



(21)申請案號：100111755

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : H01L21/20 (2006.01)

H01L29/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/06 美國

61/321,458

(71)申請人：寇比歐股份有限公司(美國) KOVIO, INC. (US)

美國

(72)發明人：洛肯博格 約格 ROCKENBERGER, JOERG (US)；祖爾伽 法比歐 ZURCHER, FABIO (US)；高島 真央 TAKASHIMA, MAO (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：10 共 62 頁

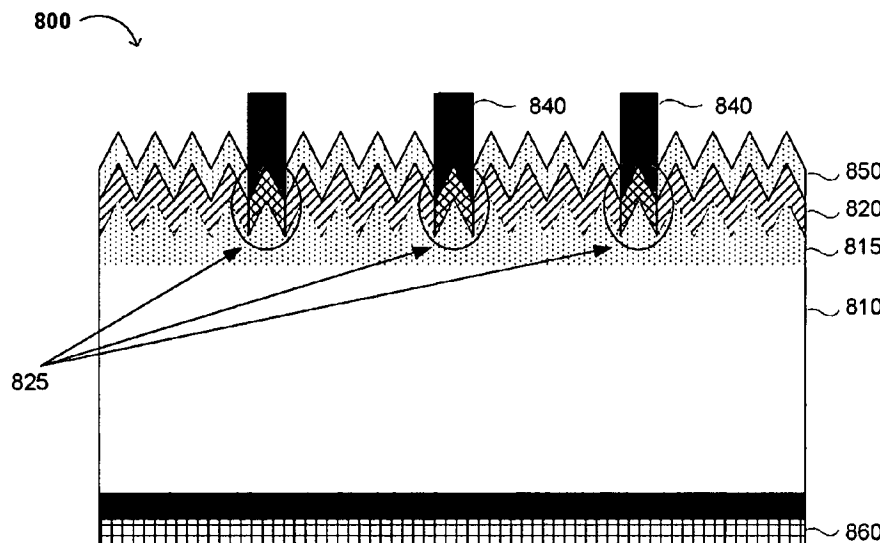
(54)名稱

磊晶結構、其形成方法及含此結構之元件

EPITAXIAL STRUCTURES, METHODS OF FORMING THE SAME, AND DEVICES INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明揭露了磊晶結構、產生磊晶結構之方法、以及含有此磊晶結構之元件。該方法與結構係使用液相 IVA 族半導體元素前驅物油墨(例如含有環矽烷及/或聚矽烷)且具有較良好的薄膜品質(例如紋理、緻密度及/或純度)。當沉積在(多)晶性基板表面上並經由加熱足以使該 IVA 族半導體前驅物薄膜或特徵部採用基板表面的(多)晶性結構時, IVA 族半導體元素前驅物油墨會形成磊晶薄膜或特徵部。相較於那些含有以非本發明磊晶結構製成之選擇性射極的元件而言, 含有具有本發明磊晶結構之選擇性射極之元件係會呈現出較佳的能量轉換效率, 這是因為其薄膜品質較佳及/或其磊晶薄膜與形成於該薄膜上的接點之間的區域中形成了完美的交界面之故。



- 800：結構
- 810：基板
- 815：基板(材質)
- 820：特徵部(摻雜區域)
- 825：特徵部(射極、摻雜區域)
- 840：接點
- 850：抗反射塗層
- 860：接點



(21)申請案號：100111755

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 06 日

(51)Int. Cl. : H01L21/20 (2006.01)

H01L29/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/04/06 美國

61/321,458

(71)申請人：寇比歐股份有限公司(美國) KOVIO, INC. (US)

美國

(72)發明人：洛肯博格 約格 ROCKENBERGER, JOERG (US)；祖爾伽 法比歐 ZURCHER, FABIO (US)；高島 真央 TAKASHIMA, MAO (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：10 共 62 頁

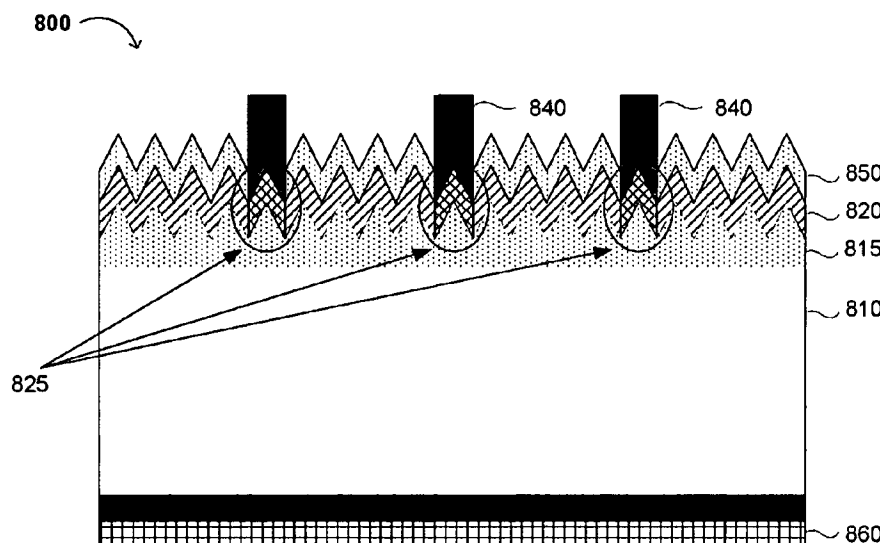
(54)名稱

磊晶結構、其形成方法及含此結構之元件

EPITAXIAL STRUCTURES, METHODS OF FORMING THE SAME, AND DEVICES INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明揭露了磊晶結構、產生磊晶結構之方法、以及含有此磊晶結構之元件。該方法與結構係使用液相 IVA 族半導體元素前驅物油墨(例如含有環矽烷及/或聚矽烷)且具有較良好的薄膜品質(例如紋理、緻密度及/或純度)。當沉積在(多)晶性基板表面上並經由加熱足以使該 IVA 族半導體前驅物薄膜或特徵部採用基板表面的(多)晶性結構時, IVA 族半導體元素前驅物油墨會形成磊晶薄膜或特徵部。相較於那些含有以非本發明磊晶結構製成之選擇性射極的元件而言, 含有具有本發明磊晶結構之選擇性射極之元件係會呈現出較佳的能量轉換效率, 這是因為其薄膜品質較佳及/或其磊晶薄膜與形成於該薄膜上的接點之間的區域中形成了完美的交界面之故。



- 800：結構
- 810：基板
- 815：基板(材質)
- 820：特徵部(摻雜區域)
- 825：特徵部(射極、摻雜區域)
- 840：接點
- 850：抗反射塗層
- 860：接點

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上與電子應用的材料與薄膜領域有關。更特定言之，本發明之具體實施例係關於磊晶結構、形成磊晶結構之方法、以及包含磊晶結構之元件。

【先前技術】

在太陽能電池中，選擇性射極(例如一射極位在金屬接點下方的區域為非常高度摻雜，但位在電池其他部位的區域則為介於適度到高度摻雜)是相當必要的元件，因為其可改良金屬接點與太陽能電池之P型或N型摻雜區域之間的導電性，且相較於不含選擇性射極結構之傳統太陽能電池而言，其對於其他區域中電池之光吸收性比較不會有負面影響。這類選擇性射極一般都會藉由增加電池之電流擷取而增加太陽能電池的電能效率，藉此降低從陽光產生電力之成本。舉例而言，傳統的太陽能電池 100，如第一圖所示，係利用 p 型矽基板 110(例如 p 型矽材之晶圓、帶狀物、薄膜等)，其上一般會含有一層 N+型摻雜之矽層 120、而其背側則含有一 P+型摻雜區域 115。傳統的電池 100 會進一步包括一位在受摻雜矽層 120 上之接點 130a-c 與一抗反射塗層 140、以及一背側接點 145。然而，在這類傳統太陽能電池中，電流擷取與能量轉換效率會受到 N+型摻雜矽 120 與金屬化接點 130a-c 之間較高的接觸電阻所限制。基本上，增加受摻雜矽層 120 中的摻雜程度來改善接觸電阻之作法看起來似乎是有利的，但在未受金屬接點覆蓋區域中之高度摻雜 N++型層會導致光吸收性之增加，特別是對陽光中的

UV 與藍光部分，這會降低基板 110 在光吸收下所生成之電荷載子數量，因而降低了這類電池的能量轉換效率。

為解決這些難題，可使用如第二圖所示之選擇性射極電池 200。選擇性射極電池 200 一般包含了一本質型 (intrinsic) 或 P 型摻雜基板 210 與 P+ 型區域 215。一 N+ 型摻雜矽層 220 係形成於該基板 210 上。在選擇性射極電池 200 中，受摻雜矽層 220 含有數個 N++ 型區域 225a-c (其具有之 N 摻質濃度比層體 220 中未由金屬接點覆蓋之區域高) 位在一或多個接點 230a-c (其形成於摻雜矽層 220 上) 下方或附近。與第一圖之傳統太陽能電池 100 類似，選擇性射極電池 200 包括一背側接點 245 與一抗反射塗層 240。該選擇性射極結構改善了接觸電阻，同時又不會對光吸收性有明顯的不良影響，故進而增加了能量轉換效率。

第二圖中描述了一種 N+/P/P+ 型太陽能電池 200，其具有由摻雜矽奈米粒子油墨所形成之選擇性射極電池，在能量效率上係比第一圖中具有全面性射極 (例如在整個太陽能電池之表面中具有均勻摻質濃度之射極) 之傳統電池 100 有十足的增加 (例如約 1 至 2%)。儘管在能量效率方面的增加可帶來顯著的優點，然已知矽奈米粒子在受到熱退火或雷射輻照時會呈現出不佳的燒結與晶形特性。這些特性常會導致多孔性及/或粗糙薄膜的形成。粗糙及/或多孔性薄膜對於後續在太陽能電池前表面上以及在具有摻雜矽射極接點之矽基板頂部上所沉積之層體 (例如抗反射層、表面保護層等) 品質有不良影響。因此，單由矽奈米粒子所形成之薄膜的品質無法達到具有摻雜矽射極之電池潛在的最大能量效率。

【發明內容】

本發明之態樣係與磊晶結構、產生磊晶結構的方法、以及使用此磊晶結構的元件有關。本發明之磊晶結構(其係由液相 IVA 族半導體元素油墨[包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷]所形成)是有優點的，因為這類油墨所形成之薄膜不論在紋理(平滑度)、緻密度、一致性、黏著性、導電度與純度上都比由 IVA 族半導體元素奈米粒子之油墨所形成之相同薄膜為佳。第三 A 圖與第三 B 圖分別表示了由以(聚)矽烷為主之油墨所產生、以及由以矽奈米粒子為主之油墨所產生之固化矽薄膜的電子顯微鏡掃描截面圖。具體而言，如第三 A 圖所示，以(聚)矽烷為主之油墨所形成的薄膜比以矽奈米粒子為主之油墨所形成之薄膜(參見如第三 B 圖所示之薄膜)緻密且平滑。吾人相信以矽奈米粒子為主之油墨會產生較粗糙且多孔之薄膜，因為奈米粒子具有廣泛的粒子尺寸分佈，且在燒結過程中並非總是能完美地緻密化。此外，矽奈米粒子可能會帶有表面氧化物，並呈現出不佳的燒結特性，上述因素皆會導致多孔性及/或粗糙薄膜的形成。此外，奈米粒子油墨的形成需要矽奈米粒子之表面改質動作，其包含以分散劑來調配矽奈米粒子油墨，上述因素皆會於後續形成之薄膜中產生不純物，進一步影響固化時的緻密化程度，並影響這些薄膜的電氣性能。

在塗佈或印刷與固化時，液相 IVA 族半導體元素油墨(例如，包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷之油墨)一般會形成具有可比擬傳統沉積薄膜(例如，化學

氣相沉積(CVD, chemical vapor deposition)、物理氣相沉積(PVD, physical vapor deposition)、原子層沉積(ALD, atomic layer deposition)等)之特性的薄膜(或特徵部)。舉例而言, 比起以 IVA 族半導體元素奈米粒子為主之油墨所得到的薄膜, 這類薄膜會具有更低的孔隙率(例如, 不具有或實質上不具有微觀或宏觀孔隙率)以及更好的平滑度。相較於含有全面性射極之元件或電池(例如第一圖中所示者), 及/或相較於那些所含之選擇性射極僅是以含矽奈米粒子作為矽來源之油墨所形成的元件或電池(例如第二圖中所示者)而言, 具有利用含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷之油墨所製成之選擇性射極的元件或電池會因為其較佳的薄膜品質而達成較佳的能量轉換效率。

此外, 當油墨沉積在具有清潔過或蝕刻過(多)晶性表面的基板上時, 上述含有環矽烷及/或(聚)矽烷之液相 IVA 族半導體元素油墨在固化後會形成磊晶薄膜或特徵部。該磊晶薄膜或特徵部可用來製作如接點(例如, 歐姆接點、集極接點、源極/汲極接點、選擇性射極等)、類比/混合訊號與 CMOS 元件中的井部結構、及/或如二極體、太陽能電池、MOSFET 元件、SOI 元件、雙極電晶體、及/或薄膜電晶體等元件。在光伏打元件、光感測器、影像感測器、發光元件、MEMS、顯示、感測與其他的應用中, 這些結構及/或元件係特別有用, 這是因為本發明之磊晶薄膜或特徵部係以實質上較低的成本(例如相較於傳統真空式磊晶成長與可能的光學微影圖樣化製程, 本發明係藉由塗佈及/或印刷油墨之方式)即可在該磊晶薄膜或特徵部與其所接觸之材料(例如基板)之間的區域提供了一個實質上完美之介面。要在基板上進行磊

晶成長的層體或特徵部是無法使用以 IVA 族半導體元素奈米粒子為主之油墨來形成的，這是因為這些粒子的奈米結晶性本質會產生大量的表面缺陷以及呈多樣化的結晶相及/或晶向(所沉積薄膜中彼此間有大幅隨機無規則的晶向)、及如上述典型的不良燒結行為。因此，用以 IVA 族奈米粒子為主之油墨所形成的薄膜在形成良好品質的磊晶薄膜、層體及/或特徵部方面顯然會受到不少限制，該些磊晶結構係可增強如能量轉換效率與接觸電阻等與薄膜和薄膜接觸之材料或基板之間的介面品質有關之性質。

