



(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 201019488 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：098127306

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : H01L31/07 (2006.01) H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/13 美國 61/088,504

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

美國北卡羅萊那州立大學 (美國) NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (US)
美國

(72)發明人：伯藍德 威廉 J BORLAND, WILLIAM J. (US) ; 馬利亞 尚保羅 MARIA, JON-PAUL (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：8 共 37 頁

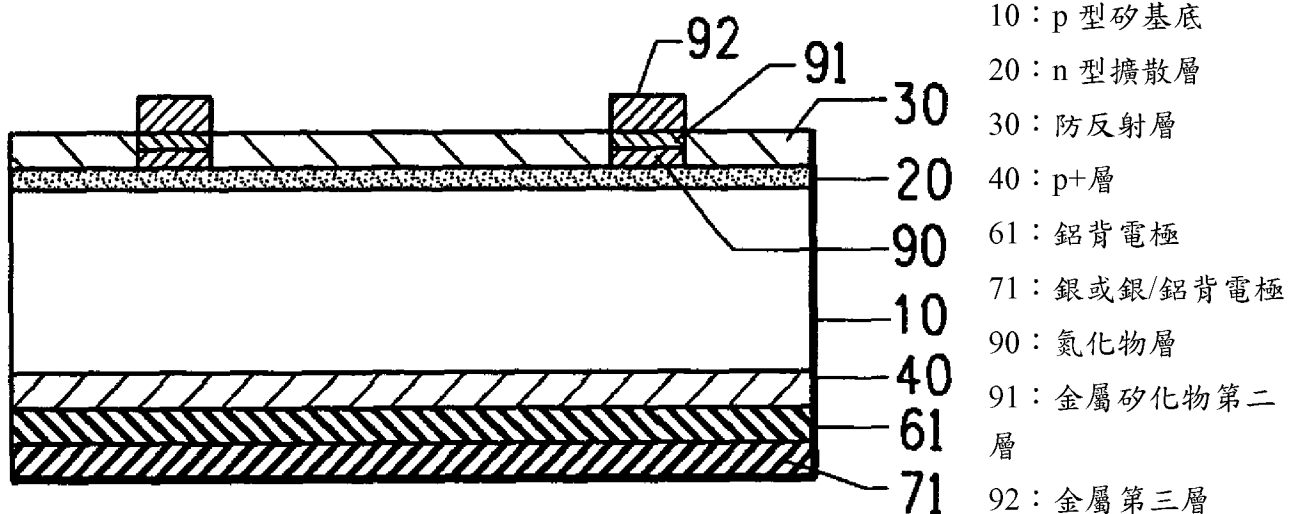
(54)名稱

形成光伏設備的組合物和製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR FORMING PHOTOVOLTAIC DEVICES

(57)摘要

本發明提供製造光伏電池的方法和組合物，包括太陽能電池。本發明提供一個矽基底，該基底具備一個 n 型矽層的氮化矽層矽基底，一種活性金屬與該氮化矽層接觸，同時一種非活性金屬與該活性金屬接觸。該總成經過燒製，以利在該矽基底上形成低肖特基障壁高度觸點，該低肖特基障壁高度觸點由金屬氮化物與選擇性金屬矽化物所構成，以及一個與該低肖特基障壁高度觸點接觸的導電性金屬電極。該活性金屬可以為鈦、鋯、鈦、鈦、鈦、鈦，或是上述金屬的組合，該非活性金屬可以為銀、錫、鈹、鉛、銻、砷、銻、鋅、鎳、磷、金、鎘、鉍，或是上述金屬的組合。





(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 201019488 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：098127306

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 13 日

(51)Int. Cl. : H01L31/07 (2006.01) H01L31/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/13 美國 61/088,504

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

美國北卡羅萊那州立大學 (美國) NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY (US)
美國

(72)發明人：伯藍德 威廉 J BORLAND, WILLIAM J. (US)；馬利亞 尚保羅 MARIA, JON-PAUL (US)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：8 共 37 頁

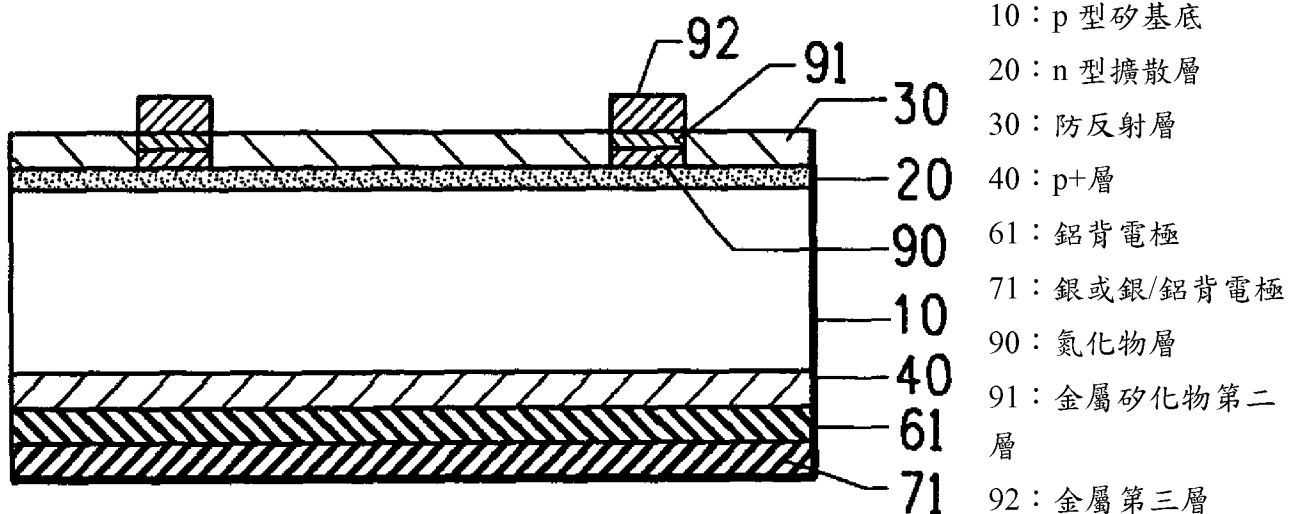
(54)名稱

形成光伏設備的組合物和製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR FORMING PHOTOVOLTAIC DEVICES

(57)摘要

本發明提供製造光伏電池的方法和組合物，包括太陽能電池。本發明提供一個矽基底，該基底具備一個 n 型矽層的氮化矽層矽基底，一種活性金屬與該氮化矽層接觸，同時一種非活性金屬與該活性金屬接觸。該總成經過燒製，以利在該矽基底上形成低肖特基障壁高度觸點，該低肖特基障壁高度觸點由金屬氮化物與選擇性金屬矽化物所構成，以及一個與該低肖特基障壁高度觸點接觸的導電性金屬電極。該活性金屬可以為鈦、鋯、鈦、鈦、鈦、鈦，或是上述金屬的組合，該非活性金屬可以為銀、錫、鈹、鉛、銻、砷、銻、鋅、鎳、磷、金、鎘、鉍，或是上述金屬的組合。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明主要涉及矽太陽能電池設備。更具體而言，本發明係涉及形成太陽能電池設備n型矽電觸點的組合物和方法。

【先前技術】

雖然本發明對諸如光偵測器和太陽能電池等光接收元件特別有效，但本發明還可應用於一系列半導體設備。以下利用太陽能電池作為先前技術的具體範例，針對本發明先前技術加以闡述。

傳統的地面太陽能電池通常由薄矽(Si)晶片製成，在這些晶片形成整流結或p-n結，並在晶片的兩側面上形成導電的電極觸點。p型矽基材太陽能電池結構在基材或背面上具有正極觸點，同時在n型矽或發射器(即電池的正面或陽光照射面)上具有負極觸點。「發射器」為矽層，該矽層經過摻雜以形成整流結或p-n結，並且較p型矽基材薄。眾所周知，入射在半導體主體的p-n結適當波長的輻射可作為外部能量源，以在該主體中產生空穴-電子對。由於p-n結存在電勢差，空穴和電子以相反方向穿過p-n結。由於電子移向負極觸點，空穴移向正極觸點，因此引起能夠向外電路輸出功率的電流流動。太陽能電池的電極觸點對電池性能而言至關重要。高電阻矽/電極觸點介面會阻礙電流從電池傳送到外部電極，因而降低電池效率。

