

(21)申請案號：098107123

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl. : *H01L31/04 (2006.01)* *H01L31/028 (2006.01)*

(30)優先權：2008/03/05 美國 61/033,873
2008/09/10 美國 61/095,674
2009/03/04 美國 12/397,596

(71)申請人：瓦里安半導體設備公司 (美國) VARIAN SEMICONDUCTOR EQUIPMENT ASSOCIATES, INC. (US)

美國

(72)發明人：貝特曼 尼可拉斯 P T BATEMAN, NICHOLAS P. T. (US)；帕帕守爾艾迪斯 喬治 D PAPASOULIOTIS, GEORGE D. (US)；漢特曼 克里斯多夫 R HATEM, CHRISTOPHER R. (US)；梅納德 海倫 L MAYNARD, HELEN L. (US)；古普塔 阿塔爾 GUPTA, ATUL (IN)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：8 共 35 頁

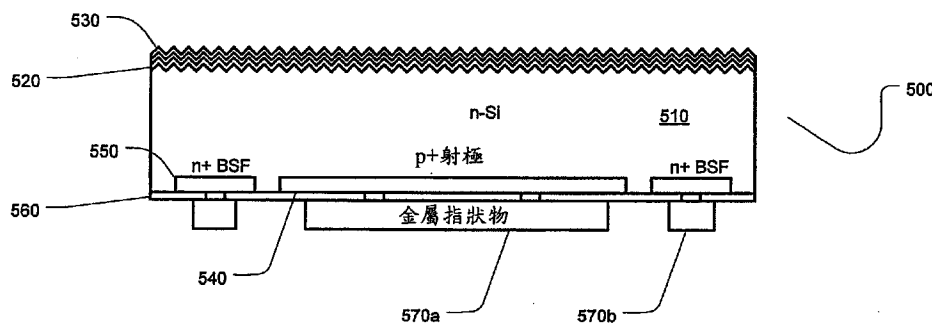
(54)名稱

太陽能電池中建立高磷濃度的方法

ESTABLISHING A HIGH PHOSPHORUS CONCENTRATION IN SOLAR CELLS

(57)摘要

本發明揭露控制太陽能電池中之摻雜劑之擴散的方法。結合該摻雜劑來使用第二物質，以修改擴散區域。舉例而言，磷及硼兩者藉由與間質矽原子配對而擴散。因此，藉由控制此等間質之形成及位置，可控制該摻雜劑之擴散速率。在一個實施例中，使用諸如鋳、氫或矽之較重元素來形成間質。由於此等較重元素之存在，該摻雜劑更深入地擴散至基板中。在另一實施例中植入碳。碳減少間質之數目，且因此可用於限制該摻雜劑之擴散。在另一實施例中，使用諸如氦之較輕元素來使該基板非晶化。所形成之結晶-非晶界面限制該摻雜劑擴散至該基板中。



500：基板

510：負摻雜之矽基板

520：正表面場

530：抗反射材料

540：射極

550：背表面場

560：反射塗層

570a：金屬指狀物

570b：指狀物

(21)申請案號：098107123

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl. : *H01L31/04 (2006.01)* *H01L31/028 (2006.01)*

(30)優先權：2008/03/05 美國 61/033,873
2008/09/10 美國 61/095,674
2009/03/04 美國 12/397,596

(71)申請人：瓦里安半導體設備公司 (美國) VARIAN SEMICONDUCTOR EQUIPMENT ASSOCIATES, INC. (US)

美國

(72)發明人：貝特曼 尼可拉斯 P T BATEMAN, NICHOLAS P. T. (US)；帕帕守爾艾迪斯 喬治 D PAPASOULIOTIS, GEORGE D. (US)；漢特曼 克里斯多夫 R HATEM, CHRISTOPHER R. (US)；梅納德 海倫 L MAYNARD, HELEN L. (US)；古普塔 阿塔爾 GUPTA, ATUL (IN)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：8 共 35 頁

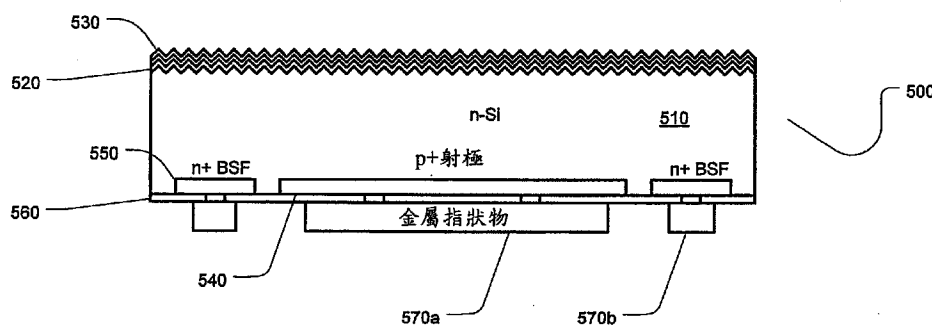
(54)名稱

太陽能電池中建立高磷濃度的方法

ESTABLISHING A HIGH PHOSPHORUS CONCENTRATION IN SOLAR CELLS

(57)摘要

本發明揭露控制太陽能電池中之摻雜劑之擴散的方法。結合該摻雜劑來使用第二物質，以修改擴散區域。舉例而言，磷及硼兩者藉由與間質矽原子配對而擴散。因此，藉由控制此等間質之形成及位置，可控制該摻雜劑之擴散速率。在一個實施例中，使用諸如鍺、氫或矽之較重元素來形成間質。由於此等較重元素之存在，該摻雜劑更深入地擴散至基板中。在另一實施例中植入碳。碳減少間質之數目，且因此可用於限制該摻雜劑之擴散。在另一實施例中，使用諸如氦之較輕元素來使該基板非晶化。所形成之結晶-非晶界面限制該摻雜劑擴散至該基板中。



500：基板

510：負摻雜之矽基板

520：正表面場

530：抗反射材料

540：射極

550：背表面場

560：反射塗層

570a：金屬指狀物

570b：指狀物

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體而言是關於摻雜劑分佈，且更明確而言，是關於太陽能電池中的摻雜劑分佈。

【先前技術】

離子植入 (Ion implantation) 為用於將更改傳導性之雜質引入至半導體基板中的標準技術。所要雜質材料在離子源中離子化，該等離子加速以形成具有指定能量之離子束，且該離子束對準該基板之表面。該束中之高能離子穿透至半導體材料之主體中，並嵌入該半導體材料之晶格中，以形成所要傳導性之區域。

