

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：97127280

※申請日期：97.7.18

※IPC 分類：H01L 21/28 (2006.01)
H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

類鑽碳電子裝置及其製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

宋健民

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北縣淡水鎮中正路 32 巷 4 號

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

宋健民

國 籍：(中文/英文)

中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國、2007 年 7 月 20 日、60/961334。

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般關於類鑽碳材料，以及製造與使用類鑽碳材料的裝置與方法。因此，本發明涉及物理、化學、電子與材料科學領域

【先前技術】

太陽能科技在過去數十年間已有長足進展，因此對於作為許多應用上的可能電力來源提供了顯著的貢獻。儘管材料與製造方法已有明顯改進，太陽能電池的效率仍低於理論效率，現有太陽能電池僅具有約 26% 的最大效率。許多不同的方法已被用來增進效率並已獲得部分成果。例如，先前技術已利用光捕捉結構及埋入式電極以使導電金屬網格 (conductive metal grid) 所覆蓋的表面積最大化。其他方法則利用後側接觸結構而使電洞-電子對的重新結合發生於電池的後側。

然而，上述及其他方法仍有一些問題如效率普通、製造複雜度、材料成本、可靠度及輻射劣化等。因此，可由能量來源吸收相對少量能源而達到高電流輸出，並且適用於實際應用的材料仍為現今研究發展所極欲追求者。

【發明內容】

因此，本發明提供可提高電子裝置(如太陽能電池、熱電轉換裝置及其他電子裝置)之性能的材料、裝置及方法。在其中一態樣中，本發明提供一類鑽碳電子裝置。該裝置可包括一導電類鑽碳陽極、一鄰接於該類鑽碳陽極之非晶

形電荷載子分隔層，以及一鄰接於該電荷載子分隔層並相對於該類鑽碳陽極之陰極。此外，在另一態樣中，該導電類鑽碳材料可具有由約 30 原子百分比(atom %)至約 90 原子百分比之 sp^3 鍵結碳含量、由約 0 原子百分比至約 30 原子百分比之氫含量以及由約 10 原子百分比至約 70 原子百分比之 sp^2 鍵結碳含量。在又一態樣中，該 sp^2 鍵結碳含量係可為足以提供該導電類鑽碳材料大於約 0.7 之可見光透射率(transmissivity)。

可預想到許多不同材料可用以作為非晶形電荷分隔層。例如其中一態樣中，該非晶形電荷載子分隔層可包括非晶形半導體層。儘管任何非晶形半導體材料皆可能使用，特定的實例包括矽、砷化鎵(gallium arsenid)、磷化銦鎵(gallium indium phosphide)、氮化銦鎵(gallium indium nitrid)、硒化銦銅(copper indium diselenide)、碲化鋅(cadmium telluride)及其複合或組成物。該非晶形電荷載子分隔層之一特定態樣為非晶形矽。此外，在某些態樣中，該非晶形電荷載子分隔層包括摻雜物。該非限定之摻雜物可包括磷、砷、鉍、銻、硼、鋁、鎵、銦、鉈及其上述摻雜物的組成物。

本發明亦提供形成類鑽碳電子裝置的方法。該方法可包括形成一陰極於一非晶形電荷載子分隔層上，且耦合一導電類鑽碳陽極於該非晶形電荷載子分隔層並相對於該陰極。該導電類鑽碳陽極可形成於該非晶形電荷載子分隔層並相對於該陰極，或是其可先分離地形成於該分隔層之上

並隨後結合於該分隔層。此外，在其中一態樣中，該陰極可為一導電類鑽碳陰極。

此處已相當廣泛地敘述了本發明的重要特徵，因此有助於進一步了解後續之詳細說明，且可更深入地體會本發明對此技術領域之貢獻。本發明之其他特徵可於後續之詳細說明並伴隨著圖式與申請專利範圍而更加清楚地呈現，亦可由本發明的實施例而得知。

【實施方式】

在揭示與說明本發明前，必須了解本發明不限於此處所揭示的特定結構、方法步驟或材料，但可延伸至所屬技術領域中具有通常知識者所認知之均等物。亦應瞭解的是，此處所用之名詞亦僅用於描述特定之實施例而非意欲用於限制本發明。

必須留意的是，本說明書與附加之申請專利範圍中，除非文中有另外清楚地敘明，該單數形式「一」與「該」均包含了複數的指稱。因此，例如「一層」的指稱即包含一或多層，「一添加物」的指稱即包含一或多個該材料，以及「一陰極電弧技術」即包含一或多種該技術。

定義

在描述及主張本發明時，下列名詞將會依據以下建立的定義來使用。

此處所使用的「電荷載子分隔層」意指任何對於自由電子流提供電位障壁的材料或層。非限制性的實例包括 p-n 接面(p-n junctions)、p-i-n 接面(p-i-n junctions)、電解液、

薄膜接面(thin film junctions, 例如薄介電膜)以及其類似物。

此處所使用的「電極」意指一用於使一電路中之至少兩點間產生電性接觸的導電體。

此處所使用的「sp³ 鍵結碳」意指以實質上對應於碳之鑽石同位素之晶體結構(亦即純 sp³ 鍵結)來鍵結於鄰近碳原子的碳原子, 且進一步包含以扭曲四面體配位 sp³ 鍵結的碳原子, 例如非晶形鑽石及類鑽碳。

此處所使用的「sp² 鍵結碳」意指以實質上對應於碳之石墨同位素的晶體結構來鍵結於鄰近碳原子的碳原子。

此處所使用的「鑽石」意指一碳原子的結晶結構, 其中碳原子係以一四面體配位之晶格彼此鍵結, 即已知之 sp³ 鍵結。特別是, 各碳原子皆為四個其他之碳原子所環繞與鍵結, 且位於一規則四面體的尖端。再者, 任兩碳原子間的鍵結長度在室溫狀態下係為 1.54 埃(angstrom), 且任兩鍵結間的角度為 109 度(degree)28 分(minute)16 秒(second), 儘管實驗結果可能有少許變化。鑽石的結構與性質, 包括其物理與電子性質均為本技術領域中所熟知。