大多數工業晶體矽太陽能電池正面都具備氮化矽防反射

層(ARC)，以利將吸收陽光最大化。正如在許多出版物中所公開的資訊，例如美國專利申請2006/0231801(Carroll等人)，通常利用防反射層上絲網印刷導電糊劑，隨後並以高溫燒製來製造正面電極觸點。傳統前電極銀糊劑包括銀粉、有機粘合劑、溶劑、玻璃粉，並且可能包括各種添加劑。銀粉主要功能是做為電極觸點材料，並提供低電阻。玻璃粉可能包括鉛或其他低熔點成分，以獲致約 300°C - 600°C 的軟化點，因此在燒製過程中，玻璃粉熔化，並且做為「燒透」劑，其中該氮化矽被穿透，使得銀能夠與n型矽接觸。玻璃粉還提供黏合功能，使燒結的銀與矽黏合在一起。添加劑還可做為額外的摻雜劑，以修訂n型矽的導電性。燒製過程中，導電糊劑燒結並穿透氮化矽薄膜，因而能夠與n型矽層發生電接觸。此類製程一般稱之為氮化矽的「燒透」或「蝕刻」。燒製後的介面結構由多個相組成：基底矽；銀-矽島狀物；絕緣玻璃層內的銀沉澱；以及大塊燒結銀。因此，透過銀-矽島狀物和銀沉澱以及穿過玻璃薄層的隧道效應，該接觸機制為歐姆接觸的混合。將導電糊劑組合物與燒製檔案最適化，使電池效率發揮最大功能。然而金屬-矽(MS)介面玻璃的存在，必然使其接觸電阻比純金屬與矽接觸所產生的電阻更高。

雙極矽設備形成低電阻觸點有其困難。所有元素半導體觸點都具有使觸點整流的障壁。障壁高度(SBH)對穿過MS結的電導而言是整流障壁，因此，該障壁高度對任何半導體設備的成功操作至關重要。SBH的大小反映出半導體多

數載流頻帶邊緣的勢能與穿過MS界面的金屬費米能級的錯配。在金屬/n型半導體界面處，SBH為導電帶最小值與費米能級之間的差值。SBH越低，與矽的接觸就越好。n型矽半導體器件的低肖特基障壁高度觸點是已知的。例如，美國專利3,381,182、3,968,272和4,394,673公開了多種矽化物，當把金屬佈置在與矽接觸的位置並加熱時，所述矽化物形成雙極矽器件的低SBH觸點。此類矽化物觸點還未被用作矽太陽能電池的正面電極觸點。

圖1係顯示使用傳統方法和材料進行半導體設備製造側正視製程流程圖。

圖1A中，提供了p型矽基底10，該基底可由單晶矽或多晶矽組成。如圖1B中所示，對p型基底而言，形成圖1B中的n型層20產生p-n結。通常用於形成n型層的方法係採用三氯氧磷(POCl_3)，並利用供體摻雜劑(可行的摻雜劑是磷(P))的熱擴散。擴散層的深度一般約為0.3-0.5微米(μm)。摻雜磷使矽的表面電阻降低，其數值介於每平方幾十歐姆($\Omega/\square$)至大約小於100歐姆每平方($\Omega/\square$)之間。在不做任何特別修訂的情況下，擴散層20在矽基底10的整個表面上形成。

接下來，利用抗蝕劑或類似物保護該擴散層的一個表面，並且透過蝕刻方法，除了一個表面之外，將擴散層20自圖1B製品的其他所有表面移除之。移除抗蝕劑，留下圖1C的製品。

然後，如圖1D所示，在上述n型擴散層上形成絕緣氮化

矽 Si_3N_4 薄膜或氮化矽 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 薄膜，以形成防反射層 (ARC)。所述 Si_3N_4 或 $\text{SiN}_x\text{:H}$ 防反射層 30 的厚度為約 700 Å 至 900 Å。作為氮化矽的替代物，氧化矽可用作防反射層。

如圖 1E 所示，將用於前電極的銀糊劑 50 絲網印刷在氮化矽薄膜 30 上，然後乾燥之。此外，隨後將鋁糊劑 60 和背面銀糊劑或銀/鋁糊劑 70 絲網印刷在基底背面，並先後乾燥之。然後在大約 700°C - 975°C 溫度範圍的紅外線加熱爐空氣中，將正面和背面糊劑混燒幾分鐘至幾十分鐘。

如圖 1F 所示，在燒製過程中，作為摻雜劑的鋁從鋁糊劑擴散到矽基底 10 中，形成包含高濃度鋁摻雜劑的 p+ 層 40。該層一般稱為背表面區域 (BSF) 層，並且有助於改善太陽能電池的能量轉化效率。

同時燒製可將鋁糊劑 60 轉換為鋁背電極 61。同時，將背面銀糊劑或銀/鋁糊劑 70 燒製成銀或銀/鋁背電極 71。燒製過程中，介於背面鋁和背面銀或銀/鋁之間的邊界呈現合金狀態，進而實現電連接。鋁電極佔背電極的大部份區域，部份可歸因於形成 p+ 層 40 的需要。由於不可能對鋁電極進行焊接，所以在背面的一部份上形成銀背插片電極，以利透過銅帶或類似物，以利太陽能電池的電極互連。

混燒過程中，形成前電極的銀糊劑 50 燒結，並穿透氮化矽薄膜 30，因而能夠與 n 型層 20 發生電接觸。此類製程一般稱之為氮化矽的「燒透」或「蝕刻」。在圖 1F 的層 51 中，可明顯看出燒透狀態。

形成光伏設備前電極觸點需要新型組合物與製程，該新型組合物與製程可以使接觸電阻顯著降低，並且保持粘附。形成矽太陽能電池前電極觸點必需新型組合物與製程，該新型組合物與製程可以免除玻璃介面的使用，並且在保持粘附的同時，仍可提供優異的接觸電阻。

【發明內容】

本發明公開了製備光伏設備的一個方法，該方法提供具備n型矽層的矽基底。在矽基底的n型矽層上形成氮化矽層。一種活性金屬佈置在與該氮化矽層接觸的位置，並且將一種非活性金屬佈置在與該活性金屬接觸的位置。燒製該矽基底、氮化矽層、活性金屬和非活性金屬，以形成n型矽層的低肖特基障壁高度觸點，以及與低肖特基障壁高度觸點接觸的導電性金屬電極。低肖特基障壁高度觸點由一種或多種金屬氮化物構成，並且還可由一種或多種金屬矽化物構成。活性金以選自以下的一種或多種金屬為可行方式：鈦、鋯、鈦、鈮、鈮、鈮，或是上述金屬的組合。可行的方式是非活性金屬選自銀、錫、鈹、鉛、銻、鋅、銻、鎢、鎢、鎢、鎢、鎢，或是上述金屬的組合。

在一個可行的實例中，活性金屬和非活性金屬相結合形成金屬組合物，隨後並將該組合物沉積在氮化矽層上。在一個實例中，活性金屬以顆粒形式呈現，其平均直徑在100納米至50微米範圍內，同時非活性金屬也可以顆粒形式呈現，其平均直徑在100納米至50微米範圍內。可行的方式是活性金屬在該組合物中金屬總重量1%-25%之間形

成。

在一個實例中，介於400°C和1000°C之間的溫度下，燒製矽基底、氮化矽層、活性金屬和非活性金屬。在一個可行的實例中，在還原性氣氛中執行燒製作業。

本發明也公開製備矽太陽能電池的一個方法。依據該方法，提供具有n型矽層的矽基底，並且在該矽基底的n型矽層上形成氮化矽防反射層。將一種活性金屬佈置在與該氮化矽防反射層接觸的位置。燒製矽基底、氮化矽層和活性金屬，以形成n型矽層的低肖特基障壁高度觸點。由一種或多種金屬氮化物構成的低肖特基障壁高度觸點或許可包括一種或多種金屬矽化物。

在一個可行的實例中，燒製前，將一種非活性金屬佈置在與活性金屬接觸的位置，以形成與低肖特基障壁高度觸點接觸的導電性金屬電極。

可行的方式是活性金屬選自鈦、鋯、鉛、釩、鈮與鉭的一種或多種金屬，同時非活性金屬選自銀、錫、鉍、鉛、銻、砷、鋅、銻、鎢、鎳、磷、金、鎘與銻的一種或多種金屬。

可藉由薄膜沉積，將該活性金屬與非活性金屬佈置在與氮化矽防反射層接觸的位置。或者可藉由厚膜沉積，將該活性金屬和非活性金屬佈置在與氮化矽防反射層接觸的位置。

提供產生光伏電池的一種厚膜組合物。該組合物包括一種或多種與氮化矽反應的金屬，該金屬選自鈦、鋯、鉛、

以及它們的組合。圖2係顯示該方法的熱力學分析，該圖顯示了自由能(δG)與溫度圖，以及氮化矽與氮化鈦、氮化鋯和氮化鈦的負生成自由能的極大差異。

做為反應的一部份，如果活性金屬的含氮量大於氮化矽的含氮量，則藉由與氮化矽中殘餘矽反應，以及接著與下面的n型矽反應，活性金屬也將形成導電性金屬矽化物。此類矽化物具有化學式 M_xSi_y ，其中M為過渡金屬，例如選自鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、鈮(Nb)和釩(V)的金屬，Si為矽，x可為1至5以及在二者之間，並且y可為1至3以及在二者之間。可能無法獲得理想的化學計量，因此例如在 M_1Si_1 中的x和y可略小於1或略大於1。可形成的金屬矽化物包括 Ti_5Si_3 、 $TiSi$ 、 $TiSi_2$ 、 Ta_2Si 、 Ta_5Si_3 、 $TaSi_2$ 、 V_3Si 、 V_5Si_3 、 $ViSi_2$ 、 Zr_4Si 、 Zr_2Si 、 Zr_5Si_3 、 Zr_4Si_3 、 Zr_6Si_5 、 $ZrSi$ 、 $ZrSi_2$ 、 $HfSi$ 、 $HfSi_2$ 、或它們的組合。

