

(19)



(10) **LT 6081 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **6081**

(51) Int. Cl. (2014.01): **H01L 27/00**

(21) Paraiškos numeris: **2013 006**

H01L 21/00

H01L 31/00

C23C 18/00

(22) Paraiškos padavimo data: **2013 01 16**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2014 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2014 10 27**

(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 JANUŠONINĖ, LT

Lina JARAMINĖ, LT

Tomas LUKŠTARAUPIS, LT

Julius JANUŠONIS, LT

Valius ČYRAS, LT

(73) Patent savininkas:

UAB „Precizika - MET SC“, Žirmūnų g. 139, LT-09120 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Reda ŽABOLIENĖ, Advokatės Redos Žabalienės kontora METIDA, Verslo centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Naujas saulės elemento emiterio kontaktinio tinklėlio formavimo būdas taikant pilnos cheminės metalizacijos dengimo metodiką

(57) Referatas:

Išradimas yra iš puslaidininkinių prietaisų srities, ypač susijęs su saulės elementais. Šio išradimo esmė yra būdas, leidžiantis pagaminti saulės elemento emiterio tinklėlį, pasižymintį maža varža bei gera adhezija, prie kurio galima būtų lengvai prijungti jungiančiuosius laidus. Tam tikslui realizuoti, vietoj sidabro yra sukuriama dvisluoksnė nikelio ir vario cheminiu būdu padengta danga, kurioje padengtas Ni atlieka omino kontakto funkciją su siliciu, o vario sluoksnis sumažina tinklėlio varžą. Tai leidžia sumažinti emiterio legiravimo laipsnį ir padidinti saulės elementų efektyvumą. Toks saulės elementas pasižymi šiomis savybėmis: mažesne savikaina; lengvesniu naudojamų elementų prieinamumu; ženkliai mažesniu tinklėlio takelių, kurie neišlenkia plonų saulės elementų

plokštelių bei praktiškai nesudaro šešėlių, tūriu; galimybe dar ploninti saulės elementus, t.y. dar daugiau didinti jų efektyvumą; spartesniu emiterio kontaktinio tinklėlio struktūros formavimu bei patogiu dengimo elementų valdymu.

TECHNIKOS SRITIS

Šis išradimas yra susijęs su puslaidininkiniais prietaisais, ypač su saulės elementais. Taip pat šis išradimas susijęs su saulės elementų gamybos būdais, ypač su kontaktų formavimu ir su chemine metalizacija (cheminiu dengimu), ruošiant charakteringus konstrukcinius elementus, naudojamus saulės elementų konstravimo bei gamybos procesuose. Taip pat šis išradimas ypač susijęs su emiterio kontaktinio tinklelio formavimo būdais.

TECHNIKOS LYGIS

Puslaidininkiniais prietaisais yra vadinami prietaisai, kuriuose yra naudojami puslaidininkiniai elementai ir kurių veikimas pagrįstas puslaidininkių savybėmis. Puslaidininkiai yra medžiagos, kurių elektrinis laidumas yra tarp metalų ir dielektrikų. Šildant ir / arba apšviečiant puslaidininkį elektromagnetine spinduliuote, jame atsiranda laisvųjų krūvininkų (elektronų ir skylių), kurie ir dalyvauja krūvio pernašos procesuose puslaidininkyje. Priklausomai nuo taikymo specifikos ir nuo taikymo sąlygų, pasaulyje nuolat kuriami vis nauji aukščiau minėti konstrukciniai (sudėtiniai) elementai, kurie pasižymi naujomis ir skirtingomis (besiskiriančiomis) savybėmis. Iš vienos pusės, kadangi puslaidininkinių prietaisų srityje pasaulis juda elementų miniatiūrizacijos link, atsiranda vis sudėtingesni tokių elementų gamybos būdai. Iš kitos pusės, vis dažniau puslaidininkiniai elementai yra integruojami kartu su kitais elementais arba dengiami įvairiomis savybėmis pasižyminčiomis medžiagomis (sluoksniais). Tokiu būdu formuojami konstrukciniai (sudėtiniai) elementai arba taip vadinami „sumuštiniai“.

Žinomas amerikiečių patentas Nr. **US2010186808**, publikuotas 2010 m. liepos 29 d. Šiame patente yra aprašyta elektrinių kontaktų formavimo būdo pakopa, kurios metu formuojamas metalo silicidas, skirtas ominiui kontaktui suformuoti tarp metalo ir legiruoto sluoksnio. Ominiam kontaktui suformuoti, po metalo dengimo (*plating*) ant legiruoto sluoksnio paprastai taikoma atkaitinimo / įdeginimo procedūra. Šiame patente siūloma netaikyti atkaitinimo procedūros, bet dengiamų metalų sudėtyje naudoti dielektrikus, pasižyminčius stipriai išreikštomis kvantinio tuneliavimo savybėmis. Tačiau šis patentas nenagrinėja metalų, skirtų kontaktiniam tinkleliui suformuoti, dengimo problematikos.