本發明之具體實施例係與形成磊晶結構的方法有關，其包含：(a)清潔或蝕刻一基板表面，該表面在清潔或蝕刻之後會具有裸露的結晶性、多晶性或微晶性材質；(b)藉由印刷或塗佈等方式在該裸露的結晶性、多晶性或微晶性材質表面上沉積一層液相油墨，該液相油墨包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷；以及(c)將該基板及所沉積的該(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷在一溫度下加熱達一段時間長度，其足以從該(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷形成一薄膜或特徵部，以採用該裸露材質之晶型結構。在許多的情形中，為採用基板上所裸露材質之晶型結構而受到加熱的(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷並非完全與油墨中的(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷相同。舉例而言，若油墨沉積期間或沉積後受到輻照(例如以 UV 光)，其(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷可能會具有較高的分子量及/或黏性、或會交聯化、或具有其他化學性質及/或物理性質上的差異。

本發明之其他具體實施例係與結構有關，其包含：

(a)一基板，其具有一表面，該表面在缺少一上層材料的情況下會具有裸露的結晶性、多晶性、或微晶性材質；
(b)一薄膜或特徵部，其包含位在該裸露的結晶性、多晶性、或微晶性材質上的一 IVA 族半導體元素，該薄膜或特徵部具有(i)該所裸露材質之晶型結構，及(ii)一第一摻雜區域；以及(c)一或多個位於該薄膜或特徵部之該第一摻雜區域上的接點。在某些具體實施範例中，該 IVA 族半導體元素包含矽及/或鍺。

本發明之其他具體實施例係與結構有關，其包含：
(a)具有一表面之基板，該表面具有裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質；以及(b)一薄膜或特徵部，其包含 IVA 族半導體元素且位於該裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質上，該薄膜或特徵部具有該所裸露材質之晶型結構，且係由包含(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷等之液相油墨所形成。

本發明提供了磊晶結構、形成磊晶結構之方法與包含磊晶結構之元件。相對於那些以含相同 IVA 族半導體元素作為單獨矽及/或鍺來源之奈米粒子油墨所製成之薄膜而言，在利用相同製程、相同條件、油墨中無(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷的情況下，本文所述結構與方法所產生之薄膜(係從該包含有(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷之液相半導體油墨中獲得)無論在平滑度、緻密度、一致性、純度、電子特性及/或孔隙度等品質上都非常良好。因此，本文所述之方法與結構係因改良了薄膜品質及/或磊晶薄膜的形成之故(在以塗佈或印刷油墨等相關成本[即較低成本]而非以高度真空沉積設備與可能的光學微影圖樣化步驟之成本的情況下)，其可有利地提供具有較佳特性(例如太陽能電池的

能量轉換效率，其方法係使用以印刷含有(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷之摻雜 IV 族半導體元素前驅物油墨之選擇性射極結構)之元件(例如光伏打元件、太陽能電池、光感測器、影像感測器、發光元件、MEMS 元件、類比或雙極性元件等)。

本發明上述與其他之優點將在參照下述較佳具體實施例之詳細說明後更為顯見。

【實施方式】

現在文中將對本發明之各種具體實施例進行說明。本發明雖將結合下述較佳具體實施例來進行描述，但閱者應了解這些描述並非意欲將本發明限定於這些具體實施例；相反地，本發明意欲涵括如所附申請專利範圍中所界定之發明精神與範疇內可能包含的替代例、修改例與等效例等。此外，下述詳細說明中會提出許多特定的細節讓閱者對本發明有通盤的瞭解。然而，對該領域之技術人士而言，顯然本發明可以在沒有這些特定細節的情況下施行。而其他的例子中將不再詳細說明習知的方法、程序、組件與電路等，以避免不必要地混淆了本發明之態樣。

在本發明揭露中，除非文意中有特別清楚予以指明，否則「沉積」(以及其文法上的變化)一詞係意欲涵蓋所有形式的沉積，包括覆層式沉積 (blanket deposition)、塗佈與印刷。對於各種在基板上塗佈或印刷金屬薄膜之方法實施例中，塗佈或印刷方式係可包含將調配物以噴墨印刷、凹版印刷、網版印刷、平版印刷、柔版印刷、噴灑塗佈、旋轉塗佈、狹縫塗佈、擠壓塗佈、浸潤塗佈、液面彎曲式塗佈 (meniscus coating)、微點觸

(microspotting)及/或筆塗等方式形成於基板上。此外，就特定材料而言，「本質上由...所組成」之用語並未有意要排除所添加之摻質，其可提供添加有摻質之材料(或由此材料所形成之元件或結構)特定所需(且可能是非常不同)的物性及/或電性特質。

「矽烷」一詞是指一種化合物或化合物之混合物，其主要含有、或本質上由(1)矽及/或鍺、以及(2)氫所組成。而「聚矽烷」一詞則代表一種矽烷或矽烷的混合物，其主要包含具有至少 15 個矽及/或鍺原子的物種。「(聚)矽烷」一詞是指矽烷、聚矽烷或兩者之化合物或化合物群組。這類(聚)矽烷(即矽烷及/或聚矽烷)係含有一或多種環，且其鹵素原子(例如氯)的原子百分比或含量並不會對特定用途之既定組成物的性質有明顯的不良影響。「(環)烷」一詞是指本質上由碳與氫組成之化合物或化合物之混合物，其可為直鏈狀、分枝狀或環狀。「(環)矽烷」一詞是指一種化合物或化合物之混合物，其主要含有或本質上由(1)矽及/或鍺、以及(2)氫所組成，其可能含有一或多個環，且一般含有低於 15 個矽及/或鍺原子。「雜(環)矽烷」與「雜(聚)矽烷」一詞是指化合物或化合物之混合物，其本質上由：(1)矽及/或鍺、(2)氫、以及(3)一或多種摻質原子(例如硼、磷、砷或銻，其可由傳統的烴類、矽烷類或鍺烷類取代基來取代該些摻質原子)所組成，且分別含有一或多個環、或至少 15 個矽及/或鍺原子。

「液相」一詞一般為描述在常溫(例如從攝氏 15 度至攝氏 25 度)下為液相之一或多種材料(不論為單獨或組合)。「摻雜矽烷」一詞是指一種組成物，其包含(1)IVA 族原子源(一般是由一或多種 IVA 族半導體元素[例如矽

及/或鍍]與氫所組成)與(2)一摻質源(一般本質上是由像是硼、磷、砷或銻等一或多種傳統半導體摻質原子所組成，其可能具有一或多個共價鍵結之單價或二價烴類或矽烷類取代基)，且其係包括單一物種(例如雜(環)矽烷或雜(聚)矽烷)，或複數種物種(例如(聚)矽烷與有機或矽烷基磷或-硼烷)。

除非文意中有另行明確指明，否則為簡便之故，「耦合至」、「連接至」、以及「與…連通」等詞係指直接或間接性的耦合、連接或連通。這些用詞一般都可互相交換使用，但通常會被賦予其於該領域中所認可的意義。此外，「結晶性」、「多晶性」與「微晶性」等詞係可互相交換使用，但一般會被賦予其於該領域中所認可的意義。「(半)導體」、「(半)導性」等詞與其文法上的等效用語係指具導電性及/或半導性的材料、前驅物、層結構、特徵部位、或其他物種或結構等。同時，為簡便之故，「部分」、「部位」與「區域」等詞係可互相交換使用，但一般會被賦予其於該領域中所認可的意義。同時，除非有另外從其使用的文意中指明，文中「習知」、「給定」、「某些」、「預定」等詞概指一種數值、數量、參數、限制條件、環境條件、狀態、製程、程序、方法、作法或其組合，其理論上係可加以變化，但一般為預先設定且之後於使用時不會改變。

下文中係就本發明之各種態樣以範例性質的具體實施例來詳細說明。

形成磊晶結構之範例方法

本發明之第一態樣係與形成磊晶結構的方法有關。該方法大體上包含了清潔或蝕刻一基板表面，在清

潔或蝕刻製程之後，其表面上一般會具有裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質。在清潔或蝕刻基板表面之後，該方法更包含在基板表面上所裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質上沉積(如藉由印刷或塗佈)一液相油墨，其包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷。該基板與(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷接著會在一溫度下加熱達一段時間，其足以從(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷等來源形成薄膜或特徵部，以採用基板表面上之結晶性、多晶性或微晶性材質的晶型結構。

根據本發明之具體實施例所形成的結構範例係如第四 A 圖至第四 D 圖中所示。參照第四 A 圖，一般而言，基板 400 會包含任何適當的電活性及/或機械性支撐結構，其具有一表面 405 裸露出部分或完整的結晶性、多晶性或微晶性材料。合適的電氣惰性或非活性基板係包含玻璃、陶瓷、介電質及/或塑膠之平板、碟片、片材及/或薄片。或者，合適的(半)導電性基板係包含半導體(例如矽)及/或金屬之晶圓、碟片、片材及/或薄片。在一些具體實施例中，基板包含了從由矽晶圓、玻璃板、陶瓷板或碟片、塑膠片材或碟片、金屬薄片、金屬片材或碟片、以及其積層或層狀組合所組成之群組中所選出之一構件。在實施範例中，基板包含了單晶性晶圓、多晶性晶圓、多結晶性晶圓、冶金級晶圓、由本質上與欲形成於其上之磊晶薄膜或特徵部相同或不同之 IVA 族半導體元素所組成之帶狀物或條狀物。在其他具體實施例中，基板包含一陶瓷基板(例如氧化物陶瓷「如氧化鋁、氧化鈹、氧化鈣、氧化鎳等」、非氧化物陶瓷「像是碳化硼、氮化硼、石墨、或矽及/或鋁之碳化物、氮化物及/或硼化物」、混合之氧化物/非氧化物陶瓷「例如氮氧化

矽、碳氧化矽、氧氮化矽鋁等」、或其他複合陶瓷之平板、薄片、晶圓或碟片)、或多孔矽基板。在某些實施方式(例如在基板表面上具有不同於至少部分結晶之 IVA 族元素之材料的情況)中,基板係包括沉積在基板表面上的一或多個微晶性或多晶性薄膜或特徵部(例如,包含至少部分結晶之 IVA 族元素)。在某些實施方式中,微晶性或多晶性薄膜或特徵部具有小於 100 微米之厚度,或以小於 50 微米為佳。

在實施範例中,在於其上沉積包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷之液相油墨(即「(聚)矽烷油墨」)之前,基板表面上裸露的結晶性、多晶性、或微晶性材料會經過清潔及/或蝕刻。清潔或蝕刻結構表面的動作可除去任何可能存在、且對(聚)矽烷油墨於基板表面之黏著性及/或濕潤性有不良影響、及/或對所形成之磊晶結構的磊晶成長或電子特性有不良影響的天然氧化物、殘餘的有機材料、顆粒及/或其他污染物(如金屬等)。

合適的蝕刻技術包括了濕式蝕刻製程(例如濕式化學蝕刻)或乾式蝕刻(如反應性離子蝕刻[RIE, reactive ion etching])。發明中可使用以液相或以氣相為主之蝕刻劑,例如含水氫氟酸(以 NH_3 及/或 NH_4F 緩衝)、HF 蒸氣、HF:吡啶、HBr 及該領域中其他習知的蝕刻劑來蝕刻基板表面。或者,如該領域中所知者,可藉由濺射蝕刻或電漿蝕刻等製程來清潔基板表面。

舉例而言,在一具體實施例中,其係藉由將基板浸在液相及/或以溶劑為主的清潔劑(例如可除去有機殘餘物者)中及/或以其予以潤洗、再利用稀釋之含水酸液(如稀釋過之含水 HF,其以氨及/或氟化銨緩衝)進行濕式蝕刻來清潔基板。其他的蝕刻製程會包括傳統的食人魚

(piranha)蝕刻，而其他用在濕式蝕刻基板中的酸液則包括了硝酸、硫酸、氫氟酸等，端視所使用之基板、以及所要處理之基板的溫度而定。在另一具體實施例中，基板係以濺射蝕刻方式來清潔。在乾式蝕刻製程中用來清潔基板的氣體之選擇並無特別限制，可實質移除基板表面上所有無用的污染物、而不留下無法移除之殘餘物的任何氣體或氣體組合都可以加以使用。舉例而言，基板的濺射清潔可使用惰性氣體(如氫氣)。

在某些具體實施例中，不論在蝕刻前後，基板可以加以潤洗(例如以去離子水)，然後視選擇以有機溶劑或溶劑混合物加以浸潤或潤洗來進一步清潔基板，以移除基板表面上不要的有機殘餘物。或者，該基板進一步的清潔動作可包含以水溶液或界面活性劑之懸浮液來加以浸潤及/或潤洗(接著再以去離子水潤洗)。適合用來進一步清潔基板的清潔溶劑在 2010 年 5 月 28 日申請之美國專利申請號第 12/790,627 號(代理人編號為 IDR3022)中係有詳細說明，其併於文中做為參考。

參照第四 B 圖，在清潔基板之後，乾淨的基板表面上會沉積一層含有 IVA 族半導體元素(例如矽及/或鍺)之(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷前驅物與隨選溶劑之液相油墨 410。適合的液相摻雜或未摻雜(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷油墨、以及塗佈與印刷這些油墨的方法係於美國專利第 7,314,513 號、第 7,498,015 號、第 7,674,926 號、第 7,723,457 號與第 7,879,696 號中，以及同時待審之美國專利申請號 11/249,167、11/543,414、11/867,587、12/114,741 與 12/243,880 中(分別在 2005 年 10 月 11 日、2006 年 10 月 5 日、2007 年 10 月 4 日、2008 年 5 月 2 日與 2008 年 10 月 1 日申請，

代理人編號分別為 IDR0423、KOV-026、IDR0884、IDR1102 與 IDR1574)有詳細討論，其個別的相關部分皆併於文中作為參考。

在實施範例中，(聚)矽烷油墨包含一或多種直鏈狀、分枝狀、交聯狀、環狀或多環狀之(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷(下文中統稱為「(聚)矽烷」)。舉例而言，(聚)矽烷係包括一或多種化合物，例如過氫矽烷、過氫鍍烷、過氫鍍矽烷、環矽烷、環鍍烷、環鍍矽烷、聚矽烷、聚鍍烷、聚鍍矽烷、雜(聚)矽烷、雜(聚)鍍烷、雜(聚)鍍矽烷、與其組合或混合物。環矽烷與聚矽烷係經過氫化處理、或可能含有某些鹵素，只要該些鹵素的量不致對油墨的特性或所產生之薄膜或特徵部的特性有不良影響。在某些具體實施例中，(聚)矽烷油墨係進一步包含了矽及/或鍍奈米粒子。在進一步的具體實施例中，該些(聚)矽烷油墨可能更包含含有一或多種摻質原子(例如磷、硼、砷及/或銻)之化合物。