通常使用與用於其它半導體裝置相同的製程來製造太陽能電池，常將矽用作基板材料。半導體太陽能電池為具有內建電場 (in-built electric field) 之簡單裝置，該內建電場分離經由半導體材料中對光子之吸收而產生的電荷載體 (charge carrier)。此電場通常經由 p-n 接面 (p-n junction) (二極體) 之形成而產生，該 p-n 接面是藉由半導體材料之差動摻雜而形成的。用具有相反極性之雜質來摻雜半導體基板之一部分 (例如，表面區域) 會形成 p-n 接面，其可用作將光轉換為電之光電裝置 (photovoltaic device)。

圖 1 繪示太陽能電池之第一實施例，且為代表性基板 100 之橫截面圖。如箭頭所示，光子 110 經由頂面 112 進入太陽能電池 100。此等光子穿過抗反射塗層 (anti-reflective coating) 102，抗反射塗層 102 經設計以使

穿透基板 100 之光子的數目增至最大，且使反射離開該基板之光子的數目減至最小。

在內部，基板 100 經形成而具有 p-n 接面 120。將此接面繪示為實質上平行於基板 100 之頂面 112，但亦存在其它實施方案，其中該接面可不平行於該表面。該太陽能電池經製造以使得光子經由重度摻雜之區域（亦稱為射極 103）進入基板。在一些實施例中，射極 103 可為 n 型摻雜之區域，而在其它實施例中，射極可為 p 型摻雜之區域。具有足夠能量（高於半導體之能帶間隙）的光子能夠促進半導體材料之價帶內的電子到達傳導帶。與此自由電子相關聯的是價帶中對應的帶正電的電洞。為了產生可驅動外部負載之光電流，需要分離此等電子電洞（e-h）對(pairs)。此操作係經由 p-n 接面處之內建電場來完成。因此，與擴散至裝置之空乏區域的任何其它少數載體一樣，p-n 接面之空乏區域中所產生之任何 e-h 對均被分離。由於大多數入射光子被吸收於裝置之近表面區域內，因此射極中所產生之少數載體需要擴散以越過射極之深度而到達空乏區域，且橫掃至另一側。因此為了使光產生之電流的集合增至最大，且使射極中載體重新組合之機會減至最小，較佳使射極區域 103 非常淺。

一些光子穿過射極區域 103 並進入基極 104。在射極 103 為 n 型區域之情形下，基極 104 為 p 型摻雜之區域。此等光子接著可激勵基極 104 內之電子，該等電子可自由移動至射極區域 103 中，而相關聯之電洞保留於基極 104

中。或者，在射極 103 為 p 型摻雜之區域的情況下，基極為 n 型摻雜之區域。在此情況下，此等光子可接著激勵基極 104 內之電子，該等電子保留於基極區域 104 中，而相關聯之電洞移動至射極 103 中。由於此 p-n 接合之存在而導致之電荷分離，光子所產生之額外載體（電子及電洞）可接著用於驅動外部負載以完成電路。

藉由經由外部負載將射極區域 103 外部連接至基極 104，可傳導電流且因此提供電力。為了達成此情形，將觸點 101、105（通常為金屬性的）分別置放於射極區域及基極之外表面上。由於基極不直接接收光子，所以通常基極之觸點 105 沿整個外表面置放。相反，射極區域之外表面接收光子，且因此無法完全覆蓋有觸點。然而，若電子必須行進較大距離以到達觸點，則電池之串聯電阻增加，此情形會降低功率輸出。為了平衡此兩個考慮因素（自由電子必須行進以到達觸點之距離，以及曝露之射極表面 113 的量），大多數應用使用呈指狀物形式的觸點 101。圖 6 繪示圖 1 之太陽能電池的俯視圖。通常將觸點形成為相對較薄，而延伸太陽能電池之寬度。以此方式，自由電子無需行進較大距離，但射極之更多外表面曝露於光子。基板之正面上的典型觸點指狀物 101 為 0.1 mm，準確率為 ± 0.1 mm。此等指狀物 101 通常彼此間隔開 1 mm 至 5 mm。雖然此等尺寸為典型的，但其它尺寸亦是可能的且涵蓋於本文中。

對太陽能電池之進一步增強為添加重度摻雜之基板

觸點區域。圖 7 繪示此經增強之太陽能電池的橫截面圖。該電池如上文結合圖 1 而描述，但包含重度摻雜之觸點區域 117。此等重度摻雜之觸點區域 117 對應於金屬性指狀物 101 將被附加至基板 100 的區。此等重度摻雜之觸點區域 117 的引入允許基板 100 與金屬性指狀物 101 之間的更佳接觸，並顯著降低電池之串聯電阻。在基板之表面上包含重度摻雜區域的此模式通常被稱為選擇性射極設計。

用於太陽能電池之選擇性射極設計亦具有較高效率電池之優勢，因為少數載體損失經由重新組合而減少，此是因為射極層之曝露區域中的摻雜劑/雜質劑量較低。觸點區域下之較高摻雜提供一排斥射極中所產生之少數載體的場，並將該等載體推向 p-n 接面。

太陽能電池僅為使用矽基板之裝置的一個實例，但此等太陽能電池在全球範圍內正變得更重要。製造或生產高效能太陽能電池之成本的任何減少或對高效能太陽能電池之任何效率改良均將對太陽能電池在世界範圍內之實施具有積極影響。此情形將實現此清潔能源技術之更廣泛可用性。

先前已使用鍋爐擴散 (furnace diffusion) 進行摻雜且使用絲網印刷膏 (screen printed paste) 形成觸點來製造太陽能電池。將該膏印刷於抗反射塗層之頂部上。當燒製該膏時，其蝕刻穿過此抗反射介電塗層並進入太陽能電池之矽中。該膏接著將固化，並提供該太陽能電池之表面上的金屬線與該太陽能電池之射極之間的觸點。為了適當地起

作用，太陽能電池之表面處的磷的濃度需相對較高。在一個實例中，為了使太陽能電池適當地操作，磷可能需近似為 $5E20/cm^3$ 。射極之表面處的此高的磷濃度可能必然伴有太陽能電池設計中之某些折衷。較輕摻雜劑對於觸點之間或太陽能電池之曝露於光的區中的電荷產生而言可能是較佳的。觸點下面之較深摻雜劑分佈可能是較佳的，藉此在觸點與射極之其餘部分之間具有較低電阻。此兩種所要組態均受用於實現太陽能電池之優良觸點及正確操作之磷的高表面濃度限制。因此，此項技術中需要太陽能電池中之經改良之摻雜劑分佈，且更明確而言，需要用以在太陽能電池中形成具有較大磷表面濃度的摻雜劑分佈。

