

(19)



(10) **LT 5608 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

- (11) Patent numeris: **5608** (51) Int. Cl. (2006): **H01L 21/00**
- (21) Paraiškos numeris: **2007 078**
- (22) Paraiškos padavimo data: **2007 12 19**
- (41) Paraiškos paskelbimo data: **2009 06 25**
- (45) Patent paskelbimo data: **2009 11 25**
- (62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos numeris: —
- (86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —
- (85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —
- (30) Prioritetas: —
- (72) Išradėjas:
Vida Katryna JANUŠONIENĖ, LT
Julius JANUŠONIS, LT
Andrius MELNINKAITIS, LT
- (73) Patent savininkas:
Mokslininkų sąjungos institutas, Basanavičiaus g. 6, Vilnius, LT
- (74) Patentinis patikėtinis/atstovas:
Vida Katryna JANUŠONIENĖ, Žirmūnų g. 75-93, Vilnius, LT

- (54) Pavadinimas:
Saulės elemento selektyvaus emiterio su savaime susitapdinančia metalizacija gamybos būdas

- (57) Referatas:

Būdas skirtas puslaidininkinio saulės elemento gamybai, o konkrečiai - selektyvaus emiterio suformavimui vienu difuzijos procesu ir kontaktinės angos, susitapdinančios su emiterio n+ sritimi, atidarymui. Puslaidininkinė plokštelė (1) legiruota pirmo tipo priemaišomis dengiama dielektriko sluoksniu (2). Ties būsima n+ sritimi dielektriko sluoksnyje atidaroma anga (3). Toliau plokštelė padengiama stiklu, turinčiu priešingo negu plokštelė laidumo tipo priemaišų. Išlaikius plokštelę aukštoje temperatūroje tam tikrą laiką, plokštelėje ties angomis dielektrike susiformuoja sritys (5), turinčios didesnį priemaišų kiekį, o po dielektriku yra sritys (6) su mažesne priemaišų koncentracija. Nuėsdinus fosforo silikatinį stiklą, atidaroma anga (3), kuri savaime susitapdina su n+ sritimi (5). Plokštelę įmerkus į tirpalą turintį Ni jonų, ant atviros n+ srities nusėda Ni sluoksnis (7). Šis būdas gali būti taikomas tiek esant lygiam, tiek tekstūruotam puslaidininkinės plokštelės paviršiui.

Technikos sritis

Šis būdas skirtas puslaidininkinio saulės elemento gamybai, o konkrečiai – selektyvaus emiterio srities (n/n^+) suformavimui vienu difuzijos procesu ir kontaktinės angos, susitapdinančios su emiterio n^+ sritimi, atidarymui.

Technikos lygis

Yra žinoma, kad saulės elemento (SE) parametrai pagerėja panaudojant selektyvų emiterį t.y. n srityje papildomai sudarant n^+ sritį (stipriai legiruotą) tik po metalo kontaktu, o likusį emiterio plotą legiruoju silpniau. Stiprus legiravimas sumažina kontaktinę varžą silicio/metalų sandūroje (interface region). Silpniau legiruotas emiterio paviršius pasižymi mažesne paviršinė krūvininkų rekombinacija ir lengviau pasyvuojamas. Be to silpniau legiruotame paviršiuje niekad nesusidaro priemaišų perteklius (dead layer), mažinantis krūvininkų gyvavimo laikus.