Taip pat žinomas kinų patentas Nr. **CN101414646**, publikuotas 2009 m.

balandžio 22 d. Šiame patente aprašytas būdas, kuris aukštos temperatūros aplinkoje leidžia pagaminti saulės elementus su tekstūruotu paviršiumi, t.y. saulės elemento paviršius nėra plokščias, bet turi tam tikrą geometriją / architektūrą, pvz.: „pasikartojančių“ namų stogų formos geometriją. Tai leidžia tame pačiame darbiname saulės spindulių surenkame plote suformuoti tokius saulės elementus, kurie dėl savo tekstūruoto paviršius leistų surinkti daugiau saulės šviesos. Tačiau šis patentas nagrinėja saulės elementų geometriją ir nenagrinėja kontaktinių tinklelių.

Dar žinoma amerikiečių paraiška Nr. **WO2010120702**, publikuota 2010 m. spalio 21 d. Šioje paraiškoje nagrinėjamas patobulintas tradicinio elektrocheminio dengimo būdo variantas, kuriame naudojami tirpalai, pagerinantys dengimo (depozicijos) spartą. Tačiau elektrocheminio dengimo metodika pasižymi vienu esminiu dideliu trūkumu: reikia elektriškai prijungti kiekvieną elementą.

Žinomas kinų patentas Nr. **CN101635319**, publikuotas 2010 m. sausio 27 d. Šiame patente nagrinėjamas saulės elementų gamybos būdas, apimantis kontaktą sudarančių metalų garinimo operacijas. Nors garinimas yra pažangus ir turintis nemažai pliusų būdas, tačiau garinimo metu metalo garai dengiami ne tik tose vietose, kuriose turi būti suformuotas kontaktas, bet ir tose vietose, kurios neturi būti užgarintos. Tokiam šalutiniam efektui išvengti taikomi trafaretai arba fotolitografija, bet tai nėra nei patogiu, nei iki galo efektyvu. Taip pat reikalinga labai sudėtinga ir gerai suderinta vakuuminė garinimo įranga, kuri dar be to turi ir atkartojamumo / patikimumo problemų.

Artimiausias pagal technikos lygį yra japonų patentas Nr. **JP9116177**, publikuotas 1997 m. gegužės 2 d. Šiame patente aprašytas saulės elementų gamybos būdas, kai ant vario (Cu) ir indžio (In) padėklo, suformuoto cheminės metalizacijos būdu, papildomai yra užnešama CuInSe_2 medžiaga, pasižyminti geromis struktūrinėmis bei terminėmis savybėmis. Tokios medžiagos paviršius yra lygus, neturi duobučių bei griovelių, kas leidžia taikyti tokius sluoksnius difrakcinių gardelių gamyboje. Tačiau šis patentas nenagrinėja nikelio (Ni) bei vario (Cu) kombinacijos dengimo galimybių bei privalumų ant legiruoto puslaidininkio silicio (Si) sluoksnio, siekiant atpiginti kontaktinių tinklelių formavimo technologiją bei pagerinti saulės elementų našumą.

Didinant saulės elementų efektyvumą, turi būti pašalinti jo efektyvumą ribojantys faktoriai. Istoriskai taip susiklostė, kad šiuo metu emiterio kontaktiniam

tinkleliui formuoti dažniausiai naudojamas sidabras (Ag). Tiesa, dar ankstesniais laikais buvo bandoma naudoti aliuminį (Al), tačiau jo buvo atsisakyta dėl kelių priežasčių: aliuminis (kaip ir dauguma kitų metalų) pasižymi labai stipria rekombinacija prie ribos su puslaidininkiu; silicis (Si) difunduoja į aliuminį (Al) ir formuoja skylutes, kurios šuntuoja pn sandūrą; prie aliuminio (Al) pakankamai sudėtinga ką nors prilituoti ir panašiai. Tačiau Ag irgi yra pakankamai problematiška medžiaga, pasižyminti mažiausiai keliais neigiamais aspektais kaip iš techninės pusės, taip ir iš ekonominės. Vienas iš pagrindinių techninių trūkumų yra tas, kad Ag medžiaga nėra ideali saulės elemento efektyvumo prasme, nes reikalauja pakankamai aukšto emiterio legiravimo laipsnio (emiterio paviršinė koncentracija turi būti apytikriai 10^{20} at/cm^3). Palyginus su Al, ji yra daug geresnė, tačiau nėra ideali, o legiruoto sluoksnio legiravimo laipsnis yra tiesiogiai susietas su saulės elemento efektyvumu (našumu): kuo emiterio legiravimo laipsnis mažesnis, tuo saulės elemento našumas yra didesnis. Kita techninio pobūdžio problema yra ta, kad, naudojant Ag medžiagą, formuojamo minėto kontaktinio tinklelio juostelių gabaritai (plotis x aukštis) yra pakankamai dideli (siekia net $80 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$), o tai irgi yra problema, nes takelių plotis konkuruoja su dielektriko sluoksnio paviršiaus plotu, o aukštis sukuria „šešėlio problemą“: ir vienas, ir kitas faktorius tiesiogiai mažina saulės elemento surenkamų spindulių efektyvų plotą. Šalia techninių trūkumų dar yra ir keli ekonominio bei resursinio charakterio trūkumai. Ag yra pakankamai brangi medžiaga. Taip pat Ag medžiagos resursai Žemėje nėra dideli: paskaičiuota, kad jeigu Ag panaudojimas saulės elementų pramonėje ir toliau vystysis panašiais tempais, Ag dar užteks daugiausiai 30-40 metų. Visi šie minėti trūkumai skatina ieškoti kitų medžiagų: pigesnių, labiau prieinamų bei efektyvesnių. Taip pat skatina ieškoti naujų saulės elementų gamybos būdų: paprastesnių, patogesnių, greitesnių ir efektyvesnių.