【發明內容】

藉由本文所揭露之限制摻雜劑在基板中之擴散的方法來克服先前技術之問題。結合摻雜劑而使用第二物質以修改擴散區域。舉例而言，磷及硼兩者均藉由與間質矽原子配對而擴散。因此，藉由控制此等間質之形成及位置，可控制摻雜劑之擴散速率。在一個實施例中，使用較重的元素（諸如，鍺、氫或矽）來形成間質。亦引入摻雜劑，且由於存在此等較重元素，所以摻雜劑較深地擴散至基板中。在另一實施例中植入碳。碳可用於限制摻雜劑之擴散。在另一實施例中，使用較輕元素（諸如氫）來使基板非晶化。所形成之結晶-非晶界面無法被摻雜劑穿透，從而限制摻雜劑擴散至基板中。

【實施方式】

本文所描述之製程的實施例可由（例如）束線離子植入器或電漿摻雜離子植入器來執行。此電漿摻雜離子植入器可使用射頻（RF）或其它電漿產生源。亦可使用其它電漿處理設備或產生離子之設備。熱或鍋爐擴散、太陽能電池基板之表面上之被加熱的膏、磊晶成長或雷射摻雜亦可用於執行本文所描述之製程的某些實施例。此外，雖然特別揭露矽太陽能電池，但其它太陽能電池基板材料亦可自本文所描述之製程的實施例受益。雖然特別揭露磷，但其它摻雜劑亦可用於本文所揭露之製程的實施例中。

如上文所描述，圖 1 為例示性太陽能電池之實施例。其它實施例或設計是可能的，且本文所描述之製程的實施例並不僅限於圖 1 中所說明之太陽能電池 100。太陽能電池 100 包含觸點 101 及背面觸點 105。在介電質 102 下面的為射極 103 及基極 104，其組成太陽能電池 100 中之 p-n 接面。依據太陽能電池 100 之設計而定，射極 103 及基極 104 可為 p 型或 n 型。在一些例子中，此介電質 102 可為介電鈍化層或抗反射塗層。

所需之高的磷表面濃度可能會限制太陽能電池之設計。若太陽能電池不具有經圖案化之摻雜（亦即，於太陽能電池中之特定圖案的摻雜），則觸點之間的載體產生及電荷收集將受益於較低的磷摻雜位準。然而，若不降低磷之表面濃度或使接面變淺，則難以降低磷之位準。降低表面濃度會影響太陽能電池之效能，而使接面變淺可能會導致

觸點經由該接面而短路。若太陽能電池具有經圖案化之摻雜，則高的磷表面濃度導致難以使觸點下之薄層電阻減至最小。為了將載體有效率地輸送至觸點，可能需要在觸點下方有較低的電阻率。較深的摻雜劑分佈可最好地提供此較低的電阻率，且亦可在主體矽中提供橫向電場，該橫向電場可輔助載體朝接面漂移。然而，可能難以兼具絲網印刷觸點所需之較深摻雜劑分佈及摻雜劑的高表面濃度。

圖 2 為製造太陽能電池之製程流程圖。標準製造過程包含了在鍋爐中摻雜太陽能電池。此操作通常藉由在鍋爐中使用氣體或固體源來完成。接著清潔太陽能電池以移除太陽能電池之表面上在摻雜步驟之後所留下的任何磷-矽酸鹽玻璃。在一個實施例中，該清潔可為一濕式步驟。接著添加介電質。可使用電漿增強之化學氣相沈積 (Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 或濺鍍來將氮化矽沈積在電池之表面上。在另一實施例中，使用氧化矽作為介電質。此等介電質充當抗反射塗層。接著以觸點之圖案將絲網印刷之膏沈積在太陽能電池上。接著在鍋爐中燒製該等觸點。在此燒製期間，熔於該膏中之玻璃粉化學蝕刻該介電質，並使介電質下面之一些矽熔融。當熔融物固化時，在矽與介電質之另一側上之金屬之間形成接觸。

選擇標準製造過程中之膏成分，以確保其可靠地蝕刻而穿過介電質，使其不會使致使 p-n 接面短路之量的矽熔融，且在矽與金屬之間的點接觸中實現最小電阻。為了在

燒製期間產生具有較低電阻之觸點，在矽-介電質界面附近需要高的磷表面濃度。在一個實施例中，該界面處之磷可為矽晶格中之間質。

有若干不同實施例可用於維持高的磷表面濃度，以實現與經燒製之絲網印刷觸點的良好接觸。舉例而言，磷可在摻雜期間、在摻雜與介電質沈積之間或在介電質沈積開始時沈積。可在摻雜之後經由離子植入將磷添加至介電層中或穿過介電層。在一個例子中，可藉由將額外物質引入矽晶格中來在摻雜或退火期間限制磷之擴散。

圖 3A 至圖 3C 為製造太陽能電池之製程流程的實施例，其中將額外的磷沈積在基板上。在本文所描述之製程的實施例中，摻雜可在鍋爐中經由離子植入或藉由使用另一製程來完成。如圖 3A 中所說明，磷可在摻雜期間使用（例如）電漿摻雜離子植入器來沈積。若電漿電壓有循環性，則當基板相對於電漿而偏壓時可將磷植入基板中，且當基板與電漿處於同一電位時可將磷沈積至基板之表面上。施加至太陽能電池之電壓及氣體混合物成分兩者均可能在摻雜過程期間分級(graded)。舉例而言，當基板與電漿之間的電壓差相當大時，來自電漿之磷離子將朝基板加速並植入於基板內。當此電壓差較小或為零時，磷離子將更緩慢地朝基板加速，從而在頂面上留下一層磷離子。另外，可修改用於形成電漿之氣體的成分，以便根據需要而增加或減小磷離子之濃度。因此，太陽能電池中之磷摻雜劑分佈可由施加至太陽能電池之電壓及氣體混合物之成分來控

制。在一個實施例中，將含有磷之氣體注射至電漿腔室中。接著使基板經受兩個電壓；一個電壓用以將磷植入基板中；而第二電壓用以將磷植入至基板之表面上。基板經受特定電壓之時間量將決定所沈積之磷之濃度。舉例而言，在一個實施例中，第一電壓可約為 10k 伏，且施加時間少於一分鐘，而第二電壓小於 2k 伏。