Komercinius saulės elementus su selektyviu emiteriu kol kas gamina tik viena firma pasaulyje (BP Solar), nes tokių saulės elementų gamybos procesas yra sudėtingesnis ir brangesnis lyginant su įprastine technologija. Jų sukūrtoje [O. Schultz, S. W. Glunz, W. Warta, Proc. 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, 2006, pp. 826–829]. technologijoje selektyvus emiteris suformuojamas dviem fosforo difuzijos procesais ir būtinu apsauginio sluoksnio padengimu [Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:253–281]. Abu kartus fosforo difuzija vyksta iš dujinio šaltinio. Suformavus n sritį visos plokštelės paviršiuje ir išauginus apsauginį sluoksnį, anga n^+ srities suformavimui atveriamą mechaniniu arba lazeriniu įpjovimu. Po to vėl seka fosforo difuzija, suformuojanti n^+ sritį griovelyje. Tokiu būdu selektyviam emiteriui suformuoti reikia trijų aukštos temperatūros procesų ($n(1)$ ir $n^+(2)$ difuzijos, bei apsauginio sluoksnio suformavimui (3)) ir lazerinio ar mechaninio pjovimo.

Kitame selektyvaus emiterio formavimo variante su susitapdinančia metalizacija [US Patent 6429037 „Self aligning method for forming a selective emitter and metalization in a solar cell.. S. R. Wenham. M.A. Green] kaip n srities difuzijos šaltinis panaudotas legiruoto stiklo sluoksnis, kurio ištisiniu sluoksniu dengiamas visas plokštelės paviršius. Aukštos temperatūros poveikio rezultatas – n

sritis visame plokštelės paviršiuje. Po to lazeriu atliekamas papildomas legiravimas sukuriantis n^+ sritį, jo spinduliuote paveikiant stiklą tik tam tikrose vietose. Lazerinis paviršiaus apdorojimo režimas parenkamas toks, kad paveiktoje vietoje ne tik įvyksta papildoma difuzija, bet ir nuėsdinamas legiruoto stiklo sluoksnis. Tokiu būdu atidaroma anga ties n^+ sritimi, kur ir nusėda Ni iš atitinkamo tirpalo, turinčio Ni jonų. Būdas iš pirmo žvilgsnio paprastas ir patogus, tačiau papildoma difuzija lazeriu, sudaranti n^+ sritį ir kartu atverianti angą apsauginiame sluoksnyje, sukuria nepageidaujamus defektus jau esančiame emiteryje, bloginančius saulės elemento parametrus. Be to papildomas legiravimas lydimas ėsdinimo, sudaro labai mažas galimybes stipriau legiruoti n^+ sritį ir ją pagilinti, o emiterio difuzija turi būti būtinai atliekama iš tirpalo.

Išradimo esmė

Šis išradimas skirtas vienu aukštos temperatūros ir selektyvaus ėsdinimo procesu suformuoti selektyvų emiterį ir angą metalo kontaktui saulės elemente, savaime susitapdinančią su n^+ sritimi. Mūsų siūlomame būde padidėjusio defektų skaičiaus emiteryje dėl apdorojimo lazeriu bei n^+ koncentracijos ribojimo išvengiama, nes anga n^+ sričiai barjeriniame sluoksnyje atidaroma lazeriu arba kitu vaizdo formavimo būdu prieš emiterio difuziją. Emiterio difuzijos metu dėl temperatūros poveikio sumažinamas lazerio indukuotų defektų skaičius. Be to n^+ srities priemaišų koncentracijos ir gylis neberiboja galimybės nuėsdinti šios srities paviršių, kaip tai yra S.R.Wenham ir M.A. Green išradime. Selektivus fosforo stiklo nuėsdinimas, paliekant barjero likutį, sudaro galimybę atidaryti angą metalo kontaktui susitapdinančią su n^+ sritimi. Siūlomame būde:

- a) ant p tipo laidumo puslaidininkinės plokštelės paviršiaus dengiamas tam tikro storio dielektriko sluoksnis (barjerinis sluoksnis), kurio likutis po emiterio difuzijos ir selektyvaus fosforo silikatinio stiklo pašalinimo proceso liktų kaip paviršių pasyvuojantis ir metalo nusėdimą ribojantis sluoksnis;
- b) vienu iš vaizdo (angl. pattern) formavimo būdų (fotolitografija, lazerine abliacija arba mechaniniu graviravimu) dielektriko sluoksnyje atidaroma anga, skirta n^+ difuzijai;
- c) patalpinus plokštelę į aukštos temperatūros įrenginį su fosforo priemaišų atmosfera arba padengus plokštelės darbinį paviršių ištisiniu legiruojančiu sluoksniu, turinčiu fosforo priemaišų, kurių kiekis yra pakankamas suformuoti aukšto legiravimo sritį, plokštelė termiškai apdorojama ir joje sukuriama dvi skirtingo priemaišų kiekio, tačiau to paties laidumo sritys. Ties anga dielektrike susidaro didesnę priemaišų kiekį turinti sritis n^+ , o po dielektriku – mažesnę - n ;

