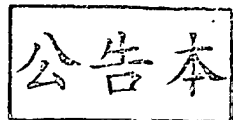


本局於收
時黏貼條碼

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： 96120048

※申請日期： 96.6.5

※IPC 分類： C75D 7/46, (2006.01)

7/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電鍍製程

PLATING PROCESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料有限公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS, L. L. C.

代表人：(中文/英文)(簽章) 弗里基 達瑞爾 P/FRICKEY, DARRYL P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號

455 Forest Street, Marlborough, MA 01752, U. S. A.

國 籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 阿蒂斯 喬治 R / ALLARDYCE, GEORGE R.

2. 巴斯 凱文 / BASS, KEVIN

3. 勒斯基 喬齊 / RASCH, JOACHIM

國 籍：(中文/英文) 1. 2. 英國/U. K. 3. 德國/GERMANY

9、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：

1. 美國 2006 年 6 月 5 日 60/810,954 （主張優先權）

2. 美國 2006 年 10 月 27 日 11/588,520 （主張優先權）

☐ 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】

本發明大體而言係關於金屬電鍍領域。詳言之，本發明係關於光伏裝置(photovoltaic device)之金屬電鍍領域。

【先前技術】

光伏裝置，如：太陽能電池，通常包含半導體晶圓，該半導體晶圓形成單一的大PN接面。當電磁輻射(如：陽光)入射其中時，接面在裝置中產生電載子並產生電流，該電流必須經匯集且傳輸至外部電路。所產生之電流大致上與入射的輻射成比例。金屬圖案(metallic pattern)與PN接面之兩側呈歐姆接觸以匯集電流。此等金屬圖案需提供低電阻路徑以使所產生之電流的電阻損失減至最低。該金屬圖案必須在其實體範圍(physical extent)做限制，尤其是在裝置的正面，以便於將該阻擋入射輻射能量(亦即，以電流產生為目的而流失之能量)的表面積減至最小。典型地，該正面金屬圖案包含非常高導電性材料的狹窄長條。

在平板矽太陽能電池的製造中，令人滿意的金屬圖案可藉由下述方式獲得：施加歐姆接觸之薄型圖案化層及阻障層材料，以及於隨後再進行金屬化。一種金屬化方法是使用銀膠(silver paste)進行網版印刷(screen-print)，該銀膠提供具有足夠低電阻的厚導體以供許多應用。然而，該銀膠本身並不具有足夠低的電阻以提供最理想的太陽能電池性能。因此需要更能導電的材料，如鍍銀或鍍銅，以將該會降低太陽能電池效率的電阻損失減至最低。銀以電解方

沉積於光伏裝置上，其中係透過輻射能的使用而於裝置中產生電流。在此等電解銀電鍍製程中，當於該裝置的一表面施加電壓，同時以輻射能照射該裝置的相對表面時，則達到銀層的均勻沉積。

用於此等光輔助型電鍍(light assisted plating)的習知銀電鍍浴為含氰化物的電鍍浴。然而，使用含氰化物的電鍍浴卻增添了許多顧慮，如：操作、廢料處理以及環境的顧慮。在工業上仍期望獲得適用於光伏裝置之光輔助型電鍍的電鍍浴，其中此等電鍍浴並不含氰化物。美國專利第5,882,435(Holdermann)揭露一種由結晶矽所製成的太陽能電池之電鍍製程。此專利使用含氰化物的銀電鍍浴作為實例。雖然此專利確實提及可使用不含氰化物的銀電鍍浴，但其亦說明此種不含氰化物的銀電鍍浴在照射條件下不具有足夠的安定性。

因此，在工業上，對於合適的不含氰化物之金屬電鍍浴仍保有需求，尤其是銀電鍍浴，該銀電鍍浴可用於以輻射能照射之電鍍製程，且此等電鍍浴在使用條件下具有足夠的安定性。

【發明內容】

本發明彌補了前述的缺陷，提供用於電鍍位在展現光伏效應的光敏裝置(“光伏裝置”)上之電氣接點的方法，包含：提供具有至少二個主要表面之半導體晶圓，該晶圓具有光伏接面形成於其中，以致於當該晶圓的主要表面之其中一者曝露於光時，負電荷係匯集於該主要表面之第一者

及正電荷係匯集於該主要表面之第二者；使該晶圓與不含氰化物之金屬電鍍浴接觸；施加電位於該電鍍浴；以及使該晶圓曝露於光，以在該第一主要表面沉積金屬層，其中該電鍍浴為水溶液且包含金屬離子、至少一種水溶性含硝基化合物、至少一種界面活性劑、至少一種醯胺基化合物、以及至少一種選自水溶性胺基酸、水溶性磺酸、及其混合物之成分。

另一具體例中，係在晶圓與不含氰化物之金屬電鍍浴接觸之前，於第二主要表面上提供金屬塗佈物。該具體例中，係發生金屬遷移，該金屬從該第二主要表面的塗佈物遷移至電鍍浴中，接著再從電鍍浴遷移至帶負電荷的第一主要表面。