在圖 3B 之實施例中，在化學氣相沈積(chemical vapor composition, CVD)或 PECVD 期間在沈積介電質之同時沈積磷。常見介電質通常為基於矽之化合物，諸如氧化矽或氮化矽。因此，可藉由改變矽烷（或用於沈積介電質之另一含矽氣體）與磷化氫（或用於沈積磷之另一含磷氣體）的相對氣體流量來使磷之濃度分級。磷濃度可經分級以在緊靠矽-介電質界面處保持最多磷。在一個實施例中，可藉由在沈積開始時具有相對較大流量的含磷氣體而使磷濃度分級。隨著沈積進行，含磷氣體的流量減小，從而減小所沈積之介電質中磷的相對量。

在圖 3C 之實施例中，可在單獨的製程步驟中（諸如在旋塗製程中）沈積磷。旋塗涉及將材料沈積於基板上，較佳沈積於其中心。接著使基板旋轉，諸如以約 500 rpm 旋轉，以便使材料散布在基板之表面上。接著以較高速度（諸如在 2000 rpm 與 4000 rpm 之間）旋轉基板，以在基板上形成較薄的均勻厚度的塗層。在一些實施例中，可使用（例如）富含磷的奈米粒子來沈積磷。

在另一實施例中，可將磷噴塗至基板之表面上，諸如

經由霧化噴嘴。

在另一實施例中，可就在介電質沈積之前在 PECVD 工具中沈積一較薄的磷層。通常，化學氣相沈積以相對較穩定的操作參數在持續的時間週期內發生。然而，在一些實施例中，可用“閃(flash)”沈積來引入磷，其中僅在簡短的時間週期（諸如小於 30 秒）內引入磷氣體，從而限制基板曝露於磷，並使擴散減至最小。

圖 4A 至圖 4B 為製造太陽能電池之製程流程的實施例，其中將額外磷植入介電質塗層中或穿過介電質塗層。為了確保與經燒製的絲網印刷膏之良好接觸，可在形成介電質之前（如圖 4B 中所示）或在形成介電質之後且在絲網印刷該膏之前（如圖 4A 中所示）使用離子植入法將磷離子引入矽或介電質中。此步驟會將間質磷引入矽-介電質界面中。此做法可放鬆在摻雜步驟期間引入之磷的要求，以便最佳化摻雜製程步驟。引入磷可經組態以使得摻雜劑分佈可在介電質中停止。若將磷植入下層(underlying)矽中，則所植入之磷應足夠淺以使得穿過介電質之觸點的燒製將熔融所有受植入物影響之矽，或植入物應使矽非晶化以使得該燒製將選擇性地熔融非晶化的矽。

若所植入之離子經過介電質且植入至基板中，則此等離子在基板中留下損壞。該製程流程僅允許短暫的熱步驟，而該短暫的熱步驟可能不會使該損壞退火。若該熱步驟不足以使該損壞退火，則膏可與所植入之離子精確地對準，以使得基板中所有未經退火之矽均將在膏受到燒製而

穿過介電質時被消耗。或者，若介電質下的矽被非晶化，則經非晶化之材料將擇優在膏受到燒製而穿過介電質時熔融。在此情況下，對準可能並非如此重要，因為受損壞之材料將與膏一起併入觸點中。

在圖 4A 之實施例中，在介電質沈積之後使用 PECVD 或 CVD 以至少部分地植入磷。此植入可穿過介電質並進入矽中。在一個實施例中，在不使用圖案之情況下執行此植入（亦即，“毯覆式”植入）。在一個例子中，將磷植入介電質中。可限制磷之植入能量，以確保所植入之束無法到達基板。在此例子中，製程步驟亦可將氫引入介電質中以進行鈍化。在另一例子中，磷被植入而穿過介電質並進入矽中。在替代的實施例中，可使用與觸點圖案匹配之圖案（可能使用“經圖案化之”植入物）來執行該磷的植入。在一個例子中，使用一圖案將磷植入介電質中。該圖案可為（例如）硬式遮罩、遮蔽式遮罩或模板遮罩。在另一情況下，將磷植入而穿過介電質並進入基板中。

在圖 4B 之實施例中，在摻雜步驟之後，且至少部分地在沈積介電質之前，以與觸點圖案匹配之圖案來植入磷。在一個例子中，此操作可使用一遮罩。

前述實施例說明引入額外摻雜劑並經由沈積或植入磷來修改摻雜劑分佈的方法。在另一實施例中，可藉由在引入摻雜劑之前或之後將第二物質引入矽晶格中而修改摻雜劑之擴散。若第二物質與摻雜劑競相擴散且擴散速度慢於摻雜劑，則所得摻雜劑分佈可由於第二物質之存在而較

淺。若第二物質不與摻雜劑競相擴散，而是藉由（例如）增加晶格中之空位(vacancies)來增強擴散，則所得摻雜劑分佈將變得較深。

如上文所述，絲網燒製之觸點需要半導體表面處之較高摻雜劑濃度。在一個特定實施例中，在太陽能電池表面之正下方處可能需要較高摻雜劑濃度，以便自表面排斥少數載體，並限制表面重新組合。在此深度處之此種濃度在對結晶矽太陽能電池執行之熱處理期間較難維持。置放於矽中之摻雜劑將擴散，且因此太陽能電池內之摻雜劑分佈將改變。此擴散可能會限制熱處理選擇或可達成之摻雜劑分佈。

在此實施例中，藉由將第二物質引入矽基質(matrix)中來修改摻雜劑原子之擴散。第二物質可與摻雜劑競相擴散，或以某一其它方式而禁止摻雜劑之擴散。或者，第二物質可藉由增加晶格中之空位或間質來增加摻雜劑之擴散。第二物質之質量或特徵將改變熱處理對摻雜劑分佈之影響。第二物質之植入所導致之矽晶格中的變化亦可能影響摻雜劑之擴散。

可使用（例如）離子植入或鍋爐擴散來將摻雜劑原子引入太陽能電池之矽基質中。矽中之第二物質分佈可限制摻雜劑在矽基質中之擴散。在鍋爐擴散之情況下，可使用含有摻雜劑與第二物質的氣體，或者可使用兩種氣體，其中一種氣體含有摻雜劑，且另一種氣體含有第二物質。若使用兩種氣體，則可同時引入此等氣體，或可先引入一種

氣體再引入第二種氣體。在離子植入之情況下，可經由加速並植入含有兩種原子之分子或經由加速並植入含有兩種原子且尚未進行質量分析之離子束，而同時引入摻雜劑及第二物質。在另一特定的實施例中，第二物質可與摻雜劑為同一類型（亦即，受體或施體）。