IŠRADIMO ESME

Šio išradimo tikslas – sukurti efektyvesnį, greitesnį, pigesnį, paprastesnį bei prieinamesnį emiterio kontaktinio tinklelio formavimo būdą, kuris užtikrintų patikimą saulės elementų darbą.

Šiuo metu pasaulyje dažniausiai naudojamas emiterio kontaktinio

tinklelio formavimo būdas, kurio pagrindą sudaro sidabras (Ag). Jo (sidabro) dengimas ant dielektriko dažniausiai vyksta šilkografijos ir įdegimo būdu. Šio išradimo esmė – pakeisti sidabrą (Ag) į kitą elementą arba jų junginį / kombinaciją, siekiant sumažinti rekombinacijos procesą, vykstantį dėl emiterio legiravimo, nes kaip buvo minėta aukščiau, stipriai legiruotas emiteris reiškia saulės elemento efektyvumo praradimą.

Šio išradimo esmė yra būdas, leidžiantis pagaminti saulės elemento emiterio tinklėlį, pasižymintį maža varža ir gera adhezija, prie kurio galima būtų lengvai prijungti jungiančiuosius laidus. Tam tikslui realizuoti, vietoj sidabro (Ag) yra sukuriamas dvisluoksnis nikelio ir vario (Ni + Cu) cheminiu būdu padengta danga, kurioje padengtas ir įdegintas Ni atlieka omino kontakto funkciją su siliciu (Si), o vario (Cu) sluoksnis sumažina tinklelio varžą. Kadangi tokio junginio kontaktinė varža su Si yra pakankamai žema platesniame paviršinių koncentracijų intervale, todėl emiteris gali būti mažiau legiruotas, o tai reiškia, kad visas saulės elementas gali dirbti efektyviau.

Šio išradimo papildomas išskirtinis bruožas yra tas, kad minėti sluoksniai (Ni + Cu) yra dengiami pilnai cheminiu būdu, o tai leidžia išvengti nepatogių, brangių, lėtų ir neefektyvių taikomų dengimo būdų (elektrocheminių, garinimo, metalo pastos šilkografijos ir panašiai), kurie yra taikomi šiuo metu saulės elementų gamybos pramonėje.

Šio išradimo būdu pagamintas saulės elementas išsiskiria šiomis teigiamomis savybėmis (esminiai šio išradimo išskirtiniai bruožai yra šie):

maža savikaina, nes naudojami tirpalai yra nebrangūs ir lengvai prienami;

nenaudojami reti elementai (pvz., Ag), kurių natūralūs resursai gali santykinai greitai pasibaigti (apytikriai 30–40 metų laikotarpyje);

gaunami mažesnio tūrio (pločio x aukščio) takeliai (apytikriai 40 μm (plotis) x 15 μm (aukštis)), kurie neišlenkia plonų saulės elementų plokštelių dėl savo masės bei praktiškai nesudaro šešėlių aplink šiuos takelius (palyginimui: technologiškai gaunami Ag takeliai yra apytikriai tokių matmenų: 80 μm (plotis) x 100 μm (aukštis));

taikant šio išradimo (Ni + Cu) dengimo metodiką pilnai cheminiu būdu, atsiranda galimybė dar labiau ploninti saulės elementus, t.y. taupyti pagrindinę medžiagą – Si;

taikant šią metodiką, galima žymiai sparčiau ir patogiau formuoti emiterio kontaktinio tinklelio struktūras (pagal greitį, palyginus su elektrocheminiais būdais, beveik visa eile), taip pat galima valdyti minėtų elementų dengimo greitį.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ FIGŪRŲ APRAŠYMAS

Fig. 1 yra pavaizduota saulės elemento sudėtinė plokštelė (tos srities specialistų aplinkoje dar vadinama kaip: saulės elemento plokštelės skersinis pjūvis) prieš apdorojimą šio išradimo būdu, susidedanti iš legiruoto puslaidininkio bei dielektriko, kuriame yra atidaryta / suformuota lokali anga.

Fig. 2 yra pavaizduota saulės elemento sudėtinė plokštelė po pirminio apdorojimo aktyvatoriaus tirpale bei nikelio tirpale, kai susiformuoja nikelio sluoksnis.

Fig. 3 yra pavaizduota saulės elemento sudėtinė plokštelė po antrinio apdorojimo aktyvatoriaus tirpale bei vario tirpale, kai susiformuoja vario sluoksnis.