特定來說，在某些實作中，(聚)矽烷可能包含之化合物的化學式為 A_nH_{2n+2} (例如 Si_nH_{2n+2} ，其可為直鏈狀、分枝狀、及/或交聯狀)、環狀 A_mH_{2m} (例如 Si_mH_{2m})、及/或 A_nH_{2n-p} (例如 Si_nH_{2n-p} ，其可含有分枝區段或交聯體，且含有一或多個環結構)，其中 A 為矽及/或鍍，n 至少為 3(例如從 3 至 1,000,000、10 至 1,000、15 至 250、或 ≥ 3 或 ≥ 15 之任何其他數值範圍)，m 介於 3 至約 20 之間(例如 5 至 8、或其中任何其他的數值範圍)，且 p 為 0 或不大於 n 之偶數。

在某些具體實施例中，(聚)矽烷化合物係包含(或進一步包含)一或多種直鏈狀、分枝狀、交聯狀、環狀或多環狀聚合物或含一或多種(環)矽烷(具有 3 個至 20 個矽

及/或鍺原子)之共聚物。舉例而言，(環)矽烷具有從 3 個至 12 個矽及/或鍺原子、從 5 個至 8 個矽及/或鍺原子、或是其中任何其他範圍的矽及/或鍺原子。在各種實例中，(聚)矽烷可包含 $(-A_kH_{2k}-)$ 或 $(c-A_mH_{2m-2}-)$ 重複單位的均聚物(其中「c」代表一個環單位)、含有 $(-A_kH_{2k}-)$ 及/或 $(c-A_mH_{2m-2}-)$ 單位之一或多個區塊之嵌段共聚物(其各區塊在一既定區塊中係包括一或多個這種單位)、或是這種單位的無規共聚物，其可為分枝狀、交聯狀或(多)環狀(例如凝聚、或自身交聯)，且其中 k 為至少 1 之整數(例如 1、2、3、4、5 或以上，例如 3 至 5)，而 m 係如前文所述。

在某些變體中，(聚)矽烷組成物包含一或多種分子量較高之(聚)矽烷，其中具有如 20、30、40、50、100、1,000 或更多的矽原子。這種分子量較高之(聚)矽烷可使(聚)矽烷組成物的黏度與其質量負荷成比例地增加，藉以增進其印刷應用(例如噴墨)之特性。該分子量較高之(聚)矽烷的用量係可改變，一般為可提供約 2 至約 100,000 cP(例如介於約 4 至約 50,000 cP、介於約 4 至約 10,000 cP、介於約 5 至約 5000 cP、介於約 5 至 1000 cP、或任何其他數值範圍)黏度的數量。然而，在某些例子中，油墨中(聚)矽烷的量係介於重量百分率約 1%至約 40%(例如約油墨重量的 1%至約 20%、或其他的數值範圍)。

在油墨組成物包含有(聚)矽烷的情況下，(聚)矽烷可能會具有 90%以上的矽、鍺與氫原子純度(亦即，(聚)矽烷中 90%以上的原子為矽、鍺或氫)。在一實例中，(聚)矽烷具有高於 90%之矽與氫原子純度，如此，(聚)矽烷可含有重量百分率達 10%之其他物種(例如硼、鎳、磷、

砷、銻、鹵素「例如氟、氯、溴等」、碳、氧、氮等)，只要該些其他的物種不會對既定應用之(聚)矽烷所形成的薄膜或特徵部的電性有明顯的不良影響。在一較佳具體實施例中，其原子純度係高於 99%。

液相(聚)矽烷油墨係可進一步包含一溶劑，其中可以溶有前驅物材料。該溶劑係可對油墨組成物提供相對高的穩定度、或是具有低雜質濃度、及/或易於純化等特性，其提供了較佳的黏度及/或揮發性(例如足以避免噴嘴阻塞以及足以讓印刷油墨在較低溫及/或較短的時間內變乾)，及/或一般可輕易及/或完全從油墨組成物中移除。在實施範例中，溶劑實質上可藉由在攝氏 30 至 90 度下將油墨印刷至平台上、然後以攝氏 100 度加熱 10 分鐘之方式而完全移除。舉例而言，溶劑可包含一或多種碳氫化合物溶劑，例如烷類、單環或雙環烷類(如環辛烷、十氫萘、二環戊烷等)、烷取代基之單環或雙環烷類、(環狀)矽氧烷、脂肪醇(如 C₁-C₂₀ 之醇類，如甲醇、乙醇、丁醇、己醇、辛醇、癸醇、十二醇、二十烷醇、環己醇、環辛醇、松香醇、冰片等)、及/或氟烷。

實施例中適合的溶劑一般為在常溫(如攝氏 15-30 度)下為液體者。因此，溶劑可選自由下列所組成之群組：C₅-C₁₂ 直鏈狀及/或分枝狀烷類、C₆-C₁₂ 單環烷類；以 1 至 2n 個 C₁-C₄ 烷基或鹵素取代基、或 1 至 n 個 C₁-C₄ 烷氧取代基進行取代之 C₃-C₈ 單環烷類，其中，n 為單環烷類環中的碳原子數；化學式為 (R₃Si)(OSiR₂)_p(OSiR₃) 之矽氧烷、以及化學式為 (SiR'₂O)_q 之環矽氧烷，其中 p 為 0 至 4，q 為 2 至 6(以 3 至 5 為佳)，各 R、R' 係為獨立的 H、C₁-C₆ 之烷基、以 0 至 3 個 C₁-C₄ 烷基取代之苯甲基或苯基(R' 最好為甲基)；以及以 1 至 (2m+2) 個氟原

子取代之 C_3-C_8 氟烷基，且其在常溫下為液體，其中 m 為氟烷基中的碳原子數。在一實作中，該溶劑包含了 C_5-C_{10} 環烷類(例如環己烷、環庚烷、環辛烷、順式十氫萘等)。在另一實作中，該溶劑包含一或多個 C_5-C_{10} 單環及/或雙環烷類，其係由高達 3 個 C_1-C_4 烷基取代。然而，其他的無極性及/或非極性溶劑(例如飽和碳氫化合物[如 C_5-C_{12} 烷類]、脂族醚[如二- C_2-C_6 烷基醚、甲基 C_4-C_6 烷基醚及二- C_1-C_4 烷基 C_2-C_6 烯烴二醚(如乙二醇二甲醚)]、環狀醚[如四氫呋喃及二噁烷，芳族化合物如苯、甲苯及二甲苯]等)係可含括在本發明調配物中。

在某些實施範例中，液相(聚)矽烷油墨(如(聚)矽烷油墨)係包括一或多種摻質原子，以形成高導電性 N^+ 型及/或 P^+ 型矽薄膜或特徵部。舉例而言，液相油墨係可包含一摻質源，如硼、鎵、磷、砷或銻(如一或多種有機膦、有機硼烷、矽烷基膦、矽烷基硼烷等)，其含量佔矽、鍺與摻質元素的總原子數約達 20at.%(或其最大值低於 25-30at.%左右)。在某些具體實施例中，摻質源可能具有 $D_aR^1_b$ 之化學式，其中 a 為 1 或 2； b 為 $3a$ ， R^1 中至少 a 個是 C_1-C_6 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 芳烷基或 AR^2_3 ，其中 R^2 為氫或 A_yH_{2y+1} ， A 為矽或鍺，且 $1 \leq y \leq 4$ ($y=1$ 為佳)，且 R^1 中剩下的 b 個是獨立的 H 、 C_1-C_6 烷基、 C_6-C_{10} 芳基、 C_7-C_{10} 芳烷基或 AR^2_3 。在各種實作中，摻質的化學式為 $D(AH_3)_3$ ，其中 D 為磷或硼，且 A 為矽或鍺。

油墨組成物可含有適當比例的 IVA 族半導體元素前驅物(例如(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷)、以及摻質來源，以於最終的薄膜或特徵部中提供所欲的摻雜濃度。舉例而言，對於 0.00001 vol.% 至約 20 vol.%(或其

中任何的數值範圍，如 0.001 vol.%至 10 vol.%)的組成物而言，其本質上係由摻質源所組成。或者，該摻質源的存在量係可提供 IVA 族半導體元素前驅物中約 0.0001 at.%至約 10 at.%(或其中任何數值範圍)的矽及/或鍺原子之摻質原子。關於摻質前驅物、摻雜矽烷中間物、摻雜矽烷組成物、摻雜半導體前驅物油墨、該些產物之製備方法範例、以及決定及/或控制前驅物油墨與活性薄膜中摻質濃度之技術等內容係於美國專利號 7,314,513、7,674,926 與 7,879,696 中、以及待審之美國專利申請號 11/249,167 與 11/867,587 中(其分別申請於 2005 年 10 月 11 日與 2007 年 10 月 4 日，代理人編號分別為 IDR0423 與 IDR0884)有詳細說明，其相關部分係併於文中作為參考。

液相(聚)矽烷油墨可進一步包含一或多種傳統添加物，例如表面張力降低劑、界面活性劑、結合劑、增厚劑、感光劑等(見 2008 年 10 月 1 日所申請之美國專利申請號 12/243,880，代理人編號為 IDR1574，其相關部分係併於文中作為參考)。然而，該些組成物最好不要含有會導入對由該組成物所形成之薄膜或特徵部的所欲特性有不良影響之原子或其他物種(例如碳、氮、鹼金屬等)之成分，特別是在這些添加成分包括足夠高的元素(例如碳、氧、硫、氮或鹵素)莫耳比而足以對所產生之薄膜或特徵部的所欲特性有不良的影響情況下。

上述(聚)矽烷油墨可使用任何本領域中習知的適當方法來進行沉積。舉例而言，液相油墨可以覆層式沉積、或塗佈方式形成在基板上。在各種具體實施例中，覆層式沉積係包含旋轉塗佈、狹縫塗佈、狹縫壓模式塗佈、擠出式塗佈、噴灑塗佈或液面彎曲式塗佈、或是如

噴墨印刷、凹版印刷、柔版印刷、平版印刷、網版印刷、狹縫塗佈、狹縫壓模式塗佈、擠出式塗佈、筆塗佈、噴灑塗佈、液面彎曲式塗佈、微點觸、模版印刷、壓印、點膠佈著、及/或泵佈著等印刷製程，將液相的(聚)矽烷油墨佈著在基板裸露的結晶性、多晶性或微晶性表面上。

或者，液相(聚)矽烷油墨係可藉由領域中任何習知的印刷技術而選擇性地沉積在基板上。舉例而言，其印刷技術係可包含噴墨印刷、凹版印刷、柔版印刷、平版印刷、網版印刷、狹縫塗佈、狹縫壓模式塗佈、擠出式塗佈、筆塗佈、噴灑塗佈、液面彎曲式塗佈、微點觸塗佈、模版印刷、壓印、點膠佈著、及/或泵佈著，其以一預定圖樣將液相(聚)矽烷油墨佈著於基板表面上。塗佈及/或印刷製程係在惰性及/或還原性氛圍下進行。因此，該塗佈及/或印刷動作可包括排淨(purging)基板所置環境中的空氣，並在塗佈及/或印刷之前將惰性氣體及/或還原氣體注入。在各種具體實施例中，惰性氣體及/或還原性氣體可包含氬氣、氫氣、氮氣等，其更可包含 H_2 、 NH_3 、 SiH_4 、及/或其他來源的氣相還原劑(例如其含量可達約 20 vol.%)。惰性及/或還原氣體氛圍可減少形成任何無意及/或不想要的氧化物。在一較佳具體實施例中，組成物係在惰性氛圍(O_2 濃度 $\ll 1ppm$ 為佳)下進行塗佈或印刷，以避免在形成之薄膜或特徵部中氧含量過高(其將導致不良的電氣特性)。在一具體實施例中，惰性氛圍本質上由氬氣組成，且其更可含 0.1ppm 以下之氧氣與 100ppm 以下之氮氣。

發明中視選擇可在將液相油墨沉積在裸露的基板表面上的同時及/或之後對液相油墨組成物進行輻照動

作(例如以光及/或光化輻照)。舉例而言，在某些具體實施例中會以紫外光來輻照液相(聚)矽烷油墨，其波長(或波長頻段)可能比 450nm 短，以小於 400nm 為佳、而最好為小於 350nm(如在 200nm 至 450nm 的範圍內，如 220nm 至 400nm、或 250 至 350nm、或其中任何其他的數值範圍)。雖然發明中可使用任何形式之輻照(特定來說為任何波長的光)，但其輻照步驟最好包含以紫外光來進行輻照。這樣的輻照方式一般會產生含有交聯化、寡聚及/或聚合氫化(聚)矽烷之薄膜，其之後可視需求轉化(例如藉由加熱)為適合電子元件之非晶性氫化半導體薄膜或特徵部(例如一非晶性、氫化之矽薄膜)，且如文中所述，其於進一步的退火後會形成微晶性及/或多晶性的磊晶薄膜。關於合適的紫外光與非紫外光輻照源、輻照劑量範例、以及輻照(聚)矽烷及/或環矽烷油墨的方法等於待審的美國專利申請號 12/114,741 與 12/243,880 號(其分別於 2008 年 5 月 2 日和 2008 年 10 月 1 日申請，代理人編號分別為 IDR1102 與 IDR1574)中有詳細的討論，其相關部分係併於文中作為參考。

在某些具體實施例中，所沉積之液相油墨係可在足以實質上移除油墨組成物中全部的剩餘溶劑之溫度下乾燥一段時間。在其他具體實施例中，乾燥包含了在加熱或不加熱的環境下於真空中移除溶劑。溶劑蒸發之步驟係包含了將所塗佈或印刷之前驅物組成物(及/或基板)加熱至介於約攝氏 30 度至約 200 度之溫度(例如介於攝氏 30 度至 90 度、80 度至約 120 度、或其中任何其他的數值範圍)，其加熱時間係足以實質上移除該所塗佈或印刷前驅物油墨中的全部溶劑及/或全部添加物(例如從 1 秒至 4 小時、1 分鐘至 120 分鐘、或其中任何其他的數

值範圍)。真空係介於 1 mTorr 至 300 Torr、100 mTorr 至 100 Torr、1 至 20Torr、或其中任何其他的數值範圍，且可藉由真空泵、抽氣器、文氏管等來施作。溶劑係在惰性氣體(氧濃度 $\ll 1$ ppm)下蒸發，以避免所形成之薄膜或特徵部中的氧含量過高。

現參照第四 C 圖，該方法可進一步包括一固化(如加熱)步驟，以將所乾燥、沉積(例如塗佈或印刷)之前驅物轉化為半導體薄膜 412。在(聚)矽烷的例子中，固化一般包含了將乾燥組成物加熱到至少約攝氏 300 度(以至少約攝氏 350 度為佳、至少約攝氏 400 度更好)之溫度，其歷時足以選擇性地使組成物轉化成含有矽及/或鍺之非晶性、氫化薄膜或特徵部。此加熱步驟可進行達至少 1 分鐘、3 分鐘或 5 分鐘長度。