在一個實施例中，將第二物質（諸如例如較重元素，諸如但不限於矽、鍺或氫）植入矽中。此等原子之植入使間質矽原子之數目及太陽能電池之晶格中之空位的數目增加。晶格損壞之程度（亦即，輕微損壞、嚴重損壞、完全非晶化）隨離子之原子質量、植入物之能量及總劑量而變。舉例而言，與磷或碳植入物相比，較重離子（諸如砷）將需要較低能量及較低劑量，以形成特定程度之晶格損壞。熟習此項技術者可判定適當的操作參數以達成所需程度之晶格損壞。磷藉由與間質矽配對而擴散。由此植入所導致之晶格損壞導致較大數目之間質矽原子，從而增加磷更深入基板中的擴散。諸如對於經鈍化之射極、後方局部擴散之（passivated emitter, rear locally diffused, PERL）太陽能電池中之觸點下面的硼摻雜而言，此情形可允許較深的摻雜劑分佈以降低觸點下面之薄層電阻。

在另一實施例中，摻雜劑為磷，且第二物質為碳。如圖 5A 至圖 5B 中所示，碳之存在抑制磷擴散。圖 5A 比較磷與碳之摻雜劑濃度對深度的關係圖。分佈 400 為 30 分鐘退火之後，不具有第二物質之磷植入物的結果。請注意，摻雜劑濃度與深度具有近乎線性的關係。分佈 402 為 30

分鐘退火之後的碳植入物。分佈 401 為 30 分鐘退火之後，具有碳的磷植入物的結果。使用 4.5 keV 碳 $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 劑量之碳植入物及 10 keV 磷 $3.7 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 劑量之磷植入物，來形成圖 5A 中所示之分佈。此等能量對應於 14.5 keV PC 分子。分佈 401 中之碳及磷在退火之前植入。圖 5B 繪示比較磷與碳之摻雜劑濃度對深度的第二曲線圖。在此實例中，磷植入物 410 與圖 5A 之磷植入物相同，然而，碳植入物 412 在 12 keV 下執行。請注意，在此例子中，碳擴散得較深。可首先引入摻雜劑或碳，或可同時引入碳及摻雜劑。在一個特定實施例中，離子化並植入含有碳及摻雜劑兩者的分子。上述兩種物質可在熱循環之前引入。如上文所述，可使用離子植入、鍋爐擴散或其它方法來引入該等物質。無需使用同一機制來引入上述兩種物質。舉例而言，在一個特定的實施例中，將碳植入基板中，而使用鍋爐擴散將磷引入至基板。

藉由引入碳，與分佈 400 相比，在分佈 401 中退火之後磷表面濃度增加，且接面深度減小。保留於表面處（深度接近於 0 埃）的磷的量在分佈 401 中比在分佈 400 中還高。此外，與分佈 400 中相比，在分佈 401 中磷之擴散深度較淺。此情形至少部分是由於太陽能電池之矽基質中存在碳。類似地，磷之擴散深度在分佈 411 中比在分佈 410 中還淺。較高的磷表面濃度可有利於太陽能電池之表面的鈍化，且有利於形成與絲網印刷膏之接觸。碳植入物能量可在 1 keV 與 60 keV 之間。

在又一實施例中，以足夠高之劑量將諸如氬之物質植入太陽能電池之矽中，以使矽非晶化。此做法會破壞矽之長距(long range)晶格結構。在此植入物之距離末端處，將存在經非晶化之矽與下層結晶矽之間的界面。摻雜劑原子越過此界面之擴散將至少部分地被禁止。隨著結晶矽在退火製程期間再生，此非晶-結晶界面將移動以更接近於矽之表面。亦可使用其它較輕物質（諸如氫）來使矽非晶化。

上述技術揭露了藉由引入磷來修改太陽能電池之射極的摻雜劑濃度的方法。然而，替代類型之太陽能電池（諸如指叉背接觸（interdigitated back contact, IBC）太陽能電池）可受益於本文所描述之技術。舉例而言，圖 8 繪示 IBC 太陽能電池之橫截面圖。基本上，此太陽能電池之物理性質類似於圖 1 之太陽能電池的物理性質，其中 p-n 接面用於形成使所產生之電子電洞對分離的電場。然而，並非如先前實施例中之做法在整個基板上形成 p-n 接面，而是僅在基板 500 之若干部分中形成接面。在此實施例中，使用負摻雜之矽基板 510。在某些實施例中，藉由將額外 n 型摻雜劑植入正表面中來形成負偏壓程度更大之正表面場（front surface field, FSF）520。可使用上文所述之技術來形成此 FSF。接著用抗反射材料 530 來塗覆此正表面。通常對此正表面進行蝕刻以形成鋸齒形或其它非平面表面，以便增加表面積。金屬性觸點或指狀物 570 均位於基板之底面上。底面之某些部分植入有 p 型摻雜劑以形成射極 540。其它部分植入有 n 型摻雜劑以形成負偏壓程度更大之背表

面場 550。接著使用一層反射塗層 560 來塗覆背表面。將金屬指狀物 570a 附著到射極 540，且指狀物 570b 附著到 BSF 550。

可使用上文所述之技術來製造 p+射極區域。在此實施例中，並非使用磷，而是使用諸如硼之 p 型摻雜劑。舉例而言，使用一圖案來界定將形成 p+射極的區。接著使用上文所教示之任一技術使硼擴散至基板中。

本文使用之術語及表達係用作描述而非限制性術語，且不希望此類術語及表達之使用排除所示及所描述之特徵（或其若干部分）的任何等效物。亦將認識到，在申請專利範圍之範疇內可做各種修改。其它修改、變化及替代亦是可能的。因此，前面之描述內容僅作為實例，且無意作為限制。

【圖式簡單說明】

圖 1 為例示性太陽能電池之實施例；

圖 2 為製造太陽能電池之製程流程圖；

圖 3A 至圖 3C 為製造太陽能電池之製程流程的實施例；

圖 4A 至圖 4B 為製造太陽能電池之製程流程的實施例；

圖 5A 至圖 5B 比較各種物質及植入能量的摻雜劑濃度與深度；

圖 6 繪示圖 1 之太陽能電池的俯視圖；

圖 7 繪示使用選擇性射極設計之太陽能電池的橫截面

圖；及

圖 8 繪示指叉背接觸(interdigitated back contact, IBC)
太陽能電池之橫截面圖。

【主要元件符號說明】

- 100：基板
- 101：觸點
- 102：抗反射塗層/介電質
- 103：射極
- 104：基極
- 105：觸點
- 110：光子
- 112：頂面
- 113：射極表面
- 117：重度摻雜之觸點區域
- 120：p-n 接面
- 400：不具有碳之磷的分佈
- 401：具有碳之磷的分佈
- 402：碳的分佈
- 410：不具有碳之磷的分佈
- 411：具有碳之磷的分佈
- 412：碳的分佈
- 500：基板
- 510：負摻雜之矽基板
- 520：正表面場