本發明所使用之不含氰化物的金屬電鍍浴在用於光輔助型電鍍之照射條件下具有足夠的安定性，以在符合所欲規格之光伏裝置上提供金屬沉積物。

【實施方式】

本說明書全文所採用之術語“電鍍”意指金屬層的沉積，如文中所指，係藉由例如電鍍或無電電鍍進行沉積。”沉積”及“電鍍”在本說明書全文中可交換使用。該不定冠詞“一”(“a”及“an”)係意欲同時包含單數及複數。除非文中另外清楚指示，否則下列縮寫具有下列涵義： $^{\circ}\text{C}$ =攝氏度數；g=克；mL=毫升；L=升；A=安培；dm=分米； μm =微米；以及nm=奈米。除非文中另外指示，否則所有百分比及比率皆以重量表示。所有範圍皆包含上下限值且可依

任何順序組合使用，除非此等數值範圍顯然受到總和至多100%之限制外。

大範圍種類的光伏裝置均可使用於本發明，例如，舉例而言，太陽能電池。此等光伏裝置典型地係使用半導體基材製造，例如半導體晶圓。於一具體例中，太陽能電池係由單晶或多晶或非晶系矽晶圓組成。於另一具體例中，太陽能電池係由多晶矽晶圓組成。雖然下文之敘述係有關矽晶圓，但所屬技術領域中具有通常知識者應察知其它適合的半導體晶圓，例如鎳-砷化物、矽-鍺、及鍺，亦可適宜地與本發明併用。當使用矽晶圓時，該等矽晶圓典型地具有P型基極摻雜(p-type base doping)。

晶圓可為圓形、方形或矩形，或可為任何適合的形狀。此等晶圓可具有廣泛的尺寸變化。例如：圓形晶圓可具有150nm、200nm、300nm、400nm或更大的直徑。

晶圓的背面係經金屬化。該背面可完全經金屬塗佈或該背面可部分經金屬塗佈，以形成例如柵極(grid)。此等背面之金屬化可由各種技術提供，且可在晶圓正面之金屬化之前施行或是與晶圓正面之金屬化同時施行。於一具體例中，金屬塗佈物係以導電膠形式施加於背面，該導電膠為例如含銀膠、含鋁膠或含銀與鋁膠。此等導電膠典型地包含嵌埋於玻璃基質及有機黏結劑中之導電性顆粒。導電膠可經由多種技術施加至晶圓，例如網版印刷。施加導電膠後，係進行烘烤(fire)以移除該有機黏結劑。當所使用之導電膠含有鋁時，鋁係部分地擴散入該晶圓背面，或如果所

使用之導電膠亦含有銀時，則鋁可與銀形成合金。使用此等含鋁膠可改善電阻接觸(resistive contact)並提供" P^+ "摻雜區。亦可藉由先施加鋁或硼，再於隨後進行交互擴散(interdiffusion)，以產生重摻雜" P^+ "型區。於一具體例中，可在施加背面金屬塗佈物之前，將含鋁膠施加至背面並烘烤。來自經烘烤之含鋁膠的殘餘物可視需要在背面金屬塗佈物施加之前移除。於另一具體例中，可將晶種層(seed layer)沉積於晶圓背面並且可藉由無電電鍍或電解電鍍將金屬塗佈物沉積於該晶種層上。藉由使用本發明，位於晶圓背面之晶種層上的此等金屬沉積可與晶圓正面的金屬沉積同時施行。

為了提供晶圓正面經改良之光射入幾何以降低反射，該表面可視需要進行結晶定向組織蝕刻(crystal-oriented texture etching)。為了產生半導體接面，係於晶圓正面進行磷的擴散或離子植入以產生 n 型摻雜區以及提供具有 PN 接面之晶圓。

可視需要將介電層加至該晶圓正面。此等介電層可同時作為鈍化層及抗反射層。合適的介電層包含，但不限於：氧化矽層，如 SiO_x ；氮化矽層，如 Si_3N_4 ；氧化矽層及氮化矽層的組合；以及氧化矽層及/或氮化矽層與氧化鈦層如： TiO_x 的組合。前述式中， x 為氧原子的數目。此等介電層可藉由數種技術沉積，例如各種氣相沉積方法。

晶圓正面典型地含有金屬化之圖案。例如，晶圓正面可由電流匯集線與電流匯流排組成。相對於電流匯流排，

電流匯集線典型地為橫向且典型地具有相當精細的結構(亦即，尺寸)。

於一具體例中，該晶圓正面可使用導電膠進行金屬化，該導電膠可與用於晶圓背面的任何導電膠相同或不同。用於將晶圓正面金屬化的導電膠典型地不含鋁。用於晶圓背面及正面之任何導電膠的烘烤可於一操作中進行或於個別操作中進行。除了別的因素外，用於烘烤導電膠的溫度將取決於所使用之特定導電膠、所使用之任何介電層(或抗反射層)的厚度。此等溫度之選擇係所屬技術領域中具有通常知識者能力之內所能完成者。此外，所屬技術領域中具有通常知識者應察知該烘烤製程可於含氧氛圍、惰性氛圍、還原氛圍或此等之任何組合下進行。例如，該烘烤可在含有少許氧之氛圍中以第一溫度進行，接著再於惰性氛圍或還原氛圍下以第二溫度進行，其中該第二溫度比該第一溫度更高。

於烘烤製程之後，該晶圓可視需要與緩衝之酸溶液接觸，例如緩衝之氫氟酸溶液，以移除於烘烤程序期間所產生的任何氧化物。此等接觸可藉由噴灑該溶液至該晶圓上或藉由浸漬該晶圓至此等溶液中或藉由其它適當的方式進行。