此處所使用的「扭曲四面體配位」(distorted tetrahedral coordination)意指一碳原子的四面體鍵結配位係為不規則的, 或是偏離上述鑽石的正常四面體配位。該扭曲一般是由於某些鍵結的伸長與其他鍵結的縮短, 以及鍵結間角度的變化。此外, 該四面體的扭曲會導致碳特徵與性質的變化, 而有效地使其特徵介於以 sp³ 鍵結的碳(如鑽石)以及

以 sp^2 鍵結的碳(如石墨)的特徵間。一碳原子以扭曲四面體配位鍵結的材料例子為非晶形鑽石(amorphous diamond)。扭曲配位的廣泛變化一般出現於非晶形鑽石中

此處所使用的「類鑽碳」(diamond-like carbon)意指一含碳(carbonaceous)材料，其係以碳原子作為其主要元素，且有顯著量的碳原子以扭曲四面體配位鍵結。類鑽碳(DLC)一般可由物理氣相沈積(PVD)製程來形成，儘管化學氣相沈積(CVD)或其他製程如氣相沈積亦可使用。值得注意的是，多種其他元素可包含於該類鑽碳材料中以作為雜質或摻雜物(dopant)，該元素不限於下列元素，包括氫(hydrogen)、硫(sulfur)、磷(phosphorous)、硼(boron)、氮(nitrogen)、矽(silicon)與鎢(tungsten)等。

此處所使用的「非晶形鑽石」意指一類鑽碳種類，其係以碳原子作為其主要元素，且有顯著量的碳原子係以扭曲四面體配位鍵結。在其中一態樣中，非晶形鑽石中的含碳量可達至少約 90%，且至少約 20%的碳係以扭曲四面體配位鍵結。非晶形鑽石亦具有較鑽石為高的原子濃度(176 atoms/cm^3)。再者，非晶形鑽石與鑽石材料在熔化時會收縮。

此處所使用的「透射率(transmissivity)」意指光穿過一材料的部分。透射率係定義為透射之光強度與總入射光強度之比值，其可介於 0 至 1.0 間。

此處所使用的「氣相沈積的」(vapor deposited)意指使用氣相沈積技術形成的材料。「氣相沈積」(vapor deposition)

意指一透過氣相而沈積材料於一基材上的製程。氣相沈積製程可包括任何製程如化學氣相沈積(CVD)與物理氣相沈積(PVD)。各氣相沈積方法的廣泛變化均可為熟悉該項技術者所實施。氣相沈積方法的例子包括熱燈絲化學氣相沈積(hot filament CVD)、射頻等離子化學氣相沈積(rf-CVD)、雷射化學氣相沈積(laser CVD, LCVD)、雷射剝蝕(laser ablation)、密合披覆鑽石塗覆製程(conformal diamond coating processes)、有機金屬化學氣相沈積(metal-organic CVD, MOCVD)、濺鍍(sputtering)、熱蒸發物理氣相沈積(thermal evaporation PVD)、離子化金屬物理氣相沈積(ionized PVD, IMPVD)、電子束物理氣相沈積(electron beam PVD, EBPVD)、反應性物理氣相沈積(reactive PVD)及其他類似方法。

此處所使用的「粗糙度(asperity)」意指一表面的粗糙程度，其係以該表面構造的許多不同特徵來描述。許多不同的量測結果可用以作為表面粗糙度的指標，例如表面尖峰或凸起的高度，以及凹入之凹谷或凹陷之深度。再者，粗糙度之量測包括該表面一特定區域之尖峰或凹谷的數目(亦即尖峰或凹谷的密度)，以及該尖峰或凹谷間的距離。

此處所使用的「金屬的」(metallic)意指一金屬或是兩種或多種金屬的合金。金屬材料的廣泛變化已為熟習該項技術者所熟知，如鋁(aluminum)、銅(copper)、鉻(chromium)、鐵(iron)、鋼(steel)、不銹鋼(stainless steel)、鈦(titanium)、鎢(tungsten)、鋅(zinc)、鋯(zirconium)、鉬

(molybdenum)等，亦包含上述材料的合金與化合物。

此處所使用的「介電質」(dielectric)」意指任何電性阻抗的材料。介電質材料可包含以下任意數目種類之材料但不限於以下所述，如玻璃、聚合物、陶瓷、石墨、鹼金屬與鹼土族金屬之鹽類以及上述材料之組成或複合物。

As used herein, “vacuum” refers to a pressure condition of less than 10^{-2} torr.

此處所使用的「真空」意指低於 10^{-2} 托耳(torr)的壓力條件。

此處所使用的「電耦合」(electrically coupled)意指結構間的連結關係，其可使電流可在結構之至少部分間流動。此定義意圖包含結構間具有實體上的接觸，以及結構間並未具有實體上的接觸。一般而言，兩電耦合的材料係可於兩材料間具有電位能或真實的電流。例如，兩平板以一電阻實體連結即為具有實體上的接觸，而可使電流於兩材料間流動。相對地，當兩平板係以一介電質材料分隔時即為不具有實體上的接觸，但是當連接於一交流電源上時，即可以電容性的方式使電流於兩者間流動。進一步而言，當足夠的能量提供時，電子可依據介電質的絕緣性質而穿透或跳越介電質材料。

此處所使用的「鄰接」意指靠近或接近至足以達到一所欲之效果。雖然在本發明的各層間最普遍及最佳為直接的實體接觸，但鄰接的描述可廣泛至容許分隔的特徵。

此處所使用的「熱電轉換(thermoelectric conversion)」

係關於熱能轉換為電能或電能轉換為熱能或熱能流。

此處所使用的用詞「實質上」意指動作、特徵、性質、狀態、結構、物品或結果達到完全或接近完全的程度。例如一物品「實質上」為封閉，意指該物品完全封閉或接近完全封閉。在某些狀況中，其相較於絕對完全真確上可允許的偏差程度取決於特定的文意關係。然而，一般而言該完全的接近程度將會與達到絕對及全然地完全時有同樣的結果。「實質上」同樣可使用於負面的意涵，代表完全地或接近完全地缺乏動作、特徵、性質、狀態、結構、物品或結果。例如，一組成中「實質上不具有」顆粒即指完全不具有顆粒，或是接近完全不具有顆粒以致於其效果與完全不具有顆粒時相同。換言之，當一組成中「實質上不具有」某成分或元素時，只要不會產生可量測出的效應，實際上組成中仍可含有該成分或元素。