- d) selektyviu ėsdikliu nuėsdinus fosforo silikatinį stiklą, atsiveria anga ties n^+ sritimi t.y. toje vietoje, kur barjerinis sluoksnius buvo nuėsdintas vaizdo formavimo barjere metu. Barjerinio sluoksnio likutis apsaugo n tipo sritį kontaktinio metalo nusodinimo metu;
- e) pageidautina, kad barjerinio sluoksnio likutis galėtu atlikti pasyvuojančio ir antireflekcinio sluoksnio vaidmenį po metalo cheminio nusodinimo.

BRĖŽINTŲ APRAŠYMAS

Pridedamuose saulės elemento skerspjūvio 1-7 brėžiniuose atskleidžiama išradimo esmė:

Fig. 1 pavaizduota puslaidininkinės plokštelės (1) skersinis pjūvis su padengtu barjerinio dielektriko sluoksniu (2);

Fig. 2 puslaidininkinės plokštelės skersinis pjūvis po angos (3) sudarymo barjeriniame sluoksnyje (2);

Fig. 3 atvejis, kai plokštelė po angos atidarymo barjeriniame sluoksnyje (2) padengiama ištisiniu fosforo silikatinio stiklo sluoksniu (4);

Fig. 4 puslaidininkinės plokštelės skersinis pjūvis po legiravimo iš ištisinio fosforo silikatinio sluoksnio (4) su po barjeru susidariusia n (6) ir ties barjero anga - n^+ (5) sritimi;

Fig. 5 plokštelės skerspjūvis po legiravimo iš dujinio šaltinio, fosforo silikatinis stiklas (4) susidaręs ties anga barjere, o n ir n^+ sritys kaip ir difuzijos iš fosforo silikatinio stiklo sluoksnio atveju;

Fig. 6 plokštelės skerspjūvis nuėsdinus fosforo silikatinį stiklą, anga barjero likutyje (2) susitapdinusi su n^+ sritimi (5);

Fig. 7 plokštelės skerspjūvis selektyviai nusodinus metalą (7) ties anga barjere;

Išsamus būdo aprašymas

Išradimo esmė atskleidžiama 1-7 brėžiniuose. Puslaidininkinė plokštelė 1 legiruota pirmo tipo priemaišomis dengiama tam tikro storio dielektriko sluoksniu 2 (fig. 1). Dielektrikas gali būti SiO_2 , Si_xN_y , TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, Ta_2O_5 ir kiti sluoksniai, sulėtinantys fosforo difuziją. Dielektriko sluoksnius gali būti suformuojamas terminiu būdu, plazmochemiškai ar dengiant iš tirpalo. Nuo dielektriko storio priklauso būsimosios mažiau legiruotos emiterio srities priemaišų koncentracija, todėl parenkamas pagal reikalą. Ties būsimąja n^+ sritimi dielektriko sluoksnyje 2 suformuojama anga 3 (fig. 2), nuėsdinant ją lazeriu, naudojant fotolitografiją arba mechaniškai įpjauant. Jei barjero sluoksnius dengiamas iš tirpalo, yra galimybė dengiant šilkografijos būdu