這些反應的熱力學基本上屬放熱反應，因此可藉由一個燒製製程引發並迅速完成。氮化矽的轉化與伴隨的矽化鈦的形成約略可運用以下方程式表示之(以鈦為例)：

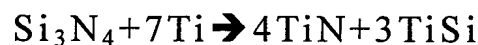


圖3係轉化過程的示意圖，其中利用鈦將氮化矽轉化為氮化鈦和矽化鈦。 TiN 和 $TiSi$ 均具有高導電性。然而，其他導電性矽化物 TiS_2 ，和 Ti_5Si_3 可根據所存在的鈦的量而形成。活性金屬非常難熔，同時由活性金屬所生成的氮化物和矽化物也很難熔，因此轉化反應的反應動力非常緩慢，除非使用高溫，例如大於 $800^\circ C$ 的高溫環境，並且就某段

時間而言，更可行的方式是大於 1000°C 的高溫環境。然而，由於活性金屬以及渠等的氮化物和矽化物具備耐熔性，使渠等在矽中的擴散性和溶解度非常低，因此活性金屬成為維持矽太陽能電池中的高分流電阻的理想觸點。

活性金屬可包括少量的某些稀土金屬，例如鐳(La)、鈾(Ce)、鐳(Dy)、鉕(Er)、釹(Ho)、釷(Gd)以及類似的稀土金屬，例如釷(Sc)和釷(Y)，因為他們形成導電性很高的二矽化物和氮化物，並且可以參與轉化反應。

如圖4所示，由上述反應形成的選自鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈹(Hf)、鉭(Ta)、鈮(Nb)和釩(V)的氮化物和矽化物具有大約 0.5eV (電子伏)的肖特基障壁高度(選自「Barrier Heights to n-Silicon」, Andrews等人, J. Vac. Sci. Tech 11, 6, 972, 1974)。稀土(RE)矽化物的肖特基障壁高度也非常低，大約為 0.3 eV 。因此，與銀金屬形成用於太陽能電池中的n型矽的傳統觸點(約 0.65 eV)相比，活性金屬氮化物和矽化物形成n型矽更低肖特基障壁高度觸點。活性金屬氮化物和矽化物的另一個優點是它們可以被許多熔化的金屬充分潤濕。

正如本說明書所運用方式一般，術語「非活性金屬」乙詞係指不能將氮化矽轉化為導電性氮化物和矽化物的金屬或金屬混合物。或許可選擇非活性金屬，以具有相對低的載流電阻率和與矽相對弱的反應性。所望非活性金屬還具有接近或甚至低於燒製溫度峰值的熔點。金屬組合物之設計可具備多種元素，並透過共晶成分之運用，以獲得所需

熔點。非活性金屬可選自但不限於以下金屬組，例如銀 (Ag)、錫 (Sn)、鉍 (Bi)、鉛 (Pb)、砷 (As)、銻 (Sb)、鋅 (Zn)、鍮 (Ge)、鎳 (Ni)、金 (Au)、鎘 (Cd)、以及鈹 (Be)。雖然磷 (P) 不是金屬，但仍可包括在其中。也可包括具有高熔點的少量其他金屬，例如鈀 (Pd)，以獲得其他特定特性。金屬混合物可包括砷或銻，因為在燒製過程中，它們可以作為額外供體摻雜劑，可選擇性地摻雜糊劑下面的矽，以進一步降低其表面電阻率，並改善接觸電阻。非活性金屬組通常不包括硼 (B)、鋁 (Al)、鎵 (Ga)、銦 (In) 與鉍 (Tl)，因為它們可做為受體摻雜 n 型矽，並會使表面電阻率升至過高。

可通過薄膜法或厚膜法將上述金屬沉積在氮化矽上。薄膜法包括但不限於：濺射、金屬蒸鍍、化學氣相沉積、原子層沉積、脈衝激光沉積，以及其他類似方法。金屬以其元素態沉積，並且可沉積為單獨的層或共同沉積以形成混合物或合金。利用此類薄膜法沉積的金屬一般係採用掩模或光致抗蝕劑沉積在氮化矽表面，以定義所需圖型。

所述金屬還可通過厚膜法沉積。厚膜法包括絲網印刷、噴墨印刷或光成像技術。因為絲網印刷具成本效益，有其優點。在此一實例中，利用絲網印刷，將包含上述粉末形式金屬的糊劑印刷在氮化矽表面。該絲網律定所望的圖形。

由活性金屬製成絲網印刷糊劑中所使用的合適粉末應盡可能不含氧化物，以便上述反應不會受到原有的活性金屬

氧化物的干擾。由於活性金屬的氧化特性，它們會在空氣中自動形成預先律定厚度的氧化物，所以粉末的尺寸越大，氧化物的總含量越低。在還原性氣氛中燒製粉末，將會阻止進一步大量的氧化，但氣氛的還原性必須非常強，以便將活性金屬氧化物還原為金屬。因此，最好使用與良好的厚膜糊劑一致的最大粒度粉末，以便使氧化物含量降至最低。為了使厚膜糊劑特性達到最適化，此類粉末的大小應介於約100納米至50微米之間。

由非活性金屬製成的合適粉末也應盡可能不含氧化物。此類粉末或貴金屬，尤其是那些具備較小氧化物負生成自由能的粉末，它們的尺寸可能比活性金屬小，因為在燒製過程中，透過還原性氣氛將氧化物還原為金屬，也或許這類粉末或貴金屬無法形成氧化物。然而，那些具有更大負值氧化物生成自由能的粉末應該具有低氧含量，並因此具有更大的粒度。

就厚膜沉積而言，上述金屬粉末利用機械混合方法與有機介質混合形成所謂「厚膜糊劑」的粘稠組合物，該組合物具有適於印刷的稠度和流變能力。有機介質為逸散性材料，因為它在燒製過程的初始階段即被燒掉。多種惰性粘稠材料可做為有機介質，有機介質必須使金屬粉末能夠以適當的穩定性程度在其中分散。介質的流變性質必須能賦予組合物良好的應用特性，包括：金屬粉末的穩定分散體、用於絲網印刷的適當粘度和觸變性、適切的基底糊劑潤濕性、以及良好的烘乾速率。用於所公開的厚膜組合物

中的有機載體以非水性惰性液體為宜。可使用多種有機載體，該載體可以包括或不包括增稠劑、穩定劑與/或其他常用添加劑。有機介質通常為聚合物在溶劑中的溶液。此外，少量添加劑可以是有機介質的一部份，例如表面活性劑。

最常使用的有機介質聚合物為乙基纖維素。其他有用的有機介質聚合物包括乙基羥乙基纖維素、木松香、乙基纖維素和酚醛樹脂的混合物、低級醇的聚甲基丙烯酸酯，以及乙二醇單乙酸酯的單丁基醚。

厚膜組合物中使用最廣泛的溶劑為酯醇與萆烯，例如 α -或 β -萆品醇或渠等與其他溶劑的混合物，所述其他溶劑例如煤油、鄰苯二甲酸二丁酯、丁基卡必醇、丁基卡必醇醋酸酯、己二醇以及高沸點醇和醇酯。此外，在載體中可包括揮發性液體，以便於載體在塗覆到基底後快速硬化。對這些溶劑和其他溶劑的各種組合進行配製，以達到所需的粘度和揮發性要求。

有機介質中存在的聚合物佔組合物總重量的1%-11%範圍內，端視所選取的聚合物而定。本發明的某些特定實例中實用的厚膜組合物，可以用有機介質調節至預先律定可絲網印刷的粘度。

厚膜組合物中的有機介質與金屬成分比率取決於塗覆糊劑的方法和所用的有機介質種類，其比率可以變動之。通常分散體佔金屬成分重量70%-95%，占有機介質(載體)重量5%-30%，以獲得良好的潤濕。

由氮化矽的轉化所形成的低肖特基障壁高度觸點可以與氮化矽具有大致相同的厚度(70-100納米)，或可以是幾微米之差，完全視燒製法而定，也就是沉積了多少活性金屬？以及是否與殘餘矽或下面的n型矽發生反應？然而，形成低電阻率電流載體以向外電路傳送電流也是有利的。同樣，低電阻的電極或附加的金屬層也是所期望的，可透過燒製過程之前或之後，將非活性金屬層沉積在活性金屬層之上來實現之。另一種方法是將適量非活性金屬與活性金屬共同沉積。共同沉積法可包括金屬的混合物或活性金屬與非活性金屬的合金。混合物或合金組合物中的活性金屬的數量可根據氮化矽的厚度和沉積物的厚度律定之，但通常在組合物中，活性金屬包括約1%-25%的金屬。