此處所使用的用詞「約」係藉由提供一特定值可「稍微高於」或「稍微低於」數值範圍的端點，而為數值範圍的端點提供彈性。

此處所使用的複數個物品、結構元件、組成元素及/或材料，為方便起見可以一般表列的方式呈現。然而，這些表列應被解釋為表列中的每一元件均被視為一分離且獨特的物件。因此，該表列中的個別元件不應僅基於其被呈現於共同群組中且無對相反情況作出指示，即被解釋為同一表列任何其他物件實際上的均等物。

濃度、數量與其他數值資料可以範圍的形式來表示或

呈現。該範圍形式僅因其便利性與簡潔性而被使用，因此其應被彈性解釋為非僅包含範圍界限所明示描述之數值，且亦包含該範圍所包括之所有個別數值或次範圍，有如個別數值或次範圍被明示描述一般。舉例而言，一數值範圍「約 1 至約 5」應被解釋為非僅包含明示描述之約 1 至約 5，亦應包含該數值範圍中所包括的個別數值與次範圍。因此，該數值範圍包含了個別數值如 2、3 與 4 以及次範圍如由 1 至 3、由 2 至 4 與由 3 至 5 等，還有個別之 1、2、3、4 與 5。同樣的原則亦應用在僅描述一數值作為最小值或最大值的範圍。再者，無論所描述之範圍的廣度或特徵大小，這樣的解釋應一體適用。

本發明

第一圖說明一依據先前技術之現有結晶矽太陽能電池(10)。一抗反射層(12)係用以避免多餘之光由下方之矽層(14)表面反射。該抗反射層最常為氮化矽(silicon nitride)且為電絕緣的，雖然其他材料亦可被使用。第一圖所示之矽太陽能電池通常稱為 p-i-n 太陽能電池，因為該陽極區域(16)及陰極區域(18)之 n 及 p 摻雜係設置於一絕緣內層(20)的各側。一導電金屬網格(22)係埋設於該矽層中。該金屬網格一般係由銀於約 800 °C 下燒結而形成，或是其他導電金屬如銅或鎳。該金屬網格係以一顯著距離埋設於該絕緣層中，例如一般為約 400 至 500 微米(μm)。一導電金屬如銀或其他合適之材料亦可用於作為該陰極(24)。雖然在設計太陽能電池時有許多其他重要考量，其皆在熟習該項技術

者的知識範圍內。再者，前述描述對關於本發明之不同態樣與對該技術領域之貢獻的後續討論提供合適的背景。

在本發明的其中一態樣中，一類鑽碳電子裝置可包括一導電類鑽碳陽極、一鄰接於該類鑽碳陽極之非晶形電荷載子分隔層以及一鄰接於該電荷載子分隔層且相對於該類鑽碳陽極之陰極。在其中一特定態樣中，該導電類鑽碳陽極可包含一類鑽碳材料，該材料具有由約 $0\ \mu\Omega\text{-cm}$ 至約 $80\ \mu\Omega\text{-cm}$ 的電阻率(在 $20\ ^\circ\text{C}$ 下)，所以該材料係具有導電性。在另一態樣中，該類鑽碳材料的電阻率可為約 $0\ \mu\Omega\text{-cm}$ 至約 $40\ \mu\Omega\text{-cm}$ 。再者，該類鑽碳材料可具有由約 0.5 至約 1.0 的可見光透射率。該導電率與可見光透射率可為 sp^2 及 sp^3 鍵結碳含量、氫含量與選擇性導電添加物之函數。例如， sp^2 鍵結碳含量的增加可提高導電率但會減少透射率。相反地，氫含量與/或 sp^3 鍵結碳含量的增加可導致透射率的提高及導電率的降低。導電率及透射率亦為添加物如摻雜物或導電物質的引入所影響。

本發明之導電類鑽碳材料可使用於許多不同之應用，如但不限於太陽能電極、LED 電極或其他應用如導電性及透明電極，其亦具有化學鈍性及抗幅射損害性且容易製造。

根據本發明之一實施例，一類鑽碳電子裝置可包括一類鑽碳陽極，該陽極具有一導電類鑽碳材料，由約 30 原子百分比(atom%)至約 90 原子百分比之 sp^3 鍵結碳含量、由約 0 原子百分比至約 30 原子百分比之氫含量，以及由

約 10 原子百分比至約 70 原子百分比之 sp^2 鍵結碳含量。一電荷載子分隔層可耦合鄰接該類鑽碳陽極。再者，一陰極可鄰接該電荷載子分隔層且相對於該類鑽碳陽極。應提及的是，該「陽極」與「陰極」之用詞意欲為可相互替換的，且僅用以表示兩電極間的極性差異。

請參照第二圖所示，該類鑽碳電子裝置可為一太陽能電池(26)。在本發明之此實施例中，該非晶形電荷載子分隔層可為一非晶形半導體層(28)。該非晶形半導體層可由任何合適之材料所形成，如但不限於矽、砷化鎵(gallium arsenide)、磷化銦鎵 (gallium indium phosphide)、氮化銦鎵 (gallium indium nitride)、硒化銦銅 (copper indium diselenide)、碲化鎘(cadmium telluride)及上述材料的複合物或組成物。在其中一特定態樣中，該電荷載子分隔層可包含非晶形矽。結晶基(Crystalline-based)之電荷載子分隔層可特別用於形成太陽能電池。完全非晶形之電荷載子分隔層可用於熱電轉換裝置，例如可將熱轉換為電之裝置。

合適的電荷載子分隔層可使用許多不同方法形成，如但不限於氣相沈積、磊晶生長(epitaxial growth)或類似方法。最常見的是，可使用一來自於現有商業來源之起始材料如現有的非晶形矽晶圓。該晶圓可由切削一硬質矽晶錠或晶胚(boule)而形成。該晶圓可經由拋光而具有一光滑表面。另一方面，該半導體材料可使用氣相沈積或其他適合技術直接形成於一所欲之基材或陰極上。再者，該晶圓或半導體之表面可經蝕刻而粗糙化該表面，且/或可包括其他