TINKAMIAUSI ĮGYVENDINIMO VARIANTAI

Iš vienos pusės, šio išradimo tikslas – sukurti naują efektyvesnį, spartesnį, prieinamesnį emiterio kontaktinio tinklelio formavimo būdą, kuris padidintų saulės elemento efektyvumą ir kuris tikėtų saulės elemento emiteriui su mažesne paviršine priemaišų koncentracija. Iš kitos pusės, reikia siekti, kad naujas būdas pasižymėtų mažesne kaina, paprastesniu naudojamų medžiagų prieinamumu, būtų patogus ir užtikrintai valdomas. Šiuo metu pasaulyje daugiausia naudojamas emiterio kontaktinio tinklelio formavimo būdas, kurio pagrindą (kaip ir buvo minėta aukščiau) sudaro Ag. Ag dengimas vyksta žinomais šilko grafijos ir įdeginimo būdais. Tam, kad jų kontaktinė varža su emiteriu būtų priimtinos ribose, emiterio priemaišinių atomų paviršinė koncentracija turi būti ne mažesnė, kaip 10^{20} at/cm³, o tai reiškia, kad reikia stipriai legiruoto emiterio. Kadangi stipriai legiruotas emiteris reiškia saulės elemento efektyvumo praradimą, todėl buvo ieškota naujo ir geresnio sprendimo, nes sumažinus paviršinę emiterio priemaišinių atomų koncentraciją, yra tiesiogiai pagerinamas saulės elemento (SE) našumas (efektyvumas). Atlikto darbo tikslas –

emiteriui, padengtam dielektriko sluoksniu, sudaryti metalinį kontaktinį tinklelį, kuris turėtų mažą kontaktinę varžą esant vidutinei ($1-5 \times 10^{19} \text{ at/cm}^3$) emiterio priemaišinių atomų paviršinei koncentracijai, t.y. sumažinti šią koncentraciją beveik visa eile. Siekiant sumažinti srovės nuostolius, metalinis tinklelis, sudarantis omini kontaktą su puslaidininkio medžiga (Si), privalo pasižymėti pakankamai maža varža. Taip pat minėtas tinklelis turi turėti gerą adheziją (sukibimą), kad prie jo būtų galima lengvai prilituoti jungiančiuosius laidus. Tam tikslui realizuoti yra sukurta dvisluoksnė nikelio ir vario (Ni+Cu) chemiškai padengta danga. Ni po įdeginimo procedūros sudaro omini kontaktą su Si, o Cu sluoksnis sumažina tinklelio varžą. Abu sluoksniai dengiami cheminiu būdu, todėl savaime susitapdina su iki Si atidaryta anga dielektrike. Ni kontaktinė varža su Si yra pakankamai žema platesniame fosforo (P) ir boro (B) paviršinių koncentracijų intervale.

Fig. 1 yra pavaizduota saulės elemento sudėtinė plokštelė (E) prieš apdorojimą, susidedanti iš legiruoto puslaidininkio (1, 3) bei dielektriko (2), kuriame yra atidaryta / suformuota lokali anga (4). Saulės elemento plokštelės (E) viršuje bei apačioje yra dielektriniai sluoksniai (2). Legiruotas puslaidininkis (1, 3) susideda iš dviejų dalių: iš boro (B) legiruoto p-tipo puslaidininkio (1) ir fosforu (P) legiruoto n-tipo puslaidininkio (3). P legiruotą n-tipo puslaidininkį vadiname tiesiog emiteriu (3), būtent jo priemaišinių atomų paviršinės koncentracijos svarbą ir minėjome aukščiau. Reikalingos geometrijos minėta lokali anga (4), atitinkanti kontaktinio tinklelio topologiją, yra suformuota taikant bet kurį vieną iš šiuo metu žinomų būdų: fotolitografiją, elektronolitografiją, lazerinę abliaciją ir panašiai. Puslaidininkis gali būti legiruotas ne tik P ir B, bet ir kitais tinkamais elementais. Minėtas emiteris (3) taip pat gali būti ir p-tipo (atitinkamai likusi puslaidininkio dalis tada yra n-tipo). Tokiu būdu paruošta plokštelė (fig. 1, E) (ruošinys) merkiama į aktyvatoriaus tirpalą, kurio paskirtis išvalyti minėtos plokštelės (E) emiterio (3) paviršių nuo dielektriko (2) likučių. Aktyvatoriaus tirpale būtinai turi būti fluoro jonų (F^-), taip pat gali būti metalo jonų pvz.: aukso (Au) arba paladžio (Pd). Išlaikius tam tikrą laiką (10 s – 20 min.) aktyvatoriaus tirpale, plokštelė (E) perkeliama į tirpalą turintį Ni jonų (Ni tirpalas) ir išlaikoma jame reikiamą laiko intervalą. Minėto Ni tirpalo pH yra apytikriai 8-10, jo temperatūra yra apytikriai 50-95 °C. Priklausomai nuo tirpalo temperatūros ir laiko, angoje nusėdęs Ni padengia visą atvirą Si (emiterio) paviršių (fig. 2). Fig. 2 yra pavaizduota saulės elemento sudėtinė plokštelė (E) po pirminio apdorojimo