如本文所述具有低肖特基障壁高度的電極觸點太陽能電池可利用以下方法製造。

請參閱圖5，提供圖5A中所示的製品。該製品可包括單晶矽或多晶矽，並且包括一個p型矽基底10、一個n型擴散層20與一個防反射層30。圖5A所示的製品可按照圖1D中所示的製品所述方式進行製備。

請參閱圖5，此處提供圖1D製品，並如圖5A所示。請參閱圖5B，一個鋁糊劑60和背面銀糊劑或銀/鋁糊劑70先後經絲網印刷，並在基底背面上乾燥之。然後在大約700°C - 975°C範圍內的紅外線加熱爐空氣中燒製背面糊劑幾分鐘至幾十分鐘。燒製後產生如圖5C所示的製品。

請參閱圖5C，正如同傳統製程一樣，在燒製過程中，鋁

從鋁糊劑擴散到矽基底10中，做為摻雜劑，並形成包含高濃度鋁摻雜劑的p+層40。

燒製將鋁糊劑60轉變為一個鋁背電極61。同時，將背面銀糊劑或銀/鋁糊劑70燒製成一個銀或銀/鋁背電極71。燒製過成中，介於背面鋁和背面銀或銀/鋁之間的邊界呈現合金狀態，因而實現電連接。鋁電極占背電極的大部份區域，部份可歸因於形成p+層40的必要性。由於不可能對鋁電極進行焊接作業，所以在背面的一部份形成銀背插片電極，藉由銅帶或類似物件，以利太陽能電池的電極互連。

現在以對應於前電極的指狀和母線的圖案(如圖5D所示80)，利用厚膜或薄膜沉積法，將本文所述的新型金屬組合物塗覆在氮化矽絕緣薄膜30上。可透過將活性金屬和非活性金屬先後單獨沉積在同樣的圖案上(兩層在圖5D中均顯示為單層80)，或者透過活性金屬與非活性金屬的混合物或活性/非活性金屬合金的單次沉積，來完成該沉積。或者在沒有非活性金屬情況下沉積活性金屬。

現在燒製沉積的金屬組合物。通常在400°C -1000°C範圍內的爐中進行燒製，實際溫度取決於金屬組合物。可行的方式是在此範圍的低端溫度下進行燒製，因為可大為減少氧化問題。通常在還原性氣氛中進行燒製，該還原性氣氛可包括真空、純氮、氫氣和氮氣的混合物，或其他氣體(例如氫氣、一氧化碳與/或水)的混合物。燒製過程中，此類氣體混合物可用於控制氧氣的分壓，以避免金屬氧化。防止氧化所需的準確的氧氣分壓(PO_2)取決於金屬組合

物。透過熱力學方法，將氧化物標準生成自由能做為溫度計算函數，或如「F. D. Richardson和J.H. E Jeffes在J. Iron Steel Inst., 160, 261 (1948)」中所公開的圖表。然而，一般來講介於約 10^{-6} 至 10^{-18} 大氣壓之間的氧氣分壓(PO_2)是合適的，因為非活性金屬將會顯著稀釋活性金屬。一般而言，可利用純氮、一氧化碳/二氧化碳混合物、氫氣、合成氣體(氮氣中含1%-4%的氫氣)、氫氣和氮氣的混合物，或真空來實現此一目標。使用氫氣有其優點，因為氫氣可預先排除活性金屬與氮氣之間的任何反應。此類氣氛可能無法完全防止活性金屬氧化，但是由於含有非活性金屬，氧化速率將會顯著降低，並且不會阻礙轉化反應。就額外保護而言，可使用諸如鈦板或調節器等氧氣吸氣器以清除氣體中的氧氣。

燒製過程中，可行的方式是形成熔化的活性金屬合金。由於透過液相的輔助加速了轉化動力，所以熔化的金屬可降低轉化反應溫度。如果先沉積活性金屬，接著再沉積非活性金屬，或兩種金屬做為混合物沉積，則非活性金屬會熔融，並且迅速溶解活性金屬，形成熔融合金。對沉積的合金而言，金屬熔化形成熔融合金。當金屬熔化時，可行的方式是活性金屬穿過熔化的金屬遷移至氮化矽介面，並且與氮化矽反應，形成活性金屬氮化物和矽化物。當活性金屬在介面處消耗時，更多的活性金屬遷移至介面參與反應。這種情況會持續進行，直到熔融合金中的活性金屬在形成氮化物和矽化物過程中耗盡，或者燒製過程停止而終

止該反應。在該製程中，由於包含熔化的金屬，因此加速了氮化矽轉化為活性金屬氮化物和矽化物的動力，因此燒製可以在相對低溫(例如介於 400°C - 1000°C 之間)的環境下完成。請參閱圖5E，燒製形成了電極，該電極包括以下元件：a)一個金屬氮化物第一層90，該第一層90由防反射層30轉化形成的，並且反應性地粘結到下面的n型矽20；b)一個金屬矽化物第二層91，該第二層91係在氮化物層90上形成之；以及c)由熔化金屬所形成的金屬第三層92。

儘管在燒製過程，可行的方式是形成熔化的活性金屬合金，但燒製沒有熔化非活性金屬，而且轉化過程在固態下進行是完全可行的。最後，對此處所描述製程步驟進行修改，使得本文所述的新型組合物可與背面糊劑混燒，也是可行的方式。

範例 1

按照對應於Ti與N比率為1的 $\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ 和 Si_3N_4 組合物的比例混合鈦(Ti)金屬粉末、錫(Sn)金屬粉末和 α 氮化矽(Si_3N_4)。鈦粉末小於325目或直徑大約為35微米。錫的直徑大約為0.1微米， α 氮化矽的直徑小於2微米。粒料由組合物經過壓制所形成。然後在氫氣中將粒料加熱至 800°C ，並在5、10和15分鐘後取出粒料。預計 800°C 的燒製溫度可形成並熔化組合物 $\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$ 。用X射線照射粒料以檢查反應產物。圖6示出燒製前和各個燒製時段後的X射線數據。可以看出並且正如所預期的那樣，未燒製的粒料的X射線僅示出錫、鈦和二氧化鈦。所述二氧化鈦為粉末

表面上的氧化物層。由於 α 相是無定形的，所以氮化矽在X射線上並未顯示。經過不同時間的燒製後，X射線數據顯示已形成了氮化鈦(TiN)和一些少量的矽化鈦(Ti_5Si_3)。

範例 2

按照對應於Ti與N比率大於1的 Ti_6Sn_5 和 Si_3N_4 組合物的比例混合鈦(Ti)金屬粉末、錫(Sn)金屬粉末和 α 氮化矽(Si_3N_4)，以補充鈦上的表面氧化物並且提供稍微過量的鈦。鈦粉末小於325目或直徑大約為35微米。錫的直徑大約為0.1微米， α 氮化矽的直徑小於2微米。粒料由組合物經過壓制所形成。然後在氫氣中將粒料加熱至 800°C ，並在5、10和15分鐘後取出粒料。在這種情況下，預計 800°C 的燒製溫度可形成 Ti_6Sn_5 但不會熔化組合物 Ti_6Sn_5 。用X射線照射粒料以檢查反應產物。圖7示出了X射線數據。正如所料，未燒製粒料的X射線僅顯示錫、鈦和二氧化鈦，並且鈦含量明顯大於範例1中所顯示的含量。所述二氧化鈦為粉末表面上的氧化物層。由於 α 相是無定形的，所以氮化矽在X射線上並未顯示。經過不同時間的燒製之後，X射線數據顯示已形成了氮化鈦(TiN)和矽化鈦(Ti_5Si_3)。

範例 3

將表面塗覆大約70納米氮化矽厚層的晶體矽太陽能電池放置在濺射室中，並且在表面上共同沉積300納米的鈦與錫。計算沉積量，使得氮化矽中氮與鈦的比例並無過量。沉積物的組合物大致對應於 Ti_6Sn_5 。在合成氣體(氮氣中含4%的氫氣)中於 1000°C 下將太陽能電池燒製30分鐘。燒製

後，用X射線檢查太陽能電池的表面。圖8顯示燒製前和燒製後的X射線。由圖中可以看出，大部份X射線正如預期在燒製前是雜亂的。燒製後，可以明顯地看出氮化鈦(TiN)。

上述範例顯示由於低熔點金屬的存在，可以在相對低溫下，利用鈦活性金屬將氮化矽轉化為導電性氮化物或矽化物或兩者。前述範例還顯示此轉化可以如範例1和2的粒料所證明的以粉末形式來完成，或如範例3所證明的透過真空沉積的金屬來完成。

【圖式簡單說明】

圖1A-1F係依據傳統方法和材料執行半導體設備製造側正視圖的製程流程圖。

圖1中所示的參考數值說明如下。

10：p型矽基底

20：n型擴散層

30：防反射層

40：p+層(背表面區域，BSF)

50：形成於正面上的銀糊劑

51：銀前電極(藉由燒製正面銀糊劑獲得)

60：形成於背面上鋁糊劑

61：鋁背電極(藉由燒製背面鋁糊劑獲得)