530：抗反射材料

540：射極

550：背表面場

560：反射塗層

570a：金屬指狀物

570b：指狀物

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98107123

H01L 31/04 (2006.01)

※申請日：98.3.5

※IPC 分類：

H01L 31/028 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

太陽能電池中建立高磷濃度的方法

ESTABLISHING A HIGH PHOSPHORUS
CONCENTRATION IN SOLAR CELLS

二、中文發明摘要：

本發明揭露控制太陽能電池中之摻雜劑之擴散的方法。結合該摻雜劑來使用第二物質，以修改擴散區域。舉例而言，磷及硼兩者藉由與間質矽原子配對而擴散。因此，藉由控制此等間質之形成及位置，可控制該摻雜劑之擴散速率。在一個實施例中，使用諸如鋅、氫或矽之較重元素來形成間質。由於此等較重元素之存在，該摻雜劑更深入地擴散至基板中。在另一實施例中植入碳。碳減少間質之數目，且因此可用於限制該摻雜劑之擴散。在另一實施例中，使用諸如氦之較輕元素來使該基板非晶化。所形成之結晶-非晶界面限制該摻雜劑擴散至該基板中。

三、英文發明摘要：

Methods of controlling the diffusion of a dopant in a solar cell are disclosed. A second species is used in conjunction with the dopant to modify the diffusion region. For example, phosphorus and boron both diffuse by pairing

with interstitial silicon atoms. Thus, by controlling the creation and location of these interstitials, the diffusion rate of the dopant can be controlled. In one embodiment, a heavier element, such as germanium, argon or silicon, is used to create interstitials. Because of the presence of these heavier elements, the dopant diffuses deeper into the substrate. In another embodiment, carbon is implanted. Carbon reduces the number of interstitials, and thus can be used to limit the diffusion of the dopant. In another embodiment, a lighter element, such as helium is used to amorphize the substrate. The crystalline-amorphous interface created limits diffusion of the dopant into the substrate.

七、申請專利範圍：

1. 一種在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其包括：

利用矽基板；

將摻雜劑引入至所述基板中；及

將碳引入至所述基板中，其中所述碳限制所述摻雜劑之擴散。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中同時引入所述摻雜劑及所述碳。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中經由離子植入來引入所述摻雜劑及所述碳，其中使包括所述摻雜劑及所述碳之分子離子化。

4. 如申請專利範圍第 3 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中經由離子植入來引入所述摻雜劑及所述碳，其中在無質量分析器之情況下執行所述離子植入。

5. 如申請專利範圍第 3 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中經由鍋爐擴散來引入所述摻雜劑及所述碳，其中加熱包括所述摻雜劑及所述碳兩者的氣體。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中循序地引入所述摻

雜劑及所述碳。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中經由離子植入來引入所述摻雜劑及所述碳。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其更包括判定所述碳植入物之能階，以便達成所述表面附近之所述高摻雜劑濃度。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中所述能階在 1 keV 與 60 keV 之間。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中經由離子植入來引入所述碳，且經由鍋爐擴散來引入所述摻雜劑。

11. 如申請專利範圍第 1 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中所述摻雜劑選自由磷及硼組成之群組。

12. 如申請專利範圍第 1 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其更包括在所述摻雜劑及所述碳之所述引入之後，執行熱退火。

13. 一種修改太陽能電池之摻雜劑濃度的方法，其包括：

利用矽基板；

將摻雜劑引入所述基板中；及

將第二物質引入所述基板中，其中所述第二物質使所

述太陽能電池內之矽間質的數目增加。

14. 如申請專利範圍第 13 項所述之修改太陽能電池之摻雜劑濃度的方法，其中所述摻雜劑選自由磷及硼組成之群組。

15. 如申請專利範圍第 13 項所述之修改太陽能電池之摻雜劑濃度的方法，其更包括在所述摻雜劑及所述第二物質之所述引入之後，執行熱退火。

16. 如申請專利範圍第 13 項所述之修改太陽能電池之摻雜劑濃度的方法，其中所述第二物質選自由氫、鍺及矽組成之群組。

17. 一種在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其包括：

利用矽基板；

將摻雜劑引入所述基板中；以及

將氫引入所述基板中，其中所述氫限制所述摻雜劑之擴散。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中以足夠劑量植入所述氫，以使得所述基板之至少一部分非晶化。

19. 如申請專利範圍第 17 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其更包括在所述兩個引入步驟之後執行退火。

20. 如申請專利範圍第 17 項所述之在太陽能電池之表面附近形成高摻雜劑濃度的方法，其中所述摻雜劑選自

200947720

30869.tif

由磷或硼組成之群組。

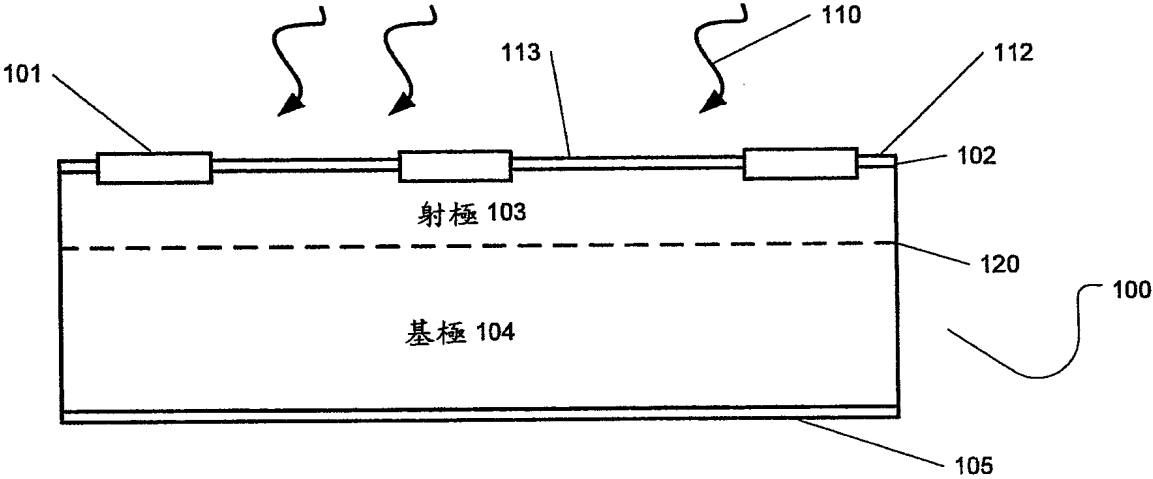


圖 1



圖 2 (先前技術)



