特徵，諸如較高導電性之接觸及 EVA 密封材料之替代物。其亦利用 RTWCG 製程自身提供之某些益處，諸如在發射極中使用彎折與尾型擴散分佈曲線。因為彎折與尾型擴散分佈曲線具有相對較深的接面深度，故實際上去除了前柵線與接面短路之可能性。此又使得可使用較高導電性之接觸及較低接觸電阻網版印刷金屬化溶液，從而降低了由柵線下擴散分佈曲線之高淨表面濃度產生的已經很低的接觸電阻。這些益處與極有效 SE 耦合產生具有強前表面場、低理想因子及大藍光響應增益從而促成電池效率顯著提高的電池結構。

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池製造技術使用低成本製程方法，其簡化或去除了本領域中已知之其他高效率矽太陽電池技術的各種製程步驟。下文概述 n+/p (P,B) Si 太陽電池之製造技術。

在擴散前進行切割損傷移除及清洗。

具有彎折與尾型淨多數載流子濃度擴散分佈曲線之磷擴散，且較佳加以機械或其他類型之邊緣遮蔽（border masking）以防止電池邊緣之重擴散。

標準網版印刷前接觸及後接觸及一步的習知前接觸及後接觸退火。

本文所述之環保 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）單一製程步驟為低成本濕化學製程，其在 1 分鐘或小於 1 分鐘內達成以下操作：

i.清洗裸太陽電池之矽及金屬化表面；

ii.可執行 n+/p 及 p+/n 或增強效率擴散之 n+/p/p+或 p+/n/n+結構的邊緣分離；

iii.在未金屬化電池表面上，視矽基板類型而定生長 AM1.5 AWR 在 5%-9%之間的梯度折射率 SiOx ARC；

iv.視情況當場 TO 特徵可使 AM 1.5 AWR 進一步降至 3%；

v.形成與大量低成本製造相容之極佳品質 SE；

vi.由相對較高生長速率（>200 奈米/分鐘）RTWCG SiOx 溶液產生之 SiOx 膜可伴隨 ARC/SE 特徵產生 TO 特徵。由較慢生長速率（<50 奈米/分鐘）RTWCG SiOx 溶液產生之 SiOx 膜可能需要在 0.5%-2% HF（水溶液）中進行另一 10 秒-20 秒蝕刻步驟。

在擴散前進行切割損傷移除及矽晶圓清洗

在經由擴散形成發射極前對矽（Si）半導體晶圓進行

之表面製備為本領域中所熟知且通常簡稱作晶圓清洗。由半導體工業使用且亦適用於習知太陽電池製造技術且尤其適用於大多數高效率矽太陽電池技術之表面清洗技術通常分成四組：前端製程（front-end of line，FEOL）、擴散端製程（diffusion-end of line，DEOL）、金屬化端製程（metallization-end of line，MEOL）及後端製程（back-end of line，BEOL）。

現今使用兩種基本類型之晶圓清洗：主要用於 FEOL 及 DEOL 製程之 RCA 型濕式清洗及用於 MEOL 及 BEOL 製程之基於溶劑之清洗。與擴散前 Si 表面之表面清洗相關的是 FEOL 製程。

FEOL 清洗

儘管數種新穎技術（諸如氣相清洗、UV 輔助清洗、低溫氣霧劑清洗及電漿清洗）展示前景，但半導體工業對於大多數 FEOL 清洗步驟仍依賴於濕式製程。熟知及最廣泛使用之 FEOL 清洗製程為 RCA 清洗工序。1965 年，W. 科恩（W. Kern）在為 RCA（美國無線電公司（Radio Corporation of America））工作期間開發出基本 RCA 程序-由此得名。矽表面之 RCA 清洗使用兩個步驟，稱作標準清洗 1（SC1）及標準清洗 2（SC2）。在 SC1 步驟中，使晶圓曝露於稀過氧化氫水溶液與氫氧化銨之熱混合物，以移除有機表面膜及粒子。傳統 SC1 步驟由 1 體積份 H_2O_2 比 1 體積份 NH_4OH 比 5 體積份 H_2O 構成。SC2 步驟設計成使用 1 體積份 H_2O_2 比 1 體積份 HCl 比 6 體積份 H_2O 之

溶液移除離子及重金屬原子污染物。剛好在擴散前使用經稀釋之 1 體積份 HF 比 50 體積份 H_2O 移除薄二氧化矽層，其中金屬污染物可能因 SC1 而積聚。

因為目前大多數矽基板為太陽級基板，且大多數矽晶圓製造商提供厚度在 180 微米-250 微米範圍內的預清洗矽晶圓，故已提出且使用傳統 RCA FEOL 清洗之改良形式。其中之一為在 SC1 步驟及 SC2 步驟之前、之後及之間進行「食人魚（Piranha）」（98% H_2SO_4 及 30% H_2O_2）及 HF 步驟。舉例而言，艾美克（IMEC）展示標準 SC2 可替換為稀 0.1 莫耳/公升 HCl 而不使用 H_2O_2，減少了化學品消耗且節約了成本，同時仍可維持金屬移除特性。

改良 RCA 濕式清洗繼續成功的一個原因為超高純度水（ultra high purity water，UHPW）及化學品之可用性。除化學純度提高以外，關於 RCA 清洗之最顯著趨勢為使用更稀混合物以試圖減少表面粗糙化。現今極少數技術領先的公司仍將傳統的（5:1:1）$NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ 或 $HCl:H_2O_2:H_2O$ 分別用於 SC1 及 SC2。其中諸多公司至少稀釋 10 倍。

為改良 RTWCG SiOx 膜之均一性，嘗試了本領域中已知之各種濕化學表面清洗技術。舉例而言，為減少化學品及水消耗同時改良 SiOx 膜之均一性，嘗試了 RCA 清洗之改良形式，其最先由馬連克勞得貝克公司（Mallinckrodt Baker）及摩托羅拉公司（Motorola）（半導體國際（Semiconductor International），1995 年 9 月，第 18 頁）揭

示。此新穎清洗製程（稱作「貝克清洗（Baker Clean）」）使用 TMAH（氫氧化四甲銨，tetramethyl ammonium hydroxide），據稱其比 RCA 清洗更簡單、更有效且更穩定。然而，不能同時保持經清洗表面之平坦性，且晶圓表面上殘餘金屬離子之濃度高於下示稀釋 MoPiranha 法及 MoRCA 法。

美國專利第 6,613,697 號揭露一種 FEOL Si 晶圓清洗工序，其為傳統 RCA 清洗之改良形式。藉由包含本領域中一般已知的在 SC1 步驟及 SC2 步驟之前、之後及之間使用「食人魚」及 HF 步驟，其用於在 p 型及 n 型（100）及（111）基板上生長最佳品質 RTWCG SiOx 膜。相較於其他目前技術之清洗工序，改良 RCA（Modified RCA，**MoRCA**）及改良食人魚（Modified Piranha，**MoPiranha**）FEOL 在用於在擴散前清洗矽基板時提供較佳結果。其不僅在經由磷擴散形成發射極之前及之後改良 RTWCG SiOx 薄膜均一性，而且降低發射極表面及 RTWCG SiOx 膜中之缺陷（例如針孔及小凸起）密度。因此，在本揭露內容中，提出在擴散前將此改良 FEOL 清洗調配物及工序用於薄（約 200 微米）或更薄矽基板。

下文提供之表面清洗工序將降低經擴散 n+/p 或 p+/n 矽電池結構中金屬雜質之濃度。其保持擴散前及擴散後矽晶圓之平滑表面，且顯著降低擴散前及擴散後表面上的表面缺陷密度。RTWCG SiOx 膜之均一性及品質亦提高。相較於傳統 RCA 清洗，改良 FEOL 清洗工序使用較低濃度之

HF、H_2SO_4 及 HCl 溶液。此賦予環境效益、安全及健康效益（environmental benefits, safety and health benefits，ESH）以及由化學品使用減少及廢料處置較低廉所產生的成本效益。下文展示所建議之清洗工序以及其他步驟及改良濃度。

本文推薦用於在發射極形成（亦即擴散）前清洗矽晶圓表面的 **MoPiranha 及 MoRCA** 工序步驟：

1.在 50℃-60℃下，在 **MoPiranha** 溶液[2 份 98% H_2SO_4：1 份 30% H_2O_2：20 份 H_2O]中清洗 3 分鐘-5 分鐘；

2. UHPW 沖洗；

3.在 0.5% HF（水溶液）中清洗 1 分鐘；

4. UHPW 沖洗；

5.在 50℃-60℃下在 **MoRCA SC-1** 溶液[3 份 NH_4OH：1 份 H_2O_2：25 份 H_2O]中清洗 3 分鐘-5 分鐘；

6. UHPW 沖洗 2 次；

7.在 0.5% HF（水溶液）中清洗 30 秒；

8. UHPW 沖洗；

9.在 50℃-60℃下在 **MoRCA SC-2** 溶液[25 份 0.05 莫耳/公升 HCl：1 份 H_2O_2]中清洗 3 分鐘-5 分鐘；

10. UHPW 沖洗；

11.在 0.5% HF（水溶液）中清洗 30 秒；

12. UHPW 沖洗；

13. N_2 乾燥。

如上文所用：

MoRCA 指改良 RCA，且 MoPiranha 指改良食人魚。

UHPW 指超高純度水。

所有化學品應至少為試劑級純度，除 SC-2 化學品以外，其應為半導體級。

彎折與尾型淨多數載流子濃度擴散分佈曲線

習知網版印刷 n+/p Si 及可能更高效的 p+/n Si 太陽電池通常使用簡單的均質擴散來形成發射極，金屬接觸下之摻雜量與發射極表面之未金屬化部分上相同。為在發射極與柵線之間產生低接觸電阻，在網版印刷接觸下需要高表面淨多數載流子濃度。然而，n+摻雜劑或 p+摻雜劑之高表面濃度產生「無感層」，其大大降低電池之藍光響應。

較新穎電池設計藉由在具有較低表面摻雜劑濃度之較淺發射極上安裝接觸來改良電池藍光響應。然而，此提高柵線與發射極表面之間的接觸電阻。較高電阻與較大發射極薄層電阻一起造成串聯電阻提高。由「擊穿」進入 p-Si 基板的發生增多所致的分流電阻值頻繁下降亦成問題。

據吾人所知，電池製造商當前不使用本領域中已知之彎折與尾型擴散分佈曲線是因為表面供體（donor）濃度過高。儘管前柵線與 n^{++} 發射極表面之間的接觸電阻改良，但因藍光響應低而電池效率劣化。高度摻雜表層將必須自發射極表面之未金屬化部分回蝕。此將形成所謂的選擇性發射極（SE），一種已由 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池設計及技術提供之增強特徵。

本文之論述將限於本揭露內容中所述之用於製造高效率低成本結晶矽太陽電池的 n+p (P,B) Si 電池結構。然

而，應瞭解，藉由使用本文所揭露之相同製造技術工序，可能產生高效率低成本 p+n Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構，亦可能產生 n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構。

彎折與尾型磷擴散分佈曲線歸因於由磷源在矽中之高濃度所產生的雙重擴散機制。在此類型擴散中，併入擴散層表面之總磷遠高於相應的電活性磷。然而，在彎折下，原子磷之濃度與淨摻雜濃度變得幾乎相等。摻雜濃度取決於雜質元素在矽中之固體溶解度。舉例而言，在 950℃下，磷在矽中之固體溶解度為約 2×10^{21} 個原子/立方公分。

為利用藉由使用 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程提供的效率增益，根據本發明，磷源之量應為或略低於既定擴散溫度下磷在矽中之固體溶解度。當用於本發明時，形成可用彎折與尾型擴散分佈曲線之擴散溫度可介於 875℃至 950℃之間。選擇擴散時間以產生 0.5 微米-0.65 微米的接面深度，其中對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構，近似最佳深度為 0.55 微米，且對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構，近似最佳深度為 0.60 微米至 0.65 微米。

當擴散分佈曲線具有高濃度磷源時，發射極之薄層電阻主要取決於高濃度區域之大小。隨後，彎折與尾型擴散分佈曲線可產生具有不同薄層電阻之發射極，儘管其接面深度相等。當擴散時間在 870℃-950℃擴散溫度範圍之下限延長時，結果為低濃度尾部相對於高濃度區域之較長且不太陡峭之分佈曲線。在較低溫度下擴散之特定薄層電阻

的發射極可產生因肖特基型分流（Schottky type shunt）減少而填充因子較高的網版印刷太陽電池。在較低溫度下擴散較長持續時間的發射極可產生較高吸雜效率（gettering efficiency），得到延長之主體複合壽命，且由此在長波長下內部量子效率較高。然而，低溫發射極之較深尾部延伸產生不太陡峭的擴散分佈曲線且具有較弱前表面場。此使高度複合發射極內之吸收增加，從而因短波長下之收集效率降低而發生電流損耗。

圖 3 中提供對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 單晶矽太陽電池設計產生的彎折與尾型淨多數供體濃度深度分佈曲線的一實例。所述擴散分佈曲線使用擴散電阻法獲得。在 600 微米厚（100）p-Si 柴氏（Cz）基板上進行實驗性磷擴散。使用敞口管（open tube），擴散溫度為 900℃。擴散時間為 24 分鐘，繼而進行 7 分鐘吹洗及 10 分鐘驅動。設置點（set point）為 800℃，以 8℃/分鐘勻速上升，且以 3℃/分鐘較慢地勻速下降。如可見，最大淨供體表面濃度為約 6×10^{20}/立方公分，且彎折在發射極表面下約 0.2 微米處。儘管溫度勻速下降緩慢，但尾部仍陡峭，從而確保形成相對強的前表面場。

由外部量子效率曲線，RTWCG SiOx ARC/SE 製程在用於具有諸如圖 3 中之彎折與尾型擴散分佈曲線的小面積 n+/p 太陽電池時使電池藍光響應相較於裸電池改良約 60%。然而，RTWCG SiOx ARC/SE 製程自發射極之未金屬化表面回蝕約 0.2 微米，以產生最佳 ARC 膜厚度 150 奈

米。此意謂這些小面積電池之擴散分佈曲線並非最佳；在自主動區發射極表面移除約 0.2 微米後，如圖 3 中可見，剩餘表面濃度仍高於 10^{20}/立方公分，因此對於高效率電池而言過高。

圖 3 中所呈現之分佈曲線較適用於使用具有較大（>200 奈米/分鐘）SiOx 生長速率之生長溶液的 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程。為產生初始近似最佳 SiOx 厚度 220 奈米-240 奈米，所述製程自發射極之未金屬化表面回蝕 0.25 微米至 0.3 微米。如圖 3 中可見，主動區中之剩餘表面濃度仍略高於最佳的 10^{19}/立方公分。對於上述擴散分佈曲線，儘管 SiOx 生長後電池之藍光響應顯著改良，但自發射極主動區回蝕約 0.3 微米後之高表面濃度在經回蝕主動區上產生僅為 50 歐/平方單位-60 歐/平方單位的薄層電阻。此薄層電阻對於高效率電池而言過低。

如以下選擇性發射極部分中所揭露，RTWCG SiOx ARC/SE 理論上應具有 0.5 微米至 0.55 微米之擴散態接面深度（junction depth，xj），且彎折應在距表面約 0.1 微米處，以使 Isc、Voc 及 FF 最大，且因此使電池效率最大。初始表面濃度應為約 6×10^{20}/立方公分，且最終表面濃度（自未金屬化表面回蝕約 0.2 微米後）應為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分。回蝕後，所得未金屬化發射極區域之擴散分佈曲線應具有陡峭斜率，其產生強前表面場。對於高效率電池，在塗佈前，發射極之薄層電阻應為 20 歐/平方單位-25 歐/平方單位，且在 RTWCG SiOx ARC/SE 形成後

為 110 歐/平方單位-120 歐/平方單位。

邊緣分離

結晶矽太陽電池加工中所用之晶圓通常摻雜硼，且 n 型接面一般擴散至 p 型基板中。標準 n 型摻雜通常使用市售磷源進行。與來源無關，磷不僅擴散至所要晶圓前表面中，而且擴散於邊緣及後表面上。此在太陽電池前側與後側之間產生分流路徑。出於此原因，已設計各種邊緣分離技術，包含電漿蝕刻及雷射切割。作為標準操作，邊緣接面分離或移除圍繞晶圓邊緣之路徑通常藉由使電池『幣樣堆疊（coin stacking）』進行。將堆疊之電池置於電漿蝕刻室內以移除曝露之邊緣。

通常不嘗試移除後接面。大多數製造商在後側使用鋁金屬膏或摻雜鋁之銀膏，以期望鋁作為 p 型摻雜劑攙雜（alloy）矽，從而破壞任何 n 型層。選擇後側鋁接觸之焙燒條件以中和其作用，由此取得的成功通常有限。令人遺憾地，鋁/矽熔融區域之熱梯度區域熔融結合磷在鋁/矽中之極其不良的溶解性通常造成對 n 型層之破壞無效。此產生弱後表面場，最終產生低電池效率。

除非移除圍繞晶圓邊緣之寄生發射極擴散，否則大多數工業電池具有可能低至 60%之極低填充因子。本領域中已知多種不同方法在矽太陽電池上執行邊緣分離，包含（但不限於）電漿圓筒蝕刻、習知雷射開槽、乾式蝕刻、線內濕式蝕刻（inline wet etching）及施配蝕刻膏。水射流導引雷射（water jet-guided laser）為一種新興的新穎雷射製程，

其可能克服習知雷射之問題。

直至數年前，電漿圓筒蝕刻為太陽電池之邊緣分離的標準製程，但用適當線內製程替換所述製程受到極大關注。分批技術因堆疊及去堆疊大量晶圓而在製程流（process flow）中產生強破壞。此問題使得一些太陽電池製造商選擇去除破壞性製程步驟，儘管其所付出的代價為電池效率顯著降低。最成功的新穎邊緣分離製程之一為雷射刻劃，其據稱適用於線內加工，且無需接觸晶圓。

一般認為中斷與電漿圓筒蝕刻相關之製程流極為不利。雷射及蝕刻製程各具有特定優點及本領域中已知之一些主要缺陷。因此，習知雷射邊緣分離之替代方法必須評定是否可進一步提高邊緣分離步驟之商業效能。

藉由增強後表面場獲得較佳紅光響應。增強後表面場之已知方法為使用 n+pp+-Si 擴散電池結構。旋塗擴散劑後，藉由管式擴散進行擴散，其中晶圓排列成使得具有相同摻雜劑類型之晶圓表面彼此面對。儘管此技術已證明可產生良好效率矽太陽電池，但其確實需要其他旋塗及去除有機物雙重步驟。這些額外步驟提高製造成本，且降低製程流，從而使其不適用於大量太陽電池製造。

相較於使用網版印刷鋁後表面場（aluminum back surface field，Al-BSF）之傳統 n+p Si 電池結構，進行硼擴散之 n+pp+ Si 電池結構產生更高效電池。其藉由改良矽太陽電池之後表面鈍化，藉由產生減少後表面複合且提高近紅光及紅光收集效率之較強後表面場進行。用 p+nn+ Si 電

池結構替換n+pp+ Si電池結構可延長有效少數載流子主體壽命，從而產生較高開路電壓。

根據本發明，較佳線內製程應無需邊緣分離製程步驟以及電池堆疊及去堆疊。藉由在擴散步驟期間遮蔽電池邊緣，可防止電池邊緣重擴散。圖 4 展示預期傳送帶型擴散設備。矽晶圓置於具有低熱導率之半導體級陶瓷板之間，所述半導體級陶瓷板的擴張及收縮常數類似於矽基板之擴張及收縮常數。陶瓷板安裝於下擴散室之側壁，且由上部不鏽鋼構件緊固在適當位置。所述設備中所用之耐熱不鏽鋼應為半導體級不鏽鋼，且雜質外擴散少。

潔淨的矽基板一般疏水，造成於本領域中熟知之問題。可藉由在室溫或接近室溫下在潔淨矽基板上噴灑水性擴散源（諸如稀磷酸及稀硼酸）產生非均一擴散源層。據推斷，在 175℃至 200℃之溫度下，在高於大氣壓力 20 托-50 托之微正壓下噴灑 1 秒-5 秒可防止上述問題。

線內溫度勻速上升及勻速下降應在氮氣環境中進行。如上所述，在 50℃/分鐘至 100℃/分鐘之快速溫度勻速上升開始時塗覆擴散源。實驗結果產生極均一擴散源層，然而，在進行擴散且移除擴散玻璃後，觀察到污染，尤其在摻雜硼之表面上。污染問題藉由在達到擴散溫度前 1 分鐘至 2 分鐘添加少量氧氣流至連續氮氣流中來克服。隨後，在不應超過 50℃/分鐘之溫度勻速下降的前 1 分鐘-2 分鐘後中止氧氣流。

圖 4 中之機械遮罩阻斷擴散源使其不能覆蓋電池邊

緣，由此亦阻止來自相對表面之任何交叉擴散。藉由使用此簡單的線內擴散技術（其中擴散源在快速溫度勻速上升（50-100℃/分鐘）開始時沈積），可在矽晶圓之兩個相對面上同時獲得優良品質 n+擴散層及 p+擴散層。此外，根據本發明，儘管存在機械遮罩，但仍可能發生的電池邊緣的任何不適宜交叉摻雜可在 RTWCG SiOx ARC/SE（TO）製程期間蝕刻掉。因為此方法無需邊緣分離製程步驟，故其相應地降低加工成本，同時提高 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池效率。

藉由使用上述擴散程序，RTWCG n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si 結晶矽太陽電池效率因如下原因而提高：形成強後表面場、後表面上複合中心之密度較小以及前接觸及後接觸電阻顯著降低。在對網版印刷前金屬化及後金屬化進行一些改良下，需要低得多的退火溫度。降低之退火溫度因降低加工步驟之能量消耗而降低製造成本。此外，優良品質 RTWCG SE 特徵之分流電阻（shunt resistance，Rsh）將提高，使得前柵線與接面不太可能短路。

液體擴散源之優點為本領域中已知。危險的化學摻雜劑（諸如氧氯化磷（n+摻雜）、膦（n+摻雜）、三氯化硼（p+摻雜）、三溴化硼（p+摻雜）及二硼烷（p+摻雜））可替換為安全的稀磷酸（n+摻雜）及硼酸（p+摻雜）。

建議使用液體擴散源作為產生線內同時 n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si 擴散之擴散劑實例。亦建議物理遮蔽之實例（圖 4）。於本領域中具有通常知識之任一者應瞭解，簡單地用

任何其他類型之擴散源（諸如固體、氣體、液體、網版印刷擴散源、旋塗擴散源或任何其他邊緣遮蔽方案）替換液體擴散源，繼而使用 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程之任何衍生製程自 n+/p Si、p+/n Si、n+/p/p+ Si 或 p+/n/n+ Si 太陽電池結構之邊緣移除非所需擴散雜質不背離本發明之教示，因此仍由本發明涵蓋。

網版印刷前接觸及後接觸及一步前接觸及後接觸退火

光譜實驗室（Spectrolab）在 20 世紀 70 年代末藉由網版印刷金屬化引入地面矽太陽電池接觸。儘管此製程的確已經受住時間的測試，但由此類型金屬化產生之接觸存在嚴重侷限性。為使接觸具有足夠低的接觸電阻，發射極表面必需具有高摻雜濃度。由於前側基於銀之柵線的寬度相對較大（150 微米），故縱橫比相對不良。其具有相對較低的導電性，且最後在通常覆蓋電池之整個後表面的鋁金屬的退火溫度下沿（111）平面產生尖峰。儘管藉由網版印刷金屬化獲得之接觸具有缺陷，但其具有高度成本競爭性，且對於高產量製造極具可調整性。迄今為止，尚無其他可行技術可在成本或可調整性方面競爭。

網版印刷金屬化中所用之膏由以下物質構成：小金屬粒子、低熔點玻璃複合物（玻璃料）以及有機黏合劑及溶劑。對於習知 n+/p 矽電池結構，膏通常含有銀（Ag）粉末。為降低接觸電阻，可添加提高前接觸之下方 n 型區域之摻雜濃度的含磷化合物至膏中。對於後表面膏，通常使

用 Al 來摻雜下方 p 型區域。在網版印刷各側後，立即藉由在 350℃-400℃之溫度下加熱以乾燥膏。隨後通常將接觸在帶式爐中在高達 900℃下焙燒，所述溫度高於 Ag-Si 共熔溫度 835℃。

本領域中熟知基於 Ag 之前柵對 n+-Si 發射極的接觸電阻可能對焙燒條件高度敏感。用於後接觸網版印刷之膏主要由銀以及另外某一小百分比之鋁構成。後接觸焙燒之條件亦對確保後接面中和為高度關鍵。當攙雜 Al 膏組分以形成『後表面場』時，溫度梯度區域熔融可能為一重要問題。通常使用紅外燈而非標準熔爐加熱元件進行焙燒。

必須開發具有高產量潛力以及改良金屬覆蓋率、指電阻（finger resistance）、接觸電阻及材料成本的新穎金屬化技術。展示潛在效益之前接觸及後接觸金屬化製程技術為：奈米油墨、金屬氣霧劑噴射、金屬粉末雷射燒結、接觸異質接面及電鍍。最後，電漿氣相沈積（plasma vapor deposited，PVD）之 TiN、TiW 及 TaN 產生銅之障壁層，且為銀及鋁金屬化的潛在替代方法。

在前柵線下使用較厚且較重摻雜之區域為金屬接觸焙燒步驟提供較大寬容度。其使得可使用穿透較深且較具導電性之網版印刷金屬調配物。前網版印刷金屬化及後網版印刷金屬化後，無需其他表面製備，RTWCG 溶液在電池之未金屬化表面上生長 RTWCG SiOx 薄膜。在本發明之一較佳實施例中，將基板浸入 RTWCG SiOx 液體溶液中。浸入技術不僅在發射極之未金屬化部分上生長 SiOx 膜，

而且在電池之邊緣及未金屬化後表面上生長 SiOx 膜。此方法用於進行為產生 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）進行的大部分實驗研究。

已成功地使用其他 RTWCG 技術將 RTWCG 溶液傳遞於基板上。噴塗技術使用特別設計之霧化器在矽電池表面上傳遞薄 RTWCG 溶液膜。在漂浮（floating）技術中，將太陽電池之前側置於 RTWCG 溶液之表面；液體溶液之表面張力使電池不會下沉。施配技術自上方沿平行於柵線之方向展開 RTWCG 溶液。由於溶液之水性組成，彎液面形成，其足夠強從而可防止溶液流出電池。使用機械元件技術及諸如刷子或滾筒之元件傳遞 RTWCG 溶液。某些機械元件需要溶液之黏度經由添加纖維素或任何其他矽非污染性凝膠而增加。

RTWCG SiOx 形成後，用水沖洗電池，隨後由氮氣或乾燥空氣吹乾。儘管水之純度對於其他電池加工步驟很重要，但其對於 RTWCG 膜沖洗並不特別重要。在實驗上，用超高純度水（約 18 兆歐-公分）沖洗之 RTWCG 電池與用簡單較低純度逆滲透水沖洗之 RTWCG 電池的效能無顯著差異。

可去除先前技術 RTWCG SiOx 方法及製程之某些組分（諸如矽源）以形成簡化溶液，其可用於製造高效率低成本矽太陽電池。這些新穎 RTWCG SiOx 溶液具有高生長速率，且產生用作具有極低 AM 1.5 平均加權反射之抗反射塗層（ARC）的優良品質 SiOx 膜。

伴隨 ARC 形成，新穎 RTWCG SiOx 溶液產生多個已知提高光伏電池之效率的其他重要特徵。由此由新穎 RTWCG SiOx 溶液簡化多個昂貴製造步驟，所述溶液在單一製程步驟中同時產生所有增強特徵。

本文所述之 RTWCG SiOx 方法及製程為室溫濕化學製程，其藉由催化作用在矽基板上快速生長基於氧化矽（SiOx）之薄介電膜。用於太陽電池應用之較佳 RTWCG SiOx 溶液的生長速率為約 500 奈米/分鐘。生長溶液可調配成在約 18 秒內生長約 150 奈米之較佳 ARC 膜厚度。由於製造製程流之時間限制，此速度過大。因此，在全面的研究與開發工作（R&D effort）下，在 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程之 SiOx 生長速率與效率增強特徵之間產生折衷。發現較佳 SiOx 生長時間為 25 秒至 1 分鐘。對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池設計，其可轉化為 140 奈米/分鐘至 150 奈米/分鐘之生長速率。對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計，生長速率為 220 奈米/分鐘至 240 奈米/分鐘。

生長速率值可用實驗藉由量測生長適宜厚度之氧化物所要之時間確定。對於超快 SiOx 生長速率溶液，在前一分鐘內，重摻雜 n+矽基板或 p+矽基板上生長之 SiOx 膜的厚度可高達 500 奈米，而對於較長生長時間，經正規化 SiOx 生長速率穩定降低。

隨著 SiOx 膜較深生長，繼續反應所需之氧必須穿過增加之 SiOx 厚度向 SiOx/Si 界面遷移。隨著反應進行，生

長速率愈變愈小。因此，隨 SiOx 生長時間變化，RTWCG SiOx 膜之生長速率並不恆定。此實際上在膜之極佳均一性以及對 SiOx 厚度之較大控制方面具有優勢。

若以潔淨矽基板起始，則 SiOx 膜極均一。圖 5 展示在 8 吋半導體級 c-Si 基板上生長之 400 奈米厚 RTWCG SiOx 膜的 SEM 圖，其具有鏡樣表面。如由橢圓偏光儀所測定，上述 RTWCG SiOx 膜之 SiOx 膜厚度偏差為約 0.5%。AFM 揭露之平均表面粗糙度（average surface roughness，ASR）低至 0.1 奈米。對於潔淨太陽級平坦矽基板，膜厚度偏差小於 1%。

舉例而言，使用橢圓偏光儀在獨立測試設施上對六個太陽級 5 吋 Cz Si 基板中之每一者執行厚度量測。基板上之 SiOx 厚度在 68 奈米-110 奈米範圍內。在各基板上之 5 點厚度量測展示最佳 SiOx 膜中低至 0.75%之離均差至 1.03%之高偏差。