aktyvatoriaus tirpale bei nikelio (Ni) tirpale, kai susiformuoja Ni sluoksnis (5), sudarantis omini kontaktą su Si emiteriu (3). Priklausomai nuo naudojamo reduktoriaus tipo tirpale, chemiškai padengto Ni sluoksnyje yra iki 6% P arba B (čia P ir B ateina iš Ni tirpalo sudedamųjų dalių, kurių proporcijos gali keistis pagal poreikį). Siekiant sudaryti Ni omini kontaktą su Si, plokštelė (E) su nusėdusiu Ni atkaitinama inertinėje atmosferoje. Ni dalinai difunduoja į Si, sudarydamas Ni silicidą. Minėtas atkaitinimas inertinėje atmosferoje vykdomas apytikriai 200–600 °C temperatūrų intervale, o laikas (t) priklauso nuo norimo silicido sluoksnio storio. Sekantis etapas – kontaktinio tinklelio varžos sumažinimas. Tuo tikslu plokštelė (E) merkiama į aktyvatoriaus tirpalą, kuris paprastai yra rūgštinis. Aktyvatoriaus temperatūra 20-60 °C. Plokštelė (E) išlaikoma aktyvatoriuje apytikriai 30–90 s, o vėliau merkiama į tirpalą, turintį vario (Cu) jonų. Vario tirpalo temperatūra yra apytikriai 20-50°C, pH intervalas yra apytikriai 12,0-13,3. Cu nusėda tose zonose, kurios padengtos Ni sluoksniu (fig. 3). Fig. 3 yra pavaizduota saulės elemento sudėtinė plokštelė (E) po antrinio apdorojimo aktyvatoriaus tirpale bei vario (Cu) tirpale, kai susiformuoja vario sluoksnis. Plokštelė (E) išlaikoma tirpale tol, kol nusėda reikiamo storio Cu sluoksnis. Po to plokštelė (E) ištraukiama iš tirpalo, nuplaunama ir išdžiovinama.

Toliau pateikiami keli įgyvendinimo pavyzdžiai.

Pirmasis įgyvendinimo pavyzdys, kai paruošimas iki apdorojimo vyksta fotolitografijos būdu.

Si plokštelė su emiteriu ir termiškai užaugintu SiO₂ sluoksniu dengiama fotorezisto sluoksniu ir eksponuojama per emiterio kontaktinio tinklelio fotošablona. Po to ryškinama, dubliuojama ir buferiniu esdikliu SiO₂ išėsdinama tose vietose, kurios neapdengtos fotorezisto sluoksniu. Taip paruošta plokštelė merkiama į HF vandeninį tirpalą (4-8%), turintį 0,05-0,08 g/l aukso (Au) ir išlaikoma jame apytikriai 20-60 s. Po to plokštelė ištraukiama iš aktyvatoriaus tirpalo ir merkiama į 50-95 °C nikeliavimo tirpalą, susidedantį iš:

NiCl ₂ ·6H ₂ O	- 20-40 g;
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	- 5-15 g;
(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇	- 50-75 g;
NH ₄ Cl	- 30-50 g.

Šiame Ni tirpale plokštelė išlaikoma 60-240 s, ištraukiama iš jo, nuplaunama dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinama. Tada plokštelė pamerkiama į karštą dimetilformamidą arba į kitą fotorezistui nuimti naudojamą medžiagą. Po to vėl plaunama dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinus dedama į Ni įdeginimo kamerą. Ni įdeginimas vyksta inertinėje arba redukuojančioje atmosferoje (N_2 , Ar, taip pat gali būti H_2), esant 200-600 °C temperatūrai, laikas gali keistis apytikriai nuo 5 s iki 60 min. Plokštelės (E) iš Ni įdeginimo proceso / kameros yra perkeliama į cheminio variavimo kamerą. Kasetė su plokštelėmis 30-300 s merkiama į HCl vandeninį 30-60°C tirpalą, nuplaunama dejonizuotu vandeniu ir merkiama į paruoštą naudojimui variavimo tirpalą, susidedantį iš:

$CuSO_4$	– 0,06 mol/l;
Trilonas B	– 0,08 mol/l;
Glicinas	– 0,06 mol/l;
Priedas A	– 0-3 mg/l;
Priedas B	– 0-0,156 mg/l;
NaOH	– 10 mol/l;
Formaldehidas	– 0,15 mol/l;

Kiti parametrai yra tokie: temperatūros intervalas: 20-50 °C, įkrovos dydis (aktyvaus paviršiaus plotas) $<1 \text{ dm}^2/\text{l}$, pH – 12,3–13,3. Šiomis sąlygomis pasiekiamas Cu dengimo greitis: 3-10 $\mu\text{m}/\text{val}$.

Antrasis įgyvendinimo pavyzdys (paruošimas iki apdorojimo vyksta lazerinės abliacijos būdu).

Ant plokštelės su emitteriu plazmocheminiu būdu (angl. PECVD) uždengiamas Si_xN_y sluoksnis ir jame lazeriu išabliuojamas emitterio kontaktinio tinklelio piešinys, kaip tai parodyta Fig. 1. Angoje (4) į paviršių išeina Si, t.y. emitteris (3). Taip paruošta plokštelė (E) merkiama nustatytam laikui (nuo 20 s iki 8 min ir daugiau) į aktyvatoriaus tirpalą. Išlaikymo laikas priklauso nuo aktyvatoriaus tirpalo koncentracijos, abliacijos režimo ir pradinio Si_xN_y sluoksnio storio. Aktyvatorius yra 4-40 procentų HF arba jos druskų vandeninis tirpalas. Po to minėta plokštelė (E)