70：形成於背面上的銀糊劑或銀/鋁糊劑

71：銀或銀/鋁背電極(藉由燒製背面銀糊劑獲得)

圖2係顯示自由能(δG)與溫度圖，說明了氮化矽與氮化

鈦、氮化鋯和氮化鉛之間極大的生成能量差異。

圖3係藉由諸如鈦等一種活性金屬將氮化矽防反射層轉化為導電性金屬氮化物和金屬矽化物的轉化反應示意圖。

圖4顯示多種金屬、矽化物和氮化物對n型矽的肖特基障壁高度。

圖5A-5E係顯示本發明製造矽太陽能電池一個方法的側正視圖。

圖6係範例1的燒製前和各個燒製時段後的粒料X射線數據。

圖7係範例2的粒料X射線數據。

圖8係範例3的燒製前和燒製後的太陽能電池X射線數據。

根據慣例，以下所討論的附圖的各個部件未必按實際比例繪製。附圖中各個部件與元件的尺寸可能被放大或縮小，以利清楚說明本發明的實例。

【主要元件符號說明】

10	p型矽基底
20	n型擴散層
30	防反射層
40	p+層
50	銀糊劑
51	銀前電極
60	鋁糊劑
61	鋁背電極

70	銀/鋁糊劑
71	銀或銀/鋁背電極
80	單層
90	氮化物層
91	金屬矽化物第二層
92	金屬第三層

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： 98127306

※申請日： 98.8.13

※IPC 分類：H01L 31/07 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

形成光伏設備的組合物和製程

COMPOSITIONS AND PROCESSES FOR FORMING

PHOTOVOLTAIC DEVICES

二、中文發明摘要：

本發明提供製造光伏電池的方法和組合物，包括太陽能電池。本發明提供一個矽基底，該基底具備一個n型矽層的氮化矽層矽基底，一種活性金屬與該氮化矽層接觸，同時一種非活性金屬與該活性金屬接觸。該總成經過燒製，以利在該矽基底上形成低肖特基障壁高度觸點，該低肖特基障壁高度觸點由金屬氮化物與選擇性金屬矽化物所構成，以及一個與該低肖特基障壁高度觸點接觸的導電性金屬電極。該活性金屬可以為鈦、鋯、鈦、鈦、鈦、鈦，或是上述金屬的組合，該非活性金屬可以為銀、錫、鈹、鉛、銻、砷、銦、鋅、鎳、鎢、金、鎢、鈹，或是上述金屬的組合。

三、英文發明摘要：

Photovoltaic cells, including silicon solar cells, and methods and compositions for making such photovoltaic cells are provided. A silicon substrate having an n-type silicon layer is provided with a silicon nitride layer, a reactive metal in contact with said silicon nitride layer, and a non-reactive metal in contact with the reactive metal. This assembly is fired to form a low Schottky barrier height contact comprised of metal nitride, and optionally metal silicide, on the silicon substrate, and a conductive metal electrode in contact with said low Schottky barrier height contact. The reactive metal may be titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, and tantalum, and combinations thereof, and the non-reactive metal may be silver, tin, bismuth, lead, antimony, arsenic, indium, zinc, germanium, nickel, phosphorus, gold, cadmium, beryllium, and combinations thereof.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造光伏設備的方法，該方法包括：
提供具備n型矽層的一個矽基底，
在該矽基底該n型矽層上形成一個氮化矽層；
將一種活性金屬佈置在與該氮化矽層接觸的位置，
將一種非活性金屬佈置在與該活性金屬接觸的位置，
燒製該矽基底、氮化矽層、活性金屬和非活性金屬，
以形成該n型矽層的一個低肖特基障壁高度觸點以及與
該低肖特基障壁高度觸點接觸的一個導電性金屬電極，
該低肖特基障壁高度觸點包括一種或多種金屬氮化物。
2. 如申請專利範圍1第項所述方法，此處該低肖特基障壁
高度觸點進一步包括一種或多種金屬矽化物。
3. 如申請專利範圍第1項所述方法，此處該活性金屬選自
鈦、鋯、鉛、釩、鈮、與鉭。
4. 如申請專利範圍第1所述方法，此處該活性金屬進一步
包括選自以下金屬組的金屬：釧、鈾、鎢、鉕、鈦、
釷、釷與鈾。
5. 如申請專利範圍第1項所述方法，此處該非活性金屬為
選自以下金屬組的一種或多種金屬：銀、錫、鈹、鉛、
砷、銻、鋅、鍺、磷、鎳、金、鎘與鉍。
6. 如申請專利範圍第1項所述方法，此處該活性金屬與該
非活性金屬結合形成一種金屬組合物，隨後並將該金屬
組合物沉積在該n型矽層上。
7. 如申請專利範圍第6項所述方法，此處該活性金屬以顆

粒形式呈現，該顆粒一個平均直徑在100納米-50微米範圍內。

8. 如申請專利範圍第7項所述方法，此處該非活性金屬以顆粒形式呈現，該顆粒一個平均直徑在100納米-50微米範圍內。

9. 如申請專利範圍第6項所述方法，此處該活性金屬在介於該金屬組合物中總金屬重量的1%與25%之間形成。

10. 如申請專利範圍第1項所述方法，此處在一個介於400°C和1000°C之間的溫度環境下，燒製該矽基底、氮化矽層、活性金屬和非活性金屬。

11. 如申請專利範圍第10項所述方法，此處在一個還原性氣氛中燒製該矽基底、氮化矽層和活性金屬。

12. 一種製造矽太陽能電池的方法，該方法包括：

提供具備n型矽層的一個矽基底，

在該矽基底該n型矽層上形成一個氮化矽防反射層；

將一種活性金屬佈置在與該氮化矽防反射層接觸的位置，燒製該矽基底、氮化矽層及活性金屬，以形成該n型矽層的一個低肖特基障壁高度觸點，該低肖特基障壁高度觸點包括一種或多種金屬氮化物。

13. 如申請專利範圍第12項所述方法，該方法進一步包括以下步驟：在燒製前，將一種非活性金屬佈置在與該活性金屬接觸的位置，以形成與該低肖特基障壁高度觸點接觸的一個導電性金屬電極。

14. 如申請專利範圍第13項所述方法，此處藉由薄膜沉積，

將該活性金屬佈置在與該氮化矽防反射層接觸的位置，並且藉由薄膜沉積，將該非活性金屬佈置在與該活性金屬接觸的位置。

15. 如申請專利範圍第13所述方法，此處藉由厚膜沉積，將該活性金屬佈置在與該氮化矽防反射層接觸的位置，並且藉由厚膜沉積，將該非活性金屬佈置在與該活性金屬接觸的位置。