特徵如金字塔形凹陷(pyramidal depression)或延伸部而增加該裝置的功能性表面積。

本發明之類鑽碳電子裝置可使該電荷載子分隔層之厚度有顯著之降低。此功效之其中一原因為任何埋設之金屬網格電極的減少或降低。本發明之類鑽碳陽極可使該半導體實質上為平面化。例如，本發明之裝置可不具有任何存在於現有矽太陽能電池之溝槽及/或金屬網格材料。作為一般的原則而言，本發明之電荷載子分隔層可具有由約 10 微米(μm)至約 300 微米的厚度，且較佳為由約 50 微米(μm)至約 150 微米，其中約 100 微米為目前的最佳厚度。導電類鑽碳材料的使用亦可避免那些較薄的半導體層產生翹曲現象。

該電荷載子分隔層最常配置為 p-i-n 或 p-n 接面。例如，第二圖顯示一 p-i-n 接面，其中該電荷載子分隔層包含一半導體層，半導體層之各側係摻雜有 p 或 n 摻雜材料。一 n 摻雜區域(30)可利用現有半導體層(28)之摻雜而形成。合適之 n 摻雜物可包括，但不限於磷(phosphorous)、砷(arsenic)、鉍(bismuth)、銻(antimony)及上述材料的組成物。同樣地，一 p 摻雜區域(32)可利用摻雜摻雜物於半導體層而形成。合適之 p 摻雜物可包括，但不限於硼(boron)、鋁(aluminum)、鎵(gallium)、銾(indium)、鉈(thallium)及上述材料的組成物。摻雜物的摻雜程度可經由過程中摻雜物濃度、溫度或其它類似參數來控制，該電荷載子分隔層可利用 p-n 配置的方式交替地形成分離的層。特別是，一 n

摻雜半導體層可形成鄰接於一 p 摻雜半導體層以形成該電荷載子分隔層。該半導體材料可利用如下之方式加以選擇性地摻雜，但不限於離子佈植(ion implantation)、驅入擴散(drive-in diffusion)、場效摻雜(field-effect doping)、電化學摻雜(electrochemical doping)、氣相沈積(vapor deposition)或其他類似方法。再者，該摻雜可藉由與半導體材料的共沈積而達成。例如，一硼來源氣體可與矽或其他半導體來源氣體同時存在於一氣相沈積腔室。

本發明之類鑽碳電子裝置可包括一陽極(34)，其包含一導電類鑽碳材料。本發明之導電類鑽碳材料代表一獨特種類的類鑽碳材料，其具有本案中所認明的性質如低電阻率及高透射率等。如前所述，這些性質至少部分與下列變數有關，如氫含量、sp² 與 sp³ 鍵結碳含量以及可選擇的添加物或摻雜物。最常見的是，該類鑽碳材料可利用合適的氣相沈積製程形成於半導體層上。此外，在其中一特定態樣中，該類鑽碳材料可為非晶形鑽石。

提高氫含量有助於增加透射率。該氫含量可結合遍佈於整個類鑽碳材料或實質上僅存在於材料的表面。在其中一態樣中，任何氫含量可實質上僅存在於該類鑽碳材料的外表面。作為一般原則而言，在其中一特定態樣中該氫含量之範圍可由約 0 原子百分比至 30 原子百分比。在另一特定態樣中，該氫含量之範圍可由約 15 原子百分比至 25 原子百分比。在又一態樣中，該導電類鑽碳材料可實質上不具有任何氫含量。然而，氫含量可藉由在類鑽碳材料的

沈積過程中提高氫氣濃度而增加。另一方面，一類鑽碳材料可使用氫氣予以熱處理以形成一類鑽碳的氫端鍵結表面層。一般而言，沈積可利用氣相沈積製程如化學氣相沈積而達成，儘管其他方法亦可為合適的。

增加氫含量亦可能伴隨著導電率的下降。因此，有時較理想的方式為引入相對少量的導電添加物以提高導電率。例如，導電金屬顆粒可結合於氫化之鑽碳材料中。再者，為了避免造成透射率過度降低，可使金屬顆粒粒徑及/或金屬顆粒濃度下降，適合的金屬顆粒可包括如銀、銅或其他相似材料。該顆粒可為任何合適的大小，雖然由約 1 奈米至約 1 微米一般均為合適，而由約 2 奈米至約 100 奈米亦為合適，且約 0.1 微米至約 0.6 微米係為較佳的。較小的顆粒大小可使透射率增加，但該類鑽碳材料的導電率亦會遭受相對的下降。同樣地，金屬添加物的濃度範圍一般可由約 2 體積百分比(vol%)至約 60 體積百分比，雖然最佳的顆粒大小與濃度可隨特定的顆粒材料、sp² 與 sp³ 鍵結碳含量以及氫含量而有顯著的改變。

該導電類鑽碳材料的另一重要變數係為 sp³ 鍵結碳含量。有利的是，sp³ 鍵結碳含量的增加可導致透射率的提高，因為材料的鑽石特性上昇。然而，其亦伴隨著導電率的下降。一般而言，該陽極可為導電類鑽碳材料且具有由約 30 原子百分比至約 90 原子百分比之 sp³ 鍵結碳含量。在較高的 sp³ 鍵結碳含量時，例如由約 50 原子百分比至約 90 原子百分比時，額外的添加物及/或摻雜物可加以引入

以增加導電率，而使材料可用以在裝置中作為導電電極。例如，摻雜以氮或其他類似的摻雜物可提供良好的效果而不會顯著降低透射率。

再者， sp^2 鍵結碳含量可有利於增加透射率。然而，如同氫含量一般， sp^2 鍵結碳在結晶結構中係為石墨態而為非導電性。因此，應考慮一適合的 sp^2 鍵結碳含量平衡。作為一般的原則而言，在其中一態樣中該類鑽碳材料可具有由約 10 原子百分比至約 70 原子百分比之 sp^2 鍵結碳含量。在另一實施例中，該導電鑽石材料可具有由約 35 原子百分比至約 60 原子百分比之 sp^2 鍵結碳含量。然而，該特定含量可隨氫含量、 sp^3 鍵結碳含量以及其他可選擇的添加物及/或摻雜物而有顯著的改變。然而，該 sp^2 鍵結碳含量較佳可為足以使該類鑽碳材料具有大於約 0.7 的透射率，且最佳為大於約 0.9。