jame iš karto reikiamose vietose suformuoti angas 3 (fig. 2). Taip paruošta plokštelė padengiama fosforo silikatinio stiklu 4 (fig. 3), turinčiu priešingo negu plokštelė laidumo tipo priemaišų po ko patalpinama į aukštą temperatūrą inertinėje atmosferoje. Išlaikius plokštelę šiomis sąlygomis tam tikrą laiką, ties angomis dielektrike plokštelėje susiformuoja didesnio difuzijos gylio sritys 5 (fig. 4), turinčios didesnę priemaišų kiekį (pvz. $10-40\Omega/\square$), o po dielektriku - mažesnio gylio sritys (6) su mažesne priemaišų koncentracija (pvz. $50-3000\Omega/\square$). Tą patį galima padaryti ir nedengiant plokštelės ištisiniu fosforo silikatinio stiklo sluoksniu, o po angų 3 (fig. 2) dielektrike sudarymo plokštelę patalpinti į aukštos temperatūros inertinę aplinką, turinčią fosforo atomų. Tokiu atveju fosforo silikatinis stiklas 4 su didele fosforo koncentracija žymia dalimi susidaro ties atviru puslaidininkio paviršiumi (fig. 5) o difuzija vyksta į visą plotą, kaip ir anksčiau aprašytu atveju. Rezultatas ir tolesni veiksmai vienu ir kitu atveju yra tie patys. Selektyviai nuėsdinę fosforo silikatinį stiklą, atidarome angą 3 iki Si paviršiaus, kuri savaime susitapdina su n^+ sritimi 5 (fig. 6). Plokštelę įmerkus į tirpalą turintį Ni jonų, ant atviro puslaidininkio paviršiaus nusėda Ni sluoksnis 7 (fig. 7), sudarantis kontaktą su puslaidininkio n^+ sritimi. Barjero sluoksnio likutis 2 (fig. 7) apsaugo n tipo sritį nuo padengimo metalu.

Šis metodas gali būti taikomas tiek esant lygiam, tiek tekstūruotam puslaidininkinės plokštelės paviršiui. Keičiantis paviršiaus pobūdžiui, keičiasi optimalus barjero sluoksnio dengimo būdas. Šis selektyvaus emiterio suformavimo būdas gerai derinasi su įvairiais saulės elemento apatinį kontaktą formuojančiais būdais.

Išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai

Sekantys trys pavyzdžiai yra tipiški selektyvaus emiterio saulės elementui gamybos pagal patentuojamą išradimą pavyzdžiai, besiskiriantys barjero dengimo arba priemaišų įterpimo būdu.

Pirmas pavyzdys

- 1.1 Ėsdinant KOH 20% tirpale nuimami plokštelių pjaustymo pažeidimai, o po to 2% KOH tirpalo ir izopropilo alkoholio mišiniu, tekstūruojamas Si paviršius;
- 1.2 Plazmocheminio SiO_2 dengimas – storis 0,12-0,2 μ ;
- 1.3 Fotorezisto dengimas;
- 1.4 Emiterio metalizacijos angų vaizdo eksponavimas;
- 1.5 Ryškinimas;
- 1.6 Dubliavimas;

- 1.7 Plazmocheminio SiO_2 ėsdinimas, sudarant angas, atitinkančias emiterio metalizacijos vaizdą;
- 1.8 Fotorezisto nuėmimas;
- 1.9 Cheminis valymas
- 1.10 Ištisinio fosforo silikatinio stiklo sluoksnio dengimas iš tirpalo, turinčio 20-50% P_2O_5 suformuotame stikle;
- 1.11 Stiklo džiovinimas;
- 1.12 Terminė difuzija $800 - 1050^\circ\text{C}$, inertinėje atmosferoje;
- 1.13 Fosforo silikatinio stiklo nuėsdinimas plačiai žinomam P-ėsdikliui;
- 1.14 Cheminis Ni nusodinimas iš šarminio tirpalo (pH 8-10) apie 5 min.
- 1.15 Ni įdeginimas $350 - 450^\circ\text{C}$ inertinėje atmosferoje;
- 1.16 Dengimas lydmetaliumi;