於另一具體例中，該晶圓正面係塗佈有視需要之抗反射層，如氮化矽。之後再將溝槽圖案界定於該晶圓的正面上。該溝槽圖案延伸穿越該抗反射(或介電)層並進入該晶圓之半導體主體。該等溝槽可延伸 1 至 25 μm 的深度至該

晶圓之半導體主體內。較深及較淺的溝槽深度均可使用。各種方法均可用來形成溝槽圖案，例如，但不限於：雷射剝蝕、機械方法及微影製程，所有該等方法皆為此技藝所熟知。此類機械方法包含鋸切及劃痕。典型的光微影製程包含將可成像材料配置於該晶圓表面上，圖案化該可成像材料以形成溝槽，將溝槽圖案轉移至該晶圓，把金屬層沉積於溝槽圖案以及移除可成像材料。於一具體例中，係在使金屬層沉積於溝槽圖案的步驟之前將該可成像材料移除。於另一具體例中，係在使金屬層沉積於溝槽圖案的步驟之後將該可成像材料移除。當該可成像材料存在於金屬沉積步驟期間時，此等可成像材料應避免任何會吸收金屬沉積步驟期間所使用之輻射波長之染料，如對比染料。存在於電鍍步驟期間的可成像材料應含有對電鍍步驟期間所使用之輻射波長呈可穿透之染料。

當該可成像材料為液體時，此等材料可藉由任何適當的技術配置於該晶圓表面，例如，但不限於：旋轉塗佈、刮刀成形、簾幕塗佈及滾筒塗佈。當該可成像材料為乾膜時，此等材料可藉由層合(lamination)方式配置於該晶圓表面。

該可成像材料的圖案化係藉由將該可成像材料透過遮罩曝露於光化輻射而完成。光化輻射的選擇將視所選用之特定可成像材料而定。適合的光化輻射波長包含，但不限於：500nm 至低於 200nm，例如 430nm、405nm、365nm、248nm 及 193nm，與極紫外光(EUV)及電子束。雷射亦可

用於將該可成像材料圖案化。

接下來將可成像材料之圖案轉移至該晶圓基材。圖案轉移可使用濕式化學蝕刻技術或使用乾式蝕刻技術進行。適合的乾式蝕刻技術包含，但不限於：電漿蝕刻，例如反應性離子蝕刻。該溝槽圖案典型地係由相對狹小的橫截面尺寸之線條(該等線條為電流匯集線)以及相對粗的橫截面尺寸之線條(該等線條為匯流排)所組成。該匯流排相對於電流匯集線呈橫向。

該可成像材料可利用適當的聚合物去除劑移除，例如彼等由 Rohm and Haas Electronic Materials(Marlborough, Massachusetts)所販售者。此等去除劑可為鹼性、酸性或實質上中性。

無論該用於形成溝槽圖案的技術為何，此等溝槽可視需要與酸(如：氫氟酸)或鹼接觸以建構(texture)或粗糙化該溝槽表面構造。視需要地，可使用 n 型摻雜劑進行另一擴散製程，而於溝槽區產生" n^{++} "摻雜。

導電膠典型地係沉積於該晶圓正面的溝槽中。晶圓背面可於該正面之前、該正面之後、或與該正面同時金屬化。當該背面使用導電膠予以金屬化時，該正面與背面係典型地於單一步驟烘烤。

在該晶圓之正面圖案與背面使用導電膠予以金屬化之後，接著將金屬層沉積於該正面導電性圖案上。此等金屬層可為任何適當的導電性金屬，例如金、銀或銅，而典型為銀。於一具體例中，該經沉積之金屬層係由該導電膠中

所使用之相同金屬所組成。例如，於含銀導電膠上沉積銀層。

相較於僅由經烘烤之導電膠所組成之圖案，該位於經烘烤之導電膠上含有經沉積之金屬層(尤其是電沉積金屬層)的圖案係具有增進之效能。此外，於經烘烤之導電膠上使用經沉積之金屬層將使該電流匯集線及匯流排的寬度得以減少，該電流匯集線及匯流排之寬度的減少將提供更多可曝露於入射光的太陽能電池表面，因此有更多的電流產生。較小的金屬線意謂著有較少的金屬在表面阻擋入射光。

第 1 圖說明本發明之代表性光伏裝置 5，例如太陽能電池。裝置 5 具有含 PN 接面及背面 11 以及正面 12 之半導體晶圓。背面 11 係經金屬化，例如使用銀予以金屬化。正面 12 含有由匯流排 14 及電流匯集線 15 所組成之金屬圖案(如：銀圖案)。該金屬圖案是由在含銀導電膠上之經沉積之銀層所組成。該金屬圖案與正面 12 呈歐姆接觸。典型地，正面 12 係以抗反射塗佈物覆蓋(未圖示)，例如氮化矽或其它介電材料。

該晶圓現在準備在該正面圖案上以及該經金屬化之背面上電鍍金屬層。本發明中，係使用不含氰化物之電鍍浴同時使該晶圓接受入射光而將金屬層，尤其是銀層，沉積於該經烘烤之導電膠上。用於本發明之電鍍浴為水溶液且包含金屬離子、至少一種水溶性含硝基化合物、至少一種界面活性劑、至少一種醯胺基化合物、以及至少一種選自水溶性胺基酸、水溶性磺酸、以及其混合物之成份。根據