如展示角錐覆蓋之 n+ c-Si 表面上生長之 SiOx 膜的諾馬斯基（Nomarski）顯微圖（X1, 100）的圖 6（a）中所示，潔淨矽基板上生長之 SiOx 膜具有良好一致性。藉由諾馬斯基顯微術採集之圖展示角錐結構之面之間無對比度差異。由此可推斷，RTWCG SiOx 膜生長在於（100）及（111）結晶位向上無任何顯著優先生長的情況下進行。實際上，即使在多孔矽基板上存在的各種結晶位向上生長時（圖 6（b）），亦可推斷 SiOx 膜相當均一且形狀一致。RTWCG SiOx 膜之良好一致性使其可理想地用於紋理化太陽電池

表面。

優良元件之 RTWCG SiOx 膜藉由使用本文揭露且簡單論述之生長溶液調配物生長。SiOx 膜可在以下物質上生長：

i.各種結晶矽基板（諸如 c-Si 及 mc-Si）；

ii.非晶矽基板；

iii.半導體基板，包含（但不限於）III-V 族化合物半導體（諸如 GaAs）及 I-II-VI 族半導體。

除非另外規定，否則本文所述之在小於 100 奈米/分鐘之相對較低生長速率溶液調配物中生長的 RTWCG SiOx 膜均一且形狀一致。

較佳 RTWCG SiOx 生長溶液經由包含如下步驟之全面分步研究與開發工作選擇。

I.選擇 SiOx 生長溶液之組分。

II.選擇 SiOx 生長控制。

III.組成及化學 SiOx 組成及污染控制。

IV.針對具有各種尺寸之大量結晶矽太陽電池測試 RTWCG SiOx 溶液。

V.針對各種金屬化方案測試 RTWCG SiOx 溶液。

VI.測試 RTWCG SiOx 溶液與光阻之相容性。

VII.使用如下技術測試 RTWCG SiOx 之均一性及一致性：

i.高解析度諾馬斯基顯微術；

ii.掃描電子顯微術（Scanning Electron Microscopy，

SEM）；

iii. 透射電子顯微術（Transmission Electron Microscopy，TEM）；

iv.原子力顯微術（Atomic Force Microscopy，AFM）。

VIII.使用如下技術測試 RTWCG SiOx 化學組成及 SiOx 膜各組分之原子濃度：

i.能量分散 X 射線分析（Energy-Dispersive X-ray analysis，EDAX）；

ii. X 射線光電子光譜（X-ray Photoelectron Spectroscopy，XPS）研究及深度分佈曲線；

iii.奧格電子光譜（Auger Electron Spectroscopy，AES）深度分佈曲線；

iv.次級離子質譜（Secondary Ion Mass Spectroscopy，SIMS）深度分佈曲線；

v. 全反射 X 射線螢光（Total reflection X-Ray Fluorescence，TXRF）深度分佈曲線；

vi.傅里葉變換紅外線（Fourier Transform Infrared，FTTR）深度分佈曲線；

IX.氣相分解（Vapor Phase Decomposition，VPD）SiOx 膜表面。

X. SiOx 厚度藉由使用如下技術量測：

i.橢圓偏光儀；

ii.德卡特輪廓儀（Dektak profilometer）；

iii. SiOx 膜側面之 SEM 圖。

XI.使用如下技術測試RTWCG SiOx膜之光學特性(包含隨波長變化之折射率及消光係數):

i.高解析度橢圓偏光儀;

ii.用 UV/Vis 分光光度測定法獲得之隨波長變化的反射率曲線;

iii. SiOx 膜之 SEM 橫截面圖。

XII.使用目前技術之 I-V/C-V 凱思立繪圖儀(Keithley plotter)獲得之隨-100 伏至+100 伏之施加電壓變化的 I-V 曲線及 C-V 曲線,且提取相關電學數據,包含:

i.洩漏電流;

ii.擊穿電壓;

iii.靜電介電常數;

iv.在各種塗佈 SiOx 之矽基板上製造的 Al(Au)/生長態(as-grown)RTWCG SiOx/Si/Au-Ti-Ag 小閘極面積 MOS 電容器曝露於各種環境(包含(但不限於)乾熱、高強度近 UV 輻射及高強度電漿)之前及之後,所述 MOS 電容器上的移動電荷密度;

v.如下物質上的暗及照射 I-V 特徵及 Isc、Voc、FF、Pmax、Rs 及 Rsh:

i.小面積及大面積單晶(c-Si) RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池;

ii.小面積及大面積多結晶(mc-Si) RTWCG SiOx ARC/SE/(TO)太陽電池;

iii.具有網版印刷接觸之習知 n+/p Si 同質接面矽太陽

電池；

iv.特定電池設計，包含（但不限於）：

a）所有後接觸電池

b）球狀太陽電池

c）垂直多接面（vertical multi-junction，VMJ）電池。

XIII.裸電池與 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程後之相同電池的效能數據。

XIV. RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池曝露於各種環境後的效能數據。

XV.內部及外部量子效率曲線。

用於測試之大多數太陽電池為具有平坦或紋理化發射極表面之習知 n+/p (P,B) Si 網版印刷金屬化電池。電池獲自各電池製造商，因此並非根據較佳 RTWCG SiOx ARC/SE 方案製造。所得電池尤其偏離 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池設計之理想製造方法。

SiOx 薄膜各組分之大多數原子濃度藉由 XPS 獲得；其他較厚 SiOx 膜各組分之原子濃度藉由 AES 獲得。除非另外規定，否則 SiOx 薄膜之 XPS 及 AES 深度分佈曲線橫座標中的深度參考 Ta_2O_5 濺鍍率計算。所選樣品之橢圓偏光儀數據以及經蝕刻特徵之德卡特分佈曲線（Dektak profile）展示 SiOx 膜之實際厚度多達對應於 XPS 或 AES 深度分佈曲線之橫座標的厚度的 2 倍。

由於需要大量實驗數據確定較佳 RTWCG SiOx 溶液調配物，故大多數測試在小面積太陽電池或 Si 基板上進

行。設計出簡單方法來使太陽電池效能結果與 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 特徵（諸如 SiOx 厚度、反射率及自發射極之未金屬化表面回蝕的程度）相關聯。

舉例而言，在一系列 SiOx 厚度實驗中，使用具有鏡樣表面之 n+及 p+ c-Si 測試基板。通向正型光阻之光微影遮罩為狹窄微米級線以及較大毫米級未覆蓋區域。較大的無光阻區域充當可見光導引以在較窄的線中生長適當厚度之 SiOx 膜，其可用於德卡特輪廓測定法（Dektak profilometry）。應提及薄膜顏色與其厚度之間存在本領域中熟知之關係。在較大面積之無光阻基板上觀察到正確 SiOx 膜厚度後，自生長溶液提取樣品，用水沖洗，乾燥且移除光阻。隨後由 SiOx 膜移除之前及之後的德卡特分佈曲線步階之間的差值計算 SiOx 膜厚度以及發射極回蝕之程度。

藉由全面的實驗研究，現已知 RTWCG SiOx 生長溶液可含有大量金屬離子 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$之組合，其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4。這些金屬離子包含（但不限於）諸如 Ti、Co、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Sr、Ce、Ba、Zr、Nb、Ru、Rh、Pb 及 Pd 之金屬離子。將含有上述離子之各種無機金屬氧化物與其他成分一起溶解於酸性水溶液中，以使生長溶液與矽基板之間發生還原氧化（氧還）反應。在較佳生長溶液中，SiOx 厚度與伴隨的回蝕矽太陽電池之未金屬化表面之量之間存在適宜比率。

其他 RTWCG SiOx 溶液調配物產生良好結果，且包含

Al、Sb、Be、Bi、Ce、Hf、Ta、Ti 及 Zr 之各種無機金屬氧化物。本領域中已知可使用這些無機金屬氧化物產生單層或多層抗反射塗層，如 H. A.麥克萊德（H. A. McLeod），薄膜濾光片（Thin Film Optical Filters），紐約，麥克勞-希爾出版公司（McGraw-Hill）(1989)之第 3 章及第 9 章中所述。

據研究包含（但不限於）Bi、Ti、Co、V、Ce、Al、La 及 Mg 之各種金屬氯化物及氟化物用作 RTWCG SiOx 生長溶液之組分亦具有相對良好結果。上述段落中所列之一或多種金屬離子之組合產生基於酸之 SiOx 生長溶液。各種溶液之生長速率介於數奈米/分鐘至高達 500 奈米/分鐘。

RTWCG 介電膜由 Si-O-x 構成，其中 Si 為矽，O 為氧，且 x 可為氮、碳、氟或氫。在小很多之程度上，膜亦由微量 Si-O-M 構成，其中 M 為金屬離子。較佳 SiOx 膜之 XPS 深度分析展示大部分微量金屬經氧化或鍵結於 Si、N 及其他非金屬微量雜質。藉由分析蝕刻 Si、Ti、SiC、BN、TiO_2、熱 SiO_2 及各種其他金屬標準物之離子精確測定用於計算結合能(bonding energy)值在解卷積峰(deconvoluted peak)中之 SiOx 組分之原子百分比的敏感度因子（sensitivity factor)。

由金屬氮化物（諸如 Bi、Ti、Co、Cu、Se 及 Ce）構成之各種 RTWCG 生長溶液產生具有高 Si-O-M（例如 Si-O-Cu、Si-O-Bi、Si-O-Se）濃度之膜。這些膜可導電，

在太陽光譜之可見光部分中透明，且具有約 10%之相對較低 AWR。Si-O-M 膜可用作本領域中已知之透明導電氧化物（transparent conductive oxide，TCO）的較高品質較低成本替代物。RTWCG TCO 具有各種電子及光電子（光子）應用，包含在製造高效率低成本薄膜太陽電池中之應用。

上述 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$（其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4）金屬離子之各種類別及組合為氧還水性組分或催化劑。非侵入性添加劑可包含（但不限於）NH_4F、HF、HCl、H_2O、HNO_3、H_2O_2 及二氧化矽源。根據本發明，這些添加劑可尤其用於調節化學組成、調節膜之金屬及非金屬雜質濃度、改變 RTWCG SiOx 膜之生長速率，及調節回蝕未金屬化發射極表面之速率。

先前 RTWCG SiOx 相關專利（亦即美國專利 6,080,683、美國專利 6,593,077 及美國專利 6,613,697）中揭露用於大量應用之數種生長溶液調配物。本文中描述特別調配用於高效率低成本結晶太陽電池應用之 RTWCG SiOx 溶液。開發這些新穎 RTWCG 溶液之重點不僅為低成本且環保之調配物，而且為可進行增加數目之任務的調配物。

彎折與尾型發射極擴散後，習知網版印刷金屬化產生前接觸及後接觸。RTWCG 製程允許使用網版印刷膏，其提供較低接觸電阻且更具導電性之前柵接觸。最後，單一步驟 RTWCG SiOx 生長溶液同時進行如下操作：

i.當場清洗包含金屬化的電池表面；

ii.可能產生優良品質邊緣分離；

iii.產生低反射率 SiOx ARC；

iv.鈍化電池表面，包含基於 Ag 之前接觸及 Al 後接觸；

v.產生優良品質選擇性發射極（SE）；

vi.產生紋理化 SiOx（TO）表面。

連同強前表面場的固有形成，上述 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）特徵促成矽太陽電池之效率顯著提高。相較於本領域中已知之其他高效率電池設計，RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）技術藉由去除某些加工步驟（包含一些需要能量之熱步驟）而大大降低製造成本。

特別關注本文所述之 RTWCG SiOx 生長溶液之各種 Me^{3+}/Me^{5+} 氧還系統、氧化催化劑及非侵入性組分的開發。非侵入性組分使 SiOx 之金屬雜質濃度最小，且產生充分鈍化矽表面之低反射率透明 SiOx 膜。需要所述溶液自發射極之未金屬化表面回蝕適合厚度而不破壞電池金屬化之完整性。

如本文所述，較佳 RTWCG SiOx 生長溶液使用氧還系統、水性均質氧化催化劑及非侵入性無機添加劑。各峰之 XPS BE 分析展示微量未氧化金屬僅存在於表面上。SiOx 主體區域中發現的雜質的約 100%與氮、矽或氧形成穩定化合物。此觀察結果適用於在 Si 以及研究之所有其他基板（諸如 GaAs 及 IV 族、III-V 族、I-II-VI 族之其他半導體基板）上生長之 RTWCG SiOx 膜。

先前技術之 RTWCG SiOx 方法及製程描述於美國專

利 6,080,683、美國專利 6,593,077 及美國專利 6,613,697 中。這些方法及製程開發用於大量元件應用，且可能對於高效率低成本結晶太陽電池應用並非較佳，尤其因為：

i.相對較高之金屬雜質含量；

ii.相對較低之生長速率，此對於大量太陽電池製造可能不實用；

iii.由於在含強氟化物之溶液中較長時間生長而可能產生金屬化不相容性；

iv.相對較高之反射率；

v.形成較低品質 SE，其中無感層之整個厚度經不適當地回蝕，由此推斷產生較少 SE 效益，同時不能進行在邊緣遮蔽下擴散之電池的太陽電池邊緣分離；

vi.可能與較佳彎折與尾型擴散分佈曲線不相容；

vii.不能伴隨 RTWCG SiOx 生長形成紋理化 SiOx(TO)膜。

最初，在實驗上使用各種有機矽源來生長 RTWCG SiOx 膜，包含（但不限於）基於 $(CH_3)_3SiOK$、$(CH_3)_4NOH:10SiO_2$、$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$、$[(CH_3)SiO]_4$、$CaSiO_3$、$CaSiO_2$ 及$[(CH_3)Si]$之溶液。所得 SiOx 膜之品質一般次於藉由使用無機水性矽源（諸如氟矽酸鹽、氯矽酸鹽及溴矽酸鹽）生長之 SiOx 膜。所用氟矽酸鹽、氯矽酸鹽及溴矽酸鹽之一些特定實例包含(但不限於)氫氟矽酸、四氯化矽、四氟化矽、四溴化矽、二氯矽烷及矽膠。所用其他無機矽源包含(但不限於)K_2SiF_6、$Mg_2Si_3O_8$、$MoSi_2$、

Na_2SiO_3、SiS_2、$ZrSi_2$、Mg_2Si、H_2SiF_6、NH_4SiF_6、SiO_2 及 SiO。所得溶液具有不同生長速率、電學及介電特性，且與在 n+/p 矽太陽電池上形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）結構不同程度地相容。

為產生用於矽太陽電池應用之較佳 RTWCG SiOx 生長溶液調配物，RTWCG SiOx 生長溶液調配物包含各種金屬離子 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$，其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4。已成功地用於提高生長溶液之生長速率及/或降低氧化物中金屬濃度程度的一些金屬離子包含（但不限於）Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Ru、Rh、Ag、Ta、Os、Ir、Pt、As、Sn、Pb 及 Bi。各種金屬離子之功能為作為氧還組分，例如 $K_3Fe(CN)_6$ 形成 Fe^{2+}/Fe^{3+} 氧還系統。其他金屬離子充當提高 RTWCG SiOx 薄膜之生長速率的均質氧化催化劑組分。

非侵入性添加劑包含（但不限於）NaF、KOH、NaF 及 NH_4F 及 HF、HCl、H_2SO_4、H_2O 及 H_2O_2。這些添加劑可調節生長速率，減少諸如由金屬及非金屬雜質所致之光及電損耗，及調節回蝕未金屬化之發射極表面之速率。然而，在 SiOx 生長溶液之所有有機組分替換為無機組分後，出現 SiOx 品質之顯著改良。

產生最佳品質 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）特徵之較佳 RTWCG SiOx 生長調配物不再含有矽組分。這些較佳調配物不僅可降低成本，而且可維持 SiOx 膜厚度、生長速率及回蝕之間的理想平衡。

過渡元素通常參與氧還反應。對 RTWCG SiOx 生長製程及發射極之未金屬化表面回蝕很重要的兩種氧還反應為原子轉移反應（諸如氧化加成/還原消除）及電子轉移反應。基本的氧還反應為「自交換」反應，其涉及氧化性物質與還原性物質之間的退化反應（degenerate reaction）。相對大量之有機化合物（諸如氯化 N-(正丁基)吡啶鎓）及無機物（諸如 $K_3Fe(CN)_6$）產生電子交換，諸如 Fe^{2+}與 Fe^{3+}離子之間的電子交換。

已發現無機金屬氧化物、無機金屬氯化物及無機金屬氟化物之諸多組合，且其用於產生 RTWCG SiOx 生長溶液。如下段落含有高度精簡的實驗研究主體，其自先前 RTWCG 技術中發現的次佳較複雜溶液開發出較佳簡化 RTWCG 生長溶液。新穎 RTWCG 生長溶液在膜中引入較少金屬組分，具有較高生長速率且較適合於大規模製造低成本高效率 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 矽太陽電池。

圖 7 展示在(100)p-Si 基板上生長之先前技術 RTWCG SiOx 薄膜的 XPS 深度分佈曲線。生長溶液由以下物質構成：3 體積份用二氧化矽飽和之 34% H_2SiF_6、2 體積份 60% H_2TiF_6(水溶液)、1 體積份 5%氯化 N-(正丁基)吡啶鎓及 2 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$(水溶液)[來源：圖 1，美國專利 6,613,697 B1]。所述生長溶液由於約 20 分鐘之長生長時間而對於在製造環境中產生 SiOx ARC 並不十分實用。Si 及 O 原子深度分佈曲線相當恆定，使得其 AM1.5 AWR 值僅略低於經最佳化之習知 CVD 沈積之 SiNx ARC 膜。

去除所有有機組分後，膜之品質改良。圖 8 中之 AES 深度分佈曲線為在 3 分鐘內由經如下物質構成之無機生長溶液調配物在 p-Si 基板上生長之 110 微米厚 SiOx 膜的深度分佈曲線：5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。由於 Fe 濃度相對較低，故此 SiOx 膜具有用於太陽電池應用之良好電學及介電特性。其為與太陽電池之前接觸及後接觸金屬化完全相容的初始 RTWCG 溶液調配物之一。然而，可見光之總反射率僅略低於緩慢生長速率 SiOx 溶液調配物(圖 7)。n+-Si 發射極表面之未金屬化部分未回蝕至足以形成優良品質選擇性發射極。如本文所示，RTWCG SiOx 膜之金屬含量可藉由在其他較佳生長溶液調配物中生長或藉由增加在稀 HF（水溶液）中之短蝕刻步驟而進一步降低。

具有 Si 源組分且生長低金屬 RTWCG SiOx 膜之較佳溶液由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份至 5 體積份 20 公克 $Co(OH)_2$ 溶解於 1 公升水中之溶液。圖 9（a）中展示使用此較佳溶液調配物之生長態 SiOx 膜的 XPS 表面研究。藉由高效 XPS 系統僅發現微量 Fe。此 SiOx 膜之低(5.4%)平均反射率由圖 9（b）中所示之膜的梯度折射率來解釋。

使用橢圓偏光儀發現生長態膜之表面上的折射率為約 1.4。此值與膜表面之原子化學組成良好地一致，其中 31.5%為矽，62%為氧，且 5.6%為碳。少量氮、氟、微量

鐵及其他金屬以及非金屬雜質總共占膜表面組成之 0.9%。

如圖 9（b）中顯而易見，膜之表面富含 SiO_2。然而，朝向 SiOx/Si 界面，SiOx 組成變得逐漸更富含矽。SiOx 膜具有梯度折射率，其隨深度自表面處之約 1.4 增加至 SiOx/Si 界面處之約 3.5。此梯度折射率解釋了膜之低反射率。

RTWCG SiOx 膜之 TXRT 深度分佈曲線展示金屬雜質之最大濃度處於或接近膜之表面，可能是由來自生長溶液的吸收所致。生長 RTWCG 膜，隨後水沖洗之後，大多數表面金屬污染物可藉由溫和 HF（水溶液）蝕刻移除。圖 10 中之 XPS 深度分佈曲線中展示 SiOx 膜之主要組分的原子濃度。膜在由如下物質構成之溶液中生長：3 體積份用二氧化矽飽和之 H_2SiF_6、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。用水沖洗所得 RTWCG SiOx 膜，隨後在稀氫氟酸溶液（1 體積份 HF（濃溶液）對 64 體積份 H_2O）中蝕刻 15 秒。最後，用 DI 水沖洗樣品，且用氮氣乾燥。溫和蝕刻產生較低含量之金屬雜質。Fe 之原子濃度自約 1.3%降至儀器偵測極限 0.1%以下，且同樣，Ti 自約 1%降至亦低於儀器偵測極限。作為增加之利益，溫和蝕刻產生紋理化 SiOx 膜表面，其使 AM 1.5 AWR 自初值 4.9%降至 3.08%。

在本發明之一較佳實施例中，RTWCG 溶液由如下物質構成：2 體積份 H_2TiF_6、2 體積份用 SiO_2 過飽和之膠狀二氧化矽及 1 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。在平滑 n+/p c-Si

晶圓上生長之平滑 RTWCG SiOx 膜具有極低 AM1.5 AWR 4.78%。參見圖 11，所述溶液產生類似於圖 10 之膜（Si 濃度隨深度逐漸增加）的膜。其折射率隨深度自 1.35 之表面值增加至 SiOx/Si 界面處之 3.5。已展示膜之表面碳大大提高膜之化學穩定性，而對梯度折射率無很大影響。

已發現生長態 SiOx 膜高達 1%之相對較大表面金屬雜質濃度在很大程度上由商品級 H_2SiF_6 矽源組分引入，所述組分廣泛用於在矽及其他基板上近室溫液相沈積（liquid phase deposition，LPD）SiO_2 膜。已嘗試用其他 Si 組分來替換傳統 H_2SiF_6 矽源組分。圖 12 展示使用由如下物質構成之生長溶液生長之 RTWCG SiOx 膜的 XPS 深度分佈曲線：5 體積份 70% NH_4SiF_6（水溶液）、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份藉由將 10 公克 $Co(OH)_2$ 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中製備之溶液。n+-Si 基板上之生長態膜具有低於 XPS 偵測極限之 Ti 及 Fe 原子濃度。140 奈米厚膜在 400 奈米-1200 奈米光譜內之 AM1.5 AWR 為 5.14%。

自 RTWCG SiOx 生長溶液調配物去除矽源組分使得 SiOx 生長速率提高且具有足夠回蝕深度，以形成保持網版印刷前接觸及後接觸之完整性的極佳品質選擇性發射極，且使得所得 SiOx 膜之金屬雜質濃度降低。以下為較大量測試調配物中之兩個實例。

圖 13 展示使用如下物質之溶液在 n+ c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜的 XPS 深度分佈曲線：2 體

積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份 H_2O。在大量 n+p c-Si 及 mc-Si 小面積矽太陽電池上測試上述 RTWCG 溶液之具有不同組分濃度之形式。由所得高品質 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構獲得良好結果。生長態 SiOx 膜中所含之金屬雜質之量因較長的生長後水沖洗時間而減少。Fe 及 Ti 金屬雜質之原子濃度低於 0.1%，且形成 Si-Me 或 Me-O 鍵，如由氧、矽、鈦及鐵峰之 XPS 結合能所發現。

在 RTWCG SiOx 生長期間回蝕之未金屬化發射極表面之厚度取決於溶液濃度，其可經改變以產生優良品質選擇性發射極，同時生長最佳厚度之 SiOx ARC 膜。舉例而言，特定調配物由相對較高濃度之 H_2TiF_6 及 $K_3Fe(CN)_6$ 構成。在平滑 n+/p c-Si 發射極表面上生長 140 奈米厚 SiOx ARC 膜之時間為約 50 秒。所述溶液產生 AM1.5 AWR 為 6.45%之膜，且自未金屬化發射極表面回蝕 0.18-0.22 μm 之深度。

圖 14 展示在 n+ c-Si 基板上由如下物質之較佳生長溶液（下文稱作 VT 溶液）生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之組分的 XPS 深度分佈曲線：1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份至 3 體積份的 1 公克-5 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中之溶液。VT 溶液滿足形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE 之所有必需要求，且提供最高效率增益之一。其與前表面及後表面金屬化完全相容。發現主要集中在膜表面之金屬雜質的濃度低於美國國

家航空航天局格倫研究中心（NASA Glenn）之高解析度 XPS 系統的儀器偵測極限。

由諸如圖 13 及圖 14 中所用之生長溶液在重摻雜 n+ 表面上生長平滑 120 奈米-150 奈米厚 SiOx 膜。其生長態 AM1.5 AWR 值 5%至 9%藉由另一 TO 形成步驟減小。平滑 SiOx 膜對於可見光輻射為高度透明，尤其朝向 400 奈米 -1200 奈米 AM 1.5 太陽光譜之波長下限。在波長下限，所有其他標準單層（尤其多層 ARC）吸收最高。實施實例展示即使對於 240 奈米厚 SiOx 膜，可見光之吸收亦低於 1%。

在很大程度上，VT 及相關生長溶液之最昂貴組分為 60% H_2TiF_6（水溶液）組分。此外，已觀察到化學品批次之間存在品質問題，尤其若獲自不同供應商。出於經濟及品質控制原因，在實驗室中產生此組分。每公升 10%-50% HF（水溶液）溶解 10 公克至 275 公克範圍內之任何量的工業級 TiO_2 銳鈦礦。直接添加 2 公克至 50 公克 V_2O_5 至其中，或首先將 2 公克至 50 公克 V_2O_5 溶解於 10%至 30% HCl（水溶液）中且產生 V_2O_5/HCl（水溶液）與 H_2TiF_6/HF（水溶液）之不同比率混合物。使用超高純度水、半導體級 HF 及半導體級 HCl。

含有較高濃度 V+離子組分之 SiOx 生長溶液以逐漸提高之生長速率產生 SiOx 膜。表 1 展示在 n+-Si 基板上同時產生 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構所必需之時間長度。視添加至恆定量 V_2O_5 組分中之 TiO_2 源之量而定，130 奈米-150 奈米之 SiOx 厚度（參見表 1）需要不超過 1 秒至約 15 秒。在此實驗及多個其他類似實驗中，SiOx 厚度由

預先建立之色碼（color code）及/或藉由使用光阻遮蔽之矽表面的德卡特分佈曲線估算。

由於電池之先行部分（leading part）與電池之滯後部分（lagging part）之間的生長時間差異較小，故在工業環境中難以控制表 1 中之超高生長速率。若一些部分曝露於溶液即使少量之額外時間，則所得 ARC/SE/TO 結構在電池上將不均勻。經驗為溶液應經調整為在至少 20 秒且最佳 25 秒至 1 分鐘內生長 ARC/SE/TO 結構。

溶解於 HF（濃溶液）中之 TiO_2 濃度	溶解於 HF（濃溶液）中之 V_2O_5 濃度	150 奈米 SiOx 厚度之氧化時間
373 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	15 秒
298 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	3 秒
224 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	1 秒
149 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	<1 秒
75 公克 TiO_2/公升	52 公克 V_2O_5/公升	<1 秒

表 1.數種生長溶液生長金屬藍 RTWCG SiOx 膜所需之時間。V_2O_5 組分之濃度保持恆定（52 公克/公升），而 TiO_2 銳鈦礦組分之濃度變化。

圖 15 展示在重摻雜磷之 n+c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線。用於產生所述膜之超低成本生長溶液由如下物質構成：1 體積份至 3 體積份的 10 公克/公升 TiO_2 銳鈦礦溶解於 15% 至 30% HF（水溶液）中之溶液及 1 體積份至 2 體積份的 3.5 公克/公升 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中之溶液。此溶液生長 130 奈米-150 奈米厚 RTWCG SiOx 膜所需之時間為 20 秒

-30 秒。

較高生長速率溶液（諸如圖 15 中所用）相較於較低生長速率溶液更富含矽，甚至在膜表面亦如此。出於此原因，較快生長溶液產生表面折射率高達 2.2 且逐漸增加至 SiOx/Si 界面處之 3.5 的膜。朝向 SiOx/Si 接面，矽濃度逐漸增加，而其氧原子濃度隨 SiOx 深度逐漸減少。儘管這些富含 Si 之 SiOx 膜的反射率高於圖 10 中 SiOx 膜之反射率，但其 AM 1.5 AWR 仍遠低於 10%。相較於目前技術之任何其他單層，這些富含矽之 SiOx 膜在可見光譜中更透明，且比多層 ARC 透明得多。

產生 150 奈米厚優良品質 RTWCG SiOx 膜之高生長速率超低成本溶液藉由將單一金屬氧化物、金屬氯化物或金屬氟化物組分溶解於各種濃度之 HF 水溶液中來製備。本文所述之過渡金屬元素之氧化物為較佳金屬氧化物組分。SiOx 生長速率隨著金屬氧化物組分之濃度增加而提高，且在較小程度上隨著所用 HF 之濃度增加而提高。

溶解於 HF（水溶液）中之五氧化二釩溶液為藉由將金屬氧化物組分溶解於 HF 中產生的生長溶液之一實例。圖 16 展示在重摻雜磷之矽基板上生長 130 奈米至 150 奈米厚 RTWCG SiOx 膜所需之時間長度與溶解於 50% HF（水溶液）中之 V_2O_5 之正規化量的曲線。SiOx 生長速率在較大程度上取決於 HF 中之 V_2O_5 濃度，且在較小程度上取決於 HF 水溶液之稀釋度。將不同量之 V_2O_5 溶液溶解於不同 HF（水溶液）濃度中。在類似的重摻雜磷之 n+-Si 基板上，使用不同

生長溶液生長 140 奈米厚 SiOx 膜。量測形成膜所需之時間，且結果展示於表 2 中。如可見，恆定量之 V_2O_5 溶解於逐漸增強的 HF 濃度中之溶液的生長時間僅相對較小地減少。逐漸增大量之 V_2O_5 溶解於等濃度 HF 中之溶液展示生長時間減少明顯得多。

V_2O_5 濃度小於 7.5 公克 V_2O_5/公升 HF（水溶液）之生長溶液產生釩之原子濃度小於 0.1%的 SiOx 膜。諸如表 2 中 V_2O_5 濃度愈高之溶液產生金屬釩之原子濃度逐漸增加之 SiOx 膜。出於此原因及由在 10 秒以內生長 140 奈米厚 SiOx 膜之超高生長速率溶液產生的品質控制問題，較佳 V_2O_5 濃度為低於 7.5 公克 V_2O_5/公升 HF（水溶液），且較佳 HF 濃度為 10%至 30%。

圖 17（a）展示由 V_2O_5/50% HF（水溶液）生長溶液生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線。在約 30 秒內，在 n+ c-Si 基板上生長約 140 奈米厚膜。如可見，此快速生長 SiOx 膜富含矽，且具有梯度矽及氧深度分佈曲線。在圖 17（b）中展示釩峰處於背景水準（background level），因此，低於 XPS 系統之 0.1%儀器偵測極限。