圖 3A

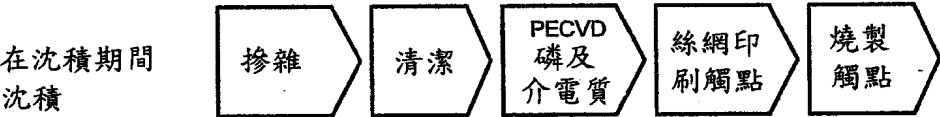


圖 3B



圖 3C



圖 4A



圖 4B

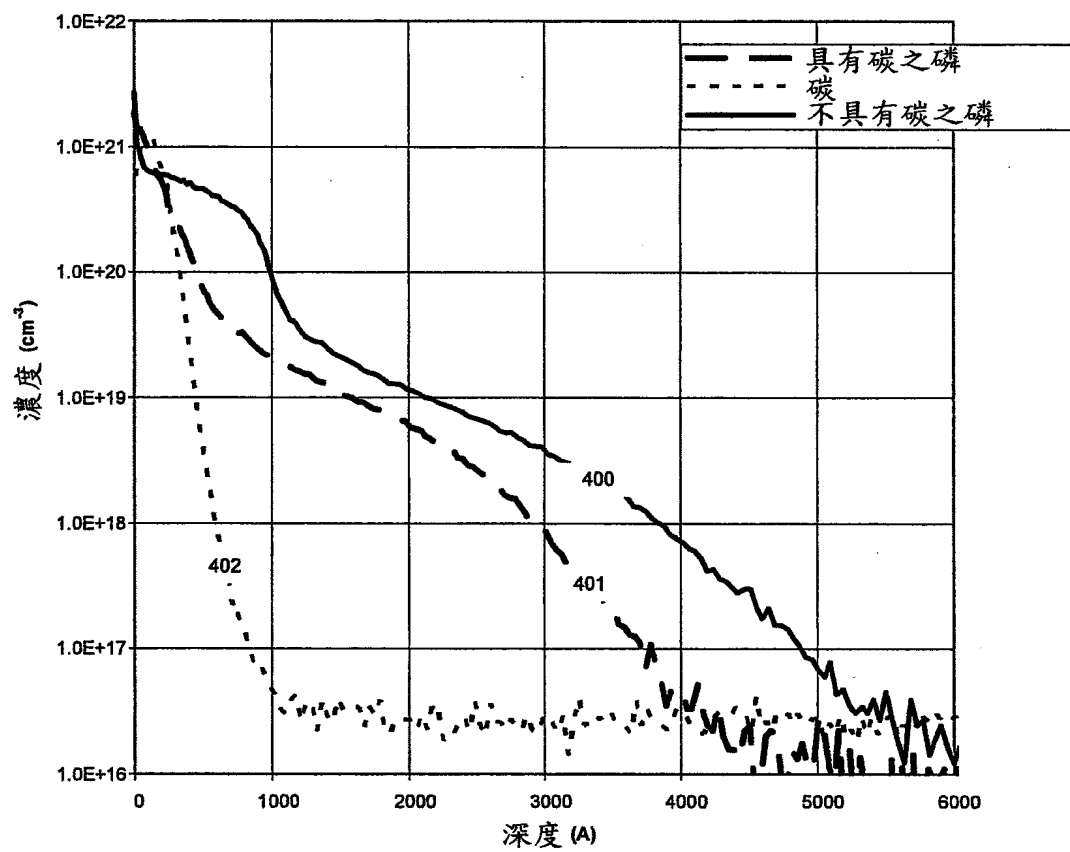


圖 5A

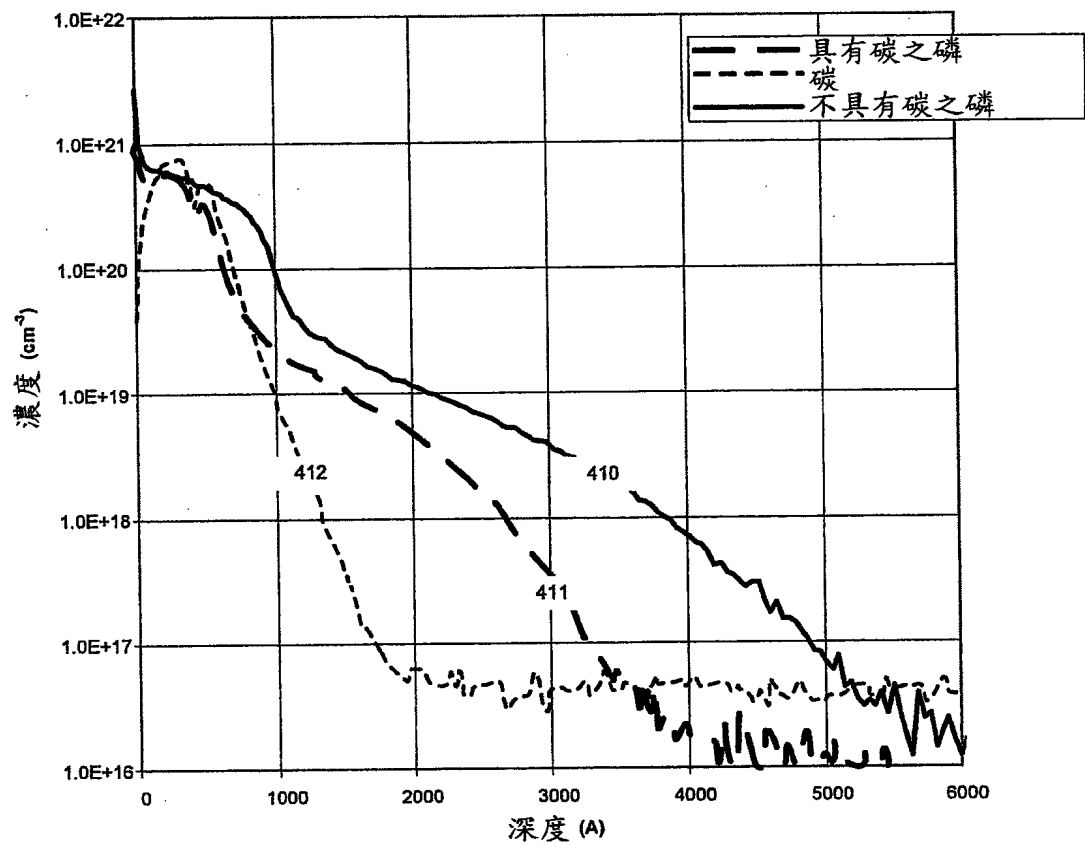


圖 5B

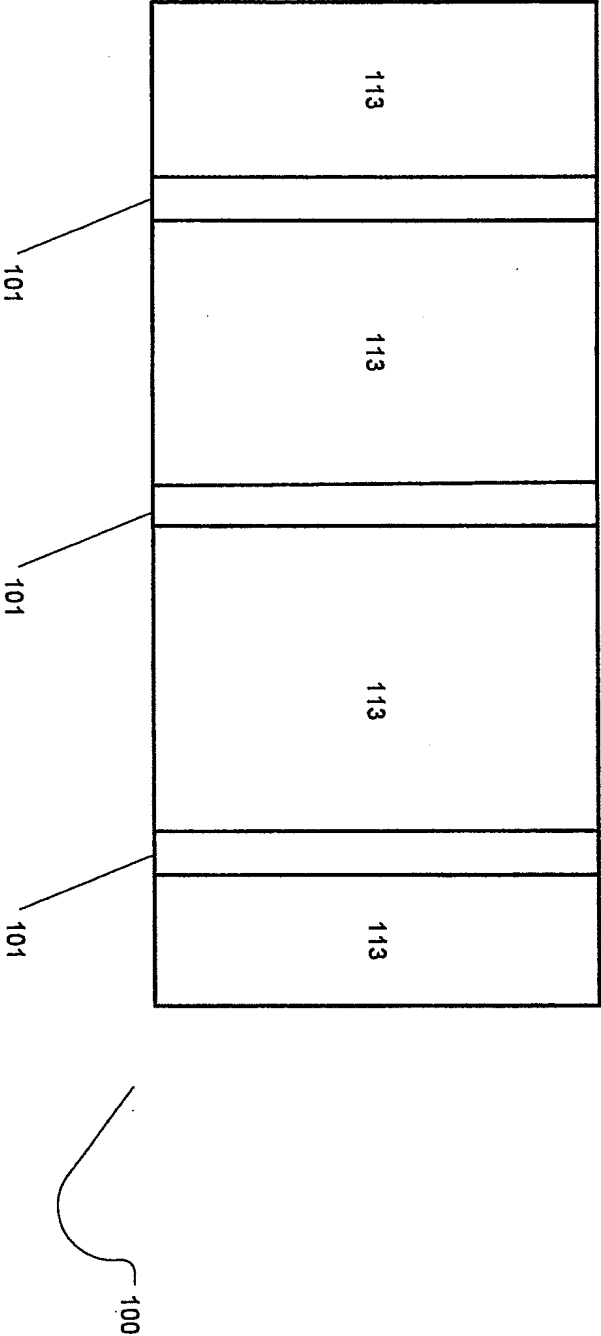


圖 6

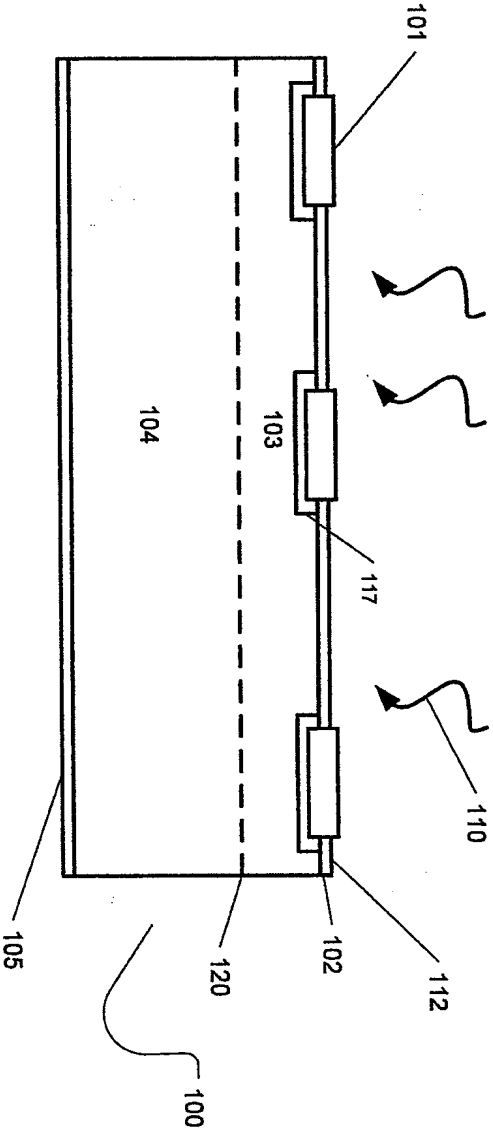


圖 7