本發明之銀電鍍浴可為由 Rohm and Haas Electronic Materials, Marlborough, Massachusetts.購得之 ENLIGHT™ silver plate 600。

本發明電鍍浴的金屬離子可經由使用任何適當的可溶於溶液的金屬化合物提供，典型地為金屬鹽。此等金屬化合物包含，但不限於：金屬鹵化物；金屬硝酸鹽；金屬羧酸鹽，如醋酸鹽、金屬甲酸鹽及金屬葡萄糖酸鹽；金屬-胺基酸複合物(complex)，如：金屬-半胱胺酸複合物；金屬烷基磺酸鹽，如金屬甲烷磺酸鹽及金屬乙烷磺酸鹽；金屬羧烷基(alkylol)磺酸鹽；金屬甲苯基磺酸鹽；以及金屬酚磺酸鹽。例示之金屬化合物包含銅化合物、金化合物及銀化合物。於一具體例中，該金屬化合物為銀化合物。詳言之，合適的金屬化合物包含硝酸銀、銀-半胱胺酸複合物、甲烷磺酸銀、乙烷磺酸銀、丙烷磺酸銀、酚磺酸銀、以及醋酸銀。所屬技術領域具有通常知識者應察知，當該金屬為銀時，該金屬鹽典型地不為鹵化銀，因為此等鹽的溶解度有限。金屬化合物之混合物可用於本發明之電鍍浴。此等混合物可為具有相同金屬但為不同化合物之金屬化合物，如硝酸銀與銀-半胱胺酸複合物之混合物；或是具有不同金屬之金屬化合物，如銀-半胱胺酸複合物與葡萄糖酸銅的混合物。當使用具有不同金屬之不同金屬化合物的摻混物時，本發明之金屬電鍍浴將沉積不同金屬的合金。

該金屬化合物係以充分的量加至該電鍍浴，以於電鍍浴中提供 0.1 至 60g/L，更典型地自 0.5 至 50g/L，又更典

型地自 1 至 50g/L 的金屬離子濃度。當該金屬離子為銀離子時，該電鍍浴中的銀離子濃度典型地量為 2 至 40g/L。此等金屬化合物一般可由多種來源購得，如：Aldrich chemical company, Milwaukee, Wisconsin。

本發明之金屬鍍浴為電鍍浴且含有電解質。任何廣泛的電解質種類皆可用於本發明金屬電鍍浴，包含酸及鹼。例示性電解質包含，但不限於：烷磺酸類，如甲烷磺酸、乙烷磺酸及丙烷磺酸；羥烷基磺酸類；芳基磺酸類，如甲苯磺酸、苯基磺酸及酚磺酸；含胺基的磺酸類，如醯胺基磺酸；磺胺酸；磺酸類；羧酸類，如甲酸及鹵乙酸類；氫鹵酸類(hydrogen halide acid)；及焦磷酸鹽。所屬技術領域中具有通常知識者應察知酸及鹼之鹽類可使用作為電解質。再者，該電解質可含有酸之混合物、鹼之混合物、或一種或多種酸與一種或多種鹼之混合物。此等電解質一般可由多種來源購得，如：Aldrich chemical company。

雖不欲受理論所侷限，但咸信該含硝基化合物於本發明電鍍浴中具有安定及複合(complex)該電鍍浴之作用。任何廣泛種類的水溶性含硝基化合物皆可使用。此等含硝基化合物包含，但不限於：含硝基之羧酸類及其鹽類，以及含硝基之磺酸類及其鹽類。此等含硝基化合物可含有一個或多個硝基。該水溶性之含硝基化合物典型地具有至少一個雜環基。於再一具體例中，該含硝基化合物是芳族雜環化合物。例示性之含硝基化合物包含，但不限於：2-硝基鄰苯二甲酸、3-硝基鄰苯二甲酸、4-硝基鄰苯二甲酸及/或

間硝基苯磺酸。典型地，該含硝基化合物在該電鍍浴中的使用量為 0.1 至 200g/L，且更典型地為 0.5 至 175g/L，又更典型地為 1 至 150g/L。此等含硝基化合物一般可由多種來源購得，如：Aldrich chemical company。

廣泛的界面活性劑種類皆可使用於本發明中。任何的陰離子性、陽離子性、兩性離子性及非離子性界面活性劑都可使用。例示性之非離子性界面活性劑包含琥珀酸之酯類。於一具體例中，該界面活性劑係選自陽離子性及兩性離子性界面活性劑。例示性之陽離子性界面活性劑包含，但不限於：自 Degussa 所購得之商標名為 TEGOTAIN™ 的氯化 1,3-二癸基-2-甲基咪唑鎗。於另一具體例中，該界面活性劑為兩性離子性，例如自 Degussa 所購得之商標名為 TEGOTAIN™ 的烷基甜菜鹼。亦可使用界面活性劑的混合物。此等界面活性劑典型地係以 0.1 至 5g/L 的量存在於電鍍浴中。

視需要地，維生素可包含於本發明之電鍍浴中。它們可為脂溶性或水溶性。典型地，可使用水溶性維生素。適當的脂溶性維生素包含 A、D₁、D₂、D₃、K₁、K₂ 及 E。適當的水溶性維生素包含 C、B₁、B₂、B₃、B₆ 及 B₁₂。例示性之維生素包含，但不限於：視網醇(維生素 A)、固醇類、麥角鈣化固醇(維生素 D₂)、膽鈣化固醇(維生素 D₃)、葉綠醌(維生素 K₁)、多異戊烯甲萘醌(維生素 K₂)、 α -生育酚(維生素 E)、 β -生育酚(維生素 E)、抗壞血酸(維生素 C)、抗神經炎素(維生素 B₁)、菸鹼酸、核黃素(維生素 B₂)、泛酸、