ištraukiama iš aktyvatoriaus (aktyvavimo tirpalo) ir, esant 50-95 °C temperatūrai, įmerkiama į nikeliavimo tirpalą, kurio sudėtis yra aprašyta pirmajame įgyvendinimo pavyzdyje. Nikeliavimo tirpale plokštelė išlaikoma apytikriai 60-240 s, ištraukiama iš jo, nuplaunama dejonizuotu vandeniu ir išdžiovinus dedama į Ni įdeginimo kamerą. Ni įdeginimas vyksta inertinėje arba redukuojančioje atmosferoje (N₂, Ar, gali būti su H₂), esant 200-600 °C temperatūrai, laikas gali keistis apytikriai nuo 5 s iki 60 min. Plokštelės (E) iš Ni įdeginimo proceso / kameros yra perkeliomos į cheminio variavimo kamerą. Kasetė su plokštelėmis 30-300 s merkiama į HCl vandeninį 30-60°C tirpalą, nuplaunama dejonizuotu vandeniu ir merkiama į paruoštą naudojimui variavimo tirpalą. Variavimo tirpalo sudėtis irgi yra pateikta pirmajame įgyvendinimo pavyzdyje. Variavimo laikas priklauso nuo reikiamo padengti Cu storio. Cu auga tik ant vietų, kurios yra padengtos Ni.

Tokiu būdu saulės elemento emiterio kontaktinio tinklelio naujas formavimo būdas apima šias pakopas:

- 1) saulės elemento sudėtinės plokštelės (E),
susidedančios iš paruoštos geometrijos legiruoto puslaidininkio (1),
dielektriko (2), emiterio (3) bei suformuotos angos (4),
paruošimą iki apdorojimo taikant cheminio dengimo būdą;
- 2) minėtos saulės elemento sudėtinės plokštelės (E) patalpinimą į aktyvatoriaus tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant nuimti nuo emiterio (3) paviršiaus dielektriko (2) likučius;
- 3) minėtos plokštelės (E) patalpinimą į Ni tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant padengti Ni (5) ant plokštelės (E) emiterio (3) paviršiaus;
- 4) priklausomai nuo paruošimo iki apdorojimo būdo, jeigu buvo taikyta fotolitografija, minėtos plokštelės (E) nuplovimą dejonizuotu vandeniu bei išdžiovinimą (jeigu buvo taikyta abliacija, ši pakopa praleidžiama);
- 5) priklausomai nuo paruošimo iki apdorojimo būdo, jeigu buvo taikyta fotolitografija, minėtos plokštelės (E) pamerkimą į dimetilformamidą arba kitą fotorezistui nuimti naudojamą tirpalą, siekiant nuimti fotorezisto likučius (jeigu buvo taikyta abliacija, ši pakopa praleidžiama);

6) minėtos plokštelės patalpinimą į Ni įdeginimo kamerą ir Ni įdeginimą inertinėje arba redukuojančioje atmosferoje;

7) minėtos plokštelės (E) patalpinimą į aktyvatoriaus tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant nuimti nuo Ni (5) paviršiaus nikelio oksido darinius;

8) minėtos plokštelės (E) patalpinimą į Cu tirpalą ir palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant padengti Cu (6) ant nikelio (5) (jau kitos) redukcinės reakcijos dėka;

9) minėtos plokštelės (E) nuplovimą dejonizuotu vandeniu bei išdžiovinimą.

Šio būdo pabaigoje gauname saulės elemento sudėtinę plokštelę (E), kuri pasižymi šiomis išskirtinėmis (teigiamomis) savybėmis:

maža savikaina, nes naudojami tirpalai yra nebrangūs ir lengvai prieinami;

nenaudojami retieji elementai, kurių natūralūs resursai gali santykinai greitai pasibaigti;

mažesnio tūrio takeliais (apytikriai 40 μm (plotis) x 15 μm (aukštis)), kurie neišlenkia plonų saulės elementų plokštelių dėl jų masės bei nesudaro šešėlių aplink šiuos takelius (palyginimui: Ag takeliai yra apytikriai tokių matmenų: 80 μm (plotis) x 100 μm (aukštis));

taikant šio išradimo Ni+Cu dengimo metodiką pilnai cheminiu būdu, atsiranda galimybė dar labiau ploninti saulės elementus, t.y. dar daugiau didinti jų efektyvumą;

taikant šią metodiką, galima žymiai sparčiau formuoti emiterio kontaktinio tinklėlio struktūras (palyginus su elektrocheminiais būdais, beveik visa eile), taip pat galima valdyti dengimo greitį.

Siekiant iliustruoti ir aprašyti šį išradimą, aukščiau yra pateikti tinkamiausių įgyvendinimo variantų aprašymai. Tai nėra išsamus arba ribojantis išradimas, kuriuo siekiama nustatyti tikslią formą arba įgyvendinimo variantą. Į aukščiau pateiktą aprašymą reikia žiūrėti daugiau kaip į iliustraciją, o ne kaip į apribojimą. Akivaizdu, kad tos srities specialistams gali būti akivaizdžios daugybė modifikacijų ir variacijų.