該類鑽碳材料可利用任何合適的方式製作，如許多不同的氣相沈積製程。在本發明的其中一態樣中，該類鑽碳材料可使用陰極電弧法形成。許多不同的陰極電弧製程對於所屬技術領域中具有通常知識者已為習知，例如揭示於美國專利第 4,448,799、4,511,593、4,556,471、4,620,913、4,622,452、5,294,322、5,458,754 及 6,139,964 號專利，上述各專利係以引用文獻的方式結合於本案中。一般而言，陰極電弧技術涉及碳原子的物理氣相沈積(PVD)於靶材或基材。該電弧係利用大量的電流通過一作為陰極的石墨電極而產生，並以此電流氣化碳原子。若此碳原子含有

足夠的能量(亦即約 100 電子伏特(eV))，則其會撞擊靶材並附著於靶材表面以形成一含碳材料，例如非晶形鑽石。非晶形鑽石可塗覆於幾乎任何金屬基材上，且一般不會產生或是實質上甚低的接觸電阻。一般而言，撞擊之碳原子的動能可藉由改變基材上的負偏壓而加以調整，且沈積速率可利用電弧電流加以控制。控制上述及其他參數亦可調整碳原子四面體配位的扭曲程度及幾何型態，或者是非晶形鑽石材料的配位(亦即例如，高負偏壓可加速碳原子並增加 sp^3 鍵結)。藉由測量材料的拉曼光譜可決定其 sp^3/sp^2 的比例。然而，應留意的是，非晶形鑽石層的扭曲四面體配位部分一般不是純粹的 sp^3 或 sp^2 ，而是位於中間值的鍵結範圍。再者，增加電弧電流可以提高靶材的撞擊率而具有高碳離子流率。同時，亦可提高溫度而使沈積的碳轉換為更穩定的石墨態。因此，類鑽碳材料之最終配置與成分(亦即能階、NEA 及放射表面粗糙度(emission surface asperity))可藉由調控材料形成時的陰極電弧條件而加以控制。

此外，其他製程亦可用以形成類鑽碳，包括不同的氣相沈積製程如化學氣相沈積或其他類似製程。在製備較高結晶化之類鑽碳時，可使用化學氣相製程。類鑽碳的化學氣相沈積(CVD)一般可將一碳源氣體在高溫下引入一設有沈積基材的腔室中而達成，該基材例如半導體或電價載子分隔層。類鑽碳一般係利用物理氣相沈積而加以沈積，其涉及使碳原子在較低的沈積與電漿溫度(例如 100 °C)下撞

擊基材。由於此類 PVD 法的低溫條件，碳原子非位於熱平衡的位置上。因此，該薄膜可能較不穩定而有較高的內應力。另一方面，CVD 製程可用以沈積類鑽碳。若沈積溫度較高(例如 800 °C)時，鑽石將成長為結晶化的 CVD 鑽石薄膜。一合適之 CVD 製程例子為藉由在部分真空(millitorr)下裂解乙炔(C_2H_2)與氫氣的射頻(13.6 MHz)CVD。另一方面，脈衝式 DC 可用以取代射頻 CVD。在非晶形鑽石的情況中，陰極電弧或雷射剝蝕(laser ablation)之沈積可形成合適的層。導電類鑽碳材料可用以作為陽極，且亦可選擇性地作為本發明裝置的陰極。

陽極與/或陰極的形成可進一步透過密合披覆類鑽碳層的沈積而更為便利。密合披覆類鑽碳塗覆製程相較於現有鑽石層製程可提供數個優點。密合披覆鑽石塗覆可實施於大範圍的不同基材，包含非平面基材。一生長平面可在鑽石生長條件下且無偏壓存在下進行預處理而形成一碳層。該鑽石生長條件可為現有之鑽石氣相沈積條件而無須施加偏壓。因此，可形成一厚度一般可低於 100 埃(angstroms)之碳薄膜。該預處理步驟可在任何生長溫度下實施，例如由約 200 °C 至約 900 °C，儘管低於約 500 °C 的較低溫度為較佳。在不限於任何特定理論之情況下，該碳薄膜似乎可在短時間內形成，如在 1 小時內，且為氫端鍵結(hydrogen terminated)的非晶形碳。

隨著該碳薄膜的形成，該生長表面而後可施以鑽石生長條件以形成該類鑽碳或非晶形鑽石層。該鑽石生長條件

可為通常使用於傳統氣相沈積鑽石生長的條件。然而，與現有非晶形鑽石薄膜生長不同的是，使用上述預處理步驟製造的非晶形鑽石會導致一密合披覆非晶形鑽石膜，其一般實質上於整個生長表面上開始生長且實質上不需保溫時間(incubation time)。

該類鑽碳材料之其中一有利於電子放射的態樣為許多碳原子係以扭曲四面體配位的方式鍵結。四面體配位使碳原子保留 sp^3 的鍵結特性而可提供複數個有效能階，其係由於碳原子鍵結在扭曲四面體配位中的鍵結長度差異化所致。

在本發明的其中一態樣中，該電子裝置的上外露層係配置為可促進能量吸收的形式。特別如第二圖所示，該外層的表面積可利用向外延伸的成型特徵如金字塔形而加以提昇。然而，其他形狀的成型特徵亦適用於本發明。此不但增加暴露於光或其他能量來源的表面積，且相較於該裝置總面積亦提供較高的接面表面積。再者，該類鑽碳材可具有一進一步增加表面積的表面粗糙度，其係發揮於較上述說明之金字塔形特徵為小的尺度上。第四圖為一適用於本發明之類鑽碳材料的顯微鏡圖。該特徵一般具有數十微米的大小，但類鑽碳材料可具有奈米範圍的粗糙度。在其中一態樣中，該類鑽碳材料具有一高度由約 10 至約 10,000 奈米的表面粗糙度。在另一態樣中，該類鑽碳材料可具有一由約 10 至約 1,000 奈米的粗糙度高度。在又一態樣中，該類鑽碳材料可具有一約 800 奈米的粗糙度高度。在復一

態樣中，該粗糙度高可為約 100 奈米。再者，在其中一態樣中該粗糙度可具有每平方公分放射面積至少約 1 百萬的尖峰密度。在另一態樣中，該尖峰密度可為每平方公分面積至少約 1 億的尖峰密度。在又一態樣中，該尖峰密度可為每平方公分面積至少約 10 億的尖峰密度。在復一態樣中，該粗糙度可包括約 800 奈米的高度與每平方公分放射面積至少約或大於 1 百萬的尖峰密度。在又一態樣中，該粗糙度可包括約 1,000 奈米的高度與每平方公分面積至少約或大於 10 億的尖峰密度。