生物素、抗皮膚炎素(維生素 B₆)、葉酸及氰鈷胺素(維生素 B₁₂)。特別合適的維生素包含：抗壞血酸(維生素 C)、抗神經炎素(維生素 B₁)、菸鹼酸、核黃素(維生素 B₂)、泛酸、生物素、抗皮膚炎素(維生素 B₆)及葉酸。如本文採用，該術語”維生素”意欲包含維生素的鹽類。

一般說來，當添加維生素至該電鍍浴時，存在於該電鍍浴中的維生素含量為 0.01 至 150g/L，典型地自 0.5 至 100g/L 以及更典型地自 1 至 100g/L。維生素一般可由多種來源購得，如：Aldrich chemical company。

廣泛種類的醯胺基化合物皆可使用於本發明電鍍浴中。合適的含醯胺基化合物包含，但不限於：磺酸醯胺類，如琥珀酸磺醯胺；以及羧酸醯胺類，如琥珀酸醯胺(succinic acid amide)(琥珀醯胺酸)。

一般說來，存在於本發明電鍍浴中的醯胺基化合物含量為 0.01 至 150g/L，典型地自 0.5 至 100g/L 以及更典型地自 1 至 100g/L。醯胺基化合物一般可由多種來源購得，如 Aldrich chemical company。此外，醯胺基化合物可於原位自醯亞胺產生，例如自琥珀醯亞胺產生。雖不意欲受理論所限，但在浴溫下添加至鹼性浴的醯亞胺係轉換為其相對應的醯胺基化合物。咸信此係藉由羥基離子(OH⁻)在醯亞胺的碳-氮(C-N)鍵進行親核性攻擊而發生。

任何胺基酸皆可適當地用於本發明電鍍浴，包含胺基酸之衍生物以及胺基酸之鹽類。本發明胺基酸除了可含有一個或多個胺基外，亦可含有一個或多個巯基。例示之適

合的胺基酸包含，但不限於：甘胺酸、丙胺酸、半胱胺酸、甲硫胺酸及 4-胺基-菸鹼酸。若於本發明電鍍浴中使用胺基酸時，胺基酸之用量為 0.1 至 150g/L，典型地自 0.5 至 150g/L，以及更典型地自 0.5 至 125g/L。胺基酸之混合物亦可使用。此等金屬化合物一般可由多種來源購得，如：Aldrich chemical company。當該金屬為銀時，所存在之水性胺基酸化合物典型地係超過銀之化學計量。

廣泛種類之水性磺酸均可用於本發明電鍍浴。例示性之磺酸包含前述用作電解質之任何磺酸。當使用磺酸作為電解質時，則不再需要磺酸。典型地，該磺酸之含量為 0.1 至 200g/L。

視需要地，本發明電鍍浴可含有一種或多種額外成份。此等額外成份包含，但不限於：光亮劑、晶粒細化劑、延展性增進劑、抗鏽蝕劑(anti-tarnish agent)及抗凍劑。含碘化合物可使用作為光亮劑。詳言之，適當的含碘化合物在碘基上含有一個或二個芳族環。此等芳族環可視需要經一個或多個選自硝基、胺基、鹵基、烷基及金屬之取代基取代。當存在時，該含碘化合物典型地在電鍍浴中之使用量為 0.001 至 5g/L。

廣泛種類的抗鏽蝕劑皆可視需要用於本發明電鍍浴中。適當的抗鏽蝕劑包含，但不限於：三唑類、苯并三唑類、四唑類、咪唑類、苯并咪唑類及吡唑類。特別適用的抗鏽蝕劑包含： (C_1-C_{16}) 烷基咪唑類及芳基咪唑類。例示性之抗鏽蝕劑包含，但不限於：甲基咪唑、乙基咪唑、丙基

咪唑、己基咪唑、癸基咪唑、十一基咪唑、1-苯基咪唑、4-苯基咪唑、羥基苯并三唑、胺基苯并三唑、2-咪唑甲醛、苯并三唑羧酸、2-胍基苯并咪唑、2-胺基吡唑、氯苯并三唑、羥乙基苯并三唑、羥乙基咪唑、羥基苯并咪唑及 1,2,4-三唑。抗鏽蝕劑混合物可有利地用於本發明電鍍浴中。一般說來，當使用抗鏽蝕劑時，其含量為自 0.005 至 50g/L。

在另一具體例中，該金屬電鍍浴可視需要含有緩衝劑。例示性之緩衝劑包含，但不限於：硼酸鹽緩衝液(如：硼砂)、磷酸鹽緩衝液、檸檬酸鹽緩衝液及碳酸鹽緩衝液。該緩衝液的用量係足以將電鍍浴的 pH 值維持在所欲之程度，此等量為所屬技術領域中具有通常知識者所熟知。