Igyvendinimo variantai yra parinkti ir aprašyti tam, kad tos srities specialistai geriausiai išaiškintų šio išradimo principus ir jų geriausią praktinį pritaikymą, skirtą skirtingiems įgyvendinimo variantams su skirtingomis modifikacijomis, tinkančiomis konkrečiam panaudojimui arba įgyvendinimo pritaikymui, nes konkrečiu atveju kiekybiniai šio panaudojimo būdo pritaikymo rodikliai gali skirtis. Numatyta, kad išradimo apimtis apibrėžiama prie jo pridėta apibrėžtimi ir jos ekvivalentais, kuriuose visi minėti terminai turi prasmę plačiausiose ribose, nebent nurodyta kitaip. Turi būti pripažinta, kad įgyvendinimo variantuose, aprašytuose tos srities specialistų, gali būti pateikti pakeitimai, nenukrypstantys nuo šio išradimo apimties, kaip tai nurodyta toliau pateiktoje apibrėžtyje.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Sudėtinis elementas,

skirtas puslaidininkiniams prietaisams, ypač saulės elementams, gaminti,

susidedantis iš dielektriko sluoksnių, (legiruoto) puslaidininkinio padėklo bei suformuotos angos (langelio), siekiant atverti puslaidininkio paviršių technologiniam apdirbimui, ypač selektyviam metalo dengimui,

b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad:

ant sudėtinio elemento (E) legiruoto puslaidininkinio padėklo (emiterio (3)) paviršiaus cheminiu būdu yra padengtas nikelis (Ni), kuris sudaro ominį kontaktą su minėtu emiteriu (3);

ant sudėtinio elemento (E) padengto minėto emiterio (3) paviršiaus cheminiu būdu yra padengtas varis (Cu), kuris sumažina saulės elemento tinklelio varžą bei leidžia silpniau legiruoti emiterį (3), t.y. tiesiogiai padidina saulės elemento našumą.

2. Sudėtinio elemento pagal 1 punktą gamybos (paruošimo) būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apima šias pakopas:

saulės elemento sudėtinės plokštelės (E), susidedančios iš dielektrinių sluoksnių (2), (legiruoto) puslaidininkinio padėklo / emiterio (3) bei suformuotos angos (4), paruošimą;

minėtos saulės elemento sudėtinės plokštelės (E) patalpinimą į aktyvatoriaus tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant nuimti nuo emiterio (3) paviršiaus dielektriko (2) likučius;

minėtos plokštelės (E) patalpinimą į nikelio (Ni) tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant padengti Ni (5) ant plokštelės (E) emiterio (3) paviršiaus;

priklausomai nuo plokštelės (E) paruošimo iki apdorojimo, jeigu buvo taikyta fotolitografija, minėtos plokštelės (E) nuplovimą dejonizuotu vandeniu bei išdžiovinimą (jeigu buvo taikyta abliacija, ši pakopa praleidžiama);

priklausomai nuo plokštelės (E) paruošimo iki apdorojimo, jeigu buvo taikyta fotolitografija, minėtos plokštelės (E) pamerkimą į dimetilformamidą arba kitą tirpalą,

skirtą fotorezistui pašalinti, siekiant nuimti fotorezisto likučius (jeigu buvo taikyta abliacija, ši pakopa praleidžiama);

minėtos plokštelės patalpinimą į Ni įdeginimo kamerą ir Ni įdeginimą inertinėje arba inertinėje arba redukuojančioje atmosferoje;

minėtos plokštelės (E) patalpinimą į aktyvatoriaus tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant nuimti nuo Ni (5) paviršiaus nikelio oksido darinius;

minėtos plokštelės (E) patalpinimą į vario (Cu) tirpalą bei palaikymą jame užduotą laiko intervalą, siekiant padengti Cu (6) ant Ni (5) (jau kitos) redukcinės reakcijos dėka;

minėtos plokštelės (E) nuplovimą dejonizuotu vandeniu bei išdžiovinimą;

kuris leidžia:

išvengti sidabro (Ag) naudojimo formuojant emiterio (3) tinklelio struktūrą;

greičiau suformuoti emiterio (3) tinklelio struktūrą (palyginus su šiuo metu taikomais elektrocheminio dengimo būdais);

technologiniu aspektu patogiau ir pigiau suformuoti emiterio (3) tinklelio struktūrą;

mažiau legiruoti emiterį (3), t.y. sumažinti priemaišinių atomų emiterio paviršinę koncentraciją nuo apytikriai 10^{20} at/cm³ iki $1-5 \times 10^{19}$ at/cm³);

lengviau valdyti dengimo procesą, elektrodai bei jų pajungimai, garinimo įranga ir panašiai);

formuoti plonas tinklelio struktūras (pagal tūrį apytikriai 40 μm x 15 μm vietoj 80 μm x 100 μm);

atsikratyti neigiamo šešėlinio efekto, kuris atsiranda dėl tinklelio struktūrų reljefo / aukščio palyginus su šiuo metu taikomais būdais);

kurti bei formuoti dar plonesnius saulės elementus, t.y. mažinti jų gamybos kaštus.

3. Sudėtinio elemento gamybos būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aukščiau minėto naudojamo nikelio (Ni) tirpalo sudėtis geriausiu atveju yra

tokia:

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -20-40 g;

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 5-15 g;

$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 50-75 g;

NH_4Cl - 30-50 g;

o išlaikymo laikas jame yra 60-240 s.