在一實施範例中，IVA 族半導體元素前驅物(例如(聚)矽烷、(聚)鍺烷、及/或(聚)鍺矽烷、或自其處理之薄膜或特徵部)係在介於攝氏 50 度至 200 度(例如從攝氏 75 度至 150 度、攝氏 100 度至 125 度、或其中任何其他的溫度範圍)之第一溫度下固化，其歷時 1 分鐘至 60 分鐘(例如介於 5 分鐘至 30 分鐘、10 分鐘至 20 分鐘、或其中任何的時間範圍)。發明中亦可視選擇進一步地將 IVA 族半導體元素前驅物在介於攝氏 300 度至 600 度(例如從攝氏 350 度至 550 度、攝氏 400 度至 500 度、或其中任何其他溫度範圍)之第二溫度下固化，其歷時 1 分鐘至 60 分鐘(例如介於 5 分鐘至 30 分鐘、10 分鐘至 20 分鐘、或其中任何的時間範圍)，以形成一連續性的氫化非晶性 IVA 族半導體元素薄膜 412。在各種具體實施例中、氫化的非晶性 IVA 族半導體元素薄膜 412 可為一圖樣化之特徵部及/或可受過摻雜。在第一與第二固化步驟中，其

溫度係可改變來優化(摻雜後的)IVA 族半導體元素薄膜或特徵部特性(如緻密度、純度等)。

現在參照第四 D 圖，固化製程可進一步包含一退火步驟，其步驟可包括在一溫度下加熱該基板 400 與所塗佈或印刷之 IVA 族半導體元素前驅物薄膜或特徵部 410，或所固化之 IVA 族半導體元素薄膜或特徵部 412(如非晶性氫化薄膜)達一段時間，其歷時足以提供薄膜或特徵部某些預定或所需之特性或品質(例如導電性、型態、電子遷移率及/或耐蝕刻性、應力及/或表面張力等)，及/或足以活化在薄膜或特徵部中的任何摻質。在一實作範例中，IVA 族半導體元素薄膜或特徵部會加熱至足以形成磊晶層之溫度達一段時間。適合的退火溫度概介於約攝氏 400 度至約 1400 度之間、或是其中的任何溫度或任何溫度範圍(如從約攝氏 500 度至約 800 度等)。在某些具體實施例中，退火可包括一或多種溫度升率(例如在預定時段間階梯式或連續地增加溫度)。舉例而言，溫度升率可包括從攝氏 1 度增加至 100 度(或其中任何溫度範圍)，且該預定時段(係可於該升率包括兩種以上的升溫時段時予以獨立選擇)為介於 1 秒至 1 小時(或其中任何的時間範圍)。適當的退火時間長度係介於約 1 分鐘至 2 小時間(以介於約 10 分鐘至約 1 小時為佳)，或其中任何的時間範圍(例如從約 10 分鐘至約 30 分鐘)。該退火動作可視選擇在惰性或還原氣體環境下在傳統加熱爐或烘爐中以閃光燈退火或雷射輻照等方式進行。

在實施範例中，基板 400 與所沉積之 IVA 族半導體元素前驅物(如第四 B 圖中的 410 或第四 C 圖中的 412)係會於一溫度下加熱達一段時間，其足以使由該 IVA 族半導體元素前驅物所形成之薄膜或特徵部 414 採取基板

400 表面 405 處裸露的材料之晶型結構。在某些具體實施例中，薄膜或特徵部 410/412 會在攝氏 400 度以上的溫度(例如攝氏 500、600、800、900 度等)下加熱達一段時間，其足以形成磊晶層 414。在一實例中，該磊晶結構(如基板 400 與至少部分結晶性薄膜或特徵部 414 之組合)在至少一維度上會比油墨 410 沉積前要大(如與單獨之基板 400 相比)，但新形成的材質(如 414)具有與基板表面 405 相同的結晶結構。IVA 族半導體元素前驅物可視選擇加以退火(例如磊晶成長)、但又不被固化(例如進行非晶化及/或氫化階段)之步驟。

第五 A 圖至第五 D 圖中係表示了根據本發明一具體實施例用於形成磊晶結構 500 之方法範例。在此變化例中，如第五 A 圖所示，文中所述之液相(聚)矽烷油墨係塗佈在基板 510 上裸露的結晶性、多晶性或微晶性材質 515 上。塗佈摻雜後之(聚)矽烷油墨的作法較之擴散製程可更能控制摻雜薄膜的厚度。在某些應用(例如太陽能電池製造)中，為了既定的目標導電性，摻雜薄膜要盡可能地薄，而塗佈摻雜後油墨之作法使吾人得以控制薄膜厚度。在塗佈(聚)矽烷油墨前，該些結晶性、多晶性或微晶性材質 515 會藉由文中所述之任何清潔及/或蝕刻方法而使其裸露。在第五 A 圖至第五 D 圖中，結晶性、多晶性或微晶性材質 515 的裸露表面描繪出某種太陽能電池的特徵部，其有時被稱為「金字塔形紋理(pyramid texturing)」，其中該表面係經過改質動作以降低光線反射回環境中的可能性，因而增加了光吸收性，其結果是可增加這類太陽能電池的能量轉換效率。然而，在本發明中並不需要進行這種表面改質動作。

在實施範例中，(聚)矽烷油墨更包含一摻質，所沉

積(摻雜)之(聚)矽烷、(聚)鍍烷及/或(聚)鍍矽烷接著會經過乾燥、固化及/或退火(如藉由文中所述之加熱步驟)等步驟，以於基板 510/515 上形成(摻雜後)IVA 族半導體元素薄膜 520，其可能為非晶性及/或受過氫化。(摻雜後之)IVA 族半導體元素薄膜 520 係會在一溫度下加熱達一段時間，其足以使 IVA 族半導體元素薄膜 520 採用與基板表面結晶性、多晶性或微晶性材質 515(例如為 IVA 族半導體元素薄膜 520 磊晶化所需者)相同的結晶結構。

如第五 B 圖所示，含有摻質(例如比第一塗佈油墨之濃度高)之第二(聚)矽烷油墨 525a-c 係以預定圖樣印刷至 IVA 族半導體元素薄膜 520 上。在一具體實施例中，第二摻雜油墨 525a-c 係為以介電質或聚合物為主之油墨，且該第二油墨 525a-c 中的摻質之後即會擴散至 IVA 族半導體元素薄膜 520 中以形成摻雜區域 530a-c，如第五 C 圖所示。接著該以介電質或聚合物為主之油墨 525a-c 會自結構中移除，如第五 C 圖所示。

在某些實作中，第二摻雜油墨 525a-c 為摻雜後的(聚)矽烷油墨。除了摻質與隨選的溶劑以外，該第二摻雜油墨 525a-c 係包含與用於形成薄膜 520 者相同或不同的 IVA 族半導體元素前驅物。在這些具體實施例中，如第五 E 圖所示，從油墨 525a-c 所形成之摻雜 IVA 族半導體元素特徵部 535a-c 可保留在結構上且變成用於磊晶接點之高度摻雜區域。藉由在結構表面上形成凸起或三維圖樣，所印上之特徵部 535a-c 亦可助於使後續沉積上(例如印刷)之金屬對齊該摻雜區域 535a-c。印製摻雜特徵部 535a-c 之步驟亦可避免從所印上之有機或介電摻質油墨向外擴散的可能性(見上一段)，且結構中不欲摻雜的區域也不會因不慎而受到摻雜。印刷性的摻雜(聚)

矽烷油墨係具有其他優點：其在摻雜薄膜 520 與特徵部 535a-c 形成之後能將摻質的向外擴散情形以及相鄰區域(如薄膜 520)的不慎污染可能降至最低甚或消除(無論該薄膜是否為磊晶)。

現在參照第五 D 圖，發明中一或多個接點 540a-c 會形成來與磊晶結構 500 的(各)選擇性摻雜區域 530a-c 接觸。在某些具體實施例中，所產生的結構 500 在接點 540a-c(其可為輕度或高度(例如 N⁺)摻雜)下方及/或鄰近處的區域中會具有一或多個與該接點 540a-c 之間的區域 545a-d 相比為非常高度摻雜之區域 530a-c(例如 N⁺⁺)。

第五 D 圖中的接點 540a-c 可包含任何金屬或可對 IVA 族半導體元素導體及/或半導體形成歐姆接觸之其他材料。這種金屬接點可藉由在選擇性摻雜區域 530a-c 上印上含有一或多種金屬前驅物之油墨或塗膠而形成。在某些具體實施例中，金屬前驅物可包含一或多個(有機)金屬性化合物、(有機)金屬性錯合物、(有機)金屬性叢集物、金屬奈米粒子、金屬粒子或片體、或其組合。舉例而言，(有機)金屬性化合物、錯合物與叢集物、以及金屬奈米粒子、金屬粒子或片體係包括如鋁、鈦、鋯、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、錳、鎳、鐵、鈷、鉍、銻、鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鋅、鎘、鎰、銦、鉭、錫、鉛或鈹、或其組合之習知化合物、錯合物、叢集物、粒子或片體及/或金屬奈米粒子。或者，其油墨可包含、或是實質上由在傳統結合劑及/或流體(如適用於網版印刷)中之一或多種這些金屬或合金或其組合之傳統塗膠所組成。金屬油墨係更包括一或多種鈍化劑或其他物種，其包含於、或與這些金屬化合物、錯合物、

叢集體及/或奈米粒子組合，可在對油墨進一步處理後提供具電氣活性薄膜。

在某些變化例中，金屬接點可藉由印刷含有可形成矽化物之金屬(例如 Ti、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、Pd 或 Pt)的鹽類、化合物、叢集物或錯合物之油墨來形成；最好是第 6-12 族的可形成矽化物之金屬(例如 Mo、W、Ni、Co、Pd 或 Pt)、而第 9-10 族中的可形成矽化物之金屬(例如 Ni、Co、Pd 或 Pt)更好。這類可形成矽化物之金屬油墨、產生可形成矽化物金屬油墨之方法、以及從這些油墨形成金屬薄膜及/或結構的方法係於待審之美國專利申請號 12/131,002 與 12/175,450(其分別於 2008 年 5 月 30 號及 2008 年 7 月 17 日申請，代理人編號分別為 IDR1263 與 IDR1052)中有詳細說明，其各相關部分係併於文中作為參考。

含金屬之油墨係可藉由文中所討論的任何印刷技術加以印刷。舉例而言，其印刷方式可包含將含金屬油墨以噴墨印刷、凹版印刷、柔版印刷、平版印刷、網版印刷、狹縫塗佈、狹縫壓模式塗佈、筆塗佈、液面彎曲式塗佈、微點觸塗佈、模版印刷、壓印、點膠佈著、及/或泵佈著等方式形成為預定圖樣。該油墨可包含、或實質上由金屬前驅物材料和溶劑所組成，如本文所述。在某些變化例中，金屬接點可藉由(無)電鍍方式形成。在一實例中，電鍍係包含使用金屬之奈米粒子或有機金屬性化合物印製一金屬種子層(例如 Pd、Ni 等)，然後在所印上之種子層上選擇性地沉積(例如藉由無電鍍或電鍍方式)一塊材導體(例如 Ag、Al、Co、Ni、Cu 等)。

或者，在某些實作中，上述接點係可藉由下列方式形成：藉由傳統的金屬沉積(如傳統濺射或蒸鍍製成)或

塗佈文中所述之液相油墨(如以旋塗、擠出式塗佈、噴灑塗佈等方式)與光學微影製程、藉由傳統佈著或印刷一市售的金屬塗膠、藉由在一先前印刷或圖樣化之種子層進行傳統的電鍍或無電鍍製程(見如 2008 年 5 月 30 日所申請之美國專利申請號 12/131,002[代理人編號為 IDR1263]，其相關部分係併於文中作為參考)、或藉由雷射圖樣化技術(見如 2005 年 8 月 11 日所申請之美國專利申請號 11/203,563[代理人編號為 IDR0213]，其相關部分係併於文中作為參考)等方式來製作。舉例而言，其沉積動作可包括濺鍍一較薄之阻障層及/或黏著層，例如鈦、氮化鈦、或鈦上氮化鈦雙層，接著再沉積一層較厚的塊材導體層，例如鋁或鋁-銅合金(含銅量為 0.5-4 wt.%)，接著進行接點與金屬特徵部之傳統光學微影定義及之後的蝕刻動作。上述金屬最好利用傳統的 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 蝕刻組成物來進行濕式蝕刻，其選擇性地蝕刻如鋁、氮化鈦及鈦等金屬。在其他實施方式中，覆層式沉積步驟係包含旋轉塗佈含有含金屬材料之油墨，其中含金屬材料可包含文中所揭露之一或多種金屬的金屬奈米粒子及/或有機金屬性前驅物。在某些實作中，該方法可進一步包含在足以形成導電性薄膜之條件(例如在一氬圍[如還原性氬圍]中，置於一溫度下達一段時間)下對金屬、有機金屬前驅物及/或金屬奈米粒子進行固化及/或退火。

在其他的具體實施例中，金屬前驅物材料層係可以塗佈或印刷方式製作，並使其局部暴露在雷射輻照下，以改變其曝照區域中的溶解度特性。在洗去未曝照區域時，輻照後之金屬前驅物會留下來形成一金屬層(視選擇在另一固化或退火步驟之後形成，即所謂的「負像」圖

樣化與顯影)。或者，可使用「正像」圖樣化與顯影，其暴露在輻照下之區域會被洗除。

雷射圖樣化可進一步包含下列子步驟：在覆層式沉積之含金屬層上沉積一光阻材料；以雷射光束選擇性輻照部分的該光阻材料，該雷射光束具有(i)預定的寬度及/或(ii)可為光阻所吸收(或由光阻中的吸收性染料所吸收)之預定波長或波長頻帶；以顯影劑顯影該選擇性輻照之光阻而留下對應所欲形成結構的圖樣(注意這三個步驟皆可施用至正光阻性與負光阻性阻質)；移除未對應該所欲或預定圖樣的部分覆層式沉積材料(一般係藉由乾式或濕式蝕刻)；以及除去剩下的光阻材料(見 2005 年 8 月 11 日所申請之待審美國專利申請號 11/203,563[代理人編號為 IDR0213]，其相關部分係併於文中作為參考)。上述的光最好具有紅外光(IR)頻帶之波長(儘管其亦可包含光譜中的紫外光波長或波長頻帶及/或可見光頻帶)；光阻(或染料)係吸收及/或對波長或光頻帶敏感，且光束係會聚焦於、或被引導至光阻所欲或預定之部分。