如前所述，許多不同的摻雜物可強化或控制本發明之導電類鑽碳材料的導電率。最常使用的合適摻雜物可包括硼、氮、矽、磷、鋰、導電金屬或上述摻雜物的組成物，儘管其他材料亦可為有效的。硼摻雜的類鑽碳材料可具有高透射率且亦為可導電的。例如，氫化硼摻雜之類鑽碳材料可利用包含一碳源及一硼源氣體的射頻化學氣相沈積製程而形成。非限定的碳源氣體實例可包括甲烷與乙烯。同樣地，非限定的硼源氣體實例可包括 BH_3 與 B_2H_2 ，儘管其他硼氣體亦可使用。此本發明之氫化硼摻雜鑽石材料與其他類鑽碳材料可作為導電層、鈍化層與抗反射層。因此，可減少使用現有之 SiN 抗反射層。同樣地，可減少或完全不使用鈍化步驟及技術。該類鑽碳材料可強化其對於機械刮損及化學侵蝕的抗性。再者，在形成硼摻雜類鑽碳材料時可加入一選擇性的金屬材料。例如，可在氣相沈積時引入銀或其他金屬蒸氣。

依據本發明，一電子裝置可包括一類鑽碳電子陽極與/或陰極，其基本上為導電類鑽碳所構成。此在形成太陽能電池時特別有用。在此情況下，該太陽能電池之陽極可無須使用任何金屬網格或其他任何會減損透射度之材料。現有之金屬導線可形成於該類鑽碳陽極的周緣，而可用以結合該電子裝置而作為一完整電路之一部分。另一方面，該陽極可藉由沈積類鑽碳於一金屬層如銀膏或其他合適的導電層上而形成。

本發明之導電類鑽碳陽極或陰極可為任何具功能性之厚度。然而，該陽極一般可具有由約 0.01 微米至約 10 微米的厚度。

再者，該陰極可使用任何合適的導電材料製成。非限定的合適導電材料實例可包括銀、金、錫、銅、鋁及上述材料的合金。另一方面，該陰極的至少一部分可由導電類鑽碳材料所形成。儘管使用與前述相同的參數設定，陰極的透射率常為較不重要的。因此，相較於陽極側較高的 sp² 碳鍵結含量常為可容許的，亦無須任何添加物或摻雜物。

在本發明之又一詳細態樣中，該電荷載子分隔層可形成一多接面太陽能電池。該多接面可配置為具有多種能階。一般而言，包含單一接面之材料可吸收某一特定能階的光。藉由連續製備與配置多個接面於該裝置中，每一接面可具有不同的能階。因此，大部分比例的入射能量中可轉換為可用之功如電力。較高能階之材料可設置於較低能階材料之上方，亦即較接近於陽極與光入射側。該電荷載

子分隔層可具有多個 p-n 或 p-i-n 接面以形成多接面太陽能電池。每一層的能階可藉由改變摻雜物濃度、種類及/或半導體材料如矽、鎵基材料以及類似材料來加以調整。

另一方面，該電荷載子分隔層可包括一具有成分變化的材料，包括碳及半導體。此方法具有可減少鄰接層間的热應力不吻合或藉由削減分離層的優點。該電荷載子分隔層可包含一具有成分變化的碳及半導體材料。例如，該電荷載子分隔層可由純非晶形矽變化至碳化矽(例如在 10/20/30/40/50% 矽之分離層或藉由一材料的連續變化)，而使一碳化矽層鄰接於該陽極的類鑽碳材料。可選擇地，每一層可漸進地摻雜而在較高的碳含量下具有較高的能階。成分的變化可藉由(例如)改變氣源濃度或對應濺鍍靶材的衝擊能量而達到。

在本發明的其中一態樣中，該成分變化材料可包括至少四分離的成分變化層。一般而言，可形成由 4 至約 10 個變化層，較佳為由 4 至約 6 層。另一方面，使用氮化銦鎵的全光譜太陽能電池亦可適於本發明的應用。

作為本發明的另一優點，每一陽極、陰極與電荷載子分隔層皆可在低於約 750 °C，較佳為低於 650 °C 的溫度下形成或製備。此低溫製程可避免或顯著降低翹曲現象。此外，非晶形鑽石具有高幅射硬度因此可抵抗經長時間所產生的老化與劣化。相對地，一般半導體材料容易因紫外光而劣化，且經長時間傾向變為較不可靠。使用非晶形或類鑽碳材料進一步具有下列優點，即可降低各層間的热不相

吻合。例如，矽、碳化矽及類鑽碳皆具有約 $4 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的熱膨脹係數(在接近本發明所使用的製程溫度時)，其可大幅減少製程間與後的熱應力不吻合。此效應亦減少分層現象，因為當實質上該裝置的所有層在熱循環及其可能用途上皆具有類似的熱膨脹性質時，各層間之界面仍可維持界面強度。依據本發明所形成的太陽能電池可具有由約 18% 至 25% 的轉換效率，儘管藉由具判斷力之最佳化與基於本發明之教示的材料選擇可能進一步獲致更佳的性能。例如，具變化與/或多接面之實施例可使效率超越現有太陽能電池之效率(15-18%)達約 10%。

目前以半導體為基礎的太陽能電池(單晶及多晶)一般包括深埋於光吸收側的銀網格以及與該深埋銀網格相交於背側的全覆面鋁層。當矽層變薄時，燒結銀粉以形成連續體，以及使銀擴散越過上方抗反射層及背側鋁層的加工溫度(例如 800°C)可導致翹曲現象。此係由於矽之熱膨脹係數遠低於銀或鋁所致。然而，當類鑽碳取代鋁時，類鑽碳的熱膨脹係數可與矽匹配。由於鋁通常覆蓋該矽層的整個背側，該導電類鑽碳並不會扭曲該非晶形矽薄層。特別是，該矽或半導體層無須在現行的高溫(例如約 800°C)下加工。再者，類鑽碳可與矽形成優異的歐姆接觸，進而使額外的銀塗覆無須經過銀的高溫燒結，而僅需要例如約 300°C 的低溫燒結。