4. Sudėtinio elemento gamybos būdas pagal 2 ir / arba 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aukščiau minėto naudojamo vario (Cu) tirpalo sudėtis geriausiu atveju yra tokia:

CuSO_4 – 0,06 mol/l;

Trilonas B – 0,08 mol/l;

Glicinas – 0,06 mol/l;

Priedas A – 0-3 mg/l;

Priedas B – 0-0,156 mg/l;

NaOH – 10 mol/l;

Formaldehidas – 0,15 mol/l;

kur išlaikymo laikas priklauso nuo pageidaujamo Cu padengto storio.

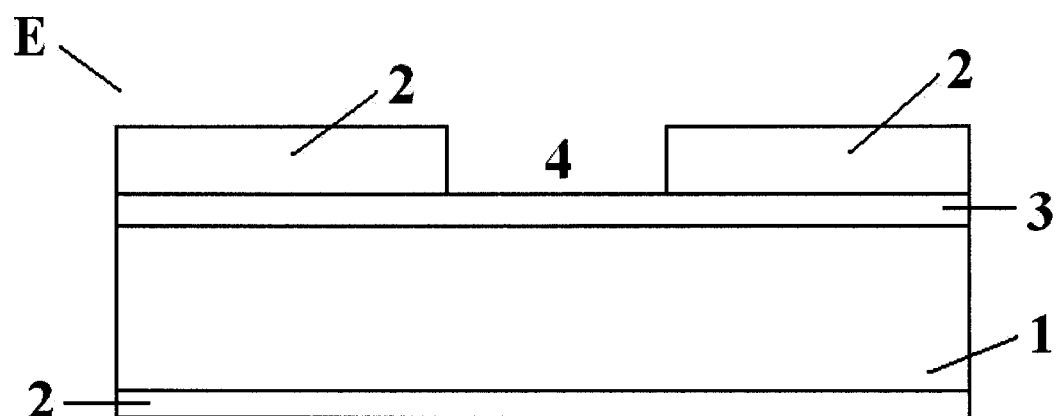


Fig. 1

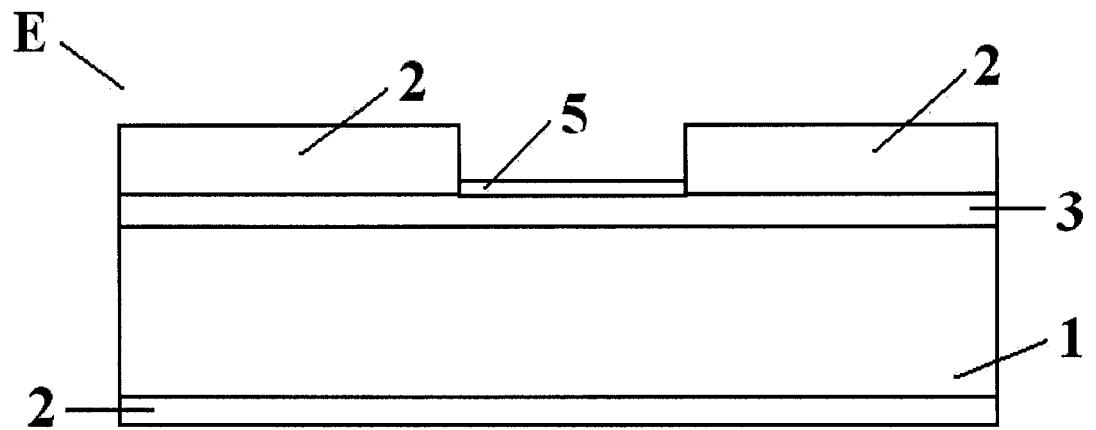


Fig. 2

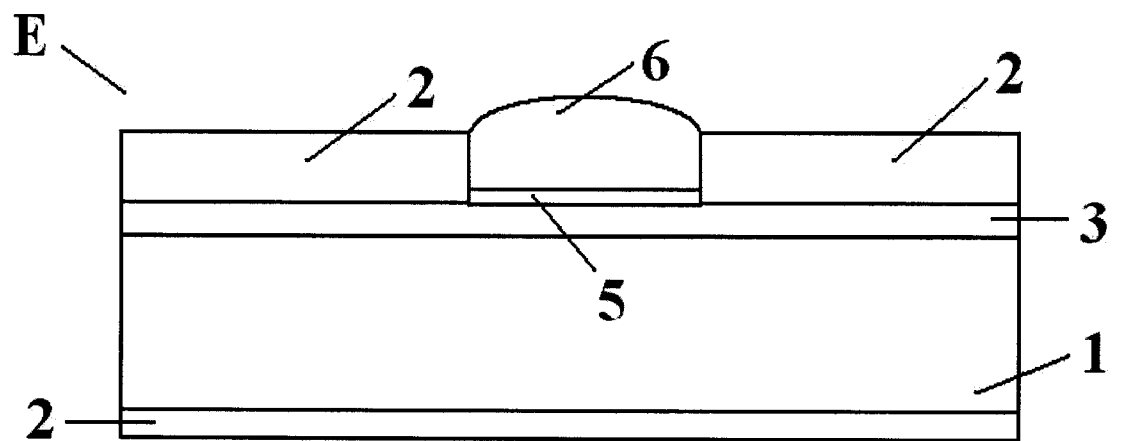


Fig. 3