回頭參照第五 E 圖，本發明中可藉由覆層式沉積(例如濺射、化學氣相沉積(如電漿增強式化學氣相沉積，PECVD (plasma-enhanced chemical vapor deposition))、原子層沉積(ALD，atomic layer deposition)等)、或藉由印刷或塗佈含有適當前驅物之油墨來將抗反射層、介電質層及/或鈍化塗層 550 等塗覆在摻雜特徵部 535a-c 之間的薄膜 520 區域上。在傳統覆層式沉積或油墨塗佈的例子中，殘留在摻雜特徵部 535a-c 上方任何殘餘的抗反射材料、介電質或鈍化物係可藉由短蝕刻製程來移除。該蝕刻製程相對於摻雜特徵部 535a-c 而言可選擇性移除該些抗反射材料、介電質或鈍化物，或其可為非選擇

性。或者，在各種實作中，傳統的氮化矽(SiN)抗反射塗層(ARC, antireflective coating)及/或傳統的氧化物(例如二氧化矽)鈍化層係沉積在該結構的表面上(如所示的前表面)，然後金屬接點會藉由網版印刷印上一層調配來溶解或蝕穿該介電質(例如氮化矽及/或氧化物)薄膜之金屬塗膠之方式來形成，以與下層的摻雜特徵部 535a-c 產生接觸。因此，金屬接點 540a-c 可如第五 F 圖所示般以與摻雜特徵部 535a-c 接觸之態樣形成。

第六 A 圖至第六 D 圖中表示了一種形成類似於或實質上與第五 D 圖所示之磊晶結構 500 相同的磊晶結構 600 的另一種方法範例。在此具體實施例中，且實質上如上述關於第五 A 圖所述者，在第六 A 圖中，液相(摻雜後)之(聚)矽烷油墨係覆層式地沉積(如藉由塗佈、印刷等方式)在基板 610 表面上裸露的結晶性、多晶性或微晶性材質 615 上。如文中所述，之後液相(聚)矽烷油墨會在一溫度下加熱達一段時間，其足以從(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷形成薄膜 620，以採用材質 615 之晶型結構。

之後薄膜 620 上會形成一圖樣化遮罩 625a-d，如第六 B 圖所示。該圖樣化遮罩 625a-d 係包含傳統的光阻或介電質，且可利用該領域中習知的任何方法(例如傳統的沉積及光學微影製程、印刷、雷射燒蝕等)來形成。摻質接著會被導入未受該圖樣化遮罩 625a-d 覆蓋的薄膜 620 區域中(例如藉由佈植、氣相擴散[如 POCL 製程等]、摻質來源之印刷等等)，以形成摻雜區域 630a-c，如第六 C 圖所示。因此，該所產生的結構會有一或多個區域 630a-c 位於未受遮罩 625a-d 所覆蓋之區域中，其比之未導入摻質的薄膜 620 覆蓋區域而言有更高度之摻雜性質。或

者，一太陽能電池架構可製作成其背側具有局部接點。事實上，該背側上可形成 n 型與 p 型接點兩者，且其前側上不會製作任何接點(即所謂的「背接點型」電池)。同樣，上述電池的前側與背側也都可以具有局部接點。對於任何一種設計而言，局部接點可藉文中所揭露用於形成摻雜半導體薄膜或重度摻雜之半導體特徵部的方法來作成(例如直接印在裸露之結晶性、多晶性、或多重結晶性材料上，或使摻質擴散穿過遮罩[如介電質])。因此，局部性的磊晶接點可製作在基板的前側及/或背側上，且這類局部性磊晶接點可為 N⁺或 N⁺⁺型、P⁺或 P⁺⁺型、或其組合(如 N⁺加 P⁺型)。

如第六 D 圖所示，在視選擇移除上述圖樣化遮罩 625a-d 之後，金屬接點 640a-c 可利用文中所述任何適合的材料及/或方法(例如關於第五 D 圖所說明者)形成在一或多個摻雜區域 630a-c 上或其鄰近處，所產生的結構 600 會具有一或多個位於金屬接點 640a-c 之間薄膜 620 區域以外的高度摻雜區域 630a-c 與金屬化接點 640a-c 接觸著。

第七 A 圖至第七 C 圖表示了另一種根據本發明具體實施例用以形成磊晶結構 700 的方法。在第七 A 圖中，文中所述之(重度)摻雜式液相(聚)矽烷油墨係會藉由以預定圖樣印刷(如噴墨印刷、凹版印刷、網版印刷、狹縫塗佈、狹縫壓模式塗佈等)該油墨之方式而選擇性地沉積在基板 710 表面的結晶性、多晶性、或微晶性材質 715 上，形成(高度)摻雜的特徵部 720。在實施範例中，IVA 族半導體元素前驅物含有文中所述之一或多種摻質原子，其含量以可提供重度摻雜(例如 N⁺⁺)(圖樣化)半導體薄膜或特徵部為佳。一般而言，摻雜後的液相(聚)矽

烷油墨會經過乾燥、視選擇的固化與退火製程以形成一圖樣化、摻雜後之磊晶 IVA 族半導體元素特徵部 720，儘管該固化與退火可在一或多種其他油墨都沉積在基板 710 的表面材質 715 上後再進行。

參照第七 B 圖，含有與第一油墨相同或不同之 IVA 族半導體元素前驅物及/或相同或不同摻質的(聚)矽烷油墨會沉積在形成有第一摻雜 IVA 族半導體元素圖樣 720 以外區域中的結晶性、多晶性或微晶性材質 715 上。在較佳具體實施例中，第二油墨包含一摻質，其濃度小於第一液相油墨，含量以可提供摻雜(如 N 型或 N+型)之半導體薄膜為佳。當兩種不同摻質濃度之油墨分別印製形成在特徵部 720 與薄膜 730 上時，該特徵部 720 和薄膜 730 可視選擇同時進行固化及/或退火製程。因此，如文中所詳加說明者，印上的油墨接著會在一溫度下被加熱一段時間，其足以從(聚)矽烷油墨形成特徵部 720 及/或薄膜 730，以採用基板 710 裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質 715 的晶型結構(例如在基板上形成磊晶層)。

如第七 C 圖所示，薄膜 730(或是視選擇形成在特徵部 720 上)上可形成抗反射塗層及/或表面鈍化薄膜 750，且之後可使用關於第五 D 圖及/或第六 D 圖所描述之一或多種材料及/或方法在較高度摻雜之特徵部 720 上或其鄰近處形成一或多個接點 740。在特徵部 720 上形成有抗反射塗層 750 的實作中，金屬油墨係可調配來蝕穿該抗反射塗層 750(例如在沉積之後或在高溫固化步驟期間)。或者，在形成金屬接點 740 之後，該抗反射塗層 750 可以選擇性或非選擇性之方式沉積在薄膜 730 的裸露區域上。

在第七 C 圖之具體實施例中，基板 710 的下側可形成一或多個背(或背側)接點 760(如 P⁺、P⁺⁺、N⁺或 N⁺⁺型薄膜)。這類額外的特徵部(例如該抗反射塗層及/或表面鈍化層 750 及/或背接點 760)係可利用任何該領域之習知方式(例如覆層式沉積、PVD、CVD、ALD、塗佈、印刷與蝕刻、印刷等)、或文中任何一處所述之方式來形成。在一具體實施例中，本發明可藉由塗覆或沉積一金屬塗膠(如鋁膠)而形成全面性接點(如第七 C 圖中之背接點 760 或第八圖中之背接點 860)，該金屬塗膠可進一步含有一摻質或摻質前驅物且會擴散至基板 710 中形成接觸層 760。雖然這些額外的特徵部(如抗反射塗層 750 及/或背接點 760)並非一定要表示在第五 A 圖至第五 F 圖與第六 A 圖至第六 D 圖中，但這些特徵部係可根據文中所述者形成在第五 A 圖至第五 F 圖與第六 A 圖至第六 D 圖之具體實施例中。

在某些實作中，摻質可藉由氣相擴散(例如 POCl 程序等)方式選擇性地導入基板 710 裸露之結晶性表面的所欲區域(如第六 B 圖中遮罩 625 所暴露之薄膜 620 區域)中。在這類製程中，含有摻質物種之玻璃質沉積物或薄膜係可形成在基板 710 的裸露表面上。該些摻質接著會經由高溫擴散製程被驅入 IVA 族半導體元素薄膜(如第六 B 圖中的 620)中或基板(如第七 C 圖中的 710)中。在摻質擴散至基板中之後，接著上述氣相擴散製程中所形成之玻璃質薄膜會被移除(例如藉由氧化物蝕刻製程)。一般而言，氣相擴散製程包括清潔或蝕刻步驟，以移除結構表面上任何的殘餘物。

因此，在一其他的實施例中，第七 A 圖之結構會經由傳統的氣相擴散製程(如 POCl 製程等)而暴露在氣相

摻質物種(例如 POCl_3)環境中。與第七 B 圖等效的此製程結構看起來像第七 A 圖所示，但其表面材質 715 的摻雜部分(以點表示)僅位於所印製接點 720 之間的區域中。

相較於傳統摻雜製程，印刷摻雜式(聚)矽烷油墨的優點包括：

- 在摻雜後(如前文中概述之 POCl 製程所必須者)可免去任何移除結構表面之殘餘物的清潔步驟。使用印刷摻雜(聚)矽烷油墨之作法可使摻雜(磊晶)層變成基板的一部分，且可保留在原處。

- 塗佈製程係比擴散製程更能控制薄膜厚度。在某些應用(例如太陽能電池之製造)中，其需要使摻雜層盡可能地薄，只要對該應用而言傳導度夠高即可。因此，將摻雜性(聚)矽烷油墨塗佈在基板上以形成未圖樣化、磊晶摻雜之矽薄膜的具體實施例會比傳統的摻雜製程(例如 POCl 製程、雷射摻雜等)更為有利。

結構範例

本發明之態樣也與下列結構範例有關，其一般包含(a)一基板，其具有一表面，該表面具有裸露的結晶性、多晶性、或微晶性材料(如在缺少上層材料時)；(b)一薄膜或特徵部，其包含在該結晶性、多晶性、或微晶性材料上之 IVA 族半導體元素，該薄膜或特徵部具有(i)所裸露材料之結晶性結構，及(ii)第一摻雜區域；以及(c)一或多個接點位於該薄膜或特徵部之該第一摻雜區域上。在實施範例中，IVA 族半導體元素薄膜或特徵部包含第二摻雜區域，其位於不在接點下方的區域中。在這類具體實施例中，接點下方的第一摻雜區域會具有比不在接點下方的第二摻雜區域更高的摻質濃度。本發明之結構係

有益於用在光伏打元件中(例如太陽能電池架構,如含有與不含選擇性發射器[如第五 E 圖之特徵部 535a-c、第六 C 圖之特徵部 630a-c、第七 B 圖之特徵部 720]的傳統 N+/P/P+型電池、以 N 型晶圓為主的太陽能電池(例如 P+/N/N+型電池)、基板背側上含有局部性的 P+與 N+型接點之太陽能電池等)、光感測器、影像感測器、發光元件、及/或 MEMS 元件。

根據本發明具體實施例之範例結構 800 係如第八圖中所示。如上文中關於形成磊晶結構之方法範例所討論者,基板 810 可包含任何適當的含 IVA 族元素支撐結構,其具有一表面裸露出結晶性、多晶性或微晶性材質 815。在實施範例中,基板包含多晶性晶圓、多結晶性晶圓、冶金級晶圓、本質上由 IVA 族半導體元素(其與磊晶薄膜之 IVA 族元素相同或不同)組成之一條狀物或帶狀物、陶瓷基板(如文中所述)、或多孔矽基板。基板最好包含一裸露(如已清潔及/或已蝕刻)之結晶性或多晶性材質 815。在某些變化例中,一或多種單晶或多晶薄膜係位於導電性或非導電性基板的表面上(如上述關於形成磊晶結構的方法範例所載,亦見第四 B 圖與第四 C 圖)。在含有背側接點 860 之具體實施例中,基板最好包含一「自立性(self-standing)」矽基板(例如矽晶圓、矽帶等)。在實施範例中,裸露在基板表面上的結晶性、多晶性或微晶性材料之厚度係低於 100 微米,或在某些具體實施例中,其係低於 50 微米。在某些情況下,基板 810 可包含一摻雜性晶圓,例如 P 型或 N 型單晶、多結晶性等矽晶圓。

復參照第八圖,本發明之結構包括了在已清潔及/或已蝕刻之基板 815/810 結晶性、多晶性或微晶性表面

上的至少一個特徵部 820 及/或 825。在實施範例中，該薄膜或特徵部 820/825 包含 IVA 族半導體元素(如矽及/或鍺)與至少一種摻質。此外，薄膜或特徵部 820/825 最好具有與基板表面上裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質 815 相同之晶型結構。或者，本發明的某些具體實施例會使用摻雜後之(聚)矽烷油墨來製作圖樣化或未圖樣化之摻雜磊晶層，其係藉由如上述關於第五 A 圖所討論的塗佈與固化/退火製程而行，作為對傳統摻雜程序(例如 POCl 製程、佈植等)之一替代方式。利用此具體實施例之太陽能電池製作中可不含選擇性的射極 825，但其可遵循如第一 A 圖所述之傳統太陽能電池製作與設計方案，其中的層體 120 係藉由對基板 110 表面塗佈或印刷一層摻雜性(聚)矽烷油墨、然後使所塗佈或印刷之(聚)矽烷固化及/或退火以形成磊晶層 120 之方式來形成。後續的表面鈍化層、抗反射塗層之成形及/或金屬化等係可以習知技術來施作，如該領域中已知者。

IVA 族半導體元素薄膜或特徵部最好包括一或多種摻質，其選自由硼、磷、砷、與銻所組成之群組。適合的摻質係如前文關於形成磊晶結構的方法範例中所詳述者。在實施範例中，IVA 族半導體元素薄膜或特徵部包括第一摻雜區域 825 與第二摻雜區域 820。該第一摻雜區域 825 最好具有比該第二摻雜區域 820(例如高度摻雜、或 N+型區域)的摻質濃度還要高的摻質濃度(例如非常高度摻雜之區域，如 N++型區域)。

仍參照第八圖，結構 800 一般包含一或多個接點 840，其最好是位在 IVA 族半導體薄膜或特徵部的第一摻雜區域 825 上。該接點 840 可具有任何適當的形狀及/或尺寸，且包含任何金屬或其他適於對摻雜 IVA 族半導

體行歐姆接觸之導電性材料。舉例而言，接點包含了由下列金屬所組成群組中選出的一種金屬：Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ti、Ga、In、Sn、Pb、Bi 與其組合。在某些變化例中，該接點係包含可形成矽化物之金屬(例如 Ti、Ta、Cr、Mo、W、Ni、Co、Pd、或 Pt)、以及金屬矽化物(例如由該可形成矽化物金屬形成之金屬矽化物)，其位於形成矽化物之金屬與摻雜區域 820 之間。此外，本發明之結構 800 可進一步包含一或多種背接點或背側接點 860 位於基板 810 的下側。背側接點 860 可包含文中所述任何一種導電性材料(例如用於背側金屬化之傳統鋁膠等)。