16. 如申請專利範圍第13項所述方法，此處該防反射層的厚度在70納米-90納米範圍內。

17. 如申請專利範圍第13項所述方法，此處該低肖特基障壁高度觸點進一步包括一種或多種金屬矽化物。

18. 如申請專利範圍第13項所述方法，此處該活性金屬為選自鈦、鋯、鈦、鈦、鈦與鈦的一種或多種金屬，

同時此處該非活性金屬係選自銀、錫、鈹、鉛、銻、砷、鋅、鎳、鎢、金、鎢與鈹的一種或多種金屬。

19. 一種產生光伏電池的厚膜組合物，該組合物包括：

一種或多種與氮化矽反應的金屬，該等金屬選自鈦、鋯、鈦、鈦、鈦，或是上述金屬的組合；

一種或多種選自銀、錫、鈹、鉛、銻、砷、鋅、鎳、鎢、金、鎢與鈹的非活性金屬。

在一種有機介質中；

此處該活性與非活性金屬以顆粒形式呈現，該顆粒一個平均直徑在100納米-50微米範圍內。

20. 一種矽太陽能電池，該矽太陽能電池具備正面電極觸

點，該正面電極觸點由申請專利範圍第19項所述組合物所形成。

21. 一種光伏設備，該光伏設備包括：

一個矽基底，該矽基底包括一個n型矽層；

一個肖特基障壁高度觸點，該障壁高度觸點配置並粘附在該n型矽層上，該觸點由一種金屬矽化物所構成，此處該金屬為鈦、鋯、鈦、釩、鈮、鉭，或是上述金屬的組合；

一個導電性金屬電極，該導電性金屬電極粘附並配置在該低肖特基障壁高度觸點上。