Antras pavyzdys

- 2.1 Ėsdinant karštu KOH tirpalu nuimami plokštelių pjaustymo sukelti pažeidimai;
- 2.2 Centrifugoje dengiamas gelio sluoksnis, turintis TiO_2 , storis $0,07 - 0,2\mu$;
- 2.3 Gelio sluoksnio termodestrukcija $115-800^\circ\text{C}$, Ar arba O_2 aplinkoje;
- 2.4 Emiterio kontakto vaizdą atitinkančios angos abliacija lazeriu TiO_2 sluoksnyje;
- 2.5 Pažeidimų nuėmimas ėsdinant 2% KOH vandeniniu tirpalu 60°C temperatūroje;
- 2.6 Fosforo difuzija iš dujinio šaltinio $850-1050^\circ\text{C}$, inertinėje atmosferoje;
- 2.7 Fosforo silikatinio stiklo nuėsdinimas P-ėsdikliui;
- 2.8 Ni cheminis nusodinimas iš šarminio (pH 8-10) tirpalo 4- 5 min.;
- 2.9 Ni įdeginimas $350-450^\circ\text{C}$ inertinėje atmosferoje;
- 2.10 Cu dengimas ant Ni;

Trečias pavyzdys

- 3.1 Ėsdinant karštu KOH tirpalu nuimami pjaustymo sukelti pažeidimai;
- 3.2 Ant darbinės plokštelės pusės šilkografijos būdu dengiamas gelio sluoksnis su angomis, atitinkančiomis emiterio kontakto vaizdą;
- 3.3 Gelio termodestrukcija $450-800^\circ\text{C}$ O_2 ir Ar mišinyje;
- 3.4 Ištisinio fosforo silikatinio stiklo sluoksnio dengimas iš tirpalo, turinčio 20-50% P_2O_5 suformuotame stikle;
- 3.5 Sluoksnio džiovinimas;

- 3.6 Terminė difuzija 800 – 1000⁰C, inertinėje aplinkoje;
- 3.7 Selektivus fosforo silikatinio stiklo nuėsdinimas;
- 3.8 Angų nikeliavimas iš šarminio tirpalo 4-5min.
- 3.9 Ni įdeginimas 350-450⁰C, inertinėje atmosferoje;
- 3.10 Lydmetalio dengimas ant Ni;