在某些實作中，結構 800 可含有一抗反射塗層 850。該抗反射塗層 850 可包含無機絕緣體(例如氧化矽、氮化矽、氮氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、氧化鋅、氧化鈣、氧化鋇、氧化銻、一或多種其他的金屬氧化物、或其組合及/或其奈米層體)。抗反射塗層 850 之厚度可介於 50 埃至 100,000 埃之間(例如 50 至 200 埃、或其中之任何其他的數值範圍)。在一具體實施例中，該抗反射塗層包含一氮化矽層。

本發明之選擇性磊晶接點與結構係可用於各種元件與應用中，例如光感測器、影像感測器、發光元件、MEMS 元件、類比元件與電路等、以及光伏打元件，包括太陽能電池架構(像是傳統的 N+/P/P+型電池、以 N 型晶圓為主的電池[P+/N/N+型電池]、背接觸電池、前射極穿透式(EWT, emitter wrap through)電池等)。

實驗結果

在單晶(100)矽基板上塗佈如美國專利第 7,485,691 號(代理人編號 IDR0422)所述之聚矽烷油墨，並加以快速熱退火(RTA, rapid thermal annealing)使其結晶，藉以形成數種矽薄膜。在一實例中，矽晶圓(100)上會形成厚度為 223nm 之矽薄膜。該矽晶圓係分為四等分，且以不同溫度對每一等分進行退火 1 分鐘(攝氏 700 度、750 度、800 度或 850 度)，以形成樣品 1-1、1-2、1-3、與 1-4。在另一實例中，矽晶圓(100)上會形成厚度為 220nm 之矽薄膜，並以攝氏 800 度使其退火 1 分鐘，以形成樣品 2。該矽薄膜係利用使用 Bruker-axs X 光繞射儀施作之 X 光繞射法(XRD, x-ray diffraction)來確定其特徵，而薄膜厚度係以 Tencor 表面測定儀來進行測量。

第 9 圖表示了顯示在 Bruker 二維探測器繞射系統(GADDS)上之樣品 1-1 的矽薄膜(以攝氏 700 度退火)繞射圖譜係如。第 10 圖表示了樣品 1-1 至 1-4 的 X 光繞射結果。

在以攝氏 700 度以上的溫度進行退火之後，由聚矽烷油墨所形成之矽薄膜會在矽(100)晶圓上磊晶化，其可由所觀察到的單一 X 光波峰(對應 $2\theta = 28.5^\circ$ 之矽(111)晶格平面)、以及缺少多晶矽在約 47° 至約 56° 應有的波峰(以垂直的紅色波峰位置符號來代表)。該矽薄膜為單晶性，雖然其亦有可能會呈現出雙晶性(twinning)。其結晶度(如沿第 10 圖圖表中之 y 軸相對於基線之數值所反映者)係與退火溫度成正比。

在進一步的實驗中，單晶矽<100>晶圓上會塗佈上如美國專利第 7,485,691 號所揭露之聚矽烷油墨，並於加熱爐中或藉由 RTA 於攝氏 850 度下結晶形成矽薄膜。矽薄膜係利用使用 Bruker-axs X 光繞射儀施作之 X 光繞

射(XRD)法來確定其特徵。實驗參數與結果係如表 1 所示。標有「快速」之樣品會被置入攝氏 850 度(而非 450 度)的加熱爐中，而該些標註有「高溫計」之樣品的加熱溫度係會由一高溫計(而非熱耦器)所控制。

如表 1 之結果所示，由聚矽烷油墨形成在氧化物(熱氧化物或天然氧化物)上的矽薄膜係為多晶性；而在塗佈聚矽烷油墨之前先以標準緩衝性氧化物蝕刻(BOE, buffered oxide etch)溶液處理的矽晶圓上之矽薄膜則為單晶性。這表示矽薄膜可藉由磊晶化形成或成長在結晶矽的乾淨表面上。除了基板之反射峰外，表 1 中由 RTA 進行退火的樣品會呈現出<111>與<220>兩反射峰。經過快速加熱爐退火或緩慢 RTA 退火之樣品不會呈現任何其他反射峰。

基板	清潔	爐體	溫度	時間	附註	結晶性
tOx	無	加熱爐	850°C	2 小時		多晶性
tOx	無	加熱爐	850°C	2 小時	快速	多晶性
tOx	無	加熱爐	850°C	整夜		多晶性
tOx	無	RTA	850°C	1 分鐘		多晶性
tOx	無	RTA	850°C	1 分鐘	緩升	多晶性
tOx	無	RTA	850°C	1 分鐘	高溫計	多晶性
Si	無	加熱爐	850°C	2 小時		多晶性
Si	無	加熱爐	850°C	2 小時	快速	多晶性
Si	無	加熱爐	850°C	整夜		多晶性
Si	無	RTA	850°C	1 分鐘		多晶性
Si	無	RTA	850°C	1 分鐘	緩升	多晶性
Si	無	RTA	850°C	1 分鐘	高溫計	多晶性
Si	BOE	加熱爐	850°C	2 小時		單晶

Si	BOE	加熱爐	850°C	2 小時	快速	單晶
Si	BOE	加熱爐	850°C	整夜		單晶
Si	BOE	RTA	850°C	1 分鐘		單晶
Si	BOE	RTA	850°C	1 分鐘	緩升	單晶
Si	BOE	RTA	850°C	1 分鐘	高熱計	單晶
Si	BOE	n/a	n/a	n/a	未退火	非晶性

表 1：在含或不含表面氧化物的情況下，矽晶圓上由聚矽烷油墨所形成之矽薄膜的結晶性。

在更進一步的實驗中，其將美國專利第 7,485,691 號中所說明之聚矽烷油墨塗佈在單晶 <100> 與 <111> 矽晶圓上並於加熱爐中或藉由 RTA 在攝氏 850 度下結晶形成矽薄膜。該矽薄膜係由使用 Bruker-axs X 光繞射儀施作之 X 光繞射 (XRD) 法確定其特徵。其實驗參數與結果如下方表 2 所示。

如表 2 之結果所示，矽薄膜是由 <100> 和 <111> 兩矽晶圓上之聚矽烷油墨磊晶化而成。由該聚矽烷油墨所形成之矽薄膜表現出與基板相同的反射峰。在加熱爐退火或 RTA 退火所結晶形成之矽薄膜兩者間並未觀察到差異。

基板	爐體	溫度	時間	XRD 反射峰
<100>	加熱爐	850°C	2 小時	311、400、511
<100>	RTA	850°C	1 分鐘	311、400、511
<111>	加熱爐	850°C	2 小時	111、222、331、422
<111>	RTA	850°C	1 分鐘	111、222、331、422

表 2：從 <100> 與 <111> 矽晶圓上聚矽烷油墨形成之矽薄膜的 XRD 反射峰。

結論/概要

因此，本發明提供了磊晶薄膜與結構、製作磊晶結構之方法、以及含有這類磊晶結構之元件。利用液相 IVA 族半導體元素前驅物油墨(例如包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷)所作成之半導體薄膜或特徵部來形成磊晶接點與結構之作法係相當有利的，因為其形成之薄膜不論在平滑度、緻密度與純度上都比以奈米粒子為主之油墨所形成的薄膜來的好。由於上述改良後之薄膜品質，含有由(聚)矽烷油墨所製成之選擇性射極的元件或電池(如太陽能電池、光感測器、影像感測器等)會呈現出比具有由矽奈米粒子所製成之選擇性射極的元件或電池更好的能量轉換效率。

此外，當文中所述之液相(聚)矽烷油墨沉積在具有已清潔或蝕刻之(多)晶性表面之基板上且被充足加熱以使 IVA 族半導體元素前驅物形成薄膜或特徵部時，該油墨會形成磊晶薄膜或特徵部，以採用與基板表面上裸露材質相同的晶型結構(例如磊晶薄膜)。上述磊晶薄膜或特徵部對射極接點、集極接點、源極/汲極接點、及/或其他歐姆接點等都是有幫助的。本發明之磊晶薄膜或特徵部可利於光伏打元件、光感測器、影像感測器、發光元件、MEMS 元件或薄膜電晶體，因為其實質上消除了薄膜或特徵部與下層及/或相鄰材料之間的介面。當結合於光伏打元件中時，本發明之磊晶薄膜或特徵部會因該磊晶薄膜或特徵部而與其上方形成有磊晶薄膜或特徵部之(半)導性材料之間的區域形成完美的交界面，而得以提供改良之能量轉換效率。

本發明因說明與描述之目的已在前文中提出特定的具體實施例，其並非意欲排除或將本發明侷限在所揭

露之精確形式，且顯然在前述教示下許多的修改例與變化例都是可行的。文中所選與描述之具體實施例係用以闡明本發明之原理及其實際應用，藉以使該領域其他技術人士能夠有效實行本發明以及各種具有適於所設想特定用途之修改的實施例。本發明之範疇意欲由所附申請專利範圍及其等效例來界定。

【圖式簡單說明】

第一圖為一傳統電池結構的截面圖。

第二圖為一選擇性射極電池結構的截面圖。

第三 A 圖為利用以(聚)矽烷為主之油墨所產生之一固化後薄膜的電子顯微鏡掃描截面圖。

第三 B 圖為利用以矽奈米粒子為主之油墨所產生之一固化後薄膜的電子顯微鏡掃描截面圖。

第四 A 圖至第四 D 圖為根據本發明具體實施例一截面圖，其表示出在一結晶性基板上形成一磊晶層之製程範例。

第五 A 圖至第五 D 圖為根據本發明具體實施例一形成磊晶結構之方法範例的截面圖。

第六 A 圖至第六 D 圖為根據本發明具體實施例一形成磊晶結構之方法範例的截面圖。

第七 A 圖至第七 C 圖為根據本發明具體實施例一藉由印刷方式形成磊晶結構之方法範例的截面圖。

第八圖為根據本發明具體實施例一結構範例之截面圖。

第九圖為根據本發明所製得之一第一矽薄膜樣品範例的二維繞射圖譜。

第十圖為根據本發明所製得之四個矽薄膜樣品範例的 x 射線繞射結果。

【主要元件符號說明】

100	電池
110	基板
115	摻雜區域
120	層(體)
130a/b/c	接觸
140	抗反射塗層
145	背側接點
200	電池
210	基板
215	區域
220	層(體)
225a/b/c	區域
230a/b/c	接點
240	抗反射塗層
245	背側接點
400	基板
405	表面
410	油墨(薄膜/特徵部)
412	薄膜或特徵部
414	薄膜或特徵部
500	結構
510	基板
515	基板(材質)

520	薄膜
525a/b/c	油墨
530 a/b/c	摻雜區域
535 a/b/c	特徵部
540 a/b/c	接點
545 a/b/c	區域
550	塗層
600	結構
610	基板
615	材質
620	薄膜
625 a/b/c/d	遮罩
630 a/b/c	區域
640 a/b/c	接點
700	結構
710	基板
715	材質
720	特徵部(圖樣、接點)
730	薄膜
740	接點
750	薄膜(塗層)
760	接點
800	結構
810	基板
815	基板(材質)
820	特徵部(摻雜區域)
825	特徵部(射極、摻雜區域)
840	接點

201203320

850 抗反射塗層

860 接點

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 100/111755

※申請日： 100.4.6

※IPC 分類：

H01L 21/20 : 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

Flow 29/04 . 2006.01

磊晶結構、其形成方法及含此結構之元件/EPITAXIAL STRUCTURES, METHODS OF FORMING THE SAME, AND DEVICES INCLUDING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明揭露了磊晶結構、產生磊晶結構之方法、以及含有此磊晶結構之元件。該方法與結構係使用液相 IVA 族半導體元素前驅物油墨(例如含有環矽烷及/或聚矽烷)且具有較良好的薄膜品質(例如紋理、緻密度及/或純度)。當沉積在(多)晶性基板表面上並經由加熱足以使該 IVA 族半導體前驅物薄膜或特徵部採用基板表面的(多)晶性結構時，IVA 族半導體元素前驅物油墨會形成磊晶薄膜或特徵部。相較於那些含有以非本發明磊晶結構製成之選擇性射極的元件而言，含有具有本發明磊晶結構之選擇性射極之元件係會呈現出較佳的能量轉換效率，這是因為其薄膜品質較佳及/或其磊晶薄膜與形成於該薄膜上的接點之間的區域中形成了完美的交界面之故。

三、英文發明摘要：

Epitaxial structures, methods of making epitaxial structures, and devices incorporating such epitaxial structures are disclosed. The methods and the structures employ a liquid-phase Group IVA semiconductor element precursor ink (e.g., including a cyclo- and/or polysilane) and have a relatively good film quality (e.g., texture, density and/or purity). The Group IVA semiconductor element precursor ink forms an epitaxial film or feature when deposited on a (poly)crystalline substrate surface and heated sufficiently for the Group IVA semiconductor precursor film or feature to adopt the (poly)crystalline structure of the substrate surface. Devices incorporating a selective emitter that includes the present epitaxial structure may exhibit improved power conversion efficiency relative to a device having a selective emitter made without such a structure due to the improved film quality and/or the perfect interface formed in regions between the epitaxial film and contacts formed on the film.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於形成一磊晶結構之方法，其包含：
 - (a) 清潔或蝕刻一基板之表面，該表面在清潔或蝕刻之後係具有一裸露之結晶性、多晶性或微晶性材質；
 - (b) 藉由印刷或塗佈而沉積一液相油墨於該結晶性、多晶性或微晶性材質上，該液相油墨包含(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷；以及
 - (c) 在一溫度下加熱該(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷達一時間長度，該時間長度足以從該(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷形成一薄膜或特徵部，以採取該裸露材質之一晶型結構。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該薄膜或特徵部係加熱至高於攝氏 600 度之溫度，且該時間長度係足以形成一磊晶層。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含在介於攝氏 50 度至 200 度之第一溫度加熱該(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷達介於 1 分鐘至 60 分鐘之一時間長度，並在介於攝氏 300 度至 600 度之第二溫度固化該(聚)矽烷、(聚)鍍烷、及/或(聚)鍍矽烷達介於 1 分鐘至 60 分鐘之一時間長度，藉以形成一氫化、非晶性之 IVA 族半導體元素薄膜或特徵部。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中清潔或蝕刻該基板之表面係包含濺射蝕刻或電漿蝕刻該基板之表面，或以以液體為主或以氣體為主之蝕刻劑來蝕刻該基板。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由噴墨印刷、凹版印刷、柔版印刷、平版印刷、網版印刷、狹縫塗