在又一具體例中，可視需要將合金金屬加至該電鍍浴中。任何適當的合金金屬都可使用。此等合金金屬為所屬技術領域中具有通常知識者所熟知。

本發明電鍍浴典型地具有 pH 值範圍為 7 至 14，更典型地自 7 至 12，且又更典型地自 9 至 12。本發明電鍍浴的操作溫度範圍典型地為 10 至 30°C。當該電鍍浴為銀電鍍浴時，該操作溫度範圍典型地為 10 至 20°C，且更典型地自 15 至 20°C。冷凍器典型地係用來將該電鍍浴的溫度維持在低於室溫。

本發明所使用不含氰化物之金屬電鍍浴於光輔助型電鍍所使用之照射條件下具有足夠的安定性，以於符合所欲規格之光伏裝置上提供金屬沉積物。此外，由於本發明電鍍浴不含氰化物，因此本發明金屬電鍍浴比習知的光誘導

電鍍浴更具生態優點。本發明更進一步的優點是在該經金屬電鍍之光伏裝置上亦可能有高度電流輸出，以致於可減低在該金屬電鍍步驟期間的能源使用量，因而降低操作成本。更進一步的優點是本發明電鍍浴在容許其使用之光誘導電鍍條件下係足夠安定的。

現在準備在經圖案化之晶圓 5 上沉積厚的金屬層。第 2 圖係圖示描繪出根據本發明之用於金屬層之光誘導電鍍的裝置。如上述所製備之該經圖案化之晶圓 5 係浸入電鍍槽 20 之電鍍浴 21 中。經圖案化之晶圓 5 於電鍍槽中為陰極。該電鍍浴 21 係如上所述。配置光源 25 而藉由廣泛地以數字 27 指示之輻射能照射晶圓 5。電源 24 之正極端與銀陽極 22 接觸而負極端與晶圓 5 的背部或是 P 側接觸。如果經圖案化之晶圓 5 為矽太陽能電池，則光源 25 可為例如石英鹵素燈泡以提供類似於太陽能光譜之能量，該矽太陽能電池對太陽能光譜為光伏敏感者。其它各種光源都可使用，例如，但不限於，白熾燈泡如 250Watt 燈泡，以及水銀燈泡。該光能 27 可為連續式或脈衝式。脈衝式照射可藉由例如以機械式遮光器遮斷該光而達成。

電鍍槽 20 必須是由無法與該電鍍浴 21 產生化學反應的材料所製成且亦必須為光能 27 可穿透性。或者，該晶圓可水平地放置在電鍍槽 20 中並自該電鍍浴之上方照射，在此情況下的電鍍槽 20 不需要具有可穿透性。如所示，為了在單一矽晶圓 5 上電鍍銀，石英燒杯為適當之電鍍槽 20。銀陽極 22，例如銀片，係溶解於該電鍍浴中並且

於電鍍進行時以銀維持該電鍍浴的飽和。

以光能 27 照射晶圓 5 正面並自電源供應器 24 施加電位至該電鍍槽，以同時於晶圓 5 的正面及背面進行電鍍。所施加之電位可為連續式或脈衝式。該照射之光能在太陽能電池中產生電流。由於所產生之電流與該入射光強度成比例，因此晶圓 5 正面的電鍍速率是該晶圓輻射入射強度的函數。該正面與背面的電鍍速度係分別藉由調整該光強度與該外部電流密度而獨立地控制。聚光型太陽能電池一般所欲之銀層厚度為 1 至 $25\ \mu\text{m}$ ，而精確的厚度則取決於各種因素，例如取決於應用方面、電池尺寸、圖案幾何學等。

於本發明所使用之該經施加之電位可具有一範圍之電流密度。典型的電流密度為自 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ，以及更典型地自 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 。該特定的電流需求係取決於所使用之晶圓之特定尺寸。若照射該晶圓正面並將外部電位降低至約 50 毫安培或更低，則電鍍會持續正常地於該晶圓正面進行，但電鍍並不發生於晶圓背面。正面照射改善了該後面電鍍的均勻性並且克服了所有與由晶種層至遠離該電氣接點之各點的歐姆壓降相關的難題。所屬技術領域具有通常知識者應察知該本發明電鍍製程可視需要包含一個或多個反向電鍍步驟，例如脈衝週期式反向電鍍製程。

上述製程係特別參照銀層的電鍍進行說明。但該技術於其它材料，例如銅、金、或者錫與鎳之混合物亦同樣具

有良好操作。錫與鎳之混合物可由包括氯化亞錫、氯化鎳、氫氧化銨及氟化銨之水浴來進行電鍍。已發現該錫鎳混合物係使用作為覆蓋於其他金屬層上之環境性惰性罩 (environmentally inert cap)。

上述具體例之敘述係與用在太陽能電池之矽晶圓有關，但本發明不應被理解成受限於此等用法。由除了矽之外的其它材料所製造之光伏裝置亦可使用，且可視需要進行適當變化，例如改變所使用之光能來源。然而，若缺乏● 光伏響應裝置 (photovoltaically responsive device) 時，該製程則無法實行。例如，當含有經烘烤之銀膠圖案的矽晶圓與本發明電鍍浴接觸並在無輻射光的情況下接受 0.5 伏特的電壓時，則觀察到無電鍍至非常小的電鍍作用。此外，在第 2 圖的儀器中放置不具有 PN 接面的無摻雜矽晶圓，則在該經照射之表面上並不會導致電鍍作用。當含有經烘烤之銀膠圖案的矽晶圓與本發明電鍍浴接觸並在無施加電壓的情況下接受光化輻射時，則觀察到無電鍍至非常小的● 電鍍作用。然而，當含有經烘烤之銀膠圖案的矽晶圓與本發明電鍍浴接觸並接受 0.5 伏特的電壓以及接受光化輻射時，則立即發生金屬電鍍作用。