Pateikti trys galimi šio išradimo įgyvendinimo variantai, besiskiriantys barjero medžiaga, jos suformavimo būdu arba angų barjere suformavimo būdu. Tačiau aišku, kad angos formavimo būdas gali būti pasirenkamas laisvai, pagal turimas galimybes, nors lazerinis angų formavimas yra pigiausias ir efektyviausias.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Saulės elemento selektyvaus emiterio su savaimė susitapdinančia metalizacija gamybos būdas įskaitant n srities difuziją iš stiklo, emiterio n^+ srities ir kontaktinės angos suformavimą mechaninio graviravimo ir antro difuzijos proceso būdu arba lazerinės difuzijos ir abliacijos būdu jau esant suformuotai n emiterio sričiai ir metalo kontakto selektyvų sudarymą nusodinant Ni iš tirpalo vienu iš minėtų būdų atidarytoje angoje, besiskiriantis tuo, kad:
 - a) ant pirmo tipo puslaidininkinės plokštelės paviršiaus formuoja barjerinį dielektriko sluoksnį
 - b) lokaliai pašalina barjero sluoksnį ir atidaro angą, atitinkančią emiterio metalizacijos vaizdą, didesnio legiravimo laipsnio emiterio sričiai
 - c) ant taip paruošto paviršiaus žemoje temperatūroje dengia ištisinį sluoksnį, turintį didelį kiekį (iki 50%) antro tipo priemaišų
 - d) termiškai $800 - 1050^{\circ}\text{C}$ apdoroja plokštelę inertinėje atmosferoje, ko pasėkoje puslaidininkyje susidaro dvi skirtingo legiravimo lygio sritys – silpniau legiruota ($50 - 3000\Omega/\square$) po barjeru ir stipriai legiruota ($5-40\Omega/\square$) ties angą
 - e) nuo minėtos plokštelės paviršiaus nuėsdina antro tipo priemaišomis legiruotą stiklą
 - f) plokštelę 3-5 min. pamerkia į Ni jonų turintį karštą šarminį tirpalą (pH 7 – 10), ko pasėkoje ant atvirų puslaidininkio sričių susiformuoja plonas Ni sluoksnis, kurio forma atitinka emiterio metalizacijos vaizdą
2. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad barjero sluoksnis yra terminis SiO_x , plazmocheminis SiO_x , plazmocheminis SiN_x , iš tirpalo dengtas SiO_x , TiO_2 , aliumosilikatinis stiklas arba Ta_2O_5 ;
3. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad barjerą sudaro du sluoksniai – SiO_x ir TiO_2 arba aliumosilikatinis stiklas ir SiO_x ;
4. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad angą barjere formuoja fotolitografijos būdu;
5. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad angą barjere formuoja lazeriniu abliavimu;
6. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad angą barjere formuoja mechaniniu įpjovimu ir po to išvalo karštu šarmo tirpalu;
7. Būdas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad 1c punkto nevykdo, o termiškai apdoroja plokštelę inertinės atmosferos sraute, kuris yra ir legiruojančios medžiagos nešėjas;
8. Būdas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad barjero sluoksnį iš tirpalo dengia centrifugoje, o jo formavimas atliekamas $100 - 800^{\circ}\text{C}$ deguonies, inertinėje atmosferoje arba jų abiejų mišinyje;

9. Būdas pagal 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad iš tirpalo dengiamame barjero sluoksnyje, panaudojant šilkografiją, iš karto suformuoja angą didesnio legiravimo laipsnio emitterio sričiai, atitinkančiai emitterio metalizacijos vaizdą.



Fig. 1

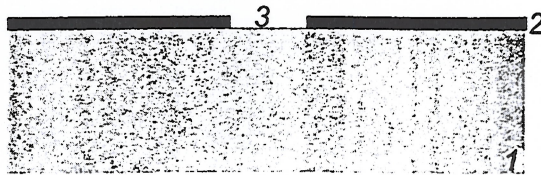


Fig. 2

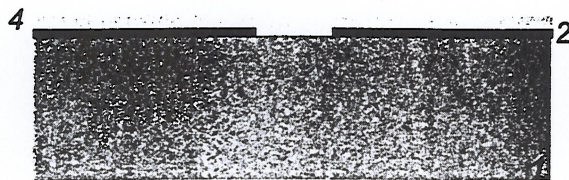


Fig. 3

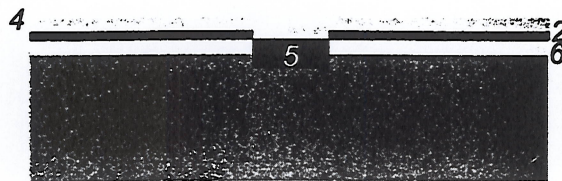


Fig. 4

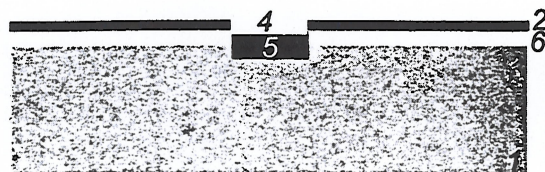


Fig. 5



Fig. 6

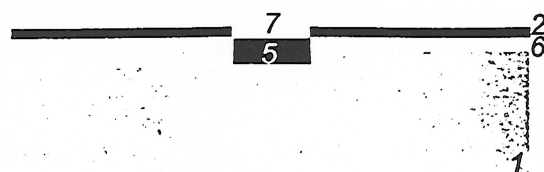


Fig. 7