再者，該類鑽碳電子裝置整體可為一堅硬的組成，且各層可與鄰接層與/或元件形成連續的密切接觸。上述的組

件可採用各種不同的配置且可以不同的材料製成。各層皆可使用任意數目的已知技術而形成，例如但不限於氣相沈積、薄膜沈積、預成型固體、粉末化層、網版印刷或其他類似技術。在其中一態樣中，各層係以氣相沈積技術如 PVD、CVD 或任何其他已知之薄膜沈積製程而形成。在其中一態樣中，該 PVD 製程係為濺鍍或陰極電弧。

所屬技術領域中具有通常知識者將迅速瞭解其他可或應加入於第二圖之組成的組件，以達成特定的目的或製造特定的裝置。舉非限定之實例而言，一連結導線可放置於陰極與陽極間以形成一完整的電路，且可使電流通過而可用以啟動一或多個裝置(未顯示)或執行其他工作。

在一選擇性的步驟中，該類鑽碳電子裝置可在一真空爐中進行熱處理。熱處理可改善不同材料界面間的熱與電性質。該類鑽碳電子裝置可施以熱處理以結合界面的邊界並減少材料的缺陷。一般熱處理溫度可介於由約 200° C 至由約 800° C 間，而較佳為 350° C 至由約 500° C 間，取決於所選擇的特定材料。

下列實例說明依據本發明來製造電子裝置的不同方法。然而，應理解的是以下所述的內容僅為本發明之原理應用的示範或說明。許多的修改與不同的成分、方法與系統可由所屬技術領域中具有通常知識者在不偏離本發明的精神與範圍下而設計。附加的申請專利範圍意欲包含如此的修改與安排。因此，雖然本發明已於上述內容中特定地描述，下列實例將提供進一步的細節以與本發明的數個特

定實施例產生連結。

實施例 1

第三圖說明一依據本發明之具成分變化的太陽能電池。一氣相沈積非晶形矽膜(40)作為光電基材。該非晶形矽膜係透過化學氣相沈積塗覆於矽-碳層上。層(42)、(44)、(46)、(48)與(50)分別具有矽-碳比為 10:90、20:80、30:70、40:60 與 50:50(碳化矽)。各層係加以摻雜而使該成分變化部分代表一單一之 p-n 接面。一導電類鑽碳膜(52)(厚度約 10 微米)係沈積於該碳化矽層(50)。該類鑽碳係在乙炔之部分真空及 13.6 MHz 的條件下形成該亦為光可透射的類鑽碳。所獲得之太陽能電池具有能階為 1.1 eV 的矽層至 3.3 eV 的碳化矽層，其可涵蓋大部分的可見光範圍，例如紅光為約 1 eV 而藍光為約 3 eV。

當然，應理解的是上述的安排僅用以說明本發明理論的應用。許多的修改與其他的安排可由熟悉該項技術者在不偏離本發明的精神與範圍下所設計出來，且附加的申請專利範圍意欲包含如此的修改與安排。因此，當本發明已於上述內容中特定與詳盡地描述，以與目前被認為是本發明之最實際與最佳的實施例產生連結時，以下所述的內容對於所屬技術領域具有通常知識者將為明顯的：在不偏離本發明的精神與理論下所進行修改不限於以下所述，包括尺寸、材料、形狀、形式、功能以及操作、組合與結合之方式的改變。

【圖式簡單說明】

第一圖為依據先前技術之現有矽太陽能電池之側視剖面圖。

第二圖為依據本發明之一實施例的類鑽碳複合太陽能電池之側視剖面圖。

第三圖為依據本發明之另一實施例的具有成分變化之類鑽碳複合太陽能電池之側視剖面圖。

第四圖為用以說明粗糙度尺寸與形狀之類鑽碳材料其掃描式電子顯微鏡(SEM)圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|--------------|---------------|
| (10)結晶矽太陽能電池 | (12)抗反射層 |
| (14)矽層 | (16)陽極區域 |
| (18)陰極區域 | (20)絕緣內層 |
| (22)導電金屬網格 | (24)陰極 |
| (26)太陽能電池 | (28)非晶形半導體層 |
| (30)n 摻雜區域 | (32)p 摻雜區域 |
| (34)陽極 | (40)氣相沈積非晶形矽膜 |
| (42)層 | (44)層 |
| (46)層 | (48)層 |
| (50)層 | (52)導電類鑽碳膜 |

五、中文發明摘要：

本發明揭示及描述可增進電子裝置性能的材料、裝置及方法如太陽能電池、熱電轉換裝置及其他電子裝置。在其中一態樣中，一類鑽碳電子裝置可包括一導電類鑽碳陽極、一鄰接於該類鑽碳陽極之非晶形電荷載子分隔層以及一鄰接於該電荷載子分隔層且相對於該類鑽碳陽極之陰極。此外，在另一態樣中，該導電類鑽碳材料具有由約 30 原子百分比至約 90 原子百分比之 sp^3 鍵結碳含量、由約 0 原子百分比至約 30 原子百分比之氫含量以及由約 10 原子百分比至約 70 原子百分比之 sp^2 鍵結碳含量。在又一態樣中，該 sp^2 鍵結碳含量係為足以提供該導電類鑽碳材料大於約 0.7 之可見光透射率。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一類鑽碳電子裝置，其包含

一導電類鑽碳陽極；

一鄰接於該類鑽碳陽極之非晶形電荷載子分隔層；以及

一鄰接於該電荷載子分隔層且相對於該類鑽碳陽極之陰極。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中該導電類鑽碳材料具有由約 30 原子百分比至約 90 原子百分比之 sp^3 鍵結碳含量、由約 0 原子百分比至約 30 原子百分比之氫含量以及由約 10 原子百分比至約 70 原子百分比之 sp^2 鍵結碳含量。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述的裝置，其中該 sp^2 鍵結碳含量係為足以提供該導電類鑽碳材料大於約 0.7 之可見光透射率。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中該導電類鑽碳材料係為導電非晶形鑽石。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中該非晶形電荷載子分隔層係為一非晶形半導體層。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的裝置，其中該非晶形半導體層包括選自由矽、砷化鎵(gallium arsenid)、磷化銦鎵(gallium indium phosphide)、氮化銦鎵(gallium indium nitrid)、硒化銦銅(copper indium diselenide)、碲化鎘(cadmium telluride)及其複合或組成物所構成之群組中之非