- 佈、狹縫壓模式塗佈、旋轉塗佈、擠出式塗佈、筆塗佈或噴灑塗佈來印刷或塗佈該液相油墨。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，更包含在沉積該液相油墨於該基板上之同時、及/或之後立即以光化性輻射輻照該液相油墨。
 7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油墨更包含從由硼、磷、砷與銻所組成之群組中選出的一或多種摻質。
 8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該液相油墨係以一預定圖樣印刷於該結晶性、多晶性或微晶性材質上。
 9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，更包含在該基板上選擇性地沉積有該液相油墨以外之區域上沉積第二油墨，該第二油墨之摻質濃度係低於該液相油墨之摻質濃度。
 10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該液相油墨係覆層式沉積於該結晶性、多晶性或微晶性材質上，且該方法更包含：
 - (a) 以一預定圖樣印刷一摻質油墨至該薄膜上，且使一摻質從該摻質油墨擴散至該薄膜中；或
 - (b) 以一預定圖樣印刷一摻雜油墨至該薄膜上，該摻雜油墨包含相同或不同之 IVA 族元素的相同或不同之前驅物以及一摻質；或
 - (c) 於該薄膜上形成一圖樣化遮罩，且使一摻質擴散或佈植在該薄膜上未被該圖樣化遮罩覆蓋的區域。
 11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該基板包含一陶瓷基板、一多孔矽基板、或一單晶晶圓、一多晶晶圓、

一多結晶晶圓、一冶金級晶圓、一本質上由與該薄膜或特徵部相同或不同之 IVA 族半導體元素所組成之條狀物或帶狀物。

12. 一種結構，其包含：

(a) 一基板，其具有一表面，該表面在缺少一上層材質時具有一裸露之結晶性、多晶性、或微晶性材質；

(b) 一薄膜或特徵部，其包含在該結晶性、多晶性、或微晶性材質上之一 IVA 族半導體元素，該薄膜或特徵部具有 (i) 一裸露材質之晶型結構，及 (ii) 第一摻雜區域；以及

(c) 一或多個接點，其位於該薄膜或特徵部之該第一摻雜區域上。

13. 如申請專利範圍第 12 項之結構，其中該基板包含一陶瓷基板、一多孔矽基板、或一單晶晶圓、一多晶晶圓、一多結晶晶圓、一冶金級晶圓、一本質上由與該薄膜或特徵部相同或不同之 IVA 族半導體元素所組成之條狀物或帶狀物。

14. 如申請專利範圍第 12 項之結構，其中該基板包含一裸露之結晶性或多晶性材質，該材質厚度小於 $100\mu\text{m}$ 。

15. 如申請專利範圍第 12 項之結構，其中該 IVA 族元素包含矽及/或鍺，且該薄膜或特徵部包含從由硼、磷、砷與銻所組成之群組中選出的一或多種摻質。

16. 如申請專利範圍第 12 項之結構，其中該第一區域具有一相對高之摻質濃度，且非位在該接點下方之該薄膜或特徵部之第二區域係具有一相對低之摻質濃度。

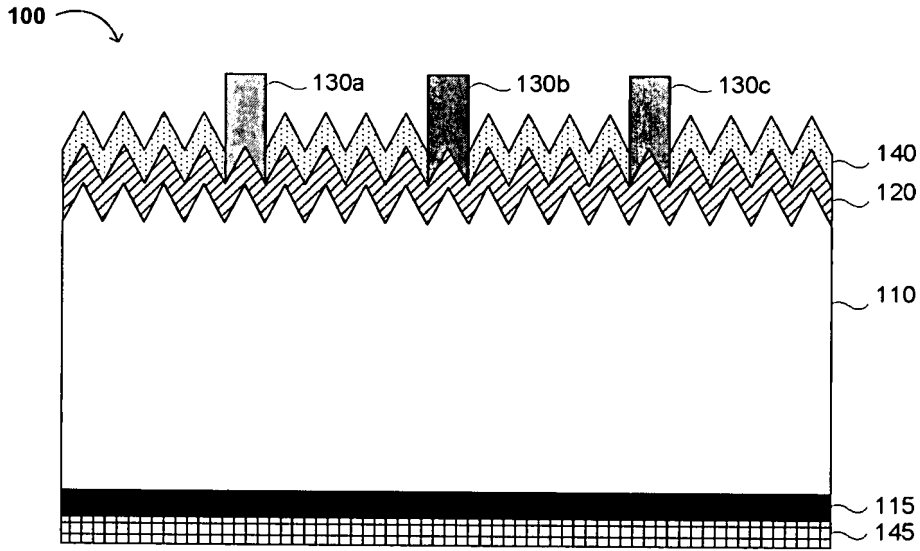
17. 如申請專利範圍第 12 項之結構，其中該一或多個接

點包含從由鋁、鉛、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、錳、銻、鐵、鈮、錳、鈷、銻、銻、鎳、鈮、鉑、銅、銀、金、鋅、鎳、其矽化物與其組合所組成之群組中所選出之一金屬。

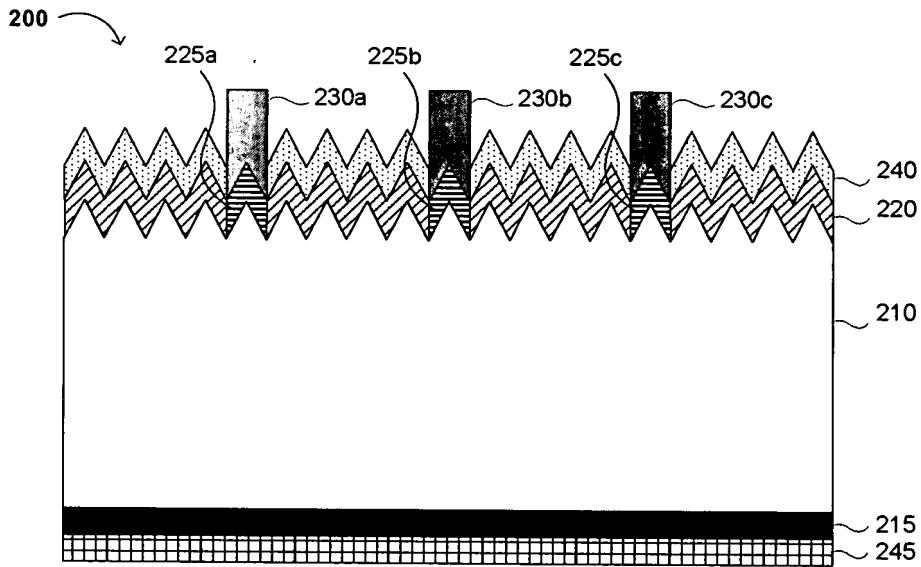
18. 一種包含如申請專利範圍第 12 項之結構的光伏打元件、光感測器、影像感測器、發光元件、或 MEMS 元件或結構。