意欲以下列實施例說明本發明的各式態樣。

實施例 1

銀電鍍浴係藉由結合下列成份並添加入足量的去離子 (“DI”) 水來製備以製成 1 升的溶液。

8g/L 銀葡萄糖酸銀	2g/L 間硝基苯磺酸
10g/L 甲烷磺酸溶液(70%，以氫氧化鉀溶液中中和)	25g/L 琥珀酸醯胺
4g/L 甲硫胺酸	1mL/L TEGOTAIN 485(1%水溶液)
20g/L 硼砂	0.1mL/L 碲衍生物(1%水溶液)
20g/L 琥珀酸磺醯胺	

該電鍍浴之 pH 值係維持在 9 至 12 的範圍。該電鍍浴溫度係維持在 25 至 35°C。

實施例 2

銀電鍍浴係藉由結合下列成份並添加足量的 DI 水來製備以製成 1 升的溶液。

9g/L 銀，呈甲烷磺酸銀形式	4g/L 4-硝基鄰苯二甲酸
15g/L 甲烷磺酸溶液(70%，以氫氧化鉀溶液中中和)	15g/L 菸鹼酸醯胺
10g/L 甘胺酸	5mL/L TEGOTAIN 485 (1%水溶液)
25g/L 硼砂	

該電鍍浴之 pH 值係維持在 9.5 至 10.5 的範圍內。該電鍍浴溫度係維持在 25 至 35°C。

實施例 3

銀電鍍浴係藉由結合該下列成份並加入足量的 DI 水來製備以製成 1 升的溶液。

10g/L 銀，呈甲烷磺酸銀形式	2g/L 2-硝基鄰苯二甲酸
5g/L 甲烷磺酸溶液(70%，以氫氧化鉀溶液中中和)	25g/L 菸鹼酸鹽胺
5g/L 半胱胺酸	3mL/L TEGOTAIN 485(1%水溶液)
20g/L 硼砂	0.1mL/L 碲衍生物(1%水溶液)

該電鍍浴之 pH 值係維持在 9.5 至 10.5 的範圍。該電鍍浴溫度係維持在 25 至 35°C。

● 實施例 4

重複實施例 1 的程序，惟將甲硫胺酸以烷氧化胺基酸(胺基酸衍生物)置換。

實施例 5

將該具有由經烘烤之銀膠所形成的電流匯集線及匯流排圖案之如第 1 圖所示之晶圓與 25 體積%的甲烷磺酸水溶液接觸，接著以 DI 水潤洗。

提供含有銀電鍍浴(ENLIGHT™ silver plate 600)且裝配有 250Watt 燈及銀陽極的電鍍槽。將經圖案化之晶圓浸入該電鍍浴。藉由照射而施加 1 至 5A/dm² 的電流密度。持續電鍍 30 分鐘，30 分鐘後，將該晶圓自該電鍍浴移除，以 DI 水潤洗 1 分鐘，接著乾燥。在該經烘烤之銀膠上得到具有厚度為 2 至 3 μm 的銀沉積層。

該電鍍浴使用長達 4 至 5 個月的時間以電鍍若干晶圓。該電鍍浴接受例行性的保養，例如補充減少的成份、置換陽極等。於此使用期間並未觀察到電鍍浴的安定性減

低。

【圖式簡單說明】

第 1 圖說明本發明之光伏裝置。

第 2 圖為根據本發明於光伏裝置上提供金屬塗佈物之示意圖。

【主要元件符號說明】

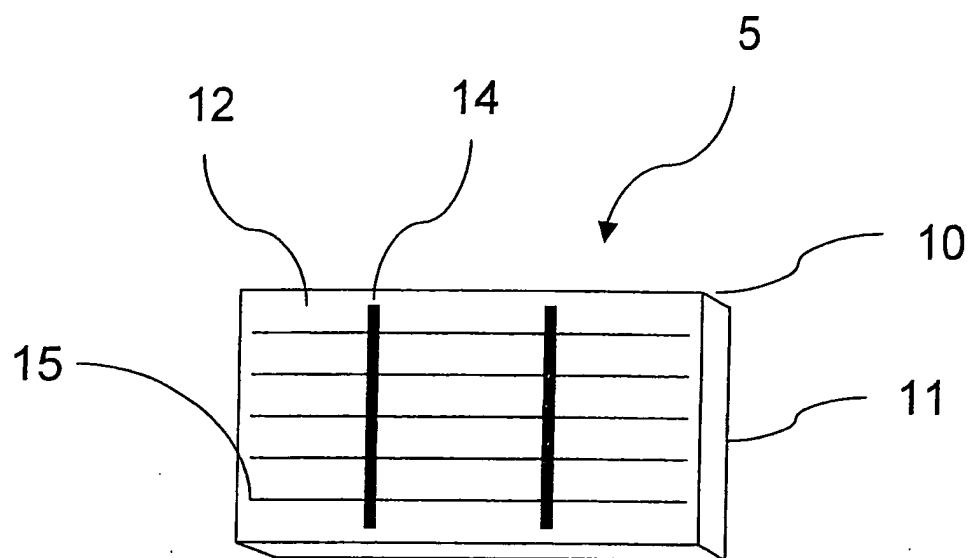
5	光伏裝置	10	半導體晶圓
11	背面	12	正面
● 14	匯流排	15	電流匯集線
20	電鍍槽	21	電鍍浴
22	陽極	24	電源
25	光源	27	光能

五、中文發明摘要：

提供用於電鍍位在光敏裝置(photosensitive device)上之電氣接點(electrical contacts)的方法。亦提供用於電鍍位在太陽能電池上之電氣接點的方法。

六、英文發明摘要：

Methods of plating electrical contacts on a photosensitive device are provided. Also provided are methods of plating electrical contacts on solar cells.