晶形材料。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的裝置，其中該非晶形電荷載子分隔層係為非晶形矽。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中該非晶形電荷載子分隔層包括一摻雜物。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的裝置，其中該摻雜物包括選自由磷、砷、銻、銻、硼、鋁、鎳、銻、鉍及其上述摻雜物的組成物所構成之群組中之材料。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中該非晶形電荷載子分隔層係為一 p-n 或 p-i-n 接面。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述的裝置，其中該類鑽碳電子裝置係為一太陽能電池。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述的裝置，其中該非晶形電荷載子分隔層進一步包含複數 p-n 或 p-i-n 接面以形成一多接面太陽能電池。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中該非晶形電荷載子分隔層包含一具有成分變化之含碳及矽材料。

14. 如申請專利範圍第 1 項所述的裝置，其中電荷載子分隔層係實質上為平面化。

15. 一形成類鑽碳電子裝置的方法，其包含：
形成一陰極於一非晶形電荷載子分隔層上；以及
耦合一導電類鑽碳陽極於該非晶形電荷載子分隔層上且相對於該陰極。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述的方法，其中該導電

類鑽碳陽極之耦合進一步包括形成該導電類鑽碳陽極於該電荷載子分隔層上且相對於該陰極。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述的方法，其中該導電類鑽碳陽極與該陰極之形成係發生於低於約 750 °C 之溫度下。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述的方法，其中該陰極係為導電類鑽碳陰極。

19. 如申請專利範圍第 15 項所述的方法，其進一步包含摻雜該非晶形電荷載子分隔層以形成 p-n 或 p-i-n 接面。

20. 如申請專利範圍第 15 項所述的方法，其中該陰極之形成係包括一氣相沈積製程。

十一、圖式：

如次頁

類鑽碳陽極之耦合進一步包括形成該導電類鑽碳陽極於該電荷載子分隔層上且相對於該陰極。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述的方法，其中該導電類鑽碳陽極與該陰極之形成係發生於低於約 750 °C 之溫度下。

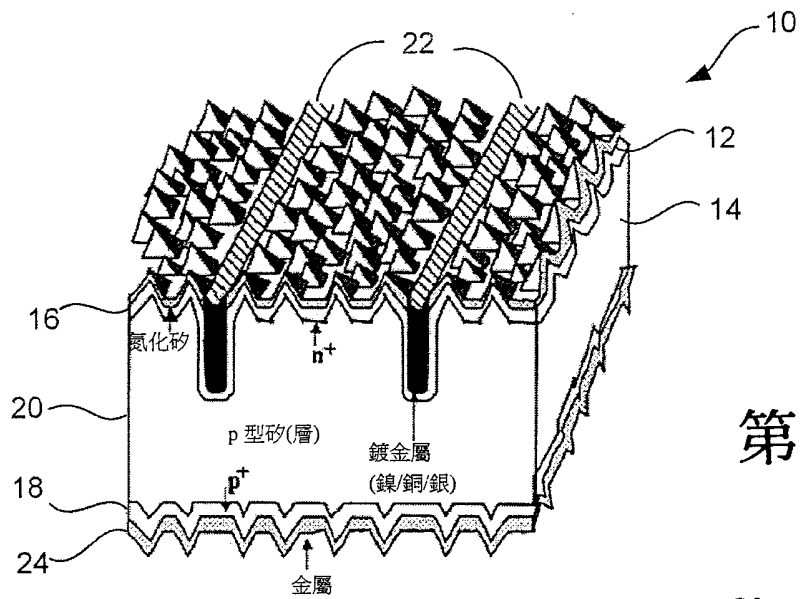
18. 如申請專利範圍第 17 項所述的方法，其中該陰極係為導電類鑽碳陰極。

19. 如申請專利範圍第 15 項所述的方法，其進一步包含摻雜該非晶形電荷載子分隔層以形成 p-n 或 p-i-n 接面。

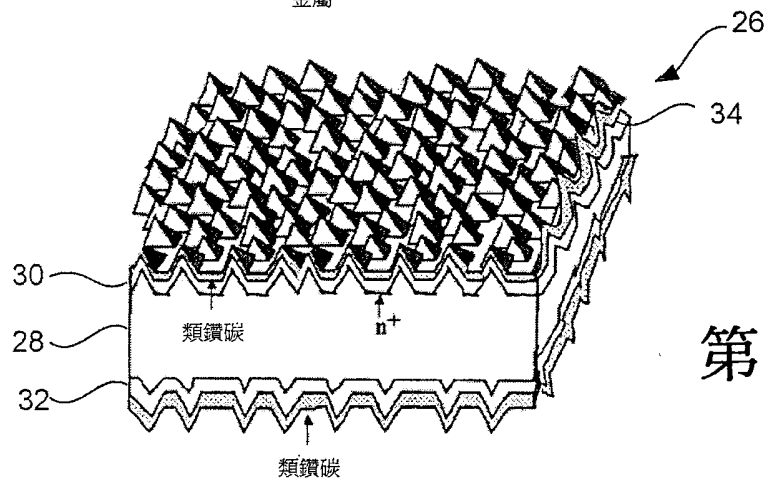
20. 如申請專利範圍第 15 項所述的方法，其中該陰極之形成係包括一氣相沈積製程。

十一、圖式：

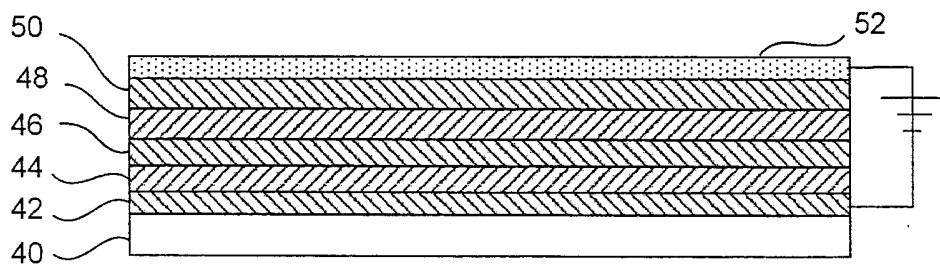
如次頁



第一圖



第二圖



第三圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(二)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(26)太陽能電池

(28)非晶形半導體層

(30)n 摻雜區域

(32)p 摻雜區域

(34)陽極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：