22. 如申請專利範圍第21項所述光伏設備，此處該低肖特基障壁高度觸點進一步由金屬矽化物所構成。

23. 如申請專利範圍第21項所述光伏設備，此處該導電性金屬選自銀、錫、鈹、鉛、銻、砷、鋅、鍺、鎳、磷、金、鎘、鉍，或以上述金屬的組合。

八、圖式：

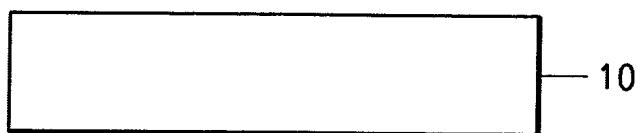


圖 1A

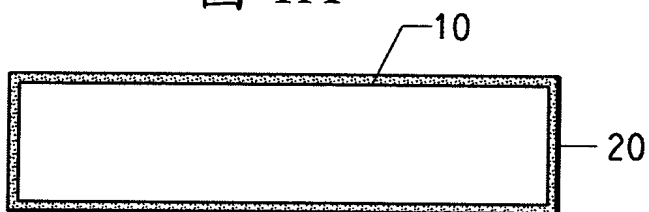


圖 1B

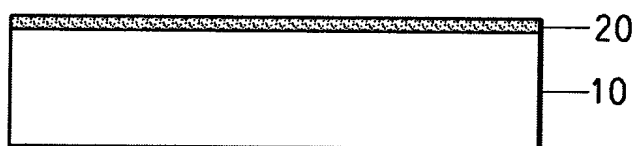


圖 1C

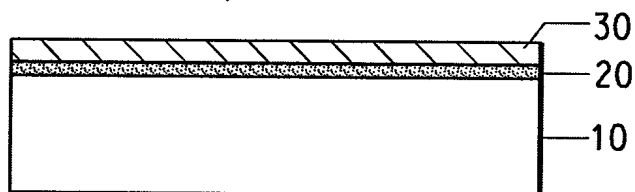


圖 1D

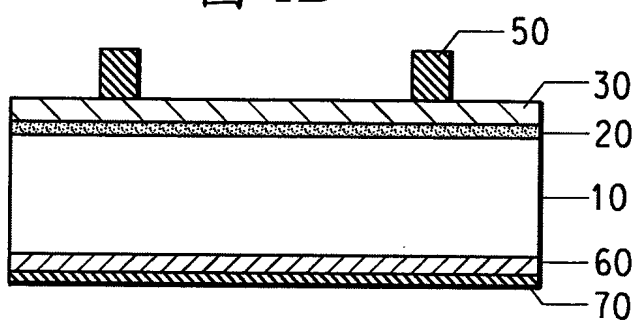


圖 1E

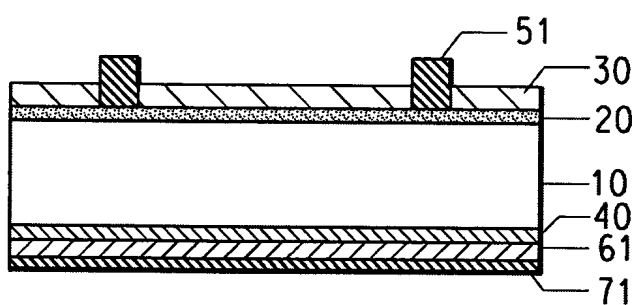


圖 1F

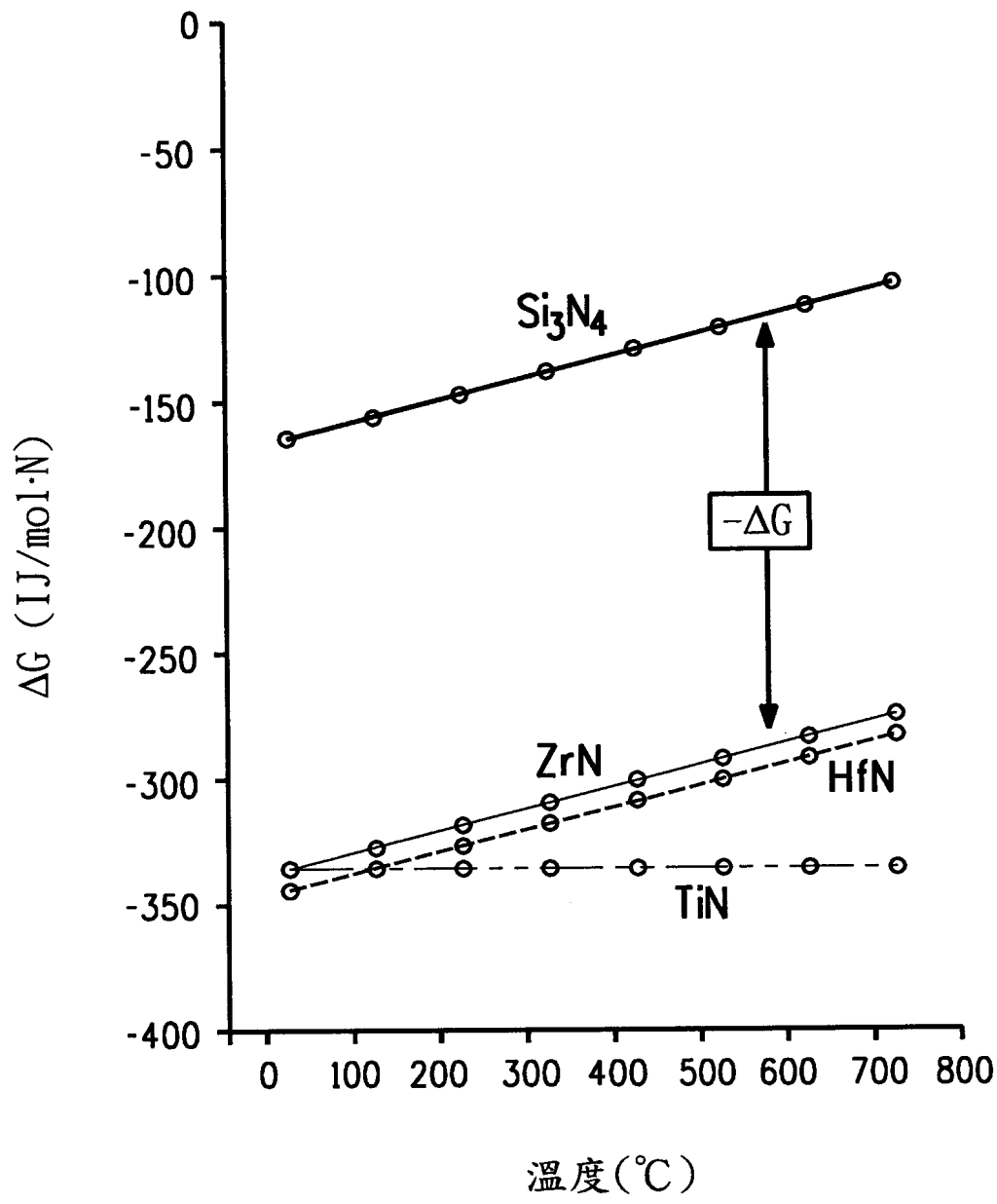


圖 2

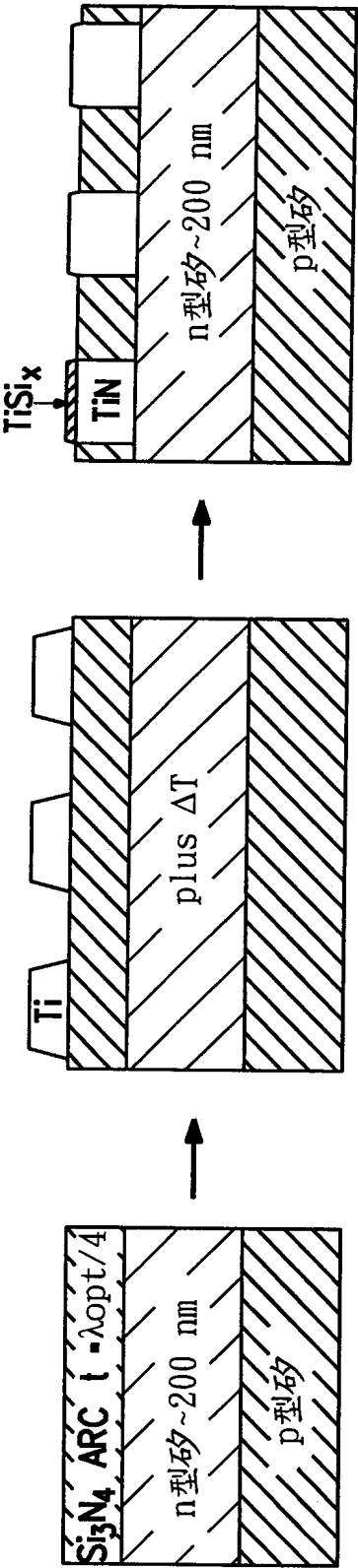


圖 3

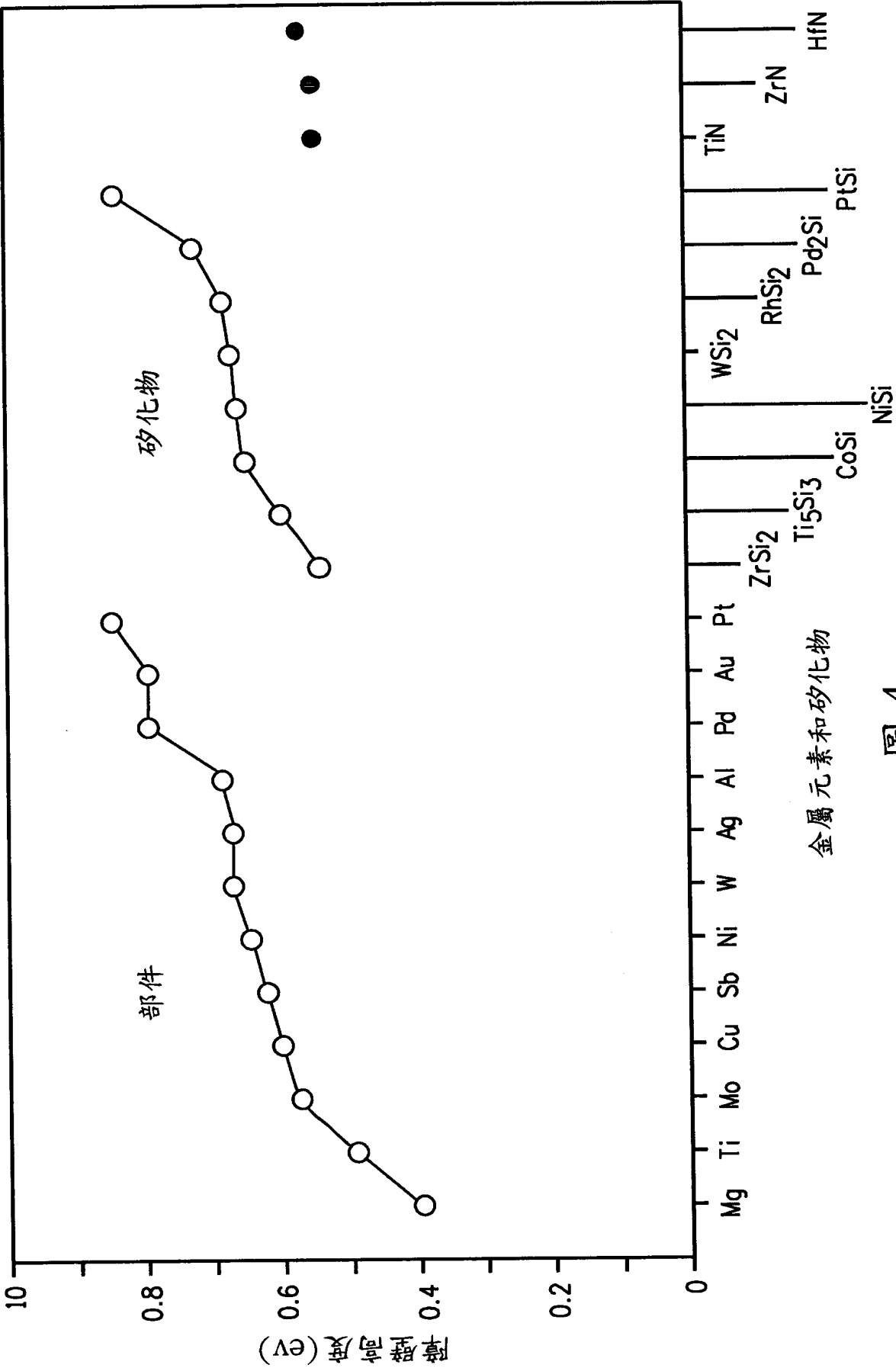


圖 4

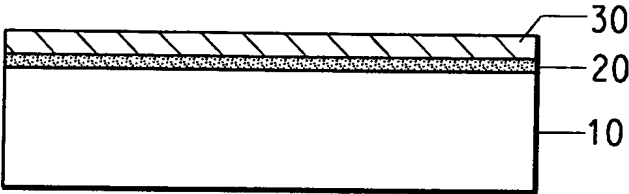