八、圖式：

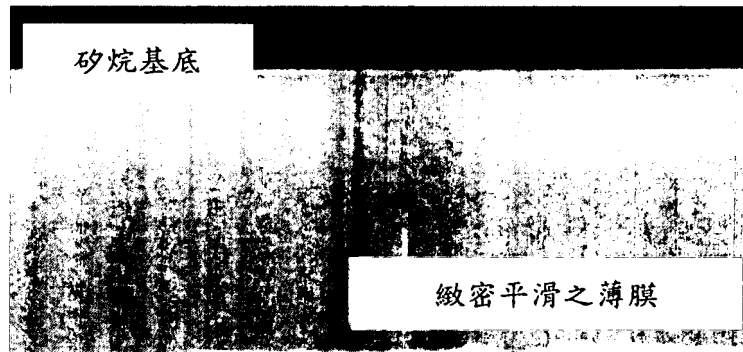
第一圖



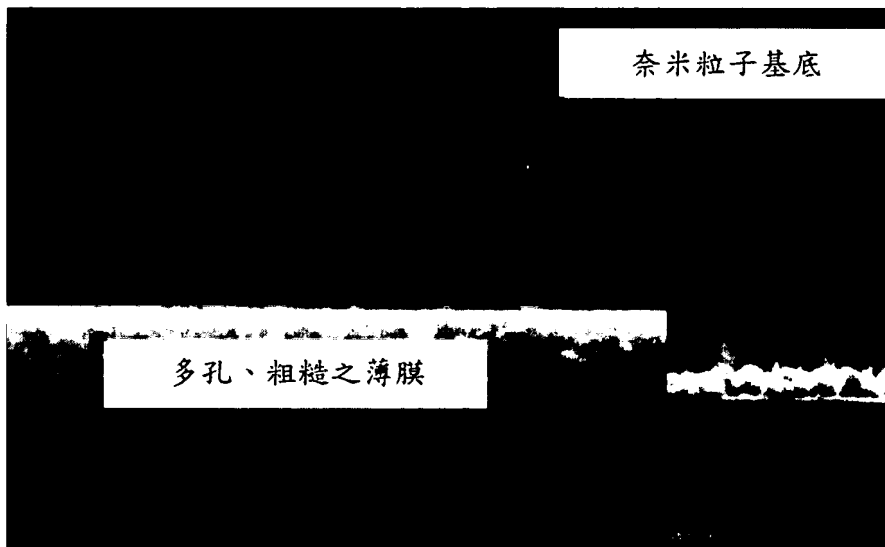
第二圖



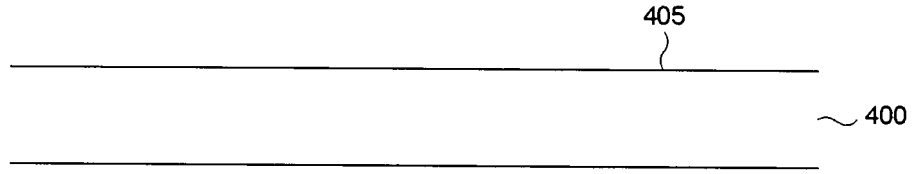
第三 A 圖



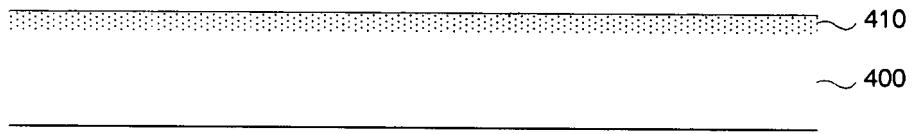
第三 B 圖



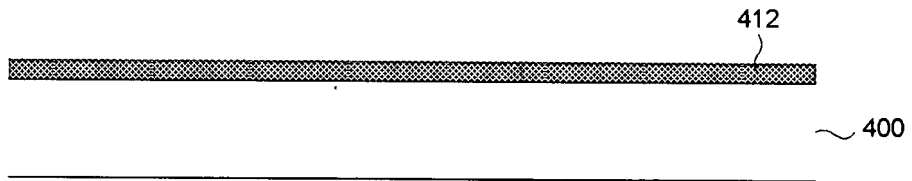
第四 A 圖



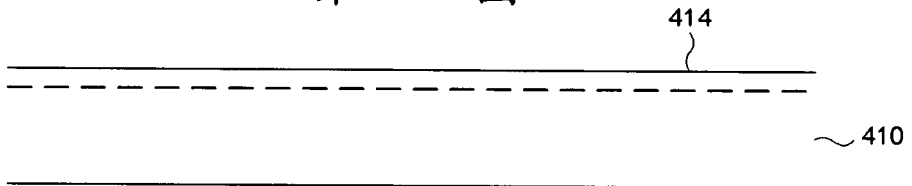
第四 B 圖



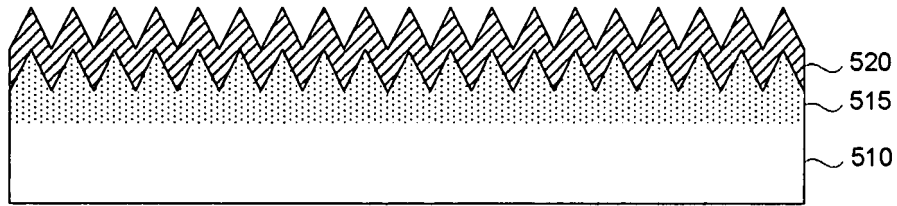
第四 C 圖



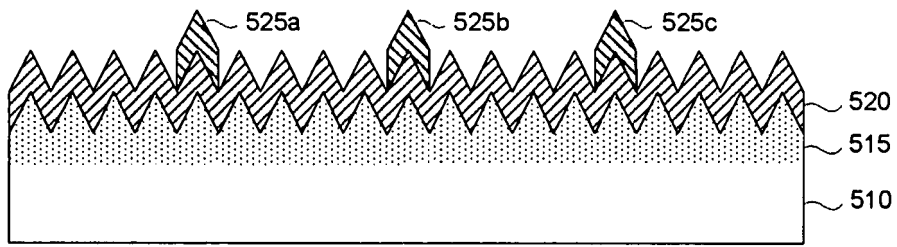
第四 D 圖



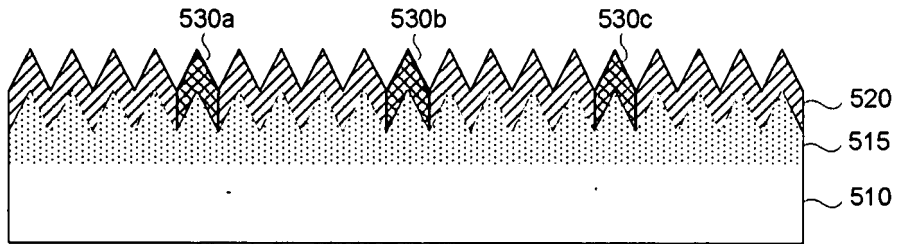
第五 A 圖



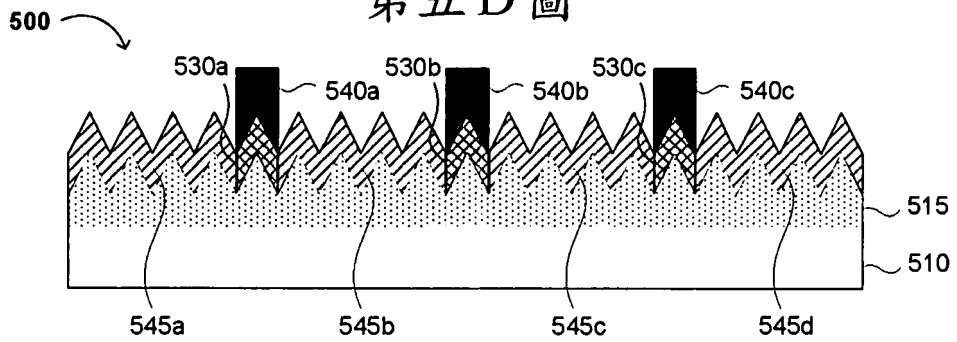
第五 B 圖



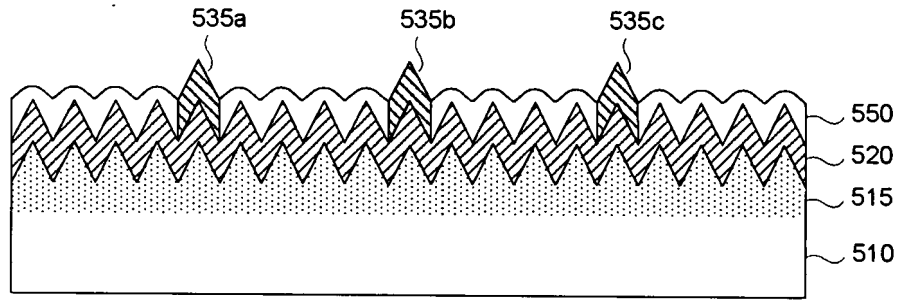
第五 C 圖



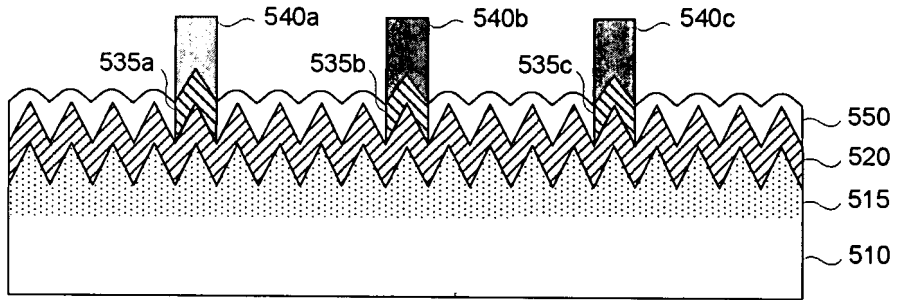
第五 D 圖



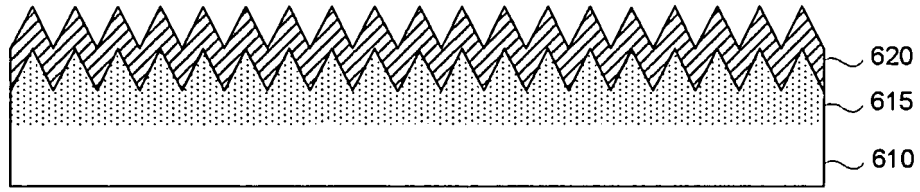
第五 E 圖



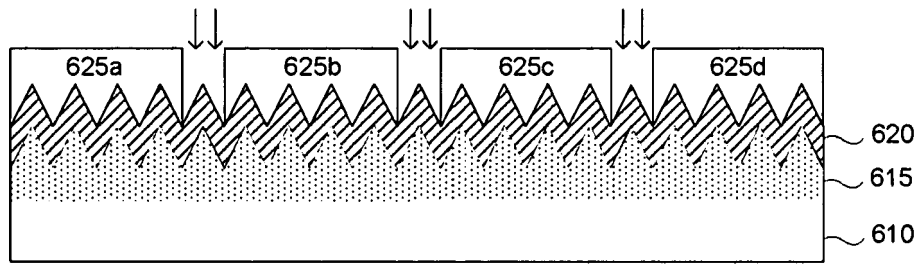
第五 F 圖



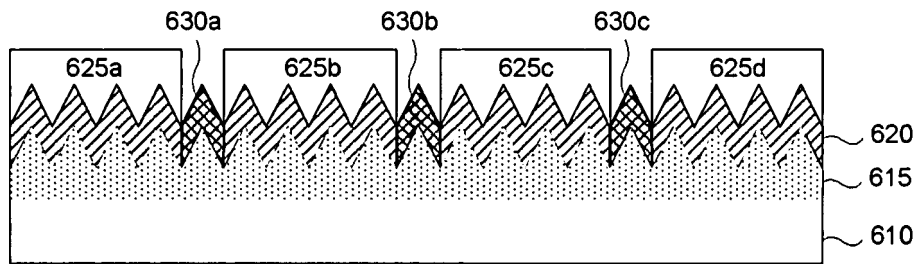
第六A圖



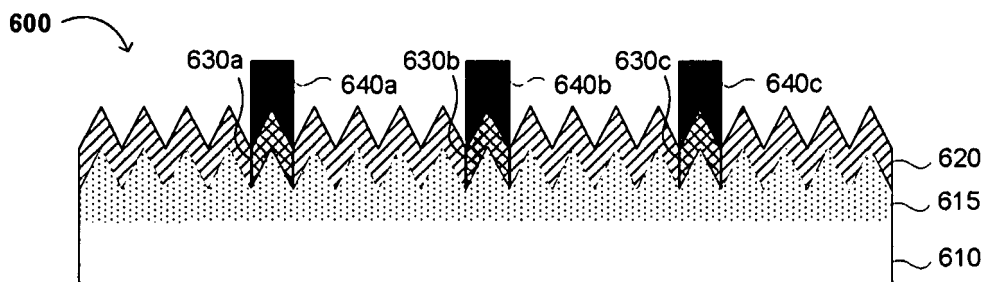
第六B圖



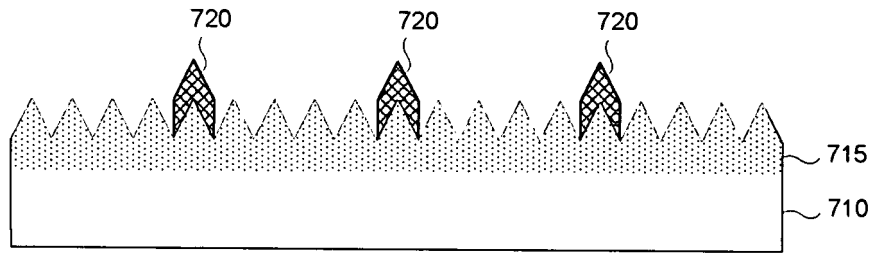
第六C圖



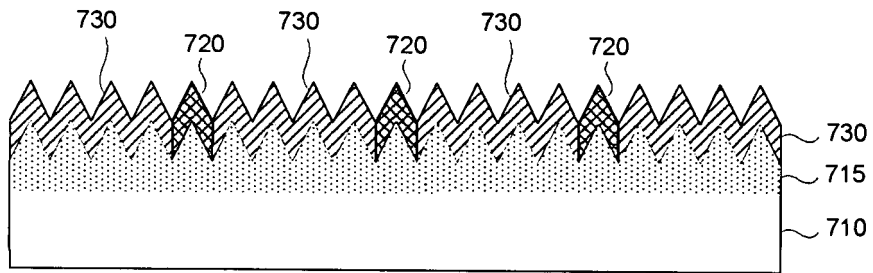
第六D圖



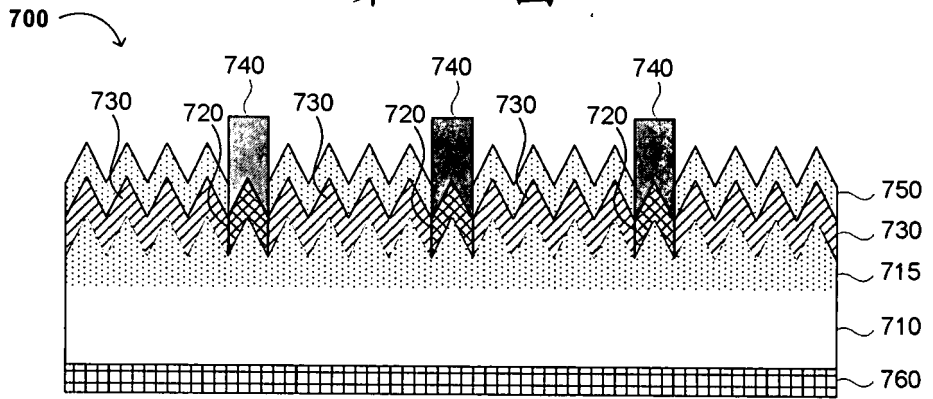
第七A圖



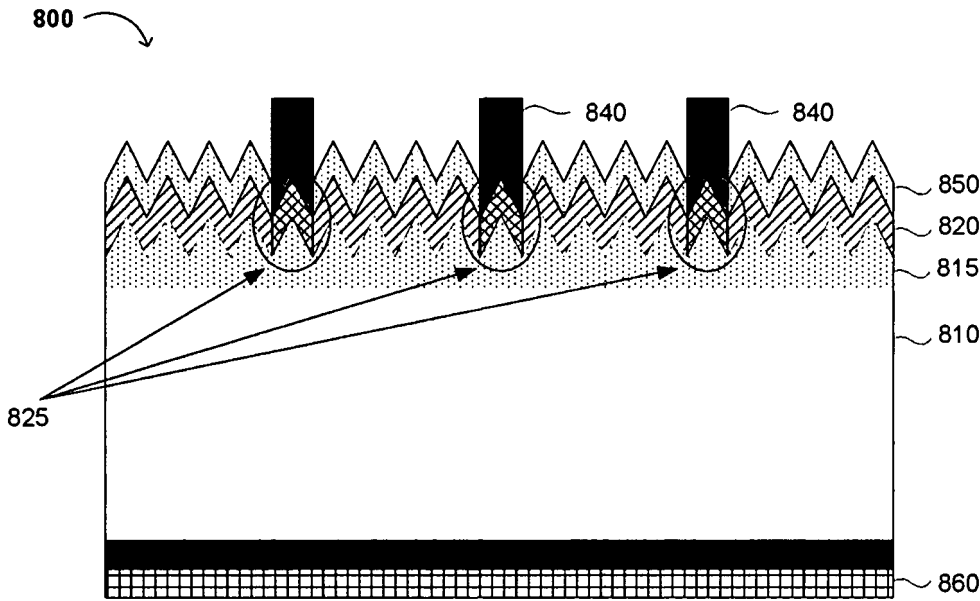
第七B圖



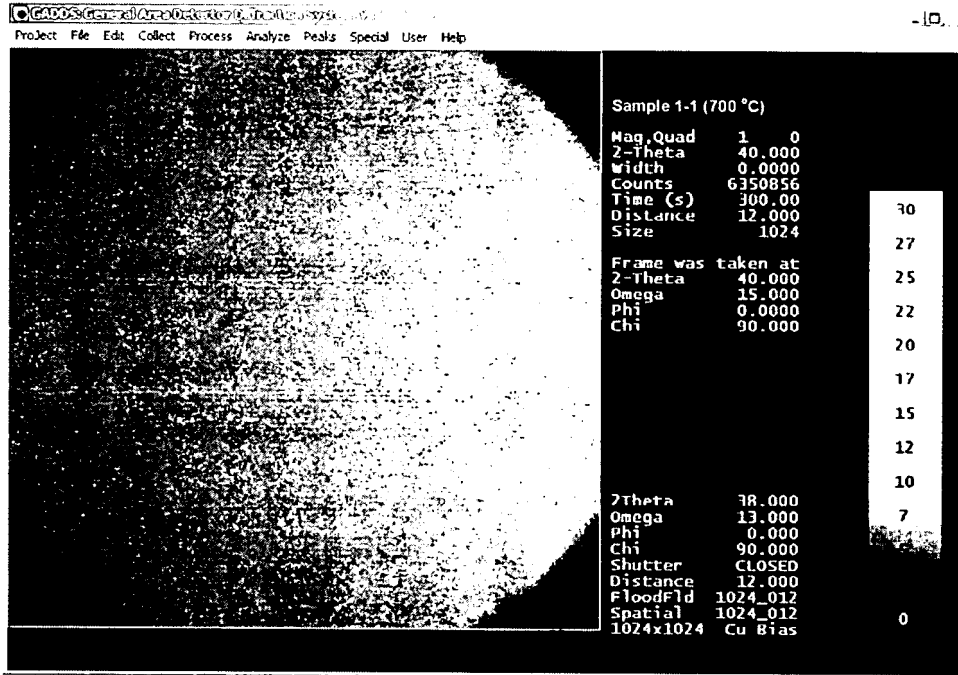
第七C圖



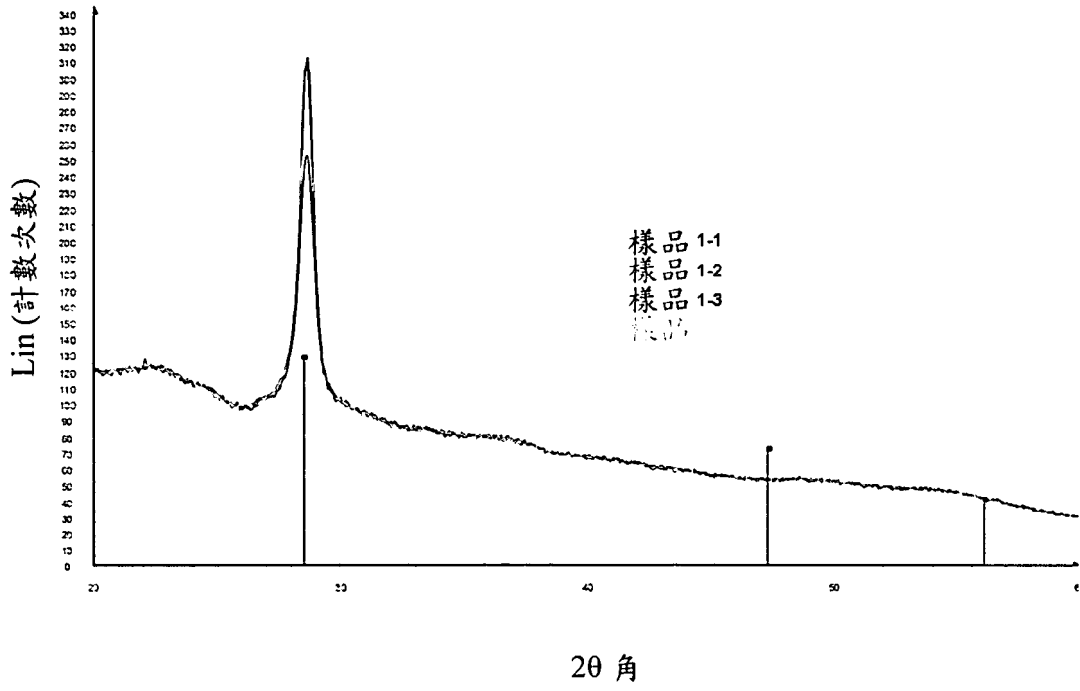
第八圖



第九圖



第十圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(八)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 800 結構
- 810 基板
- 815 基板(材質)
- 820 特徵部(摻雜區域)
- 825 特徵部(射極、摻雜區域)
- 840 接點
- 850 抗反射塗層
- 860 