第1圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

5	光伏裝置	10	半導體晶圓
11	背面	12	正面
14	匯流排	15	電流匯集線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

十、申請專利範圍：

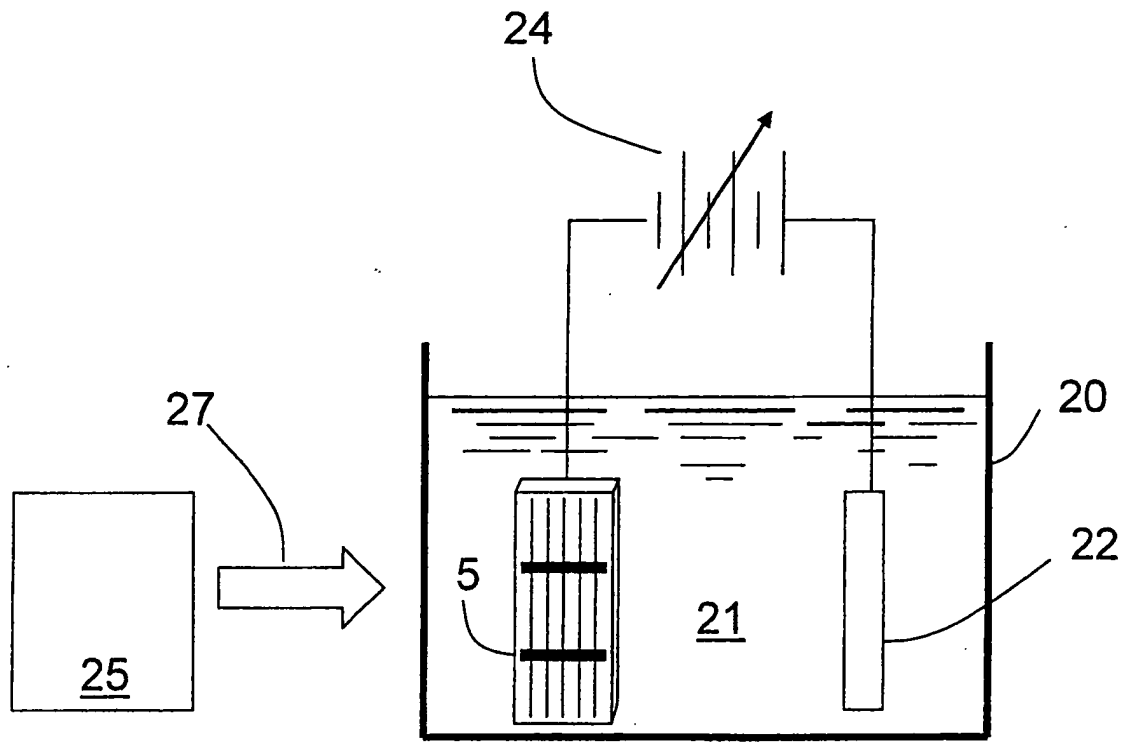
1. 一種用於電鍍位在展現光伏效應之光敏裝置上的電氣接點之方法，係包括：提供具有至少二個主要表面之半導體晶圓，該晶圓具有光伏接面形成於其中，以致於當該晶圓之該主要表面中之一者曝露於光時，負電荷係匯集於該主要表面之第一者以及正電荷係匯集於該主要表面之第二者；使該晶圓與不含氰化物之銀電鍍浴接觸；施加電位至該銀電鍍浴；以及使該晶圓曝露於該光以在該第一主要表面上沉積銀層，其中，該銀電鍍浴為水溶液且包括銀離子、至少一種水溶性含硝基化合物、至少一種界面活性劑、至少一種醯胺基化合物、以及至少一種選自水溶性胺基酸、水溶性磺酸、及其混合物之成分。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，復包括在該晶圓與不含氰化物之銀電解質之該電鍍浴接觸之前，使該晶圓與包括磺酸之溶液接觸之步驟。
3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該磺酸為甲烷磺酸。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該光為連續式或脈衝式。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該晶圓具有抗反射塗佈物覆於該第一主要表面上。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，該抗反射塗佈物包括下列一者或多者：氧化矽層、氮化矽層以及氧化矽

103 年 8 月 23 日修正替換頁

層與氮化矽層之組合。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該銀電鍍浴復包括緩衝試劑，以及其中該銀電鍍浴具有 pH 值為 7 至 14。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該第一主要表面包括複數個接點。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，復包括在該晶圓與該不含氰化物之銀電鍍浴接觸之前，於該第二主要表面上提供銀塗佈物。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該銀電鍍浴復包括一種或多種維生素。

100 年 9 月 23 日修正替換頁



第2圖