每公升 HF 之 V_2O_5 公克數	使用如下濃度之 HF 生長 140 奈米厚（金屬藍）RTWCG SiOx 膜所需之生長時間			
	10% HF(水溶液)	20% HF(水溶液)	30% HF(水溶液)	40% HF(水溶液)
1.5 公克 V_2O_5/公升 HF	180 秒	180 秒	180 秒	130 秒
3.0 公克 V_2O_5/公升 HF	54 秒	51 秒	51 秒	45 秒
4.5 公克 V_2O_5/公升 HF	23 秒	23 秒	26 秒	24 秒
6.0 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	14 秒	13 秒	12 秒
7.5 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	11 秒	11 秒	8 秒
9.0 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	8 秒	8 秒	7 秒
10.5 公克 V_2O_5/公升 HF	16 秒	7 秒	6 秒	5 秒
12.0 公克 V_2O_5/公升 HF	12 秒	5 秒	5 秒	4 秒

表 2.使用具有不同量催化劑 V_2O_5 溶解於不同濃度 HF（水溶液）中之生長溶液生長金屬藍 RTWCG SiOx 膜所需之時間。

如本領域中所熟知，XPS、AES 及其他表面分析技術不能偵測具有低原子序之元素（諸如氫）。然而，SIMS 可成功地用於測定 RTWCG SiOx 膜中所存在之氫以及其他雜質之量。圖 18 展示在與用於圖 16 之溶液類似配方的溶液中生長的快速生長富含 Si 之 SiOx 膜中發現的主要非金屬雜質之 SIMS 原子濃度深度分佈曲線。所述膜具有相對較高之碳原子濃度、相對較低之氫原子濃度及甚至更低之

氟及氮原子濃度。

RTWCG SiOx 膜（圖 18）之碳原子濃度顯著高於本領域中已知之低溫 SiOx 沈積的原子濃度。舉例而言，RTWCG SiOx 膜之碳原子濃度比在 250℃之溫度下使用本領域中已知之「原子層沈積（atomic layer deposition，ADL）」的「使用胺基矽烷之超低溫 SiO_2 沈積（Extra Low-temperature SiO_2 Deposition Using Aminosilanes）」（I.鈴木（I. Suzuki）等人)的碳原子濃度高多達兩個數量級。然而，RTWCG SiOx 及 SiO_2 ADL 膜之氫及氮的原子濃度幾乎一致。

因為 RTWCG SiOx 為室溫製程，故氫之原子濃度隨著朝向 SiOx/Si 界面之深度逐漸減少。此表明本領域中已知之氫鈍化作用在 SiOx/Si 界面處最小，且顯然不存在於矽主體中。然而，本文所述之小面積 MOS 元件之 I-V 特徵展示藉由在 RTWCG SiOx 生長後在約 200℃之相對低溫下加熱基板，SiOx 膜中之一些氫使 SiOx/Si 界面充分鈍化。在較高溫度下加熱 SiOx 膜甚至可鈍化一些矽主體缺陷。

在大量小面積太陽電池上進行之實驗展示在超低成本高生長速率 RTWCG 生長溶液中富含 Si 之 SiOx 膜（諸如圖 15 及圖 17 中之膜）之 RTWCG 在成本與電學及介電特性之間提供良好折衷。其可較佳用於在較低成本太陽級 c-Si、mc-Si 或多晶矽基板上形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構。儘管所得膜具有略高反射率，但由這些溶液生長之 SiOx 膜具有低金屬濃度，且與太陽電池上存在之金屬化相容。類似於其他 RTWCG

SiOx 生長溶液，優良品質 SE 及 TO 效率增強特徵同時產生。

太陽電池應用之 RTWCG SiOx 較佳溶液調配物除使用 Fe、Ti、V 及 Co 離子以外，亦存在各種其他 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$ 離子，其中 n 為 0 至 4，且 m 為 1 至 4。特定實例包含（但不限於）金屬離子，諸如：Ti、Co、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Sr、Ce、Ba、Zr、Nb、Ru、Rh 及 Pd。然而，這些離子中有一些僅微弱地催化 SiOx 之生長，使得其對於大量太陽電池製造不實用。舉例而言，最快速 Nb:HF 生長溶液調配物耗用 40 分鐘生長必需厚度之 RTWCG SiOx ARC 膜。

將含有金屬基團之化合物（例如 $K_3Fe(CN)_6$、V_2O_5、TiO_2 銳鈦礦、$Co(OH)_2$ 等）溶解於酸性溶液中，以產生促進基於 SiOx 之薄膜生長同時產生優良品質選擇性發射極的生長調配物。較佳溶液含有各種濃度之 HF（水溶液），且可含有各種濃度其他酸（諸如 HCl、H_2SO_4 及 HNO_3）之組合。HF 組分為回蝕發射極所必需，而其他酸可能為溶解某些不易溶解於 HF 中之金屬離子組分所必需。

溶解於 HF（水溶液）中之 IV 族 Sn^{4+} 及 Pb^{4+} 離子為相對較強的均質 RTWCG SiOx 催化劑。在本發明之一較佳實施例中，基於 Pb 之 RTWCG SiOx 生長溶液藉由每 1 公升 10%-50% HF 溶解 3 公克-7.5 公克 PbO_2 製備。如同所有其他生長溶液調配物，參見圖 19，SiOx 生長速率取決於溶液中催化劑之濃度。

在 80 秒內在重摻雜磷之 n+-Si 基板上生長極均一金屬藍（130 奈米-150 奈米厚）SiOx 層的低成本 RTWCG SiOx 生長溶液可藉由在 1 公升 50% HF（水溶液）中溶解 4.5 公克 PbO_2 製備。所得膜僅含有微量（若存在）Pb 原子濃度，且具有良好電子學/光學特性。可藉由在 10%-50%之間改變 HF（水溶液）濃度來調節由所述溶液回蝕之發射極之厚度，從而產生優良品質選擇性發射極。存在多種共催化劑，其可提高其生長速率而不會顯著增加所得膜之金屬雜質濃度；實例為基於 Ti、Co、V 及 Fe 之化合物。

含有數種氧化離子（包含（但不限於）MnO_4^-及 $Cr_2O_7^{2-}$）之 HF 水溶液亦可用作 RTWCG SiOx 膜生長之均質催化劑。然而，這些催化劑出於各種原因不能充分滿足形成優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構之全部嚴格要求。

致力於開發最有效最低成本且環保的 RTWCG 生長溶液，已成功地使用非金屬催化劑在 n+/p c-Si 及 mc-Si 表面上生長 SiOx。含 VII 族氯、氟、碘及溴離子之酸性水溶液可用於 RTWCG SiOx 生長溶液中。在本發明之一較佳實施例中，RTWCG SiOx 生長溶液藉由將五氧化碘（I_2O_5）溶解於各種濃度之 HF（水溶液）中製備。所述溶液可在不超過 50 秒內生長所要 SiOx ARC 厚度。這些生長溶液與標準結晶 n+/p Si 太陽電池之前網版印刷金屬化相容。所得優良品質 SiOx 膜具有低反射率、充分鈍化發射極之表面，且產生優良品質選擇性發射極。可供吾等使用之所有含碘化合物在

溶解於基於 HF 之酸性溶液中時生長 SiOx 膜，所述含碘化合物包含（但不限於）碘酸（HIO_3）、碘化鉀（KI）及 I_2O_5。

若電池完全浸入超過 1 分鐘，則視網版印刷 Al 膏、燒結溫度及時間而定，I_2O_5:HF 生長溶液可與基於 Al 的後網版印刷接觸反應，從而使其退化。若具有 Al 後接觸之太陽電池完全浸入基於碘之生長溶液，則必須使用高生長速率調配物。當然，可使用除完全浸入以外之其他方法來避免與 Al 後接觸之不適宜反應。電池可漂浮在生長溶液上且發射極面向下，或生長溶液之薄膜可僅塗覆於發射極表面上。

在一個實驗中，調配含有不同量之 I_2O_5 溶解於不同濃度之 HF（水溶液）中的 RTWCG SiOx 生長溶液。I_2O_5 濃度在 0.3 公克/公升-2 公克/公升範圍內，且 HF（水溶液）濃度在 10%-50%範圍內。已確定類似重摻雜 n+矽表面上之 SiOx 生長速率主要取決於 I_2O_5 濃度，且在較小程度上取決於所用 HF 之濃度。2 公克 I_2O_5/1 公升 50% HF（水溶液）之濃度在約 15 秒內產生 130 奈米至 150 奈米厚金屬藍氧化物。0.3 公克 I_2O_5/1 公升 10% HF（水溶液）之濃度在 5 分鐘內生長相同 SiOx 厚度。

關於生長溶液組分之進一步實驗研究揭露，除 HIO_3、I_2O_5 及 KI 以外，有相對大量之含碘化學物質可用於產生改良品質之 RTWCG SiOx 薄膜以用於太陽電池及其他應用。此清單包含（但不限於）：BI_3、I_2O_4、I_2O_5、I_2O_9、IF_5、SiI_4、PI_3、P_2I_4、TiI_4、VI_3、CoI_2、NiI_2、AsI_3、SnI_4、SbI_3、

TeI_4、PbI_2 及 BiI_3。根據本發明，溶解於 HF（水溶液）中之一或多種含碘化學物質之各種組合將催化或共催化 SiOx 膜，且在 n+-Si 或 p+-Si 表面上產生 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構之效率增強特徵。亦已證明上述催化劑在添加至本文所述之數種 SiOx 生長溶液中時可提高在非 Si 基板上生長之 RTWCG 膜的品質。舉例而言，若將 AsI_3 添加至圖 14 中之 VT RTWCG 生長溶液中，則在 p-GaAs 及 n-GaAs 基板上生長之 RTWCG Ga-As-O 薄膜介電層的鈍化能力顯著提高。

相較於習知結晶太陽電池設計，由 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 電池結構獲得之效率增益歸因於顯著較低之光、電阻及複合損耗。所述 RTWCG SiOx 膜之反射率及吸收極低，SiOx 膜具有良好鈍化作用，產生高效選擇性發射極（SE），且由於平滑 SE/紋理化 SiOx 概念而存在固有較低之電阻損耗。

如本文所述之環保 RTWCG SiOx 方法及製程設計成可用於以習知網版印刷金屬化製造低成本高效率結晶矽太陽電池。RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程簡單、可控制，且在不超過 1 分鐘內可進行如下操作：

i.當場清洗矽及金屬化表面；

ii.生長梯度折射率 SiOx 抗反射塗層（ARC），其在製造型 n+p Si 基板上的 AM1.5 平均加權反射率（AWR）為 5%-9%，且在經最佳化 RTWCG SiOxARC/TO 電池結構上的 AM 1.5 AWR 為 3%至 5%；

iii. SiOx 使 SiOx/發射極界面處之懸鍵極其充分地鈍化；

iv.若使用本文所述之遮蔽擴散則產生良好邊緣分離；

v.使用標準網版印刷金屬化層作為遮罩以僅回蝕發射極之主動區，由此產生與大規模低成本製造相容之極佳品質 SE；

vi.產生視情況經紋理化之 SiOx 表面，其可進一步減少光損耗。

本發明之上述及其他目的、特徵及優點將由以下本發明較佳實施例之更特定實例而顯而易見。

實例 1-超低成本 RTWCG SiOX 溶液。

較佳在製造設施中當場使用稀釋化學物質產生超低成本 RTWCG SiOx 水溶液調配物。此不僅顯著降低 H_2SiF_6、H_2TiF_6 及其他溶液組分之成本，而且使製造商之品質控制最佳。

在本發明之一較佳實施例中，自製 RTWCG SiOx 生長溶液調配物無需矽源，諸如 H_2SiF_6 或先前技術 RTWCG SiOX 生長溶液調配物中存在之任何其他矽源。此較佳實施例需要 ACS 級或更高級 HF（濃溶液）、超高純度水（稀釋濃 HF 溶液至所要 10%至 40%濃度）以即 ACS 或更佳等級之 HCl（濃溶液）（亦應稀釋至所要濃度）。亦需要非侵入性水性組分，添加少量（每 1 公升 HF（水溶液）1 公克-10 公克）單一較佳催化劑或較佳催化劑之組合至其中。較佳催化劑具有 ACS 級或更佳等級，且實例包含（但不限於）：二氧化鈦

(銳鈦礦)、五氧化二釩、五氧化碘、鐵氰化鉀、二氧化鉛，且為獲得較佳結果，可使用氧化鈷或氧化鈰。

自同一 FZ c-Si n+/p 擴散晶圓切割兩個樣品。將一個樣品完全浸入超低成本高生長速率基於釩之 SiOx 生長溶液中 10 秒，且將第二樣品浸入超低成本高生長速率基於釩之 SiOx 生長溶液中 40 秒。藉由經緩衝 HF(濃溶液)蝕刻溶液移除所得 SiOx 膜後，獲得剩餘發射極之淨多數載流子濃度深度分佈曲線且展示於圖 20 中。根據說明書製造此實驗之擴散樣品，且由索康實驗室公司(Solecon Laboratories, Inc)執行測試。使用分佈電阻分析方法獲得多數載流子濃度深度分佈曲線，而薄層電阻值藉由四點探針量測獲得。如表 3 中可見，在 10 秒 SiOx 生長時間後，發射極之薄層電阻自其初始 43 歐/平方單位提高至約 114 歐/平方單位，且在 40 秒 SiOx 生長時間後，發射極之薄層電阻顯著更高，為約 695 歐/平方單位。

RTWCG SiOx 生長時間(秒)	0	10	20	30	40
平均 4PP 薄層電阻(歐/平方單位)	43.2	114.4	260	406.8	695

表 3.圖 20 中之 n+/p c-Si 樣品在數個 SiOx 生長時間之平均四點探針薄層電阻值。

實例 2-當場表面清洗及與網版印刷金屬化之相容性

所有實驗用小面積高效率電池均在潔淨室設施中製造，但大多數當前技術之太陽電池製造在非潔淨室環境中進行。非潔淨室環境因在電池表面上引入雜質而不利地影

響電池之效率。作為最後製造步驟之 RTWCG SiOx ARC/SE 製程藉由清洗主動表面及網版印刷前柵線而重獲由於非潔淨室環境而損失之效率。此外，如以下實施實例中可見，當場清洗降低了同一批次以及批次之間的效率離差（efficiency dispersion）。

圖 21.1（a）展示具有角錐紋理化前表面之 c-Si 太陽電池的諾馬斯基圖，所述前表面具有為 25 微米的較高峰谷外觀比（peak-to-valley aspect ratio）。如圖 21.1（b）中可見，RTWCG SiOx 製程與網版印刷金屬化完全相容。由於紋理化表面（參見圖 21.2）之高外觀比，柵線之部分懸浮在角錐之間而不能接觸谷之底部。

在大量塗佈 RTWCG SiOx 之小面積及大面積 c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽 n+/p 太陽電池上檢查前接觸之機械及電完整性。發現較佳 RTWCG SiOx 製程不會不利地影響網版印刷接觸。舉例而言，幾乎所有電池之串聯電阻（series resistance，Rs）在 RTWCG SiOx 塗佈後降低多達 40%。較低之 Rs 促成顯著填充因子（FF）及效率提高。

RTWCG 生長後 Pmax 提高超過 100%不能僅由光損耗減少或固有藍光響應提高來解釋。一種解釋為 RTWCG 生長溶液在生長 SiOx 前立即當場清洗電池表面。此對於由於各種污染物而具有不良表面條件之電池尤其有利，所述污染物降低開路電壓（Voc）及短路電流（Isc）。此外，藉由清洗前接觸，可緩和已知會降低填充因子（FF）之某些金屬化相關條件。

本領域中熟知，在焙燒步驟期間，基於銀之氧化物污染基於 Ag 之網版印刷前接觸及習知基於 Ag 之後匯流排(buss bar)。污染可能降低匯流排之電導率且提高匯流排與互連材料之間的接觸電阻。如圖 20.1(b)中可見，RTWCG 生長溶液不會用 SiOx 覆蓋金屬化層，且實際上清洗氧化物污染，如由圖 20.1(a)中之經氧化 RTWCG 前金屬化層與潔淨銀色生長後金屬化層（b）證實。

在自同一工業用大面積 c-Si 及 mc-Si 電池切割之小面積裸且塗佈 SiOx 之電池上執行長期耐久性測試。這些電池保存在實驗室環境中長達 11 年。測試展示 SiOx 生長後，基於 Ag 之前接觸抗老化且維持其銀顏色、完整性及可焊性。焙燒態 Ag 金屬化表面在曝露於相同實驗室環境相等時間長度後變得氧化且較難焊接。

較佳短 RTWCG SiOx ARC/SE/(TO)製程步驟與習知基於 Al 之網版印刷接觸相容。某些 RTWCG SiOx 生長溶液組分(諸如 H_2SO_4)可使 Al 後接觸厚度略微變薄或使其顏色自淺灰色變為暗灰色，且應避免。

當電池完全浸入生長溶液中時，少量 Al 後接觸溶解。已展示 SiOx 膜之組成與品質均不會因此少量溶解之 Al 而變化，即使所述溶液重複再使用亦如此。在再使用之生長溶液中生長的 RTWCG 膜中 Al 之存在不能藉由 XPS 或 AES 分析偵測到。完全浸入再使用之生長溶液中的小面積太陽電池之效能完全不亞於浸入新鮮溶液中之效能。

幾乎所有 RTWCG SiOx 生長溶液調配物均呈現出使

基於 Al 之網版印刷後接觸充分化學鈍化。此藉由一些長期耐久性測試（包含上述長期測試）明確表明，其中將小面積電池保存在化學實驗室環境中約 11 年。數年後，可見一些裸電池之 Al 後接觸退化為粉末狀外觀。塗佈 SiOx 之電池的 Al 後接觸維持其化學、機械及電學完整性。

實例 3-RTWCG SiOx ARC

太陽電池之效率大部分由其反射率決定，且因此由其保留而非反射太陽能回外界之能力決定。諸多太陽電池製造商仍使用二氧化鈦（TiOx）作為單層抗反射塗層（single layer antireflection coating，SLARC），通常將其噴塗於電池上，隨後烘烤以去除溶劑。相對較低成本 TiOx ARC 之主要缺陷為其具有相對較大（約 15%）AM1.5 AWR。另外，TiOx 膜覆蓋前表面金屬化層，從而需要將其自前匯流排移除，以使得在太陽電池模組製造期間電池可互連成線。

氮化矽（SiNx）ARC 為較佳方法，因為其 AM1.5 AWR 為約 12%。SiNx 藉由化學氣相沈積（CVD）或電漿增強 CVD（plasma enhanced CVD，PECVD）在相對較低溫度下在空氣或真空中沈積。出於製程、維護及尤其資本設備觀點，SiNx 沈積相當昂貴。然而，與 TiO_2 ARC 相反，網版印刷前柵金屬化膏可焙燒穿過 SiNx 薄膜，由此去除另一相對較低產率的製程步驟，即自前匯流排表面移除膜。為進一步降低單層 ARC（single layer ARC，SLARC）膜之相對較高反射率，可使用表面紋理化與雙層 ARC（double layer ARC，DLARC）或三層 ARC（triple layer ARC，

TLARC）。由於其成本相對較高，故工業上尚未使用 DLARC 或 TLARC。

因為 SiNx ARC 日漸成為 c-Si 太陽電池工業標準，故比較 CVD SiNx 與 RTWCG SiOx 膜之光學及電學特性具有指導意義。圖 22 為由獨立實驗室對於其最佳 SiNx ARC 及兩個未經最佳化之 RTWCG SiOx ARC 獲得的反射率曲線。對於經最佳化之 SiNx 膜，400 nm-1200 nm 波長範圍之 AM1.5 AWR 為 12.1%，且對於兩個未經最佳化之 SiOx 膜，400 nm-1200 nm 波長範圍之 AM1.5 AWR 為 8.3%及 8.5%。CVD SiNx 膜之較大反射率主要是因為可見光譜之藍光區的顯著反射率提高。本文提供之 AM 1.5 平均加權反射率（AWR）值使用本領域中已知之來自 R.哈斯通（R. Hulstrom）, R.伯德（R. Bird）及 C.瑞奧登（C. Riordan），「所選地面條件之太陽光譜照射度數據集（Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions）」，*太陽電池*（*Solar Cells*），第 15(4)卷，第 365-391 頁, 1985 的 AM1.5 光譜照射度數據（針對 1,000 瓦/平方公尺正規化）計算。

通常，藉由 RTWCG 製程產生之未經最佳化之 SiOx ARC 的 AM1.5 AWR 在 6%-9%範圍內，其低於平滑矽表面上之任何其他 SLARC 薄膜的 AM1.5 AWR。舉例而言，圖 23 展示在 n+/p Si 彎折與尾型擴散結構（諸如圖 3 中）上生長之 SiOx 膜的 RTWCG SiOx 反射率曲線之組群。「PR4-y」記法表示在 n+-p 4 吋經拋光單晶矽（c-Si）晶圓

上生長之平面 RTWCG SiOx ARC，其中「y」為 SiOx 生長時間（以秒為單位）。

表 4 展示對於使用與圖 12 中相同之生長溶液在四個不同基板組群上生長之膜，RTWCG SiOx 之 AM1.5 AWR 隨生長時間的變化。第一欄含有圖 23 中 SiOx 膜之「PR3-y」組群的數據。第二欄中之 AWR 數據是關於在塗佈角錐之 c-Si n+/p 擴散結構上生長之 SiOx 膜的組群。在鑄造 mc-Si 及薄膜 mc-Si（帶狀）n+/p 結構上生長之 SiOx 膜的數據分別在第三欄及第四欄中。

由表 4 可知，塗佈角錐之 n+/p c-Si Si 擴散結構的塗佈前 AWR 為 32.68%，且具有平滑表面之 n+/p c-Si 擴散結構的塗佈前 AWR 為 33.63%。生長適合厚度（70 秒及 80 秒生長時間）RTWCG SiOx ARC/SE 後，具有平滑表面之電池結構上的 AWR 實際上低於塗佈角錐之表面的 AWR。因為平滑發射極之電阻損耗低於角錐紋理化發射極，角錐紋理化發射極之較高電阻損耗尤其與高側向電阻有關，故使用角錐紋理化發射極表面（諸如圖 21.1（a）中）未呈現出適合於 RTWCG SiOx ARC/SE 製程。

RTWCG SiOx 生長時間（秒）	AM 1.5 平均加權反射率（%）			
	c-Si 平滑表面（參見圖 20）	c-Si 塗佈角錐之表面（參見圖 18）	mc-Si（鑄造）晶圓	mc-Si（帶狀）晶圓
0	33.63	32.68	32.06	32.95
10	22.21		20.86	
20	16.38		18.66	
30	14.12		12.77	9.95
40	11.82	10.49	13.94	8.82
50	10.17	10.14	13.94	7.53
60	9.75	9.78	12.67	7.1
70	8.88	9.36	13.13	6.88
80	8	9.08	11.95	6.35
90	7.67	8.98	10.66	6.52
100	7.35		9.24	

表 4.在結晶 n+/p c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽晶圓上生長之 RTWCG SiOx 膜在 400 奈米-1200 奈米波長範圍內的 AM 1.5 平均加權反射率(AWR)隨 SiOx 生長時間的變化。

帶狀 mc-Si 基板具有最高 SiOx 生長速率，其產生具有最低 AWR 6.35%的 SiOx 膜。出於尚未完全瞭解之原因，鑄造 n+/p mc-Si 擴散晶圓上之 SiOx 生長速率較低，此解釋了此特定擴散晶圓組群之較高 AM1.5 AWR。在 100 秒之相對較長 SiOx 生長時間後，獲得低於 10%之 AM1.5 AWR (表 4)。隨後實驗使用較高生長速率 SiOx 溶液調配物在相同鑄造 mc-Si 擴散基板上進行。在 45 秒內獲得適當 SiOx 膜厚度，且產生低得多的 AM1.5 AWR 6.32%。

如本文已展示，某些具有高達 500 奈米/分鐘之高 SiOx 生長速率的 RTWCG 調配物在不超過 1 分鐘內生長紋理化

ARC SiOx 膜，同時產生極佳品質 SE 及表面鈍化。所得電池具有低 AM1.5 AWR，且在單一濕化學製程步驟中產生全部 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 增強特徵。

對於在紋理化 SiOx 表面且具有梯度折射率之高生長速率 RTWCG 溶液中生長之 SiOx 膜，獲得最低 AM1.5 AWR 值。圖 24 中展示在平滑 n+/p c-Si 基板上生長之紋理化 RTWCG SiOx 膜的反射率曲線。SiOx 生長後，將 TO-1 浸於 1% HF（水溶液）中 15 秒且產生 3.09%之 AM1.5 AWR 值。AM1.5 AWR 為約 4.5%之 SiOx 膜 TO-2 及 TO-3 為生長態膜。這些低成本膜之 AWR 值與本領域中已知之因成本過高而受限之三層 ARC 的 AWR 值一樣低或更低。

實例 4-RTWCG SiOx 薄膜透明度

為減少 ARC 薄膜之有用光吸收，其在 300 奈米-1200 奈米波長範圍內必須儘可能透明。相較於 RTWCG SiOx ARC，傳統 SLARC 具有較大可見光吸收，尤其在光譜之藍光部分中。儘管通常不加以解釋，但在較厚之多層 ARC 的情況下光吸收尤其顯著。

術語「透明層」指具有足夠低之消光係數值（k）之層。舉例而言，若在可用 AM1.5 光譜之可見光區中 k 小於 0.10，則層在厚度為可見光之約四分之一波長時實質上不吸收可見光。低消光係數（k）可等同於低吸收（α）（例如小於 0.1 之 k 對應於小於 1%之 α），因為 $\alpha=4\pi k/\lambda$。若 k 高於 0.1，諸如在熱 SiO_2 之情況下，則膜高度吸光，從而使得具有高 k 之膜不適用於太陽電池 ARC。

圖 25-1 展示目前技術之藉由使用高生長速率溶液(諸如圖 14 中)生長之透明 RTWCG SiOx 厚膜(約 208 奈米)的折射率及消光係數。400 奈米-800 奈米波長範圍內之消光係數低於 0.02，使得所述膜適用於產生紋理化表面所必需之較厚膜。由諸如圖 15 中之生長溶液在 c-Si 基板上生長之富含矽之 SiOx 膜的消光係數略高，為略低於 0.04(參見圖 25-2)。RTWCG ARC 之這些 k 值完全不亞於競爭性 ARC(諸如經最佳化之 SiNx SLAR(k > 0.06)、TiOx SLAR(k > 0.08)或已知雙層及三層 ARC(k > 0.1))。因為 RTWCG SiOx 膜高度透明且其反射率隨厚度逐漸降低，故 SiOx 厚度之小變化相較於習知 ARC 不太關鍵。限制 SiOx 膜之厚度程度的因素為生長製程期間回蝕發射極之深度。

實例 5 RTWCG 選擇性發射極

工業上認識到選擇性發射極之益處已很長時間，但尚未獲得實現此效率增強特徵之成本有效方法。儘管良好光學效能很重要，但較佳 RTWCG SiOx 生長製程亦產生高度成本有效之優良品質選擇性發射極(SE)。

對於具有合理低接觸電阻之網版印刷接觸，必須使用重擴散發射極。此引入大量表面缺陷從而降低電池效率。然而，對於僅回蝕未金屬化發射極表面之 RTWCG 製程，此不成問題。由此，接觸柵下之發射極區保持不受干擾且重擴散。換言之，柵金屬充當回蝕發射極之未金屬化表面的遮罩。因為 RTWCG SiOX 膜極快速(< 1 分鐘)地生長，故對柵不造成破壞。

接觸電阻為約 1.0×10^{-4} 歐-平方公分且薄層電阻為高於 100 歐/平方單位且表面摻雜量為約 1×10^{19}/立方公分的良好網版印刷接觸為製造有效太陽電池之關鍵需要。使用較厚、較重摻雜之發射極使得金屬化焙燒步驟期間的寬容度大得多。其使得可使用較具穿透性及導電性之前柵金屬化材料，減少電阻損耗且改良產率。網版印刷前接觸金屬化層下之高摻雜量產生小於 1.0×10^{-3} 歐-平方公分之可接受之低接觸電阻及小密度之接面分流路徑。然而，此類型發射極具有由不良藍光響應引起之低開路電壓以及不良短路電流。

為模擬電池之前柵線，在平滑 n+/p c-Si 彎折與尾型擴散發射極表面（諸如在圖 3 中）上產生窄光阻線。因為 RTWCG 生長溶液與光阻不反應，故 SiOx 膜僅在發射極之裸露部分上生長。在移除光阻及 SiOx 膜後獲得圖 26 中之表面輪廓測定，且其展示經生長溶液回蝕之發射極之深度。在本發明之一較佳實施例中，為獲得設計良好之彎折與尾型擴散分佈曲線，對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構，生長溶液應回蝕發射極 0.2 微米，且對於 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構，應回蝕略大於 0.25 微米。

本發明之最佳彎折與尾型擴散分佈曲線在發射極表面下約 0.1 μm 處具有彎折（參見圖 3）。此彎折表示所謂「無感層」或具有大缺陷密度之區域。因為 RTWCG SiOx 生長溶液移除 0.2 微米或大於 0.2 微米之發射極未金屬化表面，故在主動區上而非自前接觸下回蝕無感層。因此，

SE 在 SiOx ARC 生長的同時形成。此新穎 SE 概念已在自各太陽電池製造商獲得之大量製造型單晶（c-Si）、鑄造多結晶（mc-Si）及多晶 n+/p 矽太陽電池批次上成功測試。出於如下簡單展示之原因，優良品質 RTWCG SE 目前為 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 技術相較於未併有 SE 或併有有效性較低之目前技術 SE 的傳統電池技術之效率增益的單一最大原因。

RTWCG SiOx 生長溶液回蝕經嚴重破壞之發射極層至取決於所用調配物及生長時間長度之深度。在本發明之較佳實施例中，上述最佳生長溶液調配成生長 130-220 奈米厚 SiOX ARC 且回蝕 0.20 微米-0.25 微米之未金屬化發射極。近似最佳彎折與尾型磷擴散之初始接面深度為約 0.55 微米，彎折在 0.1 微米之深度處，且表面淨多數載流子濃度為 5×10^{20}/立方公分至 8×10^{20}/立方公分。生長溶液回蝕發射極作用表面後，剩餘未金屬化表面濃度為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分，其在確保良好藍光響應之同時仍可產生大於 0.78 之填充因子。

圖 27 展示兩個 n+p c-Si 及一個薄膜多晶矽擴散結構隨 RTWCG SiOx 生長時間變化的薄層電阻曲線。重擴散 c-Si 平滑發射極結構具有約 12 歐/平方單位之初始薄層電阻、類似於圖 3 之彎折與尾型擴散及約 0.7 微米之接面深度。如可由低初始薄層電阻推測，此擴散結構具有比最佳接面深度厚之深度，且具有 0.2 微米的極深彎折。100 秒 RTWCG SiOx 生長時間後，剩餘薄層電阻仍為約 40 歐/平

方單位。繪製在 RTWCG SiOx ARC/SE 形成之前及之後在這些擴散結構上製造之小面積電池之內部及外部量子效率的曲線。如本文所示，儘管生長後藍光響應提高多達 60%，其對應於多達 52%之 Isc 提高及 54%之 Pmax 提高，但所述藍光響應遠非最佳。60 秒 SiOx 生長時間後，深接面塗佈角錐之 c-Si 結構的薄層電阻自約 26 歐/平方單位提高至約 85 歐/平方單位，且 70 秒生長時間後提高至約 105 歐/平方單位。此與使用相同 n+/p 擴散結構製造之小批量大面積電池的產生 56%之平均 Pmax 提高的藍光響應大幅提高一致。

圖 27 展示多晶矽 n+/p 擴散結構之薄層電阻提高速率快於 c-Si 電池之薄層電阻提高速率。60 秒 SiOx 生長時間後，薄層電阻自約 20 歐/平方單位之生長前初始值達到約 115 歐/平方單位。針對多晶矽基板可觀察到之相對於 Cz c-Si 或鑄造 mc-Si 基板的加速薄層電阻提高與可觀察到之「薄膜」多晶矽 n+/p 電池結構上的加速 SiOx 生長速率一致。顯然，對於相等生長時間，較快生長速率將以更大程度回蝕未金屬化發射極，從而產生具有較大薄層電阻值之電池結構。結晶矽晶圓中氧之濃度與 RTWCG SiOx 膜之生長速率之間呈現出正相關；氧含量愈大，SiOx 生長速率愈大。

如本文所示，RTWCG SiOX ARC/SE 製程顯著提高電池功率之能力很大程度上是由於藍光響應提高。值得提及的是，用於 RTWCG SiOx ARC 及 SE 之增量最佳化的所有

c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽大面積太陽電池為具有不同發射極深度之製造型電池，一些過深，一些過淺。然而，這些電池對於 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構均非最佳，更不用提及增強效率 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 電池結構。除在未經最佳化擴散結構上製造之有限量之 c-Si 電池（亦即圖 3）以外，如後續部分更詳細描述，大面積電池均不含有有意設計之彎折與尾型發射極擴散分佈曲線。儘管如此，基於製造商之 AM1.5 I-V 數據，小批量（12 個）CZ c-Si 6 吋製造型電池上產生的 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構具有 56%之平均 Pmax 提高及 15.6%之平均 AM1.5 效率，其中最高 AM 1.5 效率為 16.4%。

基於製造商之 AM1.5 I-V 數據，9 個 6 吋「薄膜」多晶矽 n+/p 製造型太陽電池在產生 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構後具有 47.7%之平均 Pmax 提高。此表示相較於使用 SiNx ARC 之習知電池之絕對增益估算值為 9.4%，如由本領域中之數據計算，所述數據展示對於小面積電池，在塗佈 SiNx 後最大 Pmax（效率）提高為約 39%且對於製造型電池高達 35%。深發射極電池之 Pmax 相較於利用任何其他 ARC 且仍不具有 SE 之習知電池的 Pmax 不均衡地大幅提高是歸因於 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構之藍光響應的大幅提高。此可藉由後續部分中所示對電池執行的外部量子效率曲線明確展示。即使對於不具有最佳彎折與尾型擴散但具有足夠厚的發射極以及在發射極表面足夠高的初始淨多數供體濃度之電池，SE 在 RTWCG SiOX

ARC/SE/（TO）電池結構中之作用亦顯著高於本領域中已知之其他 SE 方案。

在本發明之一較佳實施例中，效率增強 RTWCG SiOX ARC/SE/（TO）電池結構要求初始薄層電阻為 20 歐/平方單位-25 歐/平方單位。SiOx 生長後，發射極之薄層電阻必須為 110 歐/平方單位-120 歐/平方單位。薄層電阻為 120 歐/平方單位至 150 歐/平方單位時 FF 逐漸下降，且當薄層電阻超過 150 歐/平方單位時 FF 加速下降。

實例 6-紋理化 RTWCG SiOx 膜

發射極之表面紋理化常用於習知 n+/p 結晶矽太陽電池之設計中，以藉由減少離開表面之光的反射來減少光損耗。主要用於 c-Si 太陽電池之表面紋理化藉由在擴散前化學蝕刻晶圓獲得。舉例而言，沿（100）矽基板之（111）面優先蝕刻產生由「隨機角錐」覆蓋之表面。經驗展示這些角錐之可具有 25 微米高度之峰（參見圖 21.2）可在擴散後移除擴散玻璃期間破裂。網版印刷製程可隨後產生分流路徑，分流路徑可大大降低分流電阻、填充因子及開路電壓，其均可顯著降低電池效率。

儘管本領域中已知之上述機械不良及製造優良品質紋理化 mc-Si 基板之已知困難，大多數實驗室及電池製造商仍使用某種形式之紋理化發射極表面。儘管在一些情況下具有紋理化發射極之電池的 AWR 可顯著較低，但負面效應為側向發射極電阻損耗增加，從而降低填充因子。

據吾人所知，使用在平滑發射極表面上沈積之紋理化

氧化物（TO）（至少用於結晶矽太陽電池）的概念最先由 NREL 在 1994 年提出。若設計良好，則此方法可顯著減少與較大有效薄片電阻率有關之電阻損耗，且可顯著降低上述機械不良發生之可能性。舉例而言，NREL 之琪伊（Gee）等人使用 CVD 沈積之經最佳化紋理化 ZnO 塗層，且報導經包封 c-Si 晶圓之 AM1.5 AWR 低至 6%，且展現經包封電池效能相較於經包封 SLAR 平面電池之絕對改良高達 0.5%。

使 RTWCG SiOX 膜之表面紋理化以產生所謂 TO 特徵的能力為本文所揭露之 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構設計的最後一個效率增強要素。習知紋理化發射極表面由於電流向柵指之側向流動而發生電壓下降，從而使得轉化效率降低。平滑發射極表面及紋理化 SiOx 確保發射極之薄層電阻顯著降低，由此提高結晶矽太陽電池效率。經最佳化之 RTWCG TO 膜進一步提高 RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池結構之已證實效率增益。

在低生長速率調配物中生長之 RTWCG SiOx 膜具有平滑表面形貌。這些平滑 SiOx 膜可藉由持續 10 秒至 15 秒之另一短濕式製程步驟紋理化，以形成 TO SiOx 特徵。SiOx 表面上（較佳在平滑發射極上生長）的所得角錐樣特徵將再捕集將反射離開電池之光而無前述紋理化發射極表面之不利影響。如下實施實例所示之此 TO 特徵之有效性當光之入射角自垂直於電池表面移開時變得愈加重要。

圖 28 展示在太陽級 c-Si 基板上生長之 RTWCG SiOx

膜在 15 秒 1% HF(水溶液)蝕刻之前及之後的 AFM 表面形貌。約 0.25 微米之較厚 SiOX 膜具有進一步降低膜在可見光譜上限中之反射率從而產生效率增益的紋理化特徵。如圖 24 所示，迄今記錄之最低 AM1.5 AWR 3.09%存在於在平滑 n+ c-Si 發射極表面上生長隨後浸於 1% HF(水溶液)中 15 秒之 SiOx 膜上。

高 SiOx 生長速率溶液產生紋理化 SiOx 膜表面作為單一 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程步驟之一部分。如圖 24 中可見，這些 SiOx 膜具有約 4.5%之極低 AM1.5 AWR 值。因為角錐樣特徵為約 120 奈米高，故 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 製程步驟應產生不小於 220 奈米之膜厚度。為達成此膜厚度，主動發射極應回蝕 0.25 微米至 0.3 微米，意謂彎折與尾型擴散分佈曲線必須產生不小於 0.6 微米之接面深度。

實例 7-用於太陽電池及其他應用之 RTWCG SiOx 膜的初步鑑定測試

已測試數種 RTWCG 溶液調配物之儲存期限。最長儲存期限測試為約 8 年，對一種早期溶液調配物進行。對於此進行中之儲存期限測試，在所述時間範圍期間週期性使用 1 加侖保存在密封納爾金容器（nalgene container）中之 VT 溶液（諸如圖 14 中），以在超過 100 個大面積 c-Si、mc-Sim 及多晶矽 n+/p 太陽電池上生長 SiOx 膜。迄今為止，所產生 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構之品質或所得太陽電池效能無顯著變化。小面積 n+/p 太陽電池亦已用於

測試新近 RTWCG 生長溶液調配物之儲存期限。大多數新穎調配物再次展示 RTWCG 電池結構或效能無顯著變化。

對高生長速率 RTWCG SiOx 膜之初步鑑定測試(包含(但不限於)下述測試)表明這些 SiOx 膜不僅可潛在地用於矽太陽電池應用，而且可用於大量其他電子(微電子)及光電子(光子)應用。自相對大量之 Al(Au)/生長態 RTWCG SiOx 膜/Si/Au:Ti MOS 電容器(前閘面積為約 0.049 平方公分)提取 RTWCG SiOx 膜之電學及介電特性。在各種應力條件之前及之後，在所製造之 MOS 電容器上獲得 I-V 及 C-V 特徵，其用於測定：SiOx 薄膜之(i)電阻率、(ii)洩漏電流、(iii)介電常數及(iv)擊穿電壓。

圖 29.1(a)與圖 29.1(b)展示 SiOx 膜厚度為 110 奈米之 Al/生長態 RTWCG SiOx/Si/Ti-Au MOS 電容器的 I-V 特徵。經(-)110 伏至(+)110 伏之偏壓電壓及(-)3 伏至(+)3 伏之偏壓電壓下之 I-V 特徵展示 SiOx 薄膜內之移動離子密度極小。另一證據為圖 29.2 中在相同 MOS 電容器上獲得之性能良好的 C-V 曲線。所述膜之 I-V 特徵不僅滿足太陽電池應用之標準，而且滿足大量其他要求更高之電子及光電子(光子)元件應用之標準。

在一系列實驗中，使用本文所述之較佳 RTWCG SiOx 生長溶液調配物產生 Al/生長態 SiOx/p-Si/Au:Ti MOS 電容器。在於(-)100 伏或(+)100 伏之固定偏壓下多達 1 小時之電壓應力之前及之後，獲得其 I-V 及 C-V 特徵。時間依賴性洩漏電流及擊穿電壓未能展示由電壓應力產生之任何顯

著變化。

目前技術之RTWCG SiOx膜的洩漏電流密度在8兆伏/公分之施加正電場下為約25奈安/平方公分，且在0.3兆伏/公分之施加正電場及負電場下為低於 0.8 奈安/平方公分洩漏電流。目前技術之 RTWCG SiOx 膜的電阻率為約 4×10^{14} 歐-公分。所述數據完全不亞於本領域中在低於500℃之溫度下沈積之旋塗及 CVD SiNx 膜的已知數據。這些結果展示 RTWCG SiOx 薄膜介電層適用作高效率矽太陽電池以及微電子及光子應用之鈍化/抗反射塗層。

圖 30 展示最初在 100℃下加熱處理 1 小時繼而在200℃下加熱處理 1 小時之前及之後 Al/生長態 RTWCG SiOx（約 100 奈米厚）膜/p-Si Au:Ti MOS 電容器的 I-V 特徵。洩漏電流因加熱處理使生長態 SiOx 膜之表面乾枯而降低。獲自大量 c-Si 及 mc-Si 電池之 I-V 數據展示可藉由在約 120℃下吹乾 5 分鐘去除生長態 SiOx 膜表面之濕度。在相關實驗中發現，藉由簡單地在室溫下保存電池兩天至三天（視 SiOx 膜之厚度而定），Pmax 提高的相對百分比與在 120℃下加熱處理 5 分鐘之電池相同。

分別在 200℃、300℃、450℃及 600℃之逐漸升高溫度下在空氣中加熱處理五個 Al/生長態 RTWCG SiOX 膜/p-Si/Au:Ti MOS 電容器、五個小面積 n+/p c-Si 及五個小面積 n+/p mc-Si RTWCG SiOx ARC/SE 太陽電池 1 小時。如圖 18 中可見，SiOx 表面相對較高之氫原子濃度隨深度減少。基於實驗數據，低至 200℃之溫度可使氫向 SiOx/Si

界面遷移且使界面鈍化。在 0.3 兆伏/公分施加正偏壓及負偏壓下在 200℃下加熱處理長達 1 小時後，可觀察到洩漏電流自約 5×10^{-11} 安培/平方公分降至低至 2×10^{-12} 安培/平方公分。認為此降低部分歸因於 SiOx/Si 界面之氫鈍化。在 200℃至 450℃範圍內之溫度下進一步加熱處理長達 1 小時後，MOS 電容器之洩漏電流以較小速率逐漸降低。

在 600℃下，所有 MOS 電容器之洩漏電流均略微提高，且所有 c-Si 及 mc-Si 太陽電池之 Pmax 由於 Voc 及 FF 之小幅降低而略降。這些發現很可能是由 Al 自金屬閘極穿過 MOS 電容器之 SiOx 膜及太陽電池之 Ag 自前柵線擴散產生一些小短路路徑引起。然而，值得提及的是，上述 c-Si 及 mc-Si 小面積測試電池自相較於最佳 RTWCG SiOx ARC/SE（TO）接面較淺之製造型太陽電池切割得到。根據本發明，RTWCG SiOx ARC/SE 電池設計之發射極應為 0.55 微米厚，且 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池設計為約 0.65 微米厚。

圖 31 展示在曝露於相對較高強度(約 5 瓦/平方公分）近 U-V 輻射六小時之前及之後，在近室溫下保存之 Al/生長態 RTWCG SiOx/Si/Au:Ti MOS 電容器的 I-V 特徵。此實例中之 SiOx 厚度為約 140 奈米，其接近用作 ARC 之最佳厚度。如由在小面積 c-Si 及 mc-Si 電池曝露於近 UV 輻射長達 6 天之前及之後獲得的所述電池的 I-V 數據證實，上述 UV 應力條件未提高洩漏電流。在一個所述實驗中，12 個小面積 c-Si 電池及 12 個 mc-Si 小面積電池在上述 UV 曝

露下保存 4 天。令人驚訝地，Isc、Voc、FF、Pmax 及 Rs 基本上不變或略微提高。在 I-V 測試期間，電池之溫度由小面積 I-V 系統保持在約 25℃下，所述系統在獲得此及所有其他應力測試實驗之所有 I-V 數據前使用 NREL 標準電池校準。

使用可獲得在(-)200 伏至(+)200 伏之施加電壓下之當場 I-V 特徵的現有高密度氙電漿（10^5 至 10^6，1-3 電子伏特）系統研究電漿誘導之對 SiOx 薄膜之破壞。在 SiOx 膜曝露於電漿環境數次後針對 I-V 曲線組群評估電漿誘導之破壞。在 2 吋 Si 晶圓前側上生長具有 1%之大 Fe 原子濃度之 50 奈米薄 SiOx 膜。將優良品質 Au-Ti 歐姆接觸塗覆於後表面上。

圖 32（a）與圖 32（b）展示 5 分鐘電漿曝露後，上述塗佈 SiOx 之 2 吋 p-Si 晶圓的兩個 I-V 曲線。電漿密度為 2×10^5/立方公分，電子溫度為 1.7 電子伏特，電漿電位為 9.8 伏且中性氣體（Xe）殘餘壓力為 6×10^{-5} 托。I-V 曲線明確表明存在正移動離子，但兩個曲線表明之極小遲滯表明電漿產生之 SiOx/Si 界面陷阱具有極低密度。同一樣品在隨後 15 分鐘電漿曝露後之 I-V 曲線再次展示近似一致之曲線。由此表明即使在組合之 20 分鐘電漿曝露後，亦產生極小密度之電漿產生之 SiOx/Si 界面陷阱，但 SiOx 膜中之金屬雜質濃度相對較大。

穿過 SiOx 膜之洩漏電流取決於電漿密度及中性（Ar）氣體壓力。當施加(+)70 伏之偏壓電壓時，對於 2×10^{-5} 托

之 Ar 壓力，洩漏電流為 1.6 毫安，而對於 10^{-4} 托之 Ar 壓力，洩漏電流為 2.7 毫安。

對具有最差情形概況（Fe 雜質原子濃度為約 3%）之 SiOx 膜施加(-)200 伏偏壓。最初，其洩漏電流為 57 微安，且在 1 分鐘曝露後為 60 微安。在對樣品施加(+)100 伏（Ar 壓力 77 微托）偏壓後，SiOx 膜具有高達 7 毫安之初始洩漏電流，但在 1 分鐘後降至約 6 毫安。因為懷疑 SiOx 頂層中發生變化，故使 SiOx 膜曝露於高強度電漿 25 分鐘。然而，XPS/SEM 分析並未展示 SiOX 表面發生任何變化。

$\alpha = \frac{4t}{\pi d^2} \times \frac{I}{V}$ 電導率（σ）可藉由使用左邊之方程估算，其中 I 為洩漏電流，V 為偏壓電壓，d 為樣品之直徑且 t 為膜厚度。參見上文，一組特定量測值具有 I = 6 毫安，V = 100 伏，d = 5 公分且 t = 50 奈米。使用上述方程，SiOx 膜具有 $\sigma=1.5\times10^{-11}$/歐-公分，其對應於約 6×10^{10} 歐-公分之相對較低膜電阻率。儘管此相對較高電導率是關於 Fe 污染之最差情形概況，但其仍然完全不亞於習知 TiOx ARC 膜以及其他所謂室溫旋塗薄膜介電層之公開值。

表 5 含有在完全浸入三種不同 RTWCG SiOx 生長調配物中之前及之後三個小面積 mc-Si 太陽電池的 IV 數據。其展示在 RTWCG SiOX ARC/SE mc-Si 電池結構形成後及在曝露於濕熱環境（80℃，相對濕度為約 100%）長達 240 小時後 Isc、Voc、FF、Rs 及 Pmax 所發生之變化。

小於期望值的 Isc、Voc 及 Pmax 提高是由具有薄於最佳發射極厚度之裸電池引起。具有較厚發射極之電池將充

分利用 RTWCG SiOx 生長期間所產生之 SE。此實例展示即使剩餘發射極極薄，電池在 DH 測試期間亦不會退化。下一個實施實例含有製造型電池在塗佈 SiOx 之前及之後的 I-V 數據，儘管所述電池對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池設計並非最佳，但其具有較厚發射極。

濕熱試驗（Damp heat test，DH）：80℃，相對濕度為約 100%							
電池編號	**溶液**	**描述**	**Isc（安）**	**Voc（伏）**	**FF（%）**	**Rs（歐）**	**Pmax（瓦）**
A8-3	MA-1	裸	139.62	501	71.22	0.4652	49.782
		塗佈 SiOx 後	199.62	512	69.81	0.3888	70.459
		72 小時後	199.98	513	68.69	0.3933	70.474
		96 小時後	203.29	513	68.38	0.3909	71.264
		144 小時後	204.93	513	67.9	0.3999	71.359
		240 小時後	206.21	513	67.64	0.3913	71.584
A8-5	H-1	裸	150.85	500	70.83	0.4369	53.385
		塗佈 SiOx 後	217.82	510	67.11	0.3887	74.491
		72 小時後	216.11	512	68.27	0.3835	75.468
		96 小時後	219.07	511	68.21	0.3791	76.361
		144 小時後	217.15	511	68.47	0.3753	76.041
		240 小時後	219.84	512	68.08	0.3833	76.589
A8-14	B	裸	175.14	500	70.98	0.3884	62.115
		塗佈 SiOx 後	253.53	511	64.29	0.4156	83.336
		72 小時後	251.88	512	64.97	0.4129	83.729
		96 小時後	253.2	512	66.84	0.3552	86.598

		144 小時後	255.09	512	66.25	0.3548	86.456
		240 小時後	254.53	511	65.71	0.3721	85.512

表 5.自同一大面積製造型電池切割之小面積塗佈 RTWCG SiOx 之 mc-Si 太陽電池的濕熱耐久性測試。

實例 8 n+/p (P,B) RTWCG SiOx ARC/SE c-Si、鑄造 mc-Si 及多晶矽太陽電池之效能

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 低成本結晶矽太陽電池技術充分適用於所有結晶矽基板，諸如柴氏及浮區單晶（c-Si）、鑄造多晶（mc-Si）及帶狀多晶矽（多晶矽）基板。所述 RTWCG SiOx 製程充分適合於現有製造方法（諸如網版印刷金屬化），且僅擴散步驟需要修改。另外，其減少標準加工步驟之數目及複雜性。

生長溶液之最佳化考慮大量 RTWCG SiOx 變數，諸如溶液配方、生長速率及未金屬化之發射極的回蝕量。必須考慮之結構變數包含接面深度、擴散分佈曲線及彎折與尾型擴散分佈曲線之彎折深度。經最佳化之與金屬化相容之 RTWCG SiOx 生長溶液必須能夠在不超過 1 分鐘內執行如下操作：

i.當場清洗裸電池之表面；

ii.產生低反射率高透射率 SiOx 膜；

iii.同時產生優良品質選擇性發射極；

iv.產生視情況經紋理化之膜表面。

可使用大量製造型 c-Si 以及鑄造及帶狀 mc-Si 擴散結

構及裸太陽電池完成此項徹底研究。在具有彎折與尾型擴散分佈曲線之擴散 n+/p 結構上僅製造少量小面積太陽電池，RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程之要求。

表 6 含有 12 個未塗佈 6 吋製造型 c-Si 太陽電池之製造商 I-V 數據及相同電池在塗佈 SiOx 後之 I-V 數據。電池之發射極極厚且經角錐紋理化而非較佳之平滑表面。紋理化發射極表面使得不可能獲得精確淨多數載流子濃度分佈曲線或擴散分佈曲線形狀，故接面深度估算為大於 0.6 微米。Isc 平均增益適中，為約 40%，平均 Voc 增益驚人地低，僅為 5 毫伏。然而，由於為約 12%之實質上大幅 FF 提高，故平均 Pmax 增益很顯著，為 56%。基於製造商之數據，所述批次之最大絕對 AM1.5 效率計算值為 16.4%，批次平均值為約 15.6%。此平均效率明確展示 RTWCG SiOx 電池設計及技術之可行性，尤其因為所述電池在碎矽基板上製造，具有大縱橫比角錐紋理化發射極表面且擴散分佈曲線對於高效率 RTWCG SiOX ARC/SE 電池設計遠非最佳。

適合 RTWCG SiOx 生長溶液保持電池金屬化完整性且產生將部分降低反射率，使表面鈍化且有利於優良品質選擇性發射極之效率增強特徵。然而，任何既定小批量電池（每批次至多 30 個電池）均含有 2 個至 5 個範圍內之任何數目的電池在塗佈 SiOx 後具有極大 Pmax（效率）增益。舉例而言，表 6 之第 2 號電池及第 7 號電池的 Pmax 分別提高 85.4%及 97.7%。此由 SiOx 生長溶液在 SiOx 生長前當場清洗電池表面及去除某些有害表面條件的能力來解

釋。本領域中已知之習知 ARC 塗佈技術不存在的此益處使得所測試之幾乎全部諸多製造型 c-Si、mc-Si 及多晶矽太陽電池批次的 Pmax 離差較小。圖 33 展示圖 6 中之電池的 Pmax 離差在完全浸入 RTWCG SiOx ARC/SE 生長溶液中後顯著變小。

表 7 中所示之 I-V 數據來自自同一塗佈角錐之 6 吋電池切割的小面積 n+/p c-Si 太陽電池，其完全浸入圖 12 之 RTWCG SiOx 生長溶液調配物中。生長後，將電池浸於 1% HF（水溶液）中以產生紋理化 SiOx 表面。因為發射極很淺，估算之接面深度為 0.45 微米-0.5 微米，故預期在 SiOx 生長後 FF 因回蝕發射極而降低。儘管所得約 0.25 微米厚之發射極對應於大於 120 歐/平方單位之發射極薄層電阻，但電池之串聯電阻（Rs）出乎意料地平均降低約 23%。

Isc 增益（參見表 7）為 Pmax 平均提高 51.58%之主要原因。相對較小之 Voc 提高（至多 13 毫伏）與對剩餘發射極薄層電阻高於 120 歐/平方單位之塗佈電池收集的其他相關 I-V 數據一致。儘管 Isc 可隨薄層電阻提高而逐漸提高，但 Voc 及 FF 逐漸降低。測試電池 A5-1 及測試電池 A5-7 不包含在平均增益內，因為分別為 30 秒及 150 秒之浸入時間不產生類似於其餘電池之厚度的膜。但應注意，如由電池 A5-7 之 Rs 下降 15.7%所示，相對較長浸入時間似乎不會不利地影響網版印刷接觸之完整性。另一有趣的觀察結果為 Voc、Isc 及 FF 僅隨 50 秒至 70 秒範圍內之浸入時間略微變化；小的 RTWCG SiOx 製程時間變化不會很大地影響電池效能。

接面深度對於使 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）Pmax（效率）最大為重要的。表 8 展示兩個小面積 c-Si 太陽電池塗佈 SiOx 後之 Pmax 增益。其自具有塗佈角錐之表面及經估算為約 0.65 微米之較深發射極的製造型 n+/p c-Si 大面積電池切割得到。生長溶液調配物及生長後處理與表 6 相同。電池 20-2 具有最佳 Voc 及 Pmax 增益，分別為 30 毫伏及 109%。相對較大 Pmax 增益由因相對較大 Rs 下降而提高之 FF 促成。相對較大 Voc 提高表明 SiOx 表面鈍化良好，但在浸入生長溶液中 60 秒後，剩餘薄層電阻過低，為約 50 歐/平方單位。自兩個大面積太陽電池切割的 32 個小面積電池的平均 Voc 提高為 17.2 毫伏。對於此批次之小面積太陽電池，平均而言，Pmax 提高 67.91%，亦即在 53.88%至 109.1%範圍內，但平均 Isc 增益相對較低，僅為 41.35%。

具有平滑發射極及彎折與尾型擴散分佈曲線（諸如圖 3 中）之 4 平方公分 n+/p c-Si 電池批次之最大 Voc 提高為 17.7 毫伏。預期到此中等提高，因為 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構形成後，淨多數表面濃度為大於 9E+19 個/立方公分。

塗佈 SiOx 使小批量（10 個）電池（包含表 10 中之 3 個電池）之效率平均提高 54.49%（AM0 條件）。平均 Isc 提高 50.79%。相比較而言，使用 SiNx 塗層之製造型電池的效率增益不超過 35%，即使在 CVD SiNx 沈積期間發生的對電池主體之正效應下亦如此。在此小批量製造型電池上，相較於塗佈 SiNx 之電池的絕對效率提高為約 14.4%，

儘管 RTWCG SiOx 製程為不會鈍化主體之表面製程。基於大量測試 RTWCG SiOx 電池，使用近似最佳之 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池結構可達成相較於使用經最佳化但無 SE 之 SiNx ARC 膜之電池大得多的絕對效率增益。

表 9 展示由太陽電池製造商量測之在塗佈 SiOx 之前及之後小批量大面積低效率 n+/p 多晶矽製造型太陽電池的 I-V 數據。應注意由 RTWCG SiOx ARC/SE 形成獲得的平均 Pmax 增益為約 48%。相比較而言，據吾人所知，製造型電池上由 SiNx 塗層產生的 Pmax 平均增益小於 35%，其包含氫主體鈍化作用。

實驗研究已展示相較於較高效率 c-Si 電池，SiOx ARC/SE 效率增強特徵更適用於低效率多晶矽製造型電池。表 10 展示小批量製造型多晶 Si 太陽電池中之三個電池在其完全浸入 SiOx 生長溶液中之前及之後的 I-V 數據。所述電池在美國國家航空航天局格倫研究中心（NASA GRC）在標準 AM0 條件下測試；故標準 AM1.5 效率值應高約 20%。如這些電池之一上可見，塗佈 SiOx 後促成其 AM0 效率 Pmax 大幅（97.5%）提高之主要參數為 Isc 提高 89.5%。此大幅 Isc 提高既不能由簡單的光損耗減少來解釋，亦不能由簡單的表面鈍化來解釋，因為 Voc 之最大提高僅為 16.2 毫伏。解釋必須為存在光學、表面鈍化及一些其他因素之組合。

電池描述	Isc	Voc	FF	Pmax
裸電池 1	5.81 安	593.4 伏	68.20%	2.35 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 55 秒後之電池 1	7.97 安	599.0 伏	74.90%	3.58 瓦
增益	37.18%	0.94%	9.82%	52.34%
裸電池 2 (*)	5.71 安	585.9 伏	59.60%	1.99 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 2 (*)	8.18 安	597.0 伏	75.60%	3.69 瓦
增益	43.26%	1.89%	26.85%	85.43%
裸電池 3	5.87 安	585.9 伏	68.60%	2.36 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 3	8.29 安	596.0 伏	73.30%	3.62 瓦
增益	41.23%	1.72%	6.85%	53.39%
裸電池 4	5.83 安	592.8 伏	69.80%	2.41 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 4	8.23 安	595.0 伏	75.50%	3.70 瓦
增益	41.17%	0.37%	8.17%	53.53%
裸電池 5	5.86 安	596.0 伏	70.90%	2.48 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 5	8.15 安	598.0 伏	74.00%	3.61 瓦
增益	39.08%	0.34%	4.37%	45.56%
裸電池 6	5.89 安	588.0 伏	65.60%	2.70 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 65 秒後之電池 6	8.26 安	592.0 伏	74.20%	3.81 瓦
增益	40.24%	0.68%	13.11%	41.11%
裸電池 7 (*)	5.74 安	589.2 伏	53.00%	1.79 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 65 秒後之電池 7 (*)	8.15 安	595.0 伏	72.90%	3.54 瓦
增益	41.99%	0.98%	37.55%	97.77%
裸電池 8	5.88 安	588.3 伏	60.10%	2.08 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 70 秒後之電池 8	8.11 安	593.0 伏	72.80%	3.50 瓦
增益	37.93%	0.80%	21.13%	68.27%
裸電池 9	5.86 安	590.5 伏	67.80%	2.35 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後	8.21 安	591.0 伏	73.30%	3.55 瓦

電池描述	Isc	Voc	FF	Pmax
之電池 9				
增益	40.10%	0.08%	8.11%	51.06%
裸電池 10	5.91 安	587.3 伏	68.40%	2.37 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 10	8.27 安	590.0 伏	72.50%	3.53 瓦
增益	39.93%	0.46%	5.99%	48.95%
裸電池 11	5.87 安	593.2 伏	69.90%	2.44 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 11	8.17 安	597.0 伏	73.10%	3.56 瓦
增益	39.18%	0.64%	4.58%	45.90%
裸電池 12	5.88 安	593.3 伏	70.20%	2.45 瓦
RTWCG SiOx 塗佈 60 秒後之電池 12	8.24 安	596.0 伏	74.10%	3.64 瓦
增益	40.14%	0.46%	5.56%	48.57%
所有裸電池之平均值	5.84 安	590.3 伏	66.01%	2.31 瓦
所有塗佈 RTWCG SiOx 之電池的平均值	8.19 安	594.9 伏	73.85%	3.61 瓦
平均增益	40.11%	0.78%	11.88%	56.03%

表 6.在 RTWCG SiOx 塗佈之前及之後，使用碎晶圓及塗佈角錐之表面的 n+/p c-Si 太陽電池（諸如圖 20 中）的 AM1.5 I-V 數據。

電池描述	反應時間（秒）	Isc 裸電池（安）	Isc RTWCG SiOx 塗佈（安）	Voc 裸電池（伏）	Voc RTWCG SiOx 塗佈（伏）	FF 裸電池（%）	FF RTWCG SiOx 塗佈（%）	Rs 裸電池（歐）	Rs RTWCG SiOx 塗佈（歐）	Pmax 裸電池（瓦）	Pmax RTWCG SiOx 塗佈（瓦）
A5-2	50	280.31	438.29	581.0	592.0	73.8	70.1	0.25	0.19	120.18	182.05
增益		56.36%		1.89%		-4.95%		-22.36%		51.48%	
A5-3	50	262.89	398.84	579.0	592.0	70.9	71.1	0.28	0.20	107.91	168.19
增益		51.71%		2.25%		0.28%		-29.00%		55.86%	
A5-4	55	262.71	400.85	583.0	593.0	72.4	71.2	0.27	0.20	110.92	169.16
增益		52.58%		1.72%		-1.77%		-26.38%		52.51%	
A5-5	55	331.66	514.03	577.0	590.0	69.6	68.0	0.21	0.17	133.28	206.31
增益		54.99%		2.25%		-2.28%		-18.91%		54.80%	
A5-6	60	412.68	625.86	581.0	593.0	70.4	68.1	0.18	0.15	168.82	252.73
增益		51.66%		2.07%		-3.17%		-17.49%		49.70%	
A5-8	60	271.7	400.57	579.0	586.0	66.8	65.6	0.27	0.22	105.03	153.98
增益		47.43%		1.21%		-1.80%		-19.42%		46.60%	
A5-9***	60	216.41	332.85	581.0	591.0	68.5	68.2	0.31	0.24	86.00	134.20
增益		53.81%		1.72%		-0.38%		-22.17%		56.04%	
A5-10	65	263.51	408.20	588.0	596.0	73.7	71.7	0.24	0.19	114.23	174.20
增益		54.91%		1.36%		-2.82%		-21.21%		52.49%	
A5-11	65	228.97	351.41	586.0	595.0	73.4	71.4	0.28	0.22	98.51	149.20
增益		53.47%		1.54%		-2.71%		-21.94%		51.45%	
A5-12	65	241.23	365.82	587.0	596.0	73.5	71.9	0.27	0.20	104.07	156.67
增益		51.65%		1.53%		-2.19%		-22.95%		50.54%	
A5-13***	70	218.45	334.30	589.0	597.0	73.9	72.0	0.30	0.22	95.01	143.75
增益		53.03%		1.36%		-2.45%		-25.79%		51.30%	
A5-14	60	272.01	409.17	590.0	596.0	74.9	72.8	0.23	0.19	120.21	177.39
增益		50.42%		1.02%		-2.84%		-20.20%		47.57%	
A5-1*	30	263.51	408.20	588.0	596.0	73.7	71.7	0.24	0.19	114.23	174.20

電池描述	反應時間（秒）	Isc 裸電池（安）	Isc RTWCG SiOx 塗佈（安）	Voc 裸電池（伏）	Voc RTWCG SiOx 塗佈（伏）	FF 裸電池（%）	FF RTWCG SiOx 塗佈（%）	Rs 裸電池（歐）	Rs RTWCG SiOx 塗佈（歐）	Pmax 裸電池（瓦）	Pmax RTWCG SiOx 塗佈（瓦）
增益		54.91%		1.36%		-2.82%		-21.21%		52.49%	
A5-7**	150	312.02	456.06	577.0	583.0	66.4	64.2	0.24	0.20	119.52	170.53
增益		46.16%		1.04%		-3.37%		-15.79%		42.67%	
平均值		271.9	415.0	583.4	593.1	71.8	70.2	0.26	0.20	113.7	172.3
平均增益		52.65%		1.66%		-2.28%		-22.61%		51.58%	
平均偏差		34.9	55.5	3.8	2.4	2.2	1.8	0.03	0.02	14.7	21.8

表 7.自具有淺發射極、經估算接面深度為約 0.45 微米且具有塗佈角錐之發射極表面的同一 6 吋電池切割之小面積 n+/p c-Si 太陽電池的 I-V 數據。

電池編號	描述	Isc（毫安）	Voc（毫伏）	FF（%）	Rs（歐）	Pmax（毫瓦）
18-8	裸	222.2	569	50.71	0.408	64.1
	完全浸入 30 秒	317.4	589	61.1	0.268	114.2
	提高	42.8%	3.5%	20.5%	-34.3%	78.2%
20-2	裸	81.85	550	39.36	1.58	17.73
	完全浸入 60 秒	114.4	580	55.85	0.69	37.07
	提高	39.8%	5.5%	41.9%	-56.3%	109.1%

表 8.在 RTWCG SiOx 塗佈之前及之後，使用碎晶圓及塗佈角錐之表面的 n+/p c-Si 太陽電池（諸如圖 21 中）的 AM1.5 I-V 數據。

晶圓	之前				塗佈 SiOX 之後			
	Voc	Isc	Pmax	FF	Voc	Isc	Pmax	FF
1	516	4.01	1.41	68.2	525	5.93	2.08	66.8
2	517	3.98	1.38	66.9	521	5.83	2.04	67.0
3	514	3.99	1.34	65.0	520	5.96	2.02	65.2
4	516	3.95	1.40	68.8	522	5.78	2.07	68.5
5	514	4.02	1.41	68.1	525	5.71	2.06	68.7
6	514	4.00	1.38	67.2	517	5.67	1.98	67.5
7	513	3.95	1.35	66.6	526	5.76	2.08	68.9
8	516	4.06	1.38	65.9	523	5.76	2.02	67.2
9	518	4.03	1.39	66.6	520	5.63	2.03	69.3
平均值	**515**	**4.00**	**1.38**	**67.0**	**522**	**5.78**	**2.04**	**67.7**
提高%					**1.33%**	**44.57%**	**47.71%**	**0.93%**

表 9.RTWCG SiOx 塗佈之前及之後，大面積 n+/p 多晶矽製造型太陽電池上的 AM1.5 I-V 數據。

電池編號	描述	Isc（安）	Voc（毫伏）	FF（%）	Eff（%）
P-33	裸	1.72	498	56.3	3.25
	完全浸入 65 秒	2.71	510.8	54.3	5.07
	提高	57.6%	2.6%	-3.6%	56.0%
P-37	裸	1.69	500.5	57.9	3.3
	完全浸入 60 秒	2.74	516.7	60.5	5.78
	提高	62.1%	3.2%	4.5%	75.2%
P-45	裸	1.53	505.3	62	3.23
	完全浸入 65 秒	2.9	517.8	62.9	6.38
	提高	89.5%	2.5%	1.5%	97.5%

表 10.在塗佈 SiOx 之前及之後，所選低效率多晶矽製造型太陽電池之 AM0 25℃ I-V 數據。

最近，由伊奎特太陽能公司（Equity Solar, Inc）製造出一批 18 個大面積（約 243.5 平方公分）鑄造 mc-Si n+/p 太陽電池。由專門的獨立實驗室量測 RTWCG SiOx 生長之前及之後的 I-V 數據。平均而言，AM1.5 效率為約 14.14%，Voc 為 603.5 毫伏，FF 為 78.9%，且平均 Jsc 為約 29.7 毫安/平方公分。應注意，塗佈 SiOx 後，三個電池之 FF 為約 82%或大於 82%，亦即為 81.95%、82.22%及 83.56%。83.56% FF 值接近在低噴射條件中操作之矽電池的理想理論極限範圍 85%-86%。據吾人所知，此 FF 值為對於大面積網版印刷金屬化 mc-Si 太陽電池曾報導之最高 FF，及對於任何大面積結晶矽太陽電池報導之最高 FF。

上述 RTWCG SiOx 膜使用兩種超低成本 RTWCG SiOx 溶液調配物（諸如實例 1 中）生長。140 奈米-150 奈米厚 SiOx 膜之生長時間為約 30 秒，且發射極之未金屬化表面回蝕約 0.20 微米。令人遺憾地，所述膜在少於 85%之發射極表面上生長。發現在電漿蝕刻邊緣分離期間，自經估算為 15%之作用電池區域意外移除 n^+發射極。SiOx 生長溶液不能在電池之發射極較少之部分上生長 SiOx 歸因於在重摻雜與輕摻雜矽表面上之差異 SiOx 生長速率的藝術性作用。顯然，若上述發射極部分未無意移除，則上述未經最佳化之鑄造 mc-Si 太陽電池之平均 AM1.5 效率將高於 16.2%。

應注意，對於上述 mc-Si 批次，在塗佈 SiOx 後，平均分流電阻（Rsh）值變為兩倍多。使用第一生長溶液之

11 個電池的平均串聯電阻（Rs）在塗佈 SiOx 後降低約 30%，亦即自 7.75 微歐降至 5.41 微歐。其餘 7 個使用第二 SiOx 生長溶液之電池的平均 Rs 降低為約 20%，自 6.95E 微歐降至 5.59 微歐。在這些 RTWCG SiOx ARC/SE 電池上獲得之高 FF 值與大幅 Rsh 提高及大幅 Rs 降低一致。厚發射極電池中由於自裸電池去除某些短路路徑而可能發生多達 500%之 Rsh 提高。在幾乎所有深接面電池中均發生多達 60%之 Rs 降低，但難以充分解釋，因為在 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構形成期間回蝕相對較大（0.20 微米）厚度之未金屬化發射極表面，且在 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構形成期間回蝕多達 0.30 微米厚度之未金屬化發射極表面。

低成本 SiOx ARC/SE/（TO）製程向太陽級 c-Si、mc-Si 及其他結晶矽太陽電池提供之總效能增益確實大於可藉由任何其他已知目前先進技術之 ARC/SE 方案獲得之總效能增益。但，使用 RTWCG SiOx 加工之優點並不止於電池層面；其具有如下能力：

i.控制 SiOx 膜上部之折射率（參見圖 25.1、圖 25.2）；

ii.產生梯度折射率（參見圖 9 至圖 15）；

iii.使 SiOx 膜之上部紋理化（參見圖 28）。

RTWCG SiOx 製程可產生具有 3% AM1.5 平均加權反射率（AWR）之 SiOx 膜（圖 24），其極適用於產生良好玻璃-EVA-SiOx-Si 結構。

圖 34 展示大面積 6"製造型 mc-Si 太陽電池在 RTWCG

SiOx ARC/SE 製程之前及之後及標準 EVA 封裝成微型模組之後的外部及內部量子效率及反射率曲線。內部及外部量子效率曲線明確展示 500 奈米下約 61%之藍光響應增益引起 SiOx 生長後電池效能的大幅增益。但此絕非由近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池可獲得之最大可能藍光響應增益，選擇此實例是因為其明確展示封裝後塗佈 RTWCG SiOx 之電池的 AM1.5 AWR 降低。封裝前，電池之 AM1.5 AWR 為 23.1%，封裝後，其降至 16.7%。請注意，這些反射率曲線包含柵及匯流排之反射率。

儘管塗佈 RTWCG SiOx 之太陽電池的電池效能相對較大增益很重要，但電池效率才為使任何新穎電池製造技術真正有意義之因素。以下為基於自大量 n+/p Si 電池收集之比較數據的近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）c-Si 及 mc-Si 太陽電池的期望效能。效能計算值假定優良品質 200 微米厚 c-Si 及 mc-Si 太陽級基板具有平滑發射極，其具有近似最佳彎折與尾型擴散分佈曲線，發射極表面之淨多數供體濃度為 6×10^{20}/立方公分至 8×10^{20}/立方公分，且彎折在發射極表面下約 0.1 微米處。接面深度應為 0.5 微米至 0.55 微米。生長溶液自未金屬化發射極表面回蝕 0.2 微米後，剩餘作用發射極表面濃度應為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分，且剩餘薄層電阻應為 110 歐/平方單位至 120 歐/平方單位。在這些條件下，低成本 RTWCG SiOx 生長溶液將產生高度透明的低反射率 ARC 層、極佳品質 SE 及 30 毫伏至 50 毫伏之 Voc 提高。

比較數據展示，對於 RTWCG SiOx ARC/SE c-Si 電池，期望平均 Voc 應為高於 640 毫伏，平均 Jsc 應高於 37 毫安/平方公分，FF 為約 80%且 AM1.5 效率計算值為約 18.9%。對於近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE 優良品質太陽級 n+/p c-Si 電池結構，可獲得之期望平均效能為：Voc 為約 650 毫伏，Isc 為約 38 毫安/平方公分，FF 為約 82%且 AM1.5 平均效率為約 20.25%。對於優良品質太陽級鑄造 mc-Si 基板，塗佈 SiOx 後之 RTWCG SiOx ARC/SE mc-Si 電池結構平均應產生：約 625 毫伏之 Voc、超過 34.5 毫安/平方公分之電流密度、約 80%之 FF 及高於 17.25%之 AM1.5 平均效率。對於近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE 優良品質 mc-Si 電池結構，期望平均效能為：Voc 為約 635 毫伏，Jsc 為約 36 毫安/平方公分，且 FF 為約 0.815，其將使 AM 1.5 平均效率提高至約 18.6%。

據估算，藉由使用近似最佳 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構、優良品質太陽級基板、較佳品質前表面及後表面網版印刷金屬化膏及經最佳化前柵設計，對於 n+/p c-Si，平均 AM 1.5 效率應高於 21%，且對於鑄造 mc-Si 太陽電池，平均 AM 1.5 效率應高於 19%。藉由用實例 10 及實例 11 中之 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 矽太陽電池結構替換上述實例中之 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構，據估算 c-Si 太陽電池可獲得之 AM1.5 平均效率為約 22.5%，且鑄造 mc-Si 太陽電池之 AM1.5 平均效率為略超過 20%。

實例 9-塗佈 RTWCG SiOX 之 VMJ Si 聚光電池

若介電層（諸如 ARC 薄膜）欲直接沈積或生長於 Si 表面上，則需要所述介電層使表面充分鈍化。對於本領域習知之 ARC、DLARC 或 TLARC 抗反射塗層的大多數本領域中已知沈積技術，此成問題。

RTWCG SiOX 薄膜介電層在室溫下化學生長且產生具有短程有序度（short-range order）之界限分明之非結晶層。這些化學穩定的 SiOx 塗層使 Si 表面充分鈍化，且 RTWCG SiOx 製程無需生長後退火。SiOx 膜之化學穩定性及表面鈍化取決於膜之組成，且擴展而言，取決於生長溶液之組成。由於較小之金屬雜質濃度及梯度折射率，目前先進技術之 SiOx 薄膜（參見圖 9 至圖 15）具有優於先前 SiOx 膜（參見圖 7 及圖 8）之鈍化特性。

由於低 Isc 值，在其他聚光電池設計之情況下，限制其可操作之濃度水準，垂直多接面（VMJ）Si 太陽電池（美國專利第 4,332,973 號、美國專利第 4,409,422 號及美國專利第 4,516,314 號）展示出用作高強度聚光太陽電池的前景。Si VMJ 電池結構中效率損耗之最大原因為其照射表面、後表面及兩個未金屬化邊緣表面為高複合表面，其具有難以藉由任何傳統方法鈍化之曝露接面。具有已知良好鈍化特性之傳統 ARC（諸如熱 SiO_2）由於溫度限制而不能用於這些電池上。

光伏公司（Photo Volt, Inc.）向斯派瑪特公司（SPECMAT, Inc.）提供了一些早期垂直多接面（VMJ）Si

太陽電池[9]，在所述太陽電池上 RTWCG 製程可在所有未金屬化表面上同時生長 SiOX 塗層。清洗且蝕刻裸「PV4-14-x」電池後，光伏公司（Photo Volt, Inc.）量測了表 11 中之 Si VMJ 電池兩側的效能。隨後在生長相對較低生長速率 SiOx 塗層（諸如圖 5 中）後量測效能。測試前電池接受的唯一生長後處理為 DI 水沖洗及氮氣乾燥。

		蝕刻並清洗	SiOx 生長後	增益
前側	Voc（伏）	8.786	9.883	12.5%
	Isc（毫安）	0.17	0.34	100.0%
	FF	53.7%	60.7%	13.2%
	Pmax（毫瓦）	0.779	2.022	159.6%
後側	Voc（伏）	8.699	9.672	11.2%
	Isc（毫安）	0.15	0.30	100.0%
	FF	51.4%	59.3%	15.5%
	Pmax（毫瓦）	0.672	1.741	159.1%

表 11.裸 VMJ Si 聚光電池(PV4-14-x)及塗佈 RTWCG Si-O-C-N 之 VMJ Si 聚光電池（PV4-14-x）的一個太陽強度效能參數。光伏公司執行裸電池表面之初始蝕刻及表面清洗以及性能參數量測。

應注意，在 RTWCG SiOX 塗佈後 VMJ 電池之 Voc 值及 FF 值顯著提高。塗佈後這些值及尤其 Isc 之大幅提高不能簡單地由光形式損耗減少來解釋。其明確表明表面鈍化在相較於裸電池提高多達三倍之 Pmax 中發揮主要作用。

實例 10-發射極及後側鈍化之 n+pp+或 p+nn+ c-Si、mc-Si 或多晶矽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 雙面太陽電池

RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）製程原則上可用於通常使用昂貴高壽命浮區（FZ）c-Si 基板的目前技術之大多數高效率太陽電池設計。然而，RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）技術之固有經濟效率增強特徵可在較低廉太陽級柴氏（Cz）c-Si 基板、較低級 mc-Si 基板或帶狀多晶矽基板上產生相對較高效率之結晶雙面矽太陽電池。

圖 4 中之橫截面圖為高效率低成本 RTWCG 雙面太陽電池之良好實施實例。所述簡單高效率低成本雙面 n+pp+ 或 p+nn+ c-Si 或 mc-Si RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池製造技術步驟包含：

i.任何稀蝕刻劑工序，諸如本文所述之 MoPiranha 及 MoRCA，其保持平滑晶圓表面同時自輕摻雜起始 p 型或 n 型 c-Si mc-Si 晶圓移除表面切割損傷；

ii.較佳在帶式爐中使用稀液體擴散源及保護邊緣免於 n++及 p++擴散之程序，藉由在晶圓兩側同時形成 n++及 p++重摻雜層來產生 n++pp++或 p++nn++擴散結構；

iii.用稀 HF（水溶液）蝕刻溶液移除擴散玻璃；

iv.使用目前技術之網版印刷膏網版印刷前柵線及後柵線；

v.在帶式爐中在本領域中已知產生低接觸電阻之溫度及時間下共焙燒前金屬化層及後金屬化層；

vi.在擴散晶圓兩側同時生長 RTWCG SiOx 膜，由此產生低反射率 ARC，同時回蝕 n++及 p++重擴散層之特定厚度之未金屬化部分且蝕刻掉晶圓邊緣上存在的非所需擴散

層，從而無需習知邊緣分離製程步驟；

vii.SiOx 表面紋理化，其作為步驟 vi 中之快速 SiOx 生長溶液之副產物產生或在使用稀 HF(水溶液)溶液之各別步驟中產生。

使用 RTWCG SiOx ARC/SE/TO n++pp++或 p++nn++雙面太陽電池設計，可以與習知單面太陽電池設計相當之成本獲得較大絕對功率增益。其原因為：

i.較高擴散溫度及較短擴散時間產生強前表面場及後表面場；

ii.平滑前表面以及重疊後表面原則上產生與使用紋理化發射極表面之電池設計相比更接近一致的理想因子；

iii.金屬化層下之表面濃度足夠高從而確保低接觸電阻；

iv.較深發射極防止焙燒步驟期間金屬化層與接面短路；

v.平滑發射極表面具有紋理化 SiOx ARC 之電池設計藉由使柵線分隔較遠而使柵遮擋損耗最小，因為由習知電池設計之紋理化發射極表面產生的較大側向電阻功率損耗不存在；

vi.輕摻雜前未金屬化表面及後未金屬化表面及良好表面鈍化使複合損耗最小；

vii.RTWCG SiOx/ARC/TO 膜可使 AM1.5 AWR 自 35%降至低至 3%；

viii.SiOx 膜中之可見光譜吸收顯著小於習知 ARC，尤

其當與低透明度雙層或三層 ARC 設計比較時。

如本領域中所熟知，p+ Si 表面之良好鈍化為使用硼擴散發射極之 p+/n Si 太陽電池及 n++pp++或 p++nn++雙面太陽電池設計需解決之主要問題之一。其原因為數個鈍化實驗已展示 SiNx 薄鈍化層不僅不能使 p+矽表面以及 n+矽表面鈍化，而且在高度 p 摻雜矽表面上，SiNx 甚至展示微弱的去鈍化性能。另一方面，RTWCG SiOx 在 p+矽表面與 n+矽表面上均展示良好鈍化特性。

實例 11-發射極及後側 RTWCG SiOx 鈍化且局部後表面金屬化的 n+pp+或 p+nn+ c-Si、mc-Si 或多晶矽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池。

所謂發射極鈍化後側局部（PERL）擴散電池設計為本領域中所熟知。其產生具有創紀錄之高效率（在標準 AM1.5 光譜下接近 25%）的電池。為使這些高效率 PERL 電池之發射極鈍化，使用熱 SiO_2 之薄膜降低表面上之載流子複合。電池之後表面僅在金屬接觸處局部擴散以使後側之複合最小同時維持良好電接觸。

本領域中熟知使用擴散後表面來增強後表面場（back surface field，BSF）。作為標準程序，n+pp+擴散結構使用磷摻雜來形成 n+發射極層且使用硼摻雜來形成 BSF。此方法因在具有較小彎曲度之較薄晶圓上產生潛在較高效率之電池而提供優於習知 n+/p 電池結構之優勢。

RTWCG SiOx ARC/SE/TO 技術可產生發射極及後側 SiOx 鈍化之 n+pp+或 p+nn+ c-Si 或 mc-Si 太陽電池結構(諸

如圖 36 中)。藉由使用深接面彎折與尾型擴散分佈曲線及標準網版印刷及攙雜接觸金屬化層，其產生包含以下之效率增強特徵：(i)在有用之 AM 1.5 光譜中之低反射率及吸收，(ii) 前表面及後表面鈍化以及 (iii) 強前表面場及後表面場。

使電池後側之複合最小同時產生良好後接觸之方法屬於本發明之範疇。在此方案中，在除存在無 SiOx 後層之小點處以外的各處使用 SiOx 分離後層與金屬化層。重摻雜 p+(n+)之擴散後層之這些點的表面摻雜劑濃度高於覆蓋 SiOx 之後層約兩個數量級。

為產生圖 35 中之電池結構，必須將前柵線網版印刷於實例 10 之 n+(或 p+)擴散層上。隨後，可使用光微影步驟在後表面上界定小點區域。隨後可在未金屬化前表面及無光阻後表面上同時生長 RTWCG SiOx 薄膜。在 SiOx 生長期間，自發射極之未金屬化前表面及無光阻後表面回蝕特定厚度。自後表面移除光阻後，網版印刷將產生後接觸，其將僅直接接觸原先由光阻遮蔽之重摻雜區域。剩餘後矽表面將具有較低摻雜濃度、良好鈍化性且將由一層 SiOx 膜與金屬化層絕緣。

或者，產生前柵線且在後表面上網版印刷後金屬化層之小點。共焙燒前金屬化層與後金屬化層後，在未金屬化前表面與未金屬化後表面上同時生長 RTWCG SiOx 膜。最後，在 SiOx 氧化物及先前網版印刷之點上網版印刷全區域後金屬化層且在低(<500℃)溫下焙燒。因為所述金屬

化層未經 SiOx 膜覆蓋，故全區域後接觸金屬化層與位於重擴散 p++（n++）Si 表面上的先前金屬化之點形成良好歐姆接觸。Si 表面之其餘部分與全區域後接觸金屬化層由具有良好鈍化性之紋理化（TO）SiOx 膜分隔。

當在逐漸變薄之晶圓上製造高效率結晶矽太陽電池時，電池對於光譜之紅光部分愈加透明，從而較低效率。使用紋理化後表面金屬化層（如圖 36 所述），反射光之路徑延長，從而提高電池之紅光響應。

實例 12-低成本增強效率 a-Si 薄膜太陽電池之低成本 RTWCG SiOM 透明導電塗層。

透明導電氧化物（TCO）為本領域中所熟知，且在 a-Si 及其他薄膜太陽電池中發揮主要作用。其他應用包含平板顯示器及諸多其他電子（光電子）應用。習知 TCO 膜包含 In_2O_3:Sn（ITO）、SnO_2:F（FTO）、SnO_2:Sb（ATO）及導電聚合物。對於低成本高效率 a-Si 太陽電池及其他電子及光電子應用，習知 TCO 膜出於如下原因而不能完全相容：

i.相對較高沈積溫度；

ii.相對較低透明度；

iii.相對較高反射率；

iv.TCO/a-Si 界面處之高缺陷密度；

v.與下方 a-Si 層之相對較高接觸電阻；

vi.相對較高成本。

各種金屬氮化物（包含（但不限於）基於 Bi、Ti、Co 及 Cu 之氮化物）在如本文所示用作 RTWCG 溶液之組分

時產生具有較高 Si-O-M 含量之 SiOx 膜。產生一些 Si-O-M 膜(諸如 Si-O-Cu 及 Si-O-Bi)且量測結果展示其具導電性。初步結果展示低成本高生長速率 RTWCG SiOM 膜(其中 M 為包含(但不限於)Cu 或 Bi 之金屬組分)可提供目前先進技術之 TCO 膜之良好替代物以用於薄膜太陽電池及各種其他應用。

RTWCG SiOM 優於目前先進技術之 TCO 膜的主要優點為:

i.室溫製程使得可使用溫度敏感性基板;

ii.因與下方 a-Si 層之晶格匹配改良而產生的 SiOM 之優良 a-Si 表面鈍化;

iii.SiOM TCO 在可見光譜中更透明,透明度高於 95%;

iv.SiOM 之梯度折射率及與下方 a-Si 層之較佳折射率匹配產生低於 10%之 AM 1.5 AWR;

v.SiOM 膜之電導率可針對特定應用加以調整,如由在不超過 1 分鐘內在 c-Si 矽基板上生長之數個 SiOCu 及 SiOBi SiOM 膜所證實,所述膜之電阻率在 1×10^{-3} 歐-公分至 1×10^{-1} 歐-公分範圍內調整;

vi.因為 RTWCG SiOM 表面可容易地紋理化,故易於達成光捕捉;

vii.對環境因素(諸如 UV 輻射、溫度變化及濕度)更穩定;

viii.SiOM TCO 線內製造系統簡單且成本低。

較佳 a-Si RTWCG SiOM TCO/ARC/SE 電池結構之橫

截面使用 n/i/p 標準設計，例外為：

i.n+前層為較佳以使較佳塑膠/網版印刷前柵金屬化層/n+/n/i/p/Al/塑膠低成本 a-Si 電池的基於銀或銅之前接觸電阻最小；

ii.其中 n+層僅與所述網版印刷前柵接觸，且自未金屬化前電池表面之部分回蝕以形成優良品質 SE；

iii.與 SE 一起，其他固有效率增強特徵為較高透明度、較低反射率、提高之收集效率及可能較高之填充因子提高，其將顯著改良 RTWCG SiOM a-Si 薄膜太陽電池之效率；

iv.相較於本領域中已知之來自相同基本設計類別之標準 a-Si 電池，環境穩定性較高。

實例 13. GaAs 基板上之 RTWCG SiOX

在很大程度上，研究工作集中於在 Si 基板上生長 SiOx 膜及所得膜之表徵。然而，RTWCG 製程亦用於在非 Si 基板（包含 GaAs、GaP、AlGaAs 及 $CuInSe_2$ 薄膜）上產生各種薄膜介電塗層。

舉例而言，在數個化學系統中，在 n 型及 p 型 GaAs 基板上生長極均一 RTWCG 塗層。為展示 GaAs 基板上的這些生長態塗層之可能性，本文提供在美國國家航空航天局格倫研究中心（NASA GRC）獲得之關於數個 n-GaAs 樣品中多個樣品的初步室溫光致發光強度（photoluminescence intensity，PLI）數據。將未塗佈基板之 PLI 數據與生長 RTWCG 塗層後之相同基板的 PLI 數據

比較；圖 37 中展示 PL 光譜之峰強度。

在設計用於矽上 RTWCG SiOx 薄膜之五個不同化學系統中生長塗層。為達成一致性，調節在 2 分鐘至 4 分鐘之間的生長時間以在五個樣品上各生長類似(約 100 奈米)氧化物厚度。兩個塗層 115-99-2 及 116-99-5 之數據展示，相較於未塗佈表面，PLI 顯著提高。這些實驗數據展示室溫氧化物可在不破壞 GaAs 表面的情況下生長。115-99-2 及 116-99-5 塗層展示有前景之對 GaAs 表面之電子表面鈍化。所述兩個塗層可適用於大量應用，包含空間太陽電池之鈍化/第一層 ARC，以及諸多其他電子及微電子應用，諸如基於 GaAs 之整合 CMOS 元件的閘極氧化物。

如上所述，在 GaAs 上 RTWCG 介電塗層尚未如在矽基板上 RTWCG SiOx 膜般深入研究。初步研究主要使用陳舊的 2 吋 GaAs 基板及一些小面積 GaAs 太陽電池。另外，GaAs 上基於 Ga-As-O 之薄膜介電層（參見圖 36）的 RTWCG 化學系統調配物為用於在矽基板上生長 RTWCG SiOx 薄膜之相同調配物。然而，近年來，已發現各種 GaAs 特定添加劑，包含（但不限於）各種 As 及 Ga 前驅物，諸如 As_2O_3、As_2O_5、$AsCl_3$ 及 Ga_2O_3。這些目前先進技術之用於在 GaAs 上進行 RTWCG 的生長溶液提高所得膜之均一性、生長速率及黏著性。應注意，當使用基於 As 之添加劑時，不僅富含 As 之 Ga-As-O 氧化物的生長速率提高至高達 120 奈米/分鐘，而且膜之熱穩定性顯著提高。當加熱塗佈 RTWCG 氧化物之 GaAs 樣品至 500℃時，厚度未發

生可觀察之變化。

在本發明之一較佳實施例中，為用於太陽電池應用，低成本生長溶液由 2 公克-5 公克 AsI_3 溶解於 10% HF(水溶液)中構成。在 1 分鐘內，可生長高度均一之膜，其具有良好 n+-GaAs 鈍化能力，如由小面積 n+/p GaAs 同質接面電池之 42 毫伏 Voc 提高所表明，所述電池在塗佈後亦產生多達 62.5%之 Pmax 提高。

綜上所述，本發明具有以下特徵：

1. 一種高效率低成本矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術。

1.1. 如第 1 項所述之方法，為在基板上藉由催化作用的薄膜的室溫濕化學生長(RTWCG)。所述所得薄膜可為：

1.1.1. 透明介電薄膜，其可用作 RTWCG 結晶矽太陽電池設計的鈍化層及抗反射塗層（ARC）；

1.1.2. 透明導電薄膜，其用作 RTWCG 非晶矽(a-Si)薄膜太陽電池設計中的鈍化層、透明導電氧化物（TCO）及 ARC；

1.1.3. 所述薄膜介電層及透明導電塗層亦可用於大量基於矽之電子（微電子）及光電子（光子）應用，所述應用需要在基板上生長所述薄膜；

1.1.4. 各種基於 RTWCG 之膜亦可用於在非矽基板上製造之各種元件。

1.2. 在基於 RTWCG SiOx 之薄膜之所述生長期間，產生 RTWCG 矽太陽電池設計的效率增強特徵：

1.2.1. 形成優良品質選擇性發射極（SE）；

1.2.2. 形成紋理化之基於 SiO（TO）之膜。

2. 如第 1 項所述之基於 RTWCG SiOx 之高效率矽太陽電池設計，含有如第 1 項所述之效率增強特徵且使用低成本 RTWCG SiO ARC/SE/TO 技術，以產生：

2.1. 增強效率低成本結晶矽太陽電池；

2.2. 增強效率低成本 a-Si 太陽電池。

3. 如第 1.1 項所述之基板，可為任何材料，包含（但不限於）：

3.1. 各種結晶矽晶圓，包含（但不限於）任何結晶組態之柴氏（Cz）、浮區（FZ）、鑄造矽（CS）及帶狀矽，及結晶材料，包含（但不限於）單晶 Si（c-Si）、多結晶 Si（mc-Si）、多晶矽及微晶矽（μm-Si），以及任何晶圓結構，包含（但不限於）平滑、紋理化或多孔矽表面。

3.2. 藉由磊晶、CVD 或藉由任何其他薄膜矽沈積技術在矽或其他基板上沈積之各種薄膜矽層。

3.3. 非晶矽（a-Si）薄膜基板。

3.4. 其他半導體薄膜層或晶圓，包含（但不限於）III-V 族、I-III-VI 族及 II-VI 族化合物半導體，諸如 GaAs、$CuInSe_2$ 及 CdTe。

3.5. 碳基板，包含（但不限於）石墨基板、碳纖維及奈米碳管。

3.6. 金屬物件或膜。

4. 如第 2 項所述之 RTWCG 薄膜方法，包括：

4.1. 提供如第 3 項所述之基板。

4.2. 提供含有一或多種還原氧化（氧還）液體溶液組分之反應混合物。所述還原氧化（氧還）反應為在所述氧還溶液組分之間轉移電子之一個反應或反應組群，且更尤其由同時發生的涉及失去電子之氧化反應及涉及獲得相同數目之電子的還原反應組成，且最終在生長溶液與所述基板之間產生反應，從而引起在所述基板之表面上的所述薄膜生長。

4.3. 一或多種非侵入性生長溶液組分。如本文所用之術語「非侵入性組分」為添加至所述薄膜生長溶液中之任何組分，經選擇以使得在其不損害所述薄膜之純度及品質的同時使其適合於如第 2 項所述之特定應用。

4.4. 一或多種促進所述反應之均質催化劑。如本文所用之術語「催化劑」為所述 RTWCG 薄膜生長溶液中促進所述基板與所述生長溶液之間的所述反應且加速所述薄膜在所述基板表面上之生長速率的任何組分，而均質催化劑為單獨或與均質共催化劑一起溶解於所述水性反應溶液中且提高所述薄膜在所述基板上之所述生長速率的任何物質。

4.5. 如第 4.4 項所述之生長溶液，藉由添加一或多種組分至諸如 H_2SO_4（水溶液）、HNO_3（水溶液）、H_3PO_4（水溶液）、HCl（水溶液）之酸性溶液中且與較佳 HF（水溶液）溶液混合或藉由直接添加組分至較佳 HF（水溶液）溶液中來製備。

4.6. 可使用將所述生長溶液塗覆於所述基板之任何

機制，包含（但不限於）：將所述基板浸入溶液中，使所述基板漂浮在所述溶液上，或藉由用噴灑或用任何其他方法於所述基板上塗覆生長溶液之膜。

4.7. 如第 4 項所述之試劑，應為 ACS 或更佳純度等級及超高純度水，電阻率高於 15 兆歐-公分。

5. 如第 1 項及第 3.1 項所述之結晶矽太陽電池特定 RTWCG SiOx 薄膜製程，由在未金屬化矽太陽電池表面上 RTWCG 基於氧化矽之薄膜介電層組成，所述薄膜介電層在本文中稱作 SiOx 膜。矽、氧及碳為所述 SiOx 膜之主要組分，所述 SiOx 膜亦含有氫，微量氟、氮、金屬及非金屬雜質，且視生長溶液配方而定可為：

5.1. 均質 SiOx 薄膜介電層，其具有隨深度變化近似恆定之矽及氧濃度，由可含有用 SiO_2 飽和之矽源的生長溶液調配物以高達 50 奈米/分鐘之相對低至中等低生長速率生長。

5.2. 非均質 SiOx 薄膜，其與如第 5.1 項所述之 SiOx 膜形成對比，具有梯度矽及氧深度分佈曲線，其中隨著深度朝向 SiOx/Si 界面，氧含量減少且矽含量增加。非均質 SiOx 薄膜具有高達 150 奈米/分鐘之中等至高生長速率，且在可能含或可能不含矽源之生長溶液中生長，且當所述生長溶液含有所述矽源時，所述矽源不用額外 SiO_2 飽和。

5.3. 非均質 SiOx 薄膜，其中所述 SiOx 膜之表面富含矽且朝向所述 SiOx/Si 界面以與氧呈反比之方式逐漸增加。所述富含矽之非均質 SiOx 薄膜由不含矽組分且能夠

以高達 500 奈米/分鐘之快速至超快速生長速率生長 SiOx 膜的超低成本 RTWCG 溶液調配物生長。

5.4. 如第 1 項所述之 RTWCG SiOx 製程，由當如第 4 項所述之生長溶液與矽基板接觸時發生的競爭性 SiOx 生長及 SiOx 蝕刻引起。正在生長中之 SiOx 膜中發現的碳使得所述膜抗化學蝕刻，從而提高所述 SiOx 生長速率。

5.5. RTWCG SiOx 之所述生長速率取決於所述矽基板之表面上的摻雜濃度。高摻雜 n++-Si 及 p++-Si 基板之摻雜濃度高達低摻雜 n-Si 及 p-Si 基板的 10 倍。根據本發明，此作用可用作測試矽表面上 n+或 p+擴散層之完整性及均一性的簡單且精確之方法。

5.6. 所述 RTWCG SiOx 生長速率取決於所述矽基板中所存在之氧量。所述矽基板之氧濃度愈高，所述 SiOx 生長速率愈高。此解釋了柴氏（Cz）矽基板上相較於類似摻雜之浮區（FZ）矽基板上顯著較高的 RTWCG SiOx 生長速率。

5.7. SiOx 膜厚度可自調節，從而在潔淨無油基板上產生良好均一性。此是因為 SiOx 膜之所述生長速率取決於能夠擴散至所述正在生長中之 SiOx 膜中的氧物質量。所述正在生長中之 SiOx 膜之較厚部分的生長速率降低，因為氧較難穿過其擴散。儘管所述正在生長中之 SiOx 膜之所述較厚部分上的所述生長速率變慢，但所述正在生長中之 SiOx 膜之較薄部分達成均一性，因為氧可較自由地穿過其擴散，從而使其生長速率相對提高。

5.8. 所述生長溶液可以如下方式塗覆於所述基板：

i.浸入技術，其在所述電池之未金屬化前部分及後部分以及太陽電池之邊緣上生長 SiOx；

ii.噴塗技術，其使用特別設計之霧化器在所述矽電池表面上傳遞薄 RTWCG 溶液膜；

iii.漂浮技術，其中所述太陽電池漂浮在溶液上，且其前側朝下；

iv.施配技術，其自上方沿平行於柵線之方向展開所述 RTWCG 溶液，由於所述溶液之水性組成，彎液面形成，其足夠強從而可防止所述溶液流出所述電池；

v.機械元件技術，其可與諸如刷子或滾筒之元件一起用於傳遞所述 RTWCG 溶液，且可能需要較黏生長溶液，其可經由添加纖維素或任何其他惰性及非污染性物質至所述生長溶液中而產生。

6. 根據第 1 項，諸如如第 3.1 項所述之結晶矽基板及簡單 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE 或 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOX ARC/SE/TO 太陽電池結構或效率增強 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOX ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池結構用於高效率低成本結晶矽太陽電池設計中，其含有：

6.1. 高度透明之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層（ARC）；

6.2. 優良品質選擇性發射極（SE）；

6.3. 平坦或紋理化 SiOx（TO）膜表面。

7. 如第1項及第6項所述之高效率電池設計結構技術，由伴隨所述 RTWCG SiOx 生長在單一濕化學製程步驟中產生主要的抗反射塗層（ARC）及選擇性發射極（SE）太陽電池效率增強特徵組成。

7.1. 所述 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE 或 n+/p 或 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/TO 或效率增強 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 電池結構耗用不超過1分鐘產生，其中較佳加工時間為25秒至30秒。

7.2. 紋理化氧化物（TO）效率增強特徵較佳在具有起始平坦前表面之電池上產生，且可在同一 RTWCG SiOx 製程內或藉由添加另一短溫和濕化學製程步驟產生。

7.3. SiOx 生長後 TO 步驟較佳使用 0.5%-1% HF(水溶液)蝕刻溶液，其藉由任何方式塗覆於所述 SiOx 表面 10-30 秒。

8. 在本發明之一較佳實施例中，如第6項所述之擴散結構在平滑而非習知紋理化表面上形成。

8.1. 在擴散前，出於環境安全健康（ESH）原因以及由降低之化學品使用及廢料處置產生之成本效益，較佳進行稀釋濕化學工序，其保持所述表面之平坦性。

8.2. 在擴散前，較佳切割損傷移除及矽表面清洗工序為由美國專利第6,613,697號主張為用作增強效率 RTWCG 結晶矽太陽電池製造中之第一製程步驟之良好選擇的 MoPiranha 及 MoRCA 清洗工序。

9. 產生彎折與尾型擴散層以在矽晶圓之發射極側

上形成 n+/p 擴散接面為高效率低成本結晶 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池製造技術中的第二製程步驟，其中：

9.1. 形成 n+/p 擴散層之較佳彎折與尾型磷擴散為本領域中已知，但據吾人所知，不會特意將其用於太陽電池製造中，因為在未使用諸如本文所述之優良品質選擇性發射極時所得發射極之高度摻雜（n++）表面層產生極低藍光響應及較低效率電池。

9.2. 對於 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE 及效率增強 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池結構，所述 n+/p 擴散結構之發射極中的較佳彎折與尾型擴散分佈曲線的表面淨多數供體濃度為 5×10^{20}/立方公分至 8×10^{20} /立方公分，接面深度為 0.5 微米至 0.6 微米，彎折對於 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構在 0.1 微米處或低於 0.1 微米處，且對於 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 太陽電池結構在 0.15 微米處或低於 0.15 微米處，且所述發射極表面下 0.2 微米至 0.3 微米處之淨摻雜濃度為 8×10^{18}/立方公分至 10^{19}/立方公分。

9.3. 如第 9.2 項所述之為前接觸柵線與所述發射極表面之間的低接觸電阻所需的高表面摻雜濃度可在金屬化層下保持，且促成太陽電池電阻損耗顯著減少。

9.4. 產生如第 9.2 項所述之彎折與尾型擴散分佈曲線的擴散條件如下：

9.4.1. 擴散溫度為 875℃至 950℃，且擴散時間經選擇以產生如第 9.2 項所述之擴散分佈曲線。

9.4.2. 如第 9.4.1 項所述之較佳擴散溫度如下執行：以 50℃/分鐘至 100℃/分鐘快速勻速上升，且以 40℃/分鐘至 50℃/分鐘快速勻速下降。

9.4.3. 在本發明之一較佳實施例中，用於產生近似最佳 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE 及效率增強 n+/p RTWCG SiOX ARC/SE/TO 太陽電池結構的磷源材料之量應接近於但不高於磷在矽中之固體溶解度極限，在如第 9.4.1 項所述之較佳擴散溫度 950℃下，所述磷固體溶解度極限高達 2×10^{21} 個原子/立方公分。

10. 使用諸如如第 9.2 項所述之彎折與尾型擴散，不僅可產生如第 7.1 項所述之增強 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE（TO）電池結構，而且可產生如第 7.1 項所述之增強品質 p+/n RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）及 n+/p/p+或 p+/n/n+ RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池結構。在本發明之一較佳實施例中，可使用經稀釋水性擴散源產生均一 n+及 p+擴散層，所述經稀釋水性擴散源：

10.1. 用本領域中已知之諸如稀磷酸水溶液之液體擴散源替換諸如氧氯化磷及膦之危險 n+摻雜劑，且用本領域中已知之諸如稀硼酸水溶液之液體擴散源替換諸如三氯化硼、三溴化硼及二硼烷之危險 p+摻雜劑。

10.2. 機械邊緣遮蔽或任何其他遮蔽方案可防止在所述擴散結構之邊緣周圍發生擴散。

10.3. 由諸如如第 10.1 項所述之霧狀 n 型及 p 型水性液體源線內產生優良品質 n+及 p+擴散源層，在溫度勻速上

升期間將所述霧狀水性液體源噴灑於所述矽基板之兩個相對表面上 2-5 秒。若在噴塗所述液體源前使矽表面溫度達到 180℃-220℃，則可在所述矽表面上形成均一擴散源層。

10.4.根據第 10.3 項，將如第 10.1 項所述之擴散源同時塗覆於所述矽晶圓之所述前表面及所述後表面上，除經遮蔽以防止擴散源層覆蓋的所述邊緣及與所述邊緣相鄰之狹窄部分以外。

10.5.根據第 10.4 項，在所述矽晶圓之所述邊緣及其周圍僅無意地產生輕擴散層。

10.6.如第 10.4 項所述之遮罩較佳在所述溫度勻速上升開始前移除。氮氣環境在形成所述擴散源層之前開始產生，且在所述擴散及勻速下降期間持續。低氧氣流速在所述勻速上升期間在所述基板之溫度達到 750℃至 800℃後開始產生，且在所述擴散期間維持。進行所述擴散後，對於第一個 100℃至 150℃之勻速下降維持所述氧氣流速。

10.7.使用上述擴散步驟之益處超過對所述 n+及 p+擴散層之品質的較小損害及矽主體之略低擴散後品質。此擴散更經濟，更易處理且更環保。其提供較低總能量消耗及諸如氮氣及氧氣之材料的消耗。儘管所述擴散溫度較高，但所述擴散時間顯著縮短且所述經稀釋水性液體擴散源相對較低廉。

10.8.於本領域具有通常知識者應瞭解，可使用諸如固體、網版印刷及旋塗擴散源的任何其他類型之邊緣遮蔽型擴散源替代如第 10.2 項所述之邊緣遮蔽型液體擴散源來

產生所述 n+及/或 p+遮蔽擴散層，且其與所述 RTWCG 技術之任何變化形式結合使用仍涵蓋於本文所揭露之所述 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）電池方法、製程、設計及製造中。

11. 如第 6 項所述之高效率低成本 RTWCG 結晶太陽電池製造技術的第三製程步驟由自擴散矽太陽結構標準移除擴散玻璃層組成，其較佳可藉由使用溫和 HF（水溶液）或經緩衝 HF（水溶液）蝕刻溶液進行。

12. 如第 6 項所述之高效率低成本結晶太陽電池製造技術的第四製程步驟由標準前側及後側網版印刷及同時進行的燒結所述前太陽電池金屬化層及後太陽電池金屬化層組成。

13. 如第 12 項所述之金屬化製程步驟後，如第 6 項所述之高效率低成本結晶太陽電池製造技術的第五及最後一個製程步驟使用低成本環保 RTWCG SiOX ARC/SE/（TO）製程，其為低成本單一濕化學製程步驟，其在不超過 1 分鐘內，且較佳在 25 秒-30 秒之間：

13.1. 在 SiOx 生長之前當場清洗矽太陽電池表面。此顯著改良某些太陽電池之效能，所述太陽電池之效率由於各種金屬化後表面條件而明顯低於批次之平均效率。

13.2. 在經擴散 n+及 p+表面上快速生長厚度均一性通常低於 1%之極均一低金屬雜質 SiOx 薄膜介電層。

13.3. 產生如第 5 項所述之具有梯度折射率之較佳非均質 SiOx 膜。視所用矽基板而定，所得 ARC 之 AM 1.5 平

均加權反射率為 5%至 9%，其可經由添加最佳 TO 特徵降至低至 3%。

13.4.如第 13.3 項所述之 RTWCG SiOx 膜表面上的折射率可視如第 4 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液配方而定在 1.4 至 2.2 之間變化。

13.5.如第 13.3 項所述之 SiOx 膜的梯度折射率是因為根據第 13.4 項，所述 SiOx 膜表面具有 1.4 至 2.2 之折射率，其朝向折射率為約 3.5 之 SiOx/Si 界面逐漸提高。

13.6.如第 13.3 項所述之 RTWCG SiOx 膜的梯度折射率是因為所述 SiOx 膜之化學組成隨深度變化，其中所述膜在膜表面缺乏矽，朝向 SiOx/Si 界面變得逐漸富含 Si。

13.7.產生 SiOx 膜，其與下方矽基板良好匹配且具有任何已知單層或多層 ARC 之最低消光係數，所述最低消光係數為所述 SiOx 膜在可見光譜中之極低光吸收的直接指示。

13.8.產生 RTWCG SiOx 膜，其與習知網版印刷前柵線及習知網版印刷後表面金屬化層相容。所述 SiOx 薄膜介電層不覆蓋基於銀之前側金屬化層或後側金屬化層；在所述 RTWCG SiOx 生長製程期間，所述生長溶液清洗可能在相對較高溫度之金屬化層退火期間形成之任何氧化物及非所需雜質的金屬化表面，使其為互連作準備。

13.9.網版印刷之柵線金屬化層充當有效遮罩，以使其下方之區域不會在所述 SiOx 生長期間經回蝕。僅發射極表面之未金屬化部分回蝕約 0.2 微米之較佳厚度，從而產

生近似最佳之 RTWCG SiOX ARC/SE 電池結構，且回蝕 0.25 微米-0.30 微米之較佳厚度，從而產生近似最佳之 RTWCG SiOX ARC/SE/TO 電池結構。

13.10. 如第 13.9 項所述之回蝕所述未金屬化矽表面產生極佳品質 SE，其高度可再現且與大量低成本製造相容。另外，藉由回蝕與所述前柵極金屬化線相鄰之所述 Si 表面，將中斷某些洩漏電流路徑，所述洩漏電流路徑在所述金屬化層之一部分在缺陷位點穿透接面時產生。

13.11. 在擴散 n+/p、p+/n、n+/p/p+及 p+/n/n+ RTWCG 結構上產生良好邊緣分離，其中如第 10.5 項所述，所述邊緣未重擴散。

13.12. 產生 RTWCG SiOX 薄膜介電層，其如第 13.3 項所述可視如第 5 項所述之 RTWCG 溶液配方而定用作具有平滑或紋理化 SiOx 表面的極有效低反射率且高度透明之 ARC，亦即：

13.12.1. 紋理化（TO）SiOx 表面可伴隨 RTWCG SiOX ARC/SE 特徵在較高 SiOx 生長速率，亦即>300 奈米/分鐘之溶液中產生；

13.12.2. 需要另一 10-30 秒之短溫和 0.5%-2% HF(水溶液)濕化學製程以在於低 SiOx 生長速率溶液，亦即<100 奈米/分鐘溶液中產生所述 RTWCG SiOX ARC/SE 特徵後產生（TO）SiOx 表面。

14. 對於太陽電池特定應用，如第 1 項所述之 RTWCG SiOx 製程可使用各種水性生長溶液調配物，其可

含有一或多種有機矽源組分，或在本發明之較佳實施例中所有無機 Si 源組分。

14.1.所述有機矽源包含（但不限於）基於 $(CH_3)_3SiOK$、$(CH_3)_4NOH{:}10SiO_2$、$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2Cl$、$[(CH_3)SiO]_4$、$CaSiO_3$、$CaSiO_2$ 及 $[(CH_3)Si]$ 之溶液。

14.2.所述無機水性矽源包含（但不限於）氟矽酸鹽、氯矽酸鹽及溴矽酸鹽，諸如氫氟矽酸、四氟化矽、四溴化矽、二氯矽烷及矽膠。

14.3.在本發明之較佳實施例中，所述無機矽源為包含（但不限於）如下無機矽源之水溶液：K_2SiF_6、$Mg_2Si_3O_8$、$MoSi_2$、Na_2SiO_3、SiS_2、$ZrSi_2$、Mg_2Si、H_2SiF_6、NH_4SiF_6、SiO_2 及 SiO。

14.4.使用諸如如第 14.3 項所述之無機矽源而非如第 14.1 項所述之有機矽源的 RTWCG 溶液一般更適合於 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）太陽電池應用，因為其以較高生長速率產生 SiOx 膜，且所產生之 ARC/SE/TO 效率增強特徵具有較佳電學及光學特性。

15. 如第 4 項所述之 RTWCG SiOx 溶液調配物含有一或多種均質液體氧化催化劑，其可包含一或多種金屬離子，諸如 $Me^{+n}/Me^{+(n+m)}$，其中 $n=0$ 至 4，且 $m=1$ 至 4。

15.1.金屬離子之清單包含（但不限於）過渡金屬離子，諸如 Ti、Co、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Y、Sr、Ce、Ba、Zr、Nb、Ru、Rh、Pd；及其他金屬離子，諸如 Pb。

15.2.如第 15.1 項所述之較佳金屬離子包含 Al、Sb、

Be、Bi、Ce、Hf、Ta、Ti 及 Zr 之一或多種無機金屬氧化物。

15.3.在本發明之一較佳實施例中，如第 15.1 項及如第 15.2 項所述之形成如第 4 項所述之生長溶液之均質催化劑組分的金屬離子藉由將含有一或多種所述上述離子之各種無機金屬氧化物溶解於水溶液中產生。

15.4.可使用包含（但不限於）Bi、Ti、Co、V、Ce、Al、La 及 Mg 之各種金屬氯化物及氟化物替換如第 15.3 項所述之金屬氧化物。

16. 如第 4 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液調配物可含有一或多種非侵入性添加劑，包含(但不限於)NH_4F、NH_4OH、HF、H_2SO_4、HCl、H_2O_2 及 H_2O。

17. 根據本發明，如第 4 項及如第 14 項至第 16 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液調配物之各種組分提供所述生長溶液與所述矽基板之間的還原氧化（氧還）反應、所述 SiOx 生長與蝕刻速率及回蝕所述未金屬化矽太陽電池表面之速率之間的所要平衡。

17.1.如第 15.1 項所述之過渡金屬離子可產生兩種氧還反應，亦即原子轉移反應，諸如氧化加成/還原消除；及電子轉移反應。兩種反應對於提高及調節所述 SiOx 生長速率及如第 13.10 項所述之回蝕所述未金屬化 Si 基板之速率均很重要。

18. 根據本發明，基於 RTWCG SiOx 之介電膜由如下組分構成：主要的 Si-O-X 組分，其中 X 可為氮、碳、

氟、氫之任何組合；及微量 Si-O-M 組分，其中 M 表示一或多種微量如第 15 項所述之金屬離子。

18.1. 如第 4 項所述之生長溶液之各種金屬氮化物組分包含（但不限於）Bi、Ti、Co、Cu 及 Ce 氮化物。當使用金屬氮化物替代如第 15.3 項及第 15.4 項所述之金屬氧化物、氯化物及氟化物時，所得 SiOx 膜含有較高濃度之所述 Si-O-M 組分。

18.2. 與如第 13 項所述之 SiOx 薄膜介電層相反，根據本發明，如第 18.1 項所述之在所述膜中濃度提高之所述 Si-O-M 組分趨向於產生透明導電薄膜，其在某種程度上保持所述 SiOx 薄膜介電層之高生長速率、良好透明度及抗反射特性。

19. 如第 4 項及如第 14 項所述之含有有機組分與無機氧還組分的較佳 RTWCG SiOx 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 3 體積份 34%用二氧化矽（SiO_2）飽和之 H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 2 體積份 5%氯化 N-(正丁基)吡啶鎓水溶液及 1 體積份至 3 體積份 $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。此水溶液調配物產生具有良好電學及光學特性之 SiOx 薄膜。然而，SiOx 生長速率對於在大量太陽電池生產環境中形成抗反射塗層而言過低。所得富含 SiO_2 之 SiOx 膜均質，意謂 Si 及 O 原子分佈在所述膜中幾乎恆定。AM 1.5 平均加權反射率略低於經最佳化習知 CVD 沈積之 SiNx ARC 膜。另外，在 SiOx 生長期間回蝕之層對於形成有效選擇性發射極而言過淺。

儘管其可用於其他微電子及光電子（光子）應用，但並不推薦用於本文所述之特定太陽電池應用。

20. 對於如第 5 項所述之特定太陽電池應用，在使用水性生長溶液且其所有組分皆為無機組分時，所述 RTWCG SiOx 製程以較高生長速率產生具有較低金屬雜質濃度之 SiOx 膜。在約 3 分鐘內產生近似最佳厚度之 SiOx ARC 膜的特定無機 SiOx 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份至 3 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。所得 SiOx 膜具有相對較低 Fe 及 Ti 濃度及良好電學及介電特性。然而，AM1.5 光譜中之反射率僅略低於如第 19 項所述之 SiOx 膜，且回蝕所述未金屬化 n+-Si 發射極之表面的厚度過淺而不能產生優良品質選擇性發射極。

21. 選擇用於產生具有低金屬雜質含量之 RTWCG SiOx 膜的 SiOx 生長溶液調配物很重要。對於太陽電池應用，具有約 1%之相對較高金屬濃度之 SiOx 膜仍可行，因為大部分這些雜質趨向於僅存在於所述膜之表面上，所述表面自溶液介質吸收這些雜質。在此情況下：

21.1. 大多數存在於所述 SiOx 膜之表面的所述金屬雜質可藉由如第 7.3 項所述之另一短溫和濕化學蝕刻步驟移除。

21.2. 在 SiOx 主體內，所述微量金屬雜質僅含有小部分游離金屬離子。其中約 100%呈氧化 MeOx 形式，諸如

TiOx 或 FeOx，或與矽、氟、氮、氫或其他微量金屬或非金屬微量雜質形成中性錯合物。

21.3.如第 21.1 項所述之針對 SiOx 膜之溫和化學蝕刻步驟不僅自表面移除大多數金屬污染物，而且產生紋理化 SiOx 表面，其使 AM1.5 AWR 降至先前僅由本領域中已知之經最佳化三層 ARC 結構達成之水準。舉例而言，諸如對於在由如下物質構成之 RTWCG 溶液中生長的特定 SiOx 膜所獲得：3 體積份 34%用二氧化矽飽和之 H_2SiF_6（水溶液）、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。沖洗塗佈 SiOx 之基板，隨後完全浸於 HF:H_2O（1:64）溶液中 15 秒，再次沖洗且 N_2 乾燥。1.3% Fe 及 1% Ti 之相對較高表面原子濃度降至低於約 0.1%之 XPS 偵測極限。在所述短 HF 蝕刻後，AM1.5 AWR 自初始約 4.9%之值降至約 3.08%。3.08% AM1.5 AWR 值與本領域中已知之平滑矽基板上之三層 ARC 一樣低或更低。

22. 藉由再調配如第 21.2 項所述之生長溶液進一步降低生長態 SiOx 膜之金屬濃度可提高所述 SiOx 膜之固有鈍化能力。在本發明之一較佳實施例中，RTWCG 溶液由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 4 體積份 $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 2 體積份至 4 體積份藉由每 1 公升 H_2O 溶解 10 公克至 25 公克 $Co(OH)_2$ 製備的溶液。在重摻雜 n+-Si 或 p+-Si 平滑基板上生長之所得 SiOx 膜相較於在如第 20 項及如第 21.3 項所述之生長溶液中生長之膜含有較

少微量金屬雜質。此外，鈷組分顯著提高 SiOx 生長速率；適合厚度之 ARC SiOx 膜在不超過 2 分鐘內生長出。所述膜具有隨深度變化之梯度折射率，從而產生 5%-6.5%之低 AM1.5 AWR。所述膜對發射極表面之鈍化改良，如由相較於在使用如第 21.2 項所述之溶液調配物時 11 毫伏之平均 Voc 提高，塗佈 SiOx 之小面積 c-Si 電池上 24 毫伏之平均 Voc 提高所表明。

23. 如第 4 項所述之簡化 RTWCG SiOx 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 3 體積份 34% H_2SiF_6（水溶液）、1 體積份至 2 體積份水性膠狀二氧化矽及 1 體積份至 2 體積份 5%-10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。所得 RTWCG SiOx 膜具有平滑 n+/p c-Si 擴散結構上之生長態 SiOx 平滑膜中之最低 AM1.5 AWR 之一，為 4.78%。

24. 如第 14 項所述，可使用如第 4 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液之各種有機及無機基於矽之組分替換廣泛用於本領域中已知之在矽及其他基板上室溫液相沈積（LPD）SiO_2 膜的相當昂貴之傳統 H_2SiF_6 矽源組分。

24.1. 在本發明之一較佳實施例中，可使用 70% NH_4SiF_6（水溶液）替換所述 H_2SiF_6 矽源組分而不改變所得 RTWCG SiOx 薄膜之低反射率及良好光學特性。

24.2. 如第 24.1 項所述之較佳 RTWCG 生長溶液調配物由如下物質構成：1 體積份至 5 體積份 70% NH_4SiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、1 體積份至 3 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份至 3 體積份藉由在 1

公升 10% HCl(水溶液)中溶解 5 公克-10 公克 $Co(OH)_2$ 製備之溶液。

24.3.使用諸如如第 24.2 項所述之溶液調配物在重摻雜 n+-Si 平滑基板上生長之 RTWCG SiOx 膜的 Ti、Fe 及 Co 金屬雜質含量低於 XPS 儀器偵測極限 0.1 原子百分數。400 奈米-1200 奈米波長範圍內之 AM1.5 AWR 低至 5%。然而，產生適合厚度之 ARC SiOx 膜的生長時間為約 3 分鐘，其過長而不能保持網版印刷太陽電池金屬化層之完整性。此外，在 SiOx 生長期間後蝕刻層之厚度小於 80 奈米，因此根據第 13.9 項，其過淺而不能形成優良品質選擇性發射極。

25. 去除如第 4 項所述之 RTWCG 調配物之矽源組分產生較大 SiOx 生長速率而不提高金屬雜質含量。矽太陽電池之未金屬化部分回蝕至足夠深度，因此形成極佳品質選擇性發射極同時維持網版印刷之前金屬化層及後金屬化層之完整性。

25.1.如第 25 項所述之高生長速率低金屬雜質 RTWCG SiOx 膜之較佳溶液調配物使用 1 體積份至 4 體積份 60% H_2TiF_6(水溶液)、1 體積份至 4 體積份 5%-10% $K_3Fe(CN)_6$(水溶液)及 1 體積份至 10 體積份 H_2O 製備。各種濃度之上述 RTWCG 類溶液調配物在大量 n+p c-Si 及 mc-Si 小面積矽太陽電池上產生優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE 電池結構。生長態 SiOx 膜之金屬雜質濃度通常不超過 0.1%，且取決於生長後水沖洗時間長度。微量 Ti 及 Fe 雜

質形成 Si-Me 或 Me-O 鍵，如由氧、矽、鈦及鐵峰之 XPS 結合能指示。

25.2. 使用如第 25.1 項所述之生長溶液在 n+/p-Si 太陽電池上生長 SiOx 期間回蝕之未金屬化發射極層的厚度取決於所述生長溶液之組分濃度。所述生長溶液一致地產生優良品質選擇性發射極以及近似最佳厚度之 SiOx ARC 膜。

25.3. 如第 25.1 項所述之由 2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、3 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 1 體積份 H_2O 構成之特定 RTWCG SiOx 生長溶液調配物將在 70 秒內在 n+-Si 表面上生長 130 奈米-150 奈米厚之 SiOx ARC 膜。在平滑發射極上生長之所得膜的 AM1.5 AWR 低至 7.2%。在所述製程期間自所述 n+/p c-Si 太陽電池之未金屬化發射極表面移除 180 奈米-200 奈米矽層。

26. SiOx 主體中含有低金屬雜質且產生優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE n+p、c-Si 及 mc-Si 太陽電池結構的較佳高生長速率 RTWCG SiOx 薄膜由 1 體積份至 3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份至 5 體積份由 2 公克-4 公克 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中構成的溶液構成。此特定 RTWCG SiOx 生長溶液調配物提供最高生長後效益增益之一且滿足優良品質 RTWCG SiOx ARC/SE 設計結構之所有要求，亦即：

26.1. 其與前表面及後表面金屬化層相容。

26.2. 所得膜僅含有微量金屬雜質，所述金屬雜質主要

為所述膜之表面所含有，且如第 21.2 項所述，可藉由生長後 HF（水溶液）浸泡而減少。

26.3. 其使發射極之表面充分鈍化。

26.4. 產生在 400 奈米-1200 奈米光譜中具有 5%-9%之低 AM1.5 AWR 之膜，所述 AM1.5 AWR 可藉由添加紋理化 SiOx（TO）特徵而進一步降低。

26.5. 回蝕所述發射極之表面的未金屬化區域 0.18 微米至 0.22 微米，從而產生優良品質選擇性發射極（SE）。

27. 對含有基於釩及鈦之組分的 RTWCG SiOx 生長溶液（VT 溶液）進行調整的研究，使得可以節約成本方式替換如第 26 項所述之相對昂貴的 60% H_2TiF_6（水溶液）組分，而不損害 RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）矽結構設計之品質。其藉由在 1 公升 10%至 50% HF（水溶液）中溶解 1 公克-50 公克 TiO_2 銳鈦礦（工業級）製備。可將 V_2O_5 組分直接溶解於 HF/TiO_2 溶液中，或可添加 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中之溶液至所述 HF/TiO_2 溶液中。

27.1. 在本發明之一較佳實施例中，如第 27 項所述之生長溶液由如下物質構成：1 體積份 10 公克 TiO_2 銳鈦礦溶解於 1 公升 20% HF（水溶液）中之溶液及 1 體積份 3.5 公克 V_2O_5 溶解於 10% HCl（水溶液）中之溶液。所述溶液可在 20 秒-25 秒內在重摻雜磷之 n+-Si 表面上生長 130 奈米-150 奈米厚 SiOx 膜。

27.2. 如第 27.1 項所述之 SiOx 生長速率取決於 V_2O_5 組分之濃度。

27.3.對於如第 27.2 項所述之 7.5 公克/公升之較佳 V_2O_5 濃度及於 50% HF（水溶液）中 11 公克/公升-55 公克/公升範圍內之較佳 TiO_2 銳鈦礦濃度，在重摻雜 n+-Si 基板上生長 130 奈米-150 奈米 SiOx 膜厚度所需之時間為 1 秒-15 秒，其中生長速率與 TiO_2 濃度成反比。

27.4.由諸如如第 27.3 項所述之超快生長溶液調配物產生之 SiOx 膜富含矽且具有相對較高，亦即為約 2.2 的表面折射率，與在諸如如第 23 項所述之相對較低生長速率溶液中生長的膜相比較，其具有為 1.4 之低表面折射率。即便如此，這些較快生長溶液亦能產生 AM1.5 AWR 遠低於習知 CVD 沈積 SiNx ARC 膜的 SiOx 膜。此由高生長速率 RTWCG SiOx 溶液之主要 SiOx 膜組分矽、氧及碳具有梯度原子濃度分佈來解釋。此產生自 n＝2.2 之表面向 n＝3.5 之 SiOx/Si 接面逐漸提高之梯度折射率。

28. 優良品質 RTWCG SiOx 膜可使用超低成本快速 SiOx 生長速率溶液調配物產生，所述超低成本快速 SiOx 生長速率溶液調配物由各種濃度之單一 Me 金屬離子溶解於各種濃度之 HF（水溶液）中構成，所述 Me 金屬離子包含（但不限於）如第 15 項所述之過渡金屬。某些金屬離子溶解於各種濃度之 HCl（水溶液）中之溶液可添加至各種濃度之 HF（水溶液）中。

28.1.在本發明之較佳實施例中，所述超低成本高生長速率 RTWCG SiOx 溶液藉由添加各種量之一或多種如下物質至各種濃度之 HF（水溶液）中來製備：$K_3Fe(CN)_6$、V_2O_5、

TiO_2 銳鈦礦、Bi_2O_3、Sb_2O_3、PbO_2、$Co(OH)_2$、Co_3O_4 或 NbOx。或藉由首先將以上所列化合物之一溶解於各種濃度之 HCl（水溶液）中，且添加溶解有以上固體組分之一的各種濃度之 HF（水溶液）。

28.2. 如第 28.1 項所述之生長溶液之 SiOx 生長速率取決於溶液中所述金屬組分之濃度、溶液中 HF 與 HCl 之比率及 HF 及 HCl 濃度。

28.3. 如第 28.1 項所述之較佳 SiOx 生長溶液由 1.5-12 公克 V_2O_5 溶解於 10%-40% HF（水溶液）中構成。根據本發明，生長速率與 V_2O_5 濃度而非 HF 濃度之間存在強依賴性。

28.4. 在約 4 秒內，由諸如如第 28.3 項所述之生長溶液生長出金屬藍（130 奈米-150 奈米）RTWCG SiOx 膜，在所述生長溶液中，12 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 40% HF（水溶液）中。若將 1.5 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 10% HF（水溶液）中，則在約 185 秒內生長出相同氧化物厚度。

28.5. 如第 28.1 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液可由如下範圍內之各種濃度之組分產生：5 體積份-10 體積份 1 公克-15 公克 Co_3O_4 溶解於 1 公升 5%-30% HCl（水溶液）中之溶液及 1 體積份-5 體積份 10%-50% HF（水溶液）。

28.6. 如第 28.5 項所述，特定 RTWCG 溶液調配物由 2 體積份 10 公克 Co_3O_4 溶解於 1 公升 30% HCl（水溶液）中之溶液及 1 體積份 30% HF（水溶液）構成。生長金屬藍（130 奈米-150 奈米)RTWCG SiOx 膜所需之時間為約 20 秒。n+/p c-Si 小面積太陽電池上的所得膜產生最高 Voc 提高之一，為 40

毫伏，且對於 n+/p mc-Si 小面積太陽電池，產生高達 36 毫伏之 Voc 提高。

29. 根據本發明，可藉由將含有鹵素基團（例如氟、碘、溴）之化合物溶解於 HF（水溶液）中在矽表面上進行無金屬催化生長。

29.1. 如第 29 項所述之 RTWCG SiOx 生長溶液可藉由將碘酸（HIO_3）、五氧化碘（I_2O_5）或碘化鉀（KI）溶解於各種濃度之 HF（水溶液）中製備。

29.2. 如第 29 項所述之基於碘之 SiOx 生長溶液產生具有低反射率且對矽表面具有良好鈍化性的優良品質 SiOx 膜。此生長溶液與 n+/p 矽太陽電池之習知前柵基於 Ag 之網版印刷金屬化層相容，但基於 Al 之後接觸在長期曝露於所述基於碘之溶液後溶解。

29.3. 在本發明之一較佳實施例中，RTWCG SiOx 生長溶液藉由將五氧化碘（I_2O_5）溶解於基於水之稀 HF 溶液中製備。

29.4. 對於如第 29.3 項所述之生長溶液，SiOx 生長速率取決於溶液中 I_2O_5 之濃度，且在較小程度上取決於溶液中之 HF 濃度。對於高於 1 公升 50% HF（水溶液）2 公克之 I_2O_5 濃度，耗用不超過 15 秒在重摻雜 n+矽表面上生長金屬藍（130 奈米-150 奈米厚）SiOx 塗層；對於 1 公升 10% HF（水溶液）0.3 公克 I_2O_5 之濃度，耗用約 5 分鐘生長相同 SiOx 厚度。

29.5. 如第 29.2 項所述之 Al 後接觸在基於碘之 SiOx

生長溶液中之穩定性問題可藉由使用快速 SiOx 生長溶液調配物，或藉由使太陽電池以發射極面向下漂浮在所述溶液上從而使所述溶液不潤濕所述 Al 接觸，藉由在所述發射極之前表面上施配所述生長溶液之薄膜或藉由以其他方式遮蔽所述 Al 後接觸來解決。

29.6. 由於如第 29.2 項所述之在含碘 SiOx 生長溶液存在下所述 Al 後接觸之不穩定性，藉由在 1 公升 10%-30% $HF_{(水溶液)}$ 中溶解 1 公克-2 公克 I_2O_5 製備如第 29.5 項所述之較佳 SiOx 生長溶液調配物。此溶液在 20 秒-30 秒內在小面積 n+/p c-Si 及 mc-Si 太陽電池上生長用於低反射率 ARC 應用之近似最佳 SiOx 膜厚度。其產生優良品質選擇性發射極，且對所述 n+及 p+矽表面具有良好鈍化性。

30. 含有如第 15 項所述之較佳離子且在溶解於基於 HF 之酸性溶液中時促進 RTWCG SiOx 的大量化學品絕不限於如第 19 項至第 29 項所述之化學品。可根據本發明使用大量含有這些金屬離子之化學品來調配 RTWCG SiOx 生長溶液，且其用途涵蓋於本發明中。

30.1. 相較於如第 28.1 項所述之 Co_3O_4 或 $Co(OH)_2$ 組分，使用 $K_3[Co(CN)_6]$ 作為 Co 離子源之 RTWCG SiOx 溶液不僅在不超過 1 分鐘內產生用作低反射率 ARC 之合適厚度之 SiOx 膜，而且產生優良品質 SE。

31. 一種雙面 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池製造技術，其包括：

31.1. 在具有平滑前表面及後表面之低摻雜 p 型或 n 型

c-Si、鑄造 mc-Si 或帶狀多晶矽基板上，在帶式擴散爐中，根據第 10 項，藉由在所述晶圓之一側上形成 n++重摻雜擴散層且在所述晶圓之相對側上形成 p++重摻雜擴散層來產生 n++pp++或 p++nn++擴散結構。

31.2.使用如第 10 項所述之稀液體擴散源及程序，或任何其他類型之擴散源，包含（但不限於）氣體擴散源、固體擴散源及網版印刷擴散源。

31.3.如第 10.2 項所述，保護邊緣以免發生 n++及 p++擴散。

31.4.自所述基板表面移除擴散玻璃。

31.5.網版印刷前接觸及後接觸金屬化層，且在帶式爐中在確保所述 n++及 p++晶圓表面與所述接觸之間的低接觸電阻之溫度與時間長度下將其共焙燒。

31.6.在所述擴散晶圓之兩側上同時生長 RTWCG SiOx 膜。所述膜充當透明低反射率抗反射塗層。

31.7.在 RTWCG SiOx 生長製程期間，回蝕某一厚度之未金屬化 n++及未金屬化 p++重擴散層，得到具有較小載流子表面濃度之 n+及 p+前表面及後表面。

31.8.自所述晶圓之邊緣蝕刻掉任何非所需擴散層，由此無需習知邊緣分離製程步驟。

31.9.較佳 SiOx 表面結構化可由快速 SiOx 生長溶液或藉由使用如第 13.12 項所述之各別稀 HF（水溶液）蝕刻步驟當場產生。

32. 具有 SiOx 鈍化之前電池表面及後電池表面、紋

理化前 SiOx 表面及後 SiOx 表面以及平滑發射極之 n++pp++或 p++nn++ c-Si、mc-Si 或多晶矽 RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池技術屬於本發明之範疇，其中後金屬化層僅經由局部點接觸矽表面。

32.1.在與第 31 項所述相同之擴散條件下且在與第 31 項所述相同類型之基板上產生擴散結構。

32.2.自所述擴散結構表面移除所述擴散玻璃後，產生前柵金屬化層且燒結。在所述電池之後側上，藉由光微影或藉由任何其他方法遮蔽小點區域。

32.3.在未金屬化前表面及無光阻後表面上同時生長 RTWCG SiOx 薄膜。在 SiOx 生長步驟期間，發生前側鈍化及後側鈍化，且分別自前側、後側及邊緣回蝕某一厚度之所述未金屬化矽表面及無光阻矽表面。此外，類似於第 31 項，在所述 SiOx 生長步驟期間，移除來自原先擴散遮蔽之邊緣區域的非所需雜質且形成良好邊緣分離。

32.4.移除所述光阻，且藉由網版印刷金屬化所述後側區域之整個表面，且在<500℃之相對較低溫度下燒結。高度摻雜之原先遮蔽之後表面將直接接觸金屬化層。剩餘矽表面將具有較低摻雜濃度、良好鈍化性且由一層 SiOx 膜與所述金屬化層絕緣。

32.5.在本發明之另一實施例中，產生前柵線且在後表面上網版印刷小面積金屬化點。共焙燒所述前金屬化層與所述後金屬化層後，在未金屬化前表面與未金屬化後表面上同時生長 RTWCG SiOx 膜。最後，在 SiOx 氧化物及先

前網版印刷之點上網版印刷全區域後金屬化層且在<500℃之低溫下焙燒。因為所述金屬化層未由 SiOx 膜覆蓋，故所述全區域後接觸金屬化層與位於所述重擴散 p++（n++）Si 表面上的所述先前金屬化之點形成良好歐姆接觸；所述低摻雜後 Si 表面之其餘部分與所述全區域後接觸金屬化層由具有良好鈍化性之紋理化（TO）SiOx 膜分隔。

32.6.在所述前側上，所述 SiOx 膜充當鈍化及 ARC 層，且在其生長期間，形成優良品質選擇性發射極。

32.7.所述透明 SiOx 層與所述後接觸之間的 TO 界面延長反射光之路徑長度。此將在提高在不斷降低厚度之矽晶圓上製造之新一代高效率結晶矽太陽電池的紅光響應中發揮很大作用。

33. 除本文所述之傳統 n+/p RTWCG SiOx ARC/SE/（TO）同質接面太陽電池及可能如第 31 項及如第 32 項所述之高效率 n++pp++ 或 p++nn++ RTWCG SiOx ARC/SE/TO 太陽電池設計以外，所述 RTWCG SiOx 製程可用於本領域中已知之幾乎所有矽太陽電池設計，包含（但不限於）所有後接觸太陽電池、球狀太陽電池及垂直多接面（VMJ）聚光矽電池。

33.1.在所有後接觸太陽電池之情況下，在前電池表面及後電池表面上同時生長 SiOx 膜降低當代電池加工之複雜性且可產生如下結果：

33.1.1. 具有良好表面鈍化性之紋理化 RTWCG SiOx 膜高度透明且具有低反射率，且為替代當前使用之在紋理

化前表面上沈積之 CVD SiNx ARC 膜的良好備選者。

33.1.2. 在所述電池之後側，諸如如第 32 項所述之各種 SiOx 方案將有助於降低金屬化層/擴散層界面之複合中心的密度，且更佳地勾畫出 n+及 p+表面，因此降低洩漏路徑密度。

33.2.在球狀電池之情況下，相較於替代性 ARC，SiOx 膜更均一，更透明，反射性更小，且可使表面充分鈍化，因為在 SiOx 生長製程期間移除了高度污染之表面 Si。

33.3.SiOx 膜之鈍化特性最佳由表面控制之 VMJ Si 電池之情況證明，所述電池具有難以藉由任何替代方法鈍化之曝露接面。

所述 RTWCG 製程可在四個未金屬化曝露表面上同時生長所述 SiOx 膜。生長態 SiOx 膜使數個 VMJ 電池之最大功率（Pmax）提高多達三倍。驚人的 Pmax 提高由 Isc 之大幅提高及 Voc 及 FF 之顯著提高促成。

34. 一種低成本 RTWCG SiOM 透明導電塗層，其用於低成本、增強效率非晶矽（a-Si）薄膜太陽電池及任何其他電子/光電子應用，包含（但不限於）用於平板顯示器（FPD）應用之基於 a-Si 之薄膜電晶體（TFT）。

34.1.生長溶液使用至少一種如第 20 項所述之水性金屬硝酸鹽組分。

34.2.在本發明之一較佳實施例中，使用如第 29 項及如第 30 項所述之生長溶液。

34.3.在(SiOx 生長溶液):(金屬硝酸鹽溶解於 5-30%

HF（水溶液）中之溶液)之比率為 1 比 5 時，所述金屬硝酸鹽較佳為基於 Cu 或 Bi 之硝酸鹽。

34.4. 所述 RTWCG 生長溶液產生 SiOM TCO 膜，相較於傳統 TCO 膜，諸如 In_2O_3:Sn（ITO）、SnO_2:F（FTO）、SnO_2:Sb（ATO），其：

34.4.1. 允許在塑膠太陽電池上使用低成本但溫度敏感性基板，諸如 a-Si，因為所述 SiOM 膜生長在室溫下進行；

34.4.2. 使所述 a-Si 表面更充分鈍化且由於與所述下方 a-Si 層之良好晶格匹配而產生更高度透明之膜；

34.4.3. 由於梯度折射率及與所述下方 a-Si 層之較佳折射率匹配而產生 AM1.5 平均加權反射率降低之膜；

34.4.4. 產生具有所要電導率之膜，因為其電阻率可在 10^{-3} 歐-公分至 10^{-1} 歐-公分範圍內調整；

34.4.5. 產生表面可易於紋理化從而產生有效光捕捉之 RTWCG SiOM 膜；

34.4.6. 產生對通常在 a-Si 太陽電池操作時存在之諸如 UV 輻射、溫度變化及濕度的環境因素更高度穩定之膜；

34.4.7. 使用廉價且簡單的線內液體化學系統，其在不超過 1 分鐘內生長具有上述效率增強特徵之 SiOM TCO 膜。

34.5. 較佳 a-Si RTWCG SiOM TCO/ARC/SE/TO 電池結構之橫截面使用 n/i/p a-Si 標準設計，例外為：

34.5.1. n+前層為較佳以使較佳低成本 a-Si 電池，亦

即：塑膠/網版印刷前柵金屬化層/n+/n/i/p/Al/塑膠的基於銀或銅之前接觸電阻最小。

34.5.2. 其中所述 n+層僅與所述網版印刷前柵接觸，且自所述未金屬化前電池表面之部分回蝕以形成優良品質 SE。

34.5.3. 與所述 SE 一起，其他固有效率增強特徵為較高透明度、較低反射率、提高之收集效率及可能顯著之填充因子提高，其將顯著改良 RTWCG SiOM a-Si 薄膜太陽電池之效率且顯著降低其成本，同時相較於本領域中已知之來自相同基本設計類別之標準 a-Si 電池提高其環境穩定性；

35. 如本文所揭露，如第 4 項所述，調配用於矽基板之基於 RTWCG 之溶液亦可在各種非矽基板上生長薄膜介電層及透明導電塗層。

35.1. 某些開發用於矽基板之生長溶液調配物在 GaAs 基板上生長薄介電膜且使 GaAs 表面鈍化。

35.2. 如第 35.1 項所述之膜推薦用於大量應用，包含（但不限於）用於 GaAs 太陽電池之 ARC 及用於 GaAs 整合 CMOS 元件的閘極氧化物。

35.3. 然而，對於特定基板，為獲得最佳結果，生長溶液之配方必須經調節以滿足特定應用之要求。

35.4. 對於 GaAs 基板，提高所得 RTWCG 薄膜之均一性、黏著性及生長速率的 RTWCG 生長溶液添加劑包含（但不限於）各種 As 及 Ga 前驅物，諸如 As_2O_3、As_2O_5、$AsCl_3$

及 Ga_2O。

35.5.應注意，基於 As 之添加劑不僅使富含 As 之 Ga-As-O 氧化物的生長速率提高至高達 120 奈米/分鐘，而且提高所得膜之熱穩定性，如由曝露於高達 500℃之溫度的塗佈 RTWCG 氧化物之 GaAs 樣品與生長態之塗佈 RTWCG 氧化物之 GaAs 樣品之間無可觀察之差異所證實。

35.6.對於 GaAs 太陽電池應用，在本發明之一較佳實施例中，低成本生長溶液藉由將 1 體積份 2 公克-5 公克 AsI_3 溶解於 10% HF(水溶液)中之溶液與如第 28.3 項所述之由 1.5 公克-12 公克 V_2O_5 溶解於 10%-40% HF(水溶液)中構成之 SiOx 生長溶液混合來製備。

35.7.在 1 分鐘內，如第 35.6 項所述之溶液在小面積 n+/p GaAs 同質接面電池上生長極均一富含 As 之 Ga-As-O 薄膜 ARC。所得膜對所述 n+-GaAs 基板具有良好鈍化性，如由提高多達 42 毫伏之 Voc 及提高多達 62.5%之 Pmax 所表明。

所引用之參考文獻

先前技術之 LPD SiO_2 方法

韓相敏(Sang M. Han)及伊瑞 S.艾迪爾(Eray S. Aydil)，「氟化 SiO_2 膜之介電常數較低的原因（Reason for lower dielectric constant of fluorinated SiO_2 films)」，應用物理學雜誌(Journal of Applied Physics)，第 83 卷，第 4 期，1998 年 2 月 15 日，第 2172-2178 頁。

C.F.葉（C.F. Yeh），S.S.林（S.S. Lin）及 T.Y.洪（T.Y.

Hong），「液相沈積之 $SiO_{2-x}F_x$ 作為閘極絕緣體的低溫加工 MOSFET（Low-Temperature Processed MOSFET's with Liquid Phase Deposited SiO_2-x Fx as Gate Insulator）」, IEEE 電子器件快報（IEEE Electron Device Letrters）, 16 (7), 316 (1995)

黃千榕（Chien-Jung Huang），在矽上液相沈積 SiO_2 膜之品質最佳化（Quality Optimization of Liquid Phase Deposition SiO_2 Films on Silicon），日本應用物理學雜誌（Jpn. J. Appl. Phys.）, 41 (2002)第 4622-4625 頁

先前技術之 RTWCG SiOX 方法及製程

福雷（Faur）等人,「在矽上室溫濕化學生長基於 SiO 之氧化物的製程（Room Temperature Wet Chemical Growth Process of SiO-Based Oxides on Silicon）」，美國專利第 6,080,683 號, 2000 年 7 月。

福雷（Faur）等人,「使用在基板上室溫濕化學生長基於 SiO 之氧化物的製程製備薄膜介電層之方法（Method of Making Thin Film Dielectrics Using a Process for Room Temperature Wet Chemical Growth of SiO Based Oxides on a Substrate）」，美國專利第 6,593,077 號, 2003 年 7 月 15 日。

福雷（Faur）等人,「使用室溫濕化學生長製程、方法在半導體基板上獲得之低金屬雜質 SiO 薄膜介電層及其應用（Low metallic Impurity SiO Thin Film Dielectrics on Semiconductor Substrates Using a Room Temperature Wet Chemical Growth Process, Method and Applications

Thereof)」，美國專利第 6,613,697 號, 2003 年 9 月。

先前技術之抗反射塗層（ARC）

E.Y.王（E.Y. Wang），F.T.S. 余（F.T.S. Yu），V.L.西姆（V.L. Sims），E.W.布蘭德霍斯特（E.W. Brandhorst）及 J.D.布拉德（J.D. Broder），「矽太陽電池之抗反射塗層的最佳設計（Optimum Design of Anti-reflection coating for silicon solar cells）」，會議記錄，第 10 屆 IEEE 光伏專家會議(10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference），1973，第 168-171 頁。

丹尼爾 N.賴特（Daniel N. Wright），艾瑞克 S.馬爾斯坦因（Erik S. Marstein）及艾烏霍爾德（Arve Holt），矽太陽電池之雙層抗反射塗層（Double Layer Anti-Reflective Coatings for Silicon Solar Cells），0-7803-8707-4/05/$20.00 ©2005 IEEE，第 1237-1240 頁。

D.鮑豪斯（D. Bauhaus），A.穆西（A. Moussi），A.齊蔻池（A. Chikouche），J.M.瑞茲（J.M. Ruiz），「用於光電子元件之抗反射塗層系統的設計及模擬：應用於矽太陽電池(Design and simulation of antireflection coating systems for optoelectronic devices : Application to silicon solar cells)」，太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials and Solar Cells），52, 1998,第 79-93 頁

M.希德（M. Cid），N.斯蒂姆（N. Stem），C.布魯內蒂（C. Brunetti），A.F.貝拉托（A.F. Beloto），C.A.S.拉姆斯（C.A.S.Ramos），「用於高效率矽太陽電池之抗反射塗層的

改良（Improvements in anti-reflection coatings for highefficiency silicon solar cells）」，表面及塗層技術（Surface and CoatingsTechnology），106, 1998, 第 117-120 頁

B. S.理查茲（B.S. Richards），單一材料 TiO_2 雙層抗反射塗層「Single-material TiO_2 double-layer antireflection coatings」，太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials & Solar Cells），79, 2003, 第 369-390 頁

B. S.理查茲（B. S. Richards），S. F.羅蘭（S. F. Rowlands），C. B.豪斯博格（C. B. Honsberg），J. E.考特（J. E. Cotter），平面矽太陽電池之 TiO_2 DLAR 塗層（TiO_2 DLAR coatings for planar silicon solar cells），光伏電池進展：研究及應用（Progress in Photovoltaics: Research and Applications），第 11 卷第 1 期，第 27-32 頁，線上刊登: 2002 年 12 月 16 日

連水楊（Shui-Yang Lien），武東星（Dong-Sing Wuu），葉文長（Wen-Chang Yeh）及劉軍辛（Jun-Chin Liu），使用溶膠-凝膠技術之用於矽太陽電池的三層抗反射塗層（SiO_2/SiO_2-TiO_2/TiO_2）（Tri-layer antireflection coatings (SiO_2/SiO_2 TiO_2/TiO_2) for silicon solar cells using a sol-gel technique），太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials and Solar Cells），第 90 卷，第 16 期, 2006 年 10 月 16 日，第 2710-2719 頁

K.L.焦（K.L. Jiao），W.A.安德森（W.A. Anderson），用

於金屬/絕緣體/n-Si/p-Si 太陽電池之在室溫下沈積的 SiO_2/TiO_2 雙層抗反射塗層（SiO_2/TiO_2 double-layer antireflective coating deposited at room temperature for metal/insulator/n-Si/p-Si solar cells），*太陽電池*（*Solar Cells*）22, 第 229-236 頁(1987)。

D.J.艾肯（D.J. Aiken），用於寬頻帶多接面太陽電池之高效能抗反射塗層（High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells），太陽能材料及太陽電池（Solar Energy Materials & Solar Cells）64, 第 393-404 頁(2000)。

M.郭（M. Kuo）等人, 光學快報（Optics Letters）33 (21)，2527 (2008)。

M.力平斯基（M. LIPIŃSKI），S.克盧斯卡（S. KLUSKA），H.科茲特納（H. CZTERNASTEK），P.澤巴（P. ZIĘBA），用於太陽電池應用之作為抗反射塗層的梯度 SiOxNy 層（Graded SiOxNy layers as antireflection coatings for solar cells application），波蘭材料科學（Materials Science-Poland），24 (4), 第 1009-1016 頁, 2006。

先前技術之選擇性發射極

梅森,N.（Mason, N.），2009,「高效率結晶矽 PV 電池製造：概況及前景（High efficiency crystalline silicon PV cell manufacture : status and prospects）」, *PVSAT-5*, 格林多（Glyndwr），威爾士（Wales）。

麻衣, L.（Mai, L.）等人, 2006,「用於網版印刷太陽電

池前表面之新穎發射極設計及金屬接觸（New emitter design and metal contact for screen printed solar cell front surfaces）」，第 4 屆 IEEE 世界光伏能量轉換會議（4th IEEE World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion），夏威夷（Hawaii），美國（USA）。

塔朱諾, B.（Tjahjono, B.）等人, 2008,「經由使用雷射摻雜獲得之高效率太陽電池結構（High efficiency solar cell structures through the use of laser doping）」，第 23 屆 EUPVSEC（*23rd EUPVSEC*），巴倫西亞（Valencia），西班牙（Spain）。

赫希曼, W.（Hirshman, W.）, 2008,「選擇性研究之展望（Banking on selective research）」，光子國際（*Photon International*），第 3 版，第 91 頁。

布克, F.（Book, F.）等人, 2008,「兩步擴散步驟選擇性發射極：比較由雷射或蝕刻膏獲得之遮罩開口（Two diffusion step selective emitter : comparison of mask opening by laser or etching paste）」，*第 23 屆 EUPVSEC（23rd EUPVSEC）*，巴倫西亞（Valencia），西班牙（Spain）。

先前技術之高效率結晶矽太陽電池

N. B.梅森（N. B. Mason）, T. M.布魯頓（T. M. Bruton）及 M. A.巴爾布納（M. Balbuena），歐洲 PV-PV 技術至能量方案（PV in Europe-From PV Technology to Energy Solutions），羅馬（Rome），意大利（Italy）(2002) 227。

W. P.穆里根（W. P. Mulligan）, D. H.羅絲（D. H. Rose）,

M. J.庫茲諾維（M. J. Cudzinovic）等人，第十九屆歐洲光伏太陽能會議之會議錄（Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference），巴黎（Paris），法國（France）(2004) 387。

M.田中（M. Tanaka），S.岡本（S. Okamoto），S.津下（S. Tsuge）等人，第 3 屆世界光伏能量轉換會議之會議錄（Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion），大阪（Osaka），日本（Japan）(2003) 955。

實例 9 之參考文獻

美國專利第 4,332,973 號及第 4,409,422 號及第 4,516,314 號

瑪莉亞福雷（Maria Faur），莫西福雷（Mircea Faur），S.G.巴利（S.G. Bailey），D.J.弗拉德（D.J. Flood），D.J.布林科（D.J. Brinker），H.M.福雷（H.M. Faur），S.A.阿特維茲（S.A. Alterovitz），D.R.惠勒（D.R. Wheeler）及 D.L.波伊德（D.L. Boyd），「用於基於 Si 之太陽電池之鈍化/抗反射塗層的室溫濕化學生長（Room Temperature Wet Chemical Growth of Passivating/Antireflection Coatings for Si-Based Solar Cells）」，第 2 屆世界光伏能量轉換會議及展覽會之會議錄（Proceedings at the 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Energy Conversion），2000，維也納（Vienna），奧地利（Austria），第 1574 頁

B.L.沙特爾（B.L. Sater），「高強度矽 VMJ 電池之近

期結果（Recent Results on High Intensity Silicon VMJ Cell）」，美國太陽能會議之會議錄（Proc. at the American Solar Energy Conference），明尼蘇達（Minnesota），1995 年 7 月 15 日-7 月 20 日

實例 10 之參考文獻

J.利巴爾（J. Libal）等人, n 型多晶矽太陽電池，p+擴散矽表面之 BBr3 擴散及鈍化（n-type multicrystalline silicon solar cells, BBr3 diffusion and passivation of p+ diffused silicon surfaces），第 20 屆 EU-PVSEC（20th EU-PVSEC），巴塞羅那（Barcelona），2005, 第 793-796 頁

【圖式簡單說明】

圖 1 為由斯派瑪特公司（Specmat, INC）開發的 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 結晶矽太陽電池設計的橫截面圖。

圖 2 描述 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 製造步驟。

圖 3 為對於 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO 單晶矽太陽電池設計產生的彎折與尾型淨多數供體濃度深度分佈曲線。

圖 4 為預期傳送帶型擴散設備，其遮蔽基板邊緣且在矽晶圓之相對面上同時產生優良品質 n+擴散層及 p+擴散層。

圖 5 為半導體級 c-Si 基板上生長之均一 400 奈米厚 RTWCG SiO_x 膜的 SEM 圖。

圖 6（a）為在角錐覆蓋之 n+ c-Si 表面上生長之 SiO_x

膜的諾馬斯基顯微圖（X1, 100）。

圖 6（b）為在多孔矽基板上生長之 SiO_x 膜的諾馬斯基顯微圖（X1, 100）。

圖 7 為先前技術 RTWCG SiO_x 薄膜之 XPS 深度分佈曲線。

圖 8 展示在去除所有有機組分後 SiO_x 膜改良之 AES 深度分佈曲線。

圖 9（a）展示僅為痕量的金屬雜質之生長態 SiOx 膜的 XPS 表面研究。

圖 9（b）為圖 9（a）中之膜的 XPS 深度分佈曲線。氧濃度隨深度逐漸減少，而矽濃度隨深度逐漸增加。

圖 10 為 RTWCG SiO_x 膜之 XPS 深度分佈曲線。短溫和蝕刻步驟後，樣品之 Fe 及 Ti 雜質濃度水準降至低於儀器之偵測極限。

圖 11 為使用由如下物質構成之 RTWCG SiO_x 溶液調配物生長之 RTWCG SiO_x 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：2 體積份 H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份用二氧化矽過飽和之膠狀二氧化矽及 1 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）。

圖 12 為使用由如下物質構成之 RTWCG 溶液調配物生長之低金屬雜質 RTWCG SiO_x 薄膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：5 體積份 70% NH_4SiF_6（水溶液）、2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 10% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份藉由將 10 公克 $Co(OH)_2$ 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中製備之溶液。

圖 13 為使用如下物質在 n+ c-Si 基板上生長之約 400 奈米厚低金屬雜質 RTWCG SiO_x 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：2 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）、2 體積份 5% $K_3Fe(CN)_6$（水溶液）及 3 體積份 H_2O。

圖 14 為使用由如下物質構成之 RTWCG 溶液調配物在 n+ c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiOx 薄膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：1 體積份-3 體積份 60% H_2TiF_6（水溶液）及 1 體積份-3 體積份 1-5 公克 V_2O_5/公升 10% HCl（水溶液）。

圖 15 為使用由如下物質構成之超低成本 RTWCG 溶液調配物在 n+ c-Si 基板上生長之低金屬雜質 RTWCG SiO_x 薄膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線：1 體積份 10 公克 TiO_2 銳鈦礦溶解於 20% HF（水溶液）中之溶液及 1 體積份 3.5 公克 V_2O_5 溶解於 1 公升 10% HCl（水溶液）中之溶液。

圖 16 為不同濃度 V_2O_5 溶解於 50% HF（水溶液）中之 RTWCG 生長溶液生長金屬藍 130 奈米-150 奈米厚 SiO_x 膜所需之時間的圖。

圖 17（a）為由諸如圖 16 中之生長溶液在 n+ c-Si 基板上產生的 RTWCG SiO_x 膜之主要組分的 XPS 深度分佈曲線。

圖 17（b）為在諸如圖 16 中之生長溶液中生長之 RTWCG SiO_x 膜的 V 2p 峰。

圖 18 為在 30 秒內在藉由每 1 公升 50% HF（水溶液）溶解 1.7 公克 V_2O_5 製備之生長溶液中生長的 RTWCG SiO_x 膜中

發現的主要非金屬雜質之 SIMS 擴散分佈曲線。

圖 19 為在重摻雜磷之矽基板上生長 130 奈米-150 奈米厚 RTWCG SiO_x 膜所需之時間與溶解於 50% HF（水溶液）中之 PbO_2 之正規化量的曲線。

圖 20 為屬於自同一 n+/p FZ c-Si 晶圓切割之樣品的發射極的淨多數載流子濃度深度分佈曲線，其展示在 10 秒 SiO_x 生長時間及 40 秒生長時間後回蝕之作用。所述分佈曲線在移除所得 RTWCG SiO_x 膜後藉由擴散電阻分析方法獲得。

圖 21.1（a）為 RTWCG SiO_x 前塗佈角錐之太陽電池的典型諾馬斯基圖及 21.1（b）為 RTWCG SiO_x 後塗佈角錐之太陽電池的典型諾馬斯基圖。

圖 21.2 為圖 21.1（a）中塗佈角錐之裸 n+/p c-Si 結構的典型德卡特表面分佈曲線。

圖 22 為由獨立太陽電池研究與開發實驗室獲得之其最佳 SiN_x ARC 及兩個未經最佳化 RTWCG SiO_x ARC 的反射率曲線。

圖 23 為塗佈 RTWCG SiO_X 之 n+/p 擴散 c-Si 結構（諸如圖 3 中）隨 SiO_X 生長時間（以秒為單位）變化之反射率曲線的組群。

圖 24 為在快速生長 RTWCG SiO_x 溶液中在具有平滑發射極之 n+/p c-Si 基板上生長之紋理化 SiO_x 膜的三個低反射率曲線的組群。

圖 25-1 為低金屬雜質高生長速率 SiO_x 膜（諸如圖 13

中）之折射率及消光係數與波長的曲線。

圖 25-2 為富含矽之 SiO_x 膜的折射率及消光係數與波長的曲線。

圖 26 為展示在 RTWCG SiO_x 生長期間自未金屬化發射極表面移除之矽之厚度的德卡特分佈曲線。

圖 27 為具有深發射極之兩個 c-Si 及一個 mc-Si 磷擴散 n+p (P,B) Si 結構隨 SiO_x 生長時間變化的薄層電阻率圖。

圖 28 為在太陽級 c-Si 基板上生長之 RTWCG SiO_x 膜在於 1% HF（水溶液）中蝕刻 15 秒之前（左）及之後（右）的 AFM 表面形貌。

圖 29.1（a）為 Al/生長態 RTWCG SiO_X/Si/Ti-Au MOS 電容器在(-)110 伏至+110 伏偏壓電壓下的典型 I-V 特徵。圖 29.1（b）為 Al/生長態 RTWCG SiO_X/Si/Ti-Au MOS 電容器在(-)3 伏至+3 伏偏壓電壓下的典型 I-V 特徵。約 110 奈米厚 SiO_x 膜在諸如圖 13 中之溶液中生長。

圖 29.2 為圖 29.1（a）與圖 29.1（b）中之 MOS 電容器的 C-V 曲線。

圖 30 為在空氣中在 100℃下加熱處理 1 小時，繼而在 200℃下加熱處理 1 小時之前及之後，Al/生長態 SiO_x 膜 /p-Si/Au:Ti MOS 電容器（SiO_x 厚度：約 100 奈米，前閘極面積：0.049 平方公分）之 I-V 特徵。

圖 31 為在曝露於高強度（約 5 瓦/平方公分）近 UV 輻射六小時之前及之後，保存在室溫下之 Al/RTWCG SiO_x/Si/Au:Ti MOS 電容器的 I-V 特徵。SiO_x 厚度：約 120

奈米。

圖 32（a）與圖 32（b）為在 2×10^5/立方公分之高密度氙電漿、電子溫度 1.7 電子伏特、電漿電位 9.8 伏及 6×10^{-5} 托之中性氣體（Xe）殘餘壓力中 20 分鐘後，塗佈 50 奈米厚 SiO_x 之 2 吋 p-Si 晶圓的 I-V 曲線。I-V 曲線在 20 分鐘電漿曝露後獲得：(a)-100 伏至+100 伏；(b)+100 伏至-100 伏。

圖 33 為在 RTWCG SiO_x 生長之前及之後表 6 中之 n+/p c-Si 太陽電池的 Pmax 離差。

圖 34 為大面積(6")製造型 mc-Si 太陽電池在 RTWCG SiO_x ARC/SE 之前及之後的外部及內部量子效率及反射率曲線，以及塗佈 SiO_x 之電池在標準 EVA 封裝成微型模組之後的反射率曲線。

圖 35 為 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO n++pp++ 或 p++nn++雙面 c-Si、mc-Si 或多晶矽太陽電池設計之橫截面圖。

圖 36 為 RTWCG SiO_x ARC/SE/TO n++pp++ 或 p++nn++前側及後側鈍化及局部後接觸之 c-Si、mc-Si 或多晶矽太陽電池設計的橫截面圖。

圖 37 為數個 n-GaAs 樣品在 RTWCG Ga-As-O 之前及之後的相對光致發光強度數據。

【主要元件符號說明】

無。

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：

※申請日期：　　※IPC 分類：

一、發明名稱：（中文/英文）

高效率低成本結晶矽太陽電池的方法、製程與製造技術

METHOD, PROCESS AND FABRICATION TECHNOLOGY FOR HIGH-EFFICIENCY LOW-COST CRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種高效率低成本結晶矽太陽電池之方法、製程、太陽電池設計及製造技術，結晶矽太陽電池包含（但不限於）太陽級單晶矽、多結晶矽、多晶矽及微晶矽太陽電池以及太陽電池模組。RTWCG 太陽電池製造技術產生具有梯度折射率之 RTWCG SiOx 薄膜抗反射塗層及選擇性發射極。所得 SiOx 氧化物之上表面可伴隨生長製程或經由另一溫和濕化學步驟進行紋理化。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a method, process, solar cell design, and fabrication technology for high-efficiency, low-cost, crystalline silicon (Si) solar cells including but not restricted to solar grade single crystal Si (c-Si), multi-crystalline Si (mc-Si), poly-Si, and micro-Si solar cells and solar modules.

The RTWCG solar cell fabrication technology creates a RTWCG SiOx thin film antireflection coating (ARC) with a graded index of refraction and a selective emitter (SE). The resulting top surface of the SiOx oxide can be textured (TO) concomitant with the growth process or through an additional mild wet chemical step.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，包括：

含氟化物之酸性水溶液；以及

含有一或多種由如下元素組成之族群中選出之元素的無機還原氧化系統：Ti、Co、V、Cr、Ni、Sr、Cu、Ce、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Fe、Ba、Pb、Pd、I、Br、Al、Sb、Be、Bi、Hf、Ta、W、La、Ir、Os、As、Sn、Ag 及 Mg；且

其中所述組成物實質上不含矽。

2. 一種用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，包括：

含氟化物之酸性水溶液；以及

含有一或多種由如下元素組成之族群中選出之元素的無機還原氧化系統：I、Br、Al、Sb、Be、Bi、Hf、Ta、W、La、Ag、Ir、Os、As、Sn 及 Mg。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述組成物更包括矽源。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述矽源由用 SiO_2 飽和之膠狀二氧化矽、H_2SiF_6 及金屬矽酸鹽組成之族群中選出。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項所述之用於在基板

上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述氟化物由 H_2SiF_6、NH_4F、HF、H_2TiF_6、BaF、BF_4、NaF 及其他金屬氟化物及非金屬氟化物組成之族群中選出。

6. 如申請專利範圍第1項至第5項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，更包括選自所述無機還原氧化系統之元素且促進所述無機還原氧化系統之氧還反應的催化劑。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述催化劑由 $Pd(O_2C_3F_3)_2$、H_2TiF_6、$TiCl_4$ 及 $(NH_4)_2TiF_6$ 組成之族群中選出。

8. 如申請專利範圍第1項至第7項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述組成物藉由將一或多種含有所述無機還原氧化系統之元素的化合物溶解於含氟之水性酸性組分中產生。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述化合物由 I_2O_5 及 PbO_2 組成之族群中選出。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述化合物由 I_2O_5、V_2O_5、PbO_2、Co_3O_4、NbO、NbO_2、Nb_2O_5、K_3FeCn_6、FeO、Fe_3O_4 及 Fe_2O_3 組成之族群中選出。

11. 如申請專利範圍第1項至第10項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，更包括

$Co(OH)_2$。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述酸性水溶液包括 H_2TiF_6 或 HF，且所述無機還原氧化系統包括 $K_3Fe(CN)_6$，其中所述組成物不含有機組分或矽源。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述酸性水溶液包括 H_2TiF_6 或 HF，且所述無機還原氧化系統包括 V_2O_5，其中所述組成物不含有機組分或矽源。

14. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述酸性水溶液包括 HF，且所述無機還原氧化系統包括 PbO_2。

15. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述酸性水溶液包括 HF，且所述無機還原氧化系統包括 I_2O_5。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述酸性水溶液包括 HF，且所述無機還原氧化系統包括 Co_3O_4。

17. 如申請專利範圍第 1 項至第 16 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，更包括金屬化合物，其中在曝露於矽基板後，所述組成物在所述矽基板上形成基於氧化矽之導電膜。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述金屬化

合物為金屬氮化物、金屬氯化物或金屬氟化物。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，其中所述金屬氮化物由基於 Bi、Ti、Co、Cu、Se 及 Ce 之氮化物組成之族群中選出，且所述金屬氯化物及所述金屬氟化物由基於 Bi、Ti、Co、V、Ce、Al、La 及 Mg 之氯化物及氟化物組成之族群中選出。

20. 一種製備摻雜半導體層之方法，包括：

提供具有摻雜層之半導體基板；以及

使所述摻雜層曝露於室溫濕化學生長溶液，以同時蝕刻所述摻雜層且自所述摻雜層生長氧化層，其中選擇蝕刻與生長之平衡以提供具有預選特性之氧化層。

21. 一種在摻雜半導體層上製備抗反射塗層之方法，包括：

提供具有摻雜層之半導體基板；以及

至少使所述摻雜層曝露於室溫濕化學生長溶液，以同時蝕刻所述摻雜層且自所述摻雜層生長氧化層，所述氧化層具有組成梯度從而提供在約 1.4 至約 3.5 範圍內之折射率，其中選擇蝕刻與生長之平衡以提供具有預選特性之氧化層。

22. 如申請專利範圍第 20 項及第 21 項所述之方法，其中用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化矽之層的組成物包括含氟化物之酸性水溶液；以及含有一或多種由如下元素組成之族群中選出之元素的無機還原氧化系統：Ti、

Co、V、Cr、Ni、Sr、Cu、Ce、Y、Zr、Nb、Ru、Rh、Fe、Ba、Pb、Pd、I、Br、Al、Sb、Be、Bi、Hf、Ta、W、La、Ir、Os、As、Sn、Ag 及 Mg。

23. 如申請專利範圍第 20 項至第 22 項所述之方法，其中在製備所述氧化層時耗用實質上所有所述摻雜層。

24. 如申請專利範圍第 20 項至第 22 項所述之方法，其中在製備所述氧化層時耗用所述摻雜層之厚度的一部分。

25. 如申請專利範圍第 24 項所述之方法，其中所述摻雜層在所述基板之單面上。

26. 如申請專利範圍第 24 項所述之方法，其中所述摻雜層在所述半導體基板之兩面上。

27. 如申請專利範圍第 25 項或第 26 項所述之方法，其中所述摻雜層在所述半導體基板之側邊緣上。

28. 如申請專利範圍第 20 項至第 27 項所述之方法，更包括在曝露於所述室溫濕化學生長溶液前遮蔽所述摻雜層之一部分。

29. 如申請專利範圍第 28 項所述之方法，其中遮罩為抗蝕劑或金屬化層。

30. 如申請專利範圍第 20 項所述之方法，其中所述預選特性由表面紋理、折射率、氧化層厚度、消光係數、摻雜層消耗、介電常數、電阻率及化學組成組成之族群中選出。

31. 如申請專利範圍第 20 項至第 29 項所述之方法，

其中相對於開始時之所述摻雜層，在曝露後所述摻雜層的表面之淨少數載流子濃度減少，且所述摻雜層之四點探針薄層電阻提高。

32. 如申請專利範圍第 20 項至第 31 項所述之方法，其中所述半導體基板包括矽，且所述氧化層包括 SiOx。

33. 如申請專利範圍第 32 項所述之方法，其中所述氧化層具有在所述氧化層之表面處的富氧組成至在所述氧化層之後側的少氧化物組成的組成梯度。

34. 如申請專利範圍第 32 項所述之方法，其中所述氧化層形成鈍化層。

35. 如申請專利範圍第 32 項所述之方法，其中在曝露於所述室溫濕化學生長溶液後，所述氧化層之摻雜劑雜質相對於所述摻雜層減少。

36. 如申請專利範圍第 33 項所述之方法，其中所述表面在所述層之所述表面處包含至少 50%氧，且在氧化物半導體界面處實質上不包含氧。

37. 如申請專利範圍第 20 項至第 36 項所述之方法，更包括使所述半導體基板曝露於包括金屬添加劑之室溫濕化學生長溶液，其中生長導電氧化物薄膜。

38. 如申請專利範圍第 37 項所述之方法，其中所述金屬添加劑包含由基於 Bi、Ti、Co、Cu、Se 及 Ce 之氮化物組成之族群中選出的金屬氮化物，或由基於 Bi、Ti、Co、V、Ce、Al、La 及 Mg 之氯化物及氟化物組成之族群中選出的金屬氯化物或金屬氟化物。

39. 如申請專利範圍第 37 項所述之方法，其中所述金屬添加劑包含由 H_3BO_4、B_2O_3、BI_3 或 B_2O_3 組成之族群中選出的硼源。

40. 一種加工電子元件之方法，包括：

提供具有發射極層之矽基板；以及

至少使所述發射極層曝露於室溫濕化學生長溶液，以同時蝕刻發射極層且自所述發射極層生長 SiOx 層，其中所述發射極層之至少一部分被移除。

41. 如申請專利範圍第 40 項所述之加工電子元件之方法，其中所述發射極層在所述電子元件之前面上。

42. 如申請專利範圍第 40 項所述之加工電子元件之方法，其中所述發射極層在所述電子元件之後面上。

43. 如申請專利範圍第 40 項所述之加工電子元件之方法，其中所述發射極層實質上包圍所述矽基板。

44. 如申請專利範圍第 44 項所述之加工電子元件之方法，其中自所述矽基板之側邊緣移除所述發射極層從而產生接面分離。

45. 如申請專利範圍第 43 項所述之加工電子元件之方法，其中自所述電子元件之前面或後面之一移除所述發射極層。

46. 如申請專利範圍第 43 項所述之加工電子元件之方法，其中部分移除所述發射極層以在變薄之所述發射極層上提供所述 SiOx 層。

47. 如申請專利範圍第 46 項所述之加工電子元件之

方法，其中所述 SiOx 層位於所述電子元件之入射面上，且用作抗反射塗層。

48. 如申請專利範圍第 46 項所述之加工電子元件之方法，其中所述 SiOx 層位於所述電子元件之後側上，且用作反射塗層。

49. 如申請專利範圍第 46 項所述之加工電子元件之方法，更包括：

在使所述發射極層曝露於所述室溫濕化學生長溶液前，在所述發射極層上塗覆遮罩。

50. 如申請專利範圍第 49 項所述之加工電子元件之方法，其中所述遮罩為金屬化接觸或抗蝕劑。

51. 如申請專利範圍第 40 項所述之加工電子元件之方法，用於實現以下目的中之一或多者：產生選擇性發射極、產生抗反射塗層、產生鈍化膜、產生紋理化抗反射塗層、移除發射極、產生透明導電氧化物、產生基於氧化物之薄膜、產生犧牲層、使發射極變薄、清洗電子元件表面、移除磷矽酸鹽玻璃塗層以及鈍化垂直多接面矽太陽電池之未金屬化表面。

52. 一種加工具有發射極層之基板的方法，包括：

提供矽基板，所述矽基板具有實質上包圍所述矽基板之發射極層，

在單一步驟中使所述矽基板之側邊緣及一個面曝露於室溫濕化學生長溶液，以同時蝕刻掉所述發射極層且自所述發射極層生長 SiOx 層，從而獲得具有完整發射極面、

接面分離層及鈍化面之元件。

53. 如申請專利範圍第 52 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，藉由使所述矽基板漂浮或懸浮在所述室溫濕化學生長溶液溶液中達成。

54. 如申請專利範圍第 52 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中亦移除所述發射極層上之任何殘餘的二氧化矽玻璃。

55. 一種加工具有發射極層之基板的方法，包括：

提供具有發射極層之矽基板；

在單一步驟中使所述發射極層曝露於室溫濕化學生長溶液，以同時蝕刻所述發射極層之至少一部分且自所述發射極層生長 SiOx 層，從而獲得具有上面安置有抗反射或反射層之完整發射極面的元件。

56. 一種加工具有發射極層之基板的方法，包括：

提供具有發射極層之矽基板；

在單一步驟中使所述發射極層曝露於室溫濕化學生長溶液，以同時蝕刻所述發射極層之至少一部分且自所述發射極層生長 SiOx 層，從而獲得具有上面安置有鈍化層之完整發射極面的元件。

57. 如申請專利範圍第 20 項至第 56 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中選擇蝕刻及生長條件以提供紋理化氧化物表面。

58. 如申請專利範圍第 56 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中生長速率大於 200 奈米/分鐘。

59. 如申請專利範圍第 20 項至第 56 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中選擇所述蝕刻及生長條件以提供平滑氧化物表面。

60. 如申請專利範圍第 59 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中生長速率為約 50 奈米/分鐘至 200 奈米/分鐘。

61. 如申請專利範圍第 20 項至第 60 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中所述矽基板由如下材料組成之族群中選出：單晶矽、多結晶矽、多晶矽、微晶矽及非晶矽、任何結晶組態之帶狀矽、III-V 族、I-III-VI 族及 II-VI 族化合物半導體、GaAs、$CuInSe_2$ 及 CdTe、碳基板、石墨基板、碳纖維及奈米碳管。

62. 如申請專利範圍第 61 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中所述摻雜層為包含平滑、紋理化或多孔矽表面之任何晶圓結構。

63. 如申請專利範圍第 32 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中在所述矽基板上產生所述 SiOx 層，所述矽基板含有如下擴散分佈曲線，其中所述矽基板之摻雜劑濃度提高直至某一深度，之後隨深度降低至低於表面摻雜劑濃度之濃度。

64. 如申請專利範圍第 63 項所述之加工具有發射極層之基板的方法，其中所述擴散分佈曲線提供接面深度為 0.5 微米至 0.65 微米、表面濃度為 5×10^{20}/立方公分至 8×10^{20}/立方公分且薄層電阻為 25 歐/平方單位至 25 歐/平

方單位的發射極。

65. 一種加工太陽電池之方法，包括：

將如申請專利範圍第 1 項至第 20 項中任一項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物塗覆於摻雜層上含有前接觸及後接觸之太陽電池，以自未金屬化表面回蝕所述摻雜層，從而在所述太陽電池之所述未金屬化表面上形成基於氧化矽之抗反射塗層、選擇性發射極且自邊緣移除接面。

66. 一種加工太陽電池之方法，包括：

將申請專利範圍第 1 項至第 20 項中任一項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物塗覆於具有經殘餘的矽玻璃塗佈之摻雜層之矽基板，其中殘餘的矽玻璃被移除，且所述組成物與所述矽基板之後面及側邊緣反應，以自這些表面移除所述摻雜層的大部分，且在所述矽基板之後面及側邊緣上生長鈍化薄膜層；

之後，在所述矽基板之前面及後面上沈積前接觸及後接觸且焙燒；以及

最後，所述矽基板之前面與所述組成物反應，產生抗反射塗層及選擇性發射極，且進一步減少仍存在於所述矽基板之邊緣上之任何接面。

67. 一種加工太陽電池之方法，包括：

將申請專利範圍第 1 項至第 20 項中任一項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物塗覆於具有經殘餘的矽玻璃塗佈之摻雜層之矽基板，以在未金

屬化表面上生長含硼鈍化薄膜，且自矽基板之表面以及矽基板之邊緣移除任何剩餘的磷矽酸鹽玻璃以及所述摻雜層的大部分；

之後，沈積前柵線，且在 800℃至 920℃範圍內之高溫下與後表面點一起燒結；

之後，使前側與如申請專利範圍第 1 項至第 18 項中任一項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物溶液反應，以產生抗反射塗層、鈍化層及選擇性發射極。

68. 如申請專利範圍第 67 項所述之加工太陽電池之方法，其中所述金屬化點在所述組成物塗覆於所述後表面後形成。

69. 一種製造雙面太陽電池之方法，包括：

提供輕摻雜之起始 p 型或 n 型單晶矽或多結晶矽的晶圓，

在所述晶圓之任一側上形成 n++重摻雜層及 p++重摻雜層；

移除殘餘的氧化物玻璃，

印刷後柵線及前柵線且焙燒，

使所述晶圓曝露於如申請專利範圍第 1 項至第 18 項中任一項所述之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，以與前側及後側反應，以產生抗反射塗層及選擇性發射極，同時蝕刻掉存在於所述晶圓之邊緣上的非所需擴散層。

70. 一種製造太陽電池之方法，包括：

使具有摻雜層、前柵線及使用光微影術在後面產生之小的點區域的矽基板曝露於如申請專利範圍第 1 項至第 20 項中任一項之用於在基板上室溫濕化學生長基於氧化物之層的組成物，以在未金屬化前表面及無光阻後表面上同時生長基於氧化矽之薄膜且回蝕所述未金屬化表面及所述無光阻後表面；

移除光阻；以及

形成與所述摻雜層之所述點區域直接接觸之後接觸。

71. 一種用於在矽基板上產生擴散之系統，包括置於下腔室壁上之上腔室壁，從而產生擴散室，所述擴散室基本上含有加熱元件、夾在基板之邊緣部分上的上部遮罩及下部遮罩以及可能定位於所述上腔室壁或所述下腔室壁或所述上腔室壁與所述下腔室壁兩者上之用於噴灑擴散源的噴嘴。

72. 如申請專利範圍第 70 項所述之用於在矽基板上產生擴散之系統，其中矽晶圓置於兩個半導體級陶瓷遮罩之間，以保護所述矽晶圓之邊緣以免發生重擴散，且所述擴散源在快速溫度勻速上升（50℃/分鐘-100℃/分鐘）開始時沈積，從而在所述矽晶圓之兩個相對面上同時產生優良品質 n+擴散層及 p+擴散層。

四、指定代表圖：

（一）本案之指定代表圖：圖 1。

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。