圖 5A

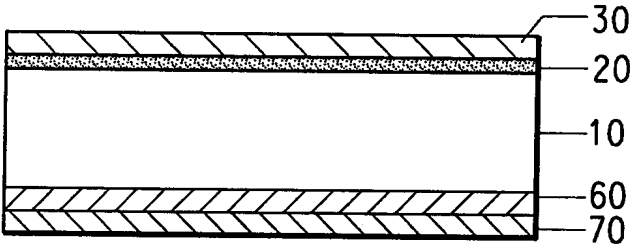


圖 5B

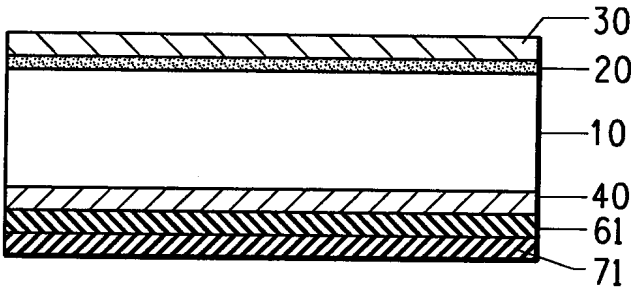


圖 5C

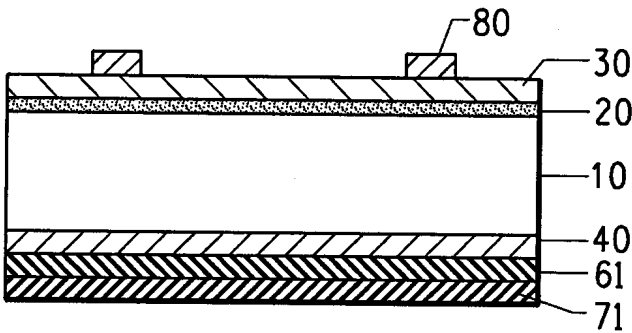


圖 5D

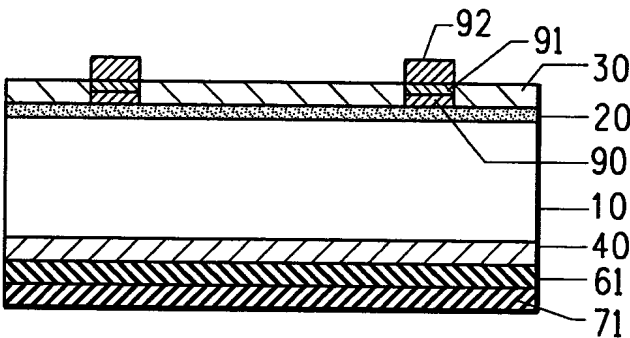


圖 5E

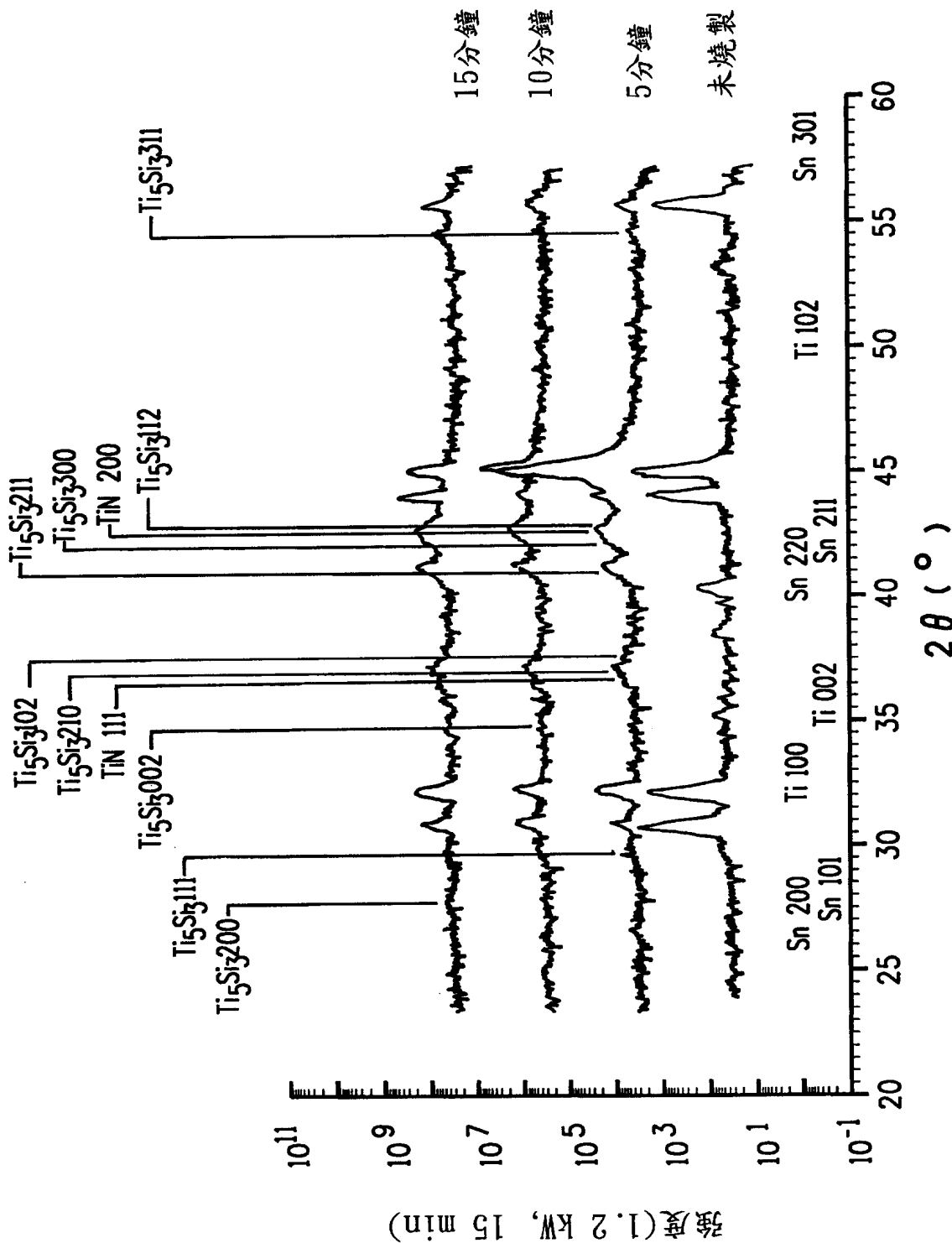


圖 6

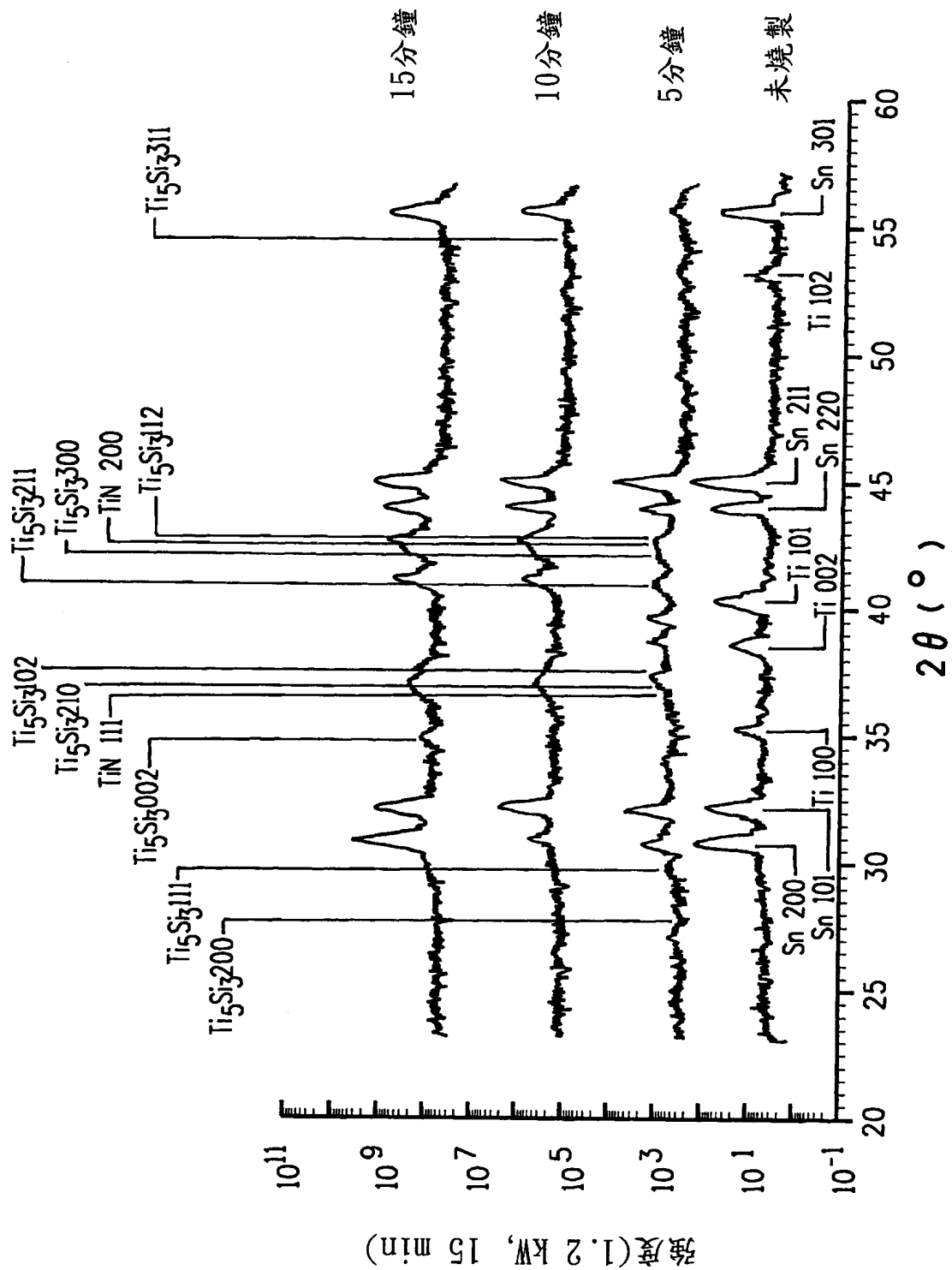


圖 7

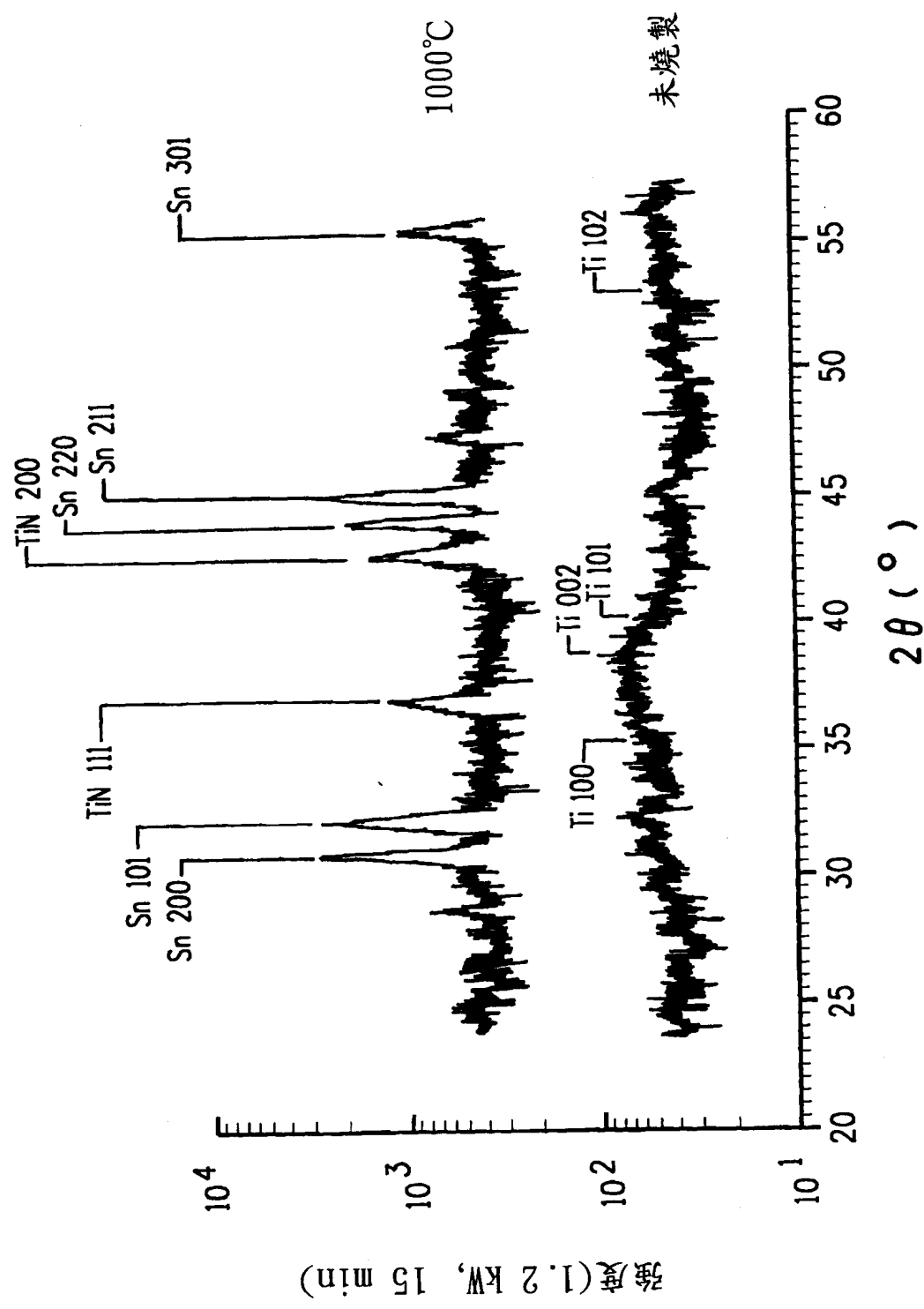


圖 8

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (5E) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	p型矽基底
20	n型擴散層
30	防反射層
40	p+層
61	鋁背電極
71	銀或銀/鋁背電極
90	氮化物層
91	金屬矽化物第二層
92	金屬第三層

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)