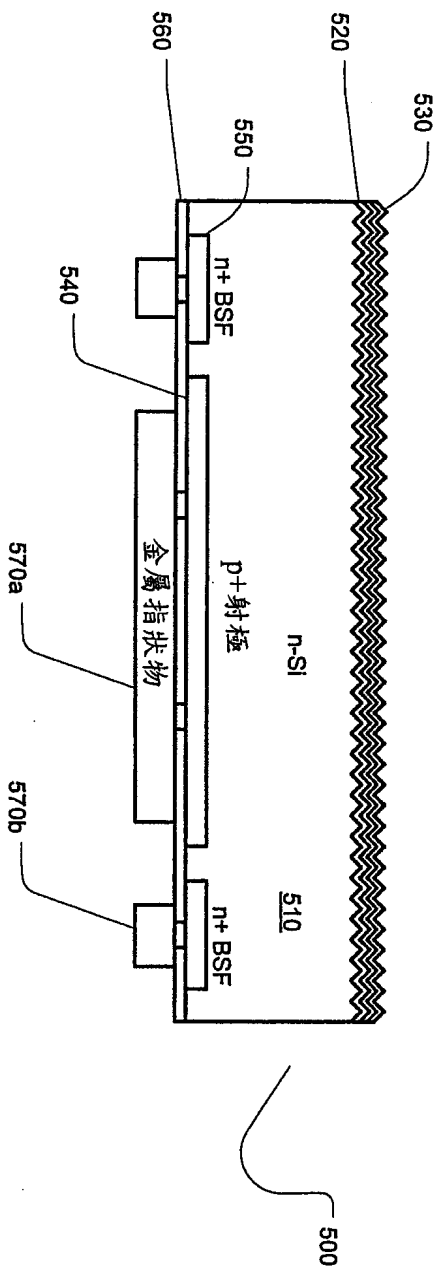


圖 8

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 8

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

500：基板

510：負摻雜之矽基板

520：正表面場

530：抗反射材料

540：射極

550：背表面場

560：反射塗層

570a：金屬指狀物

570b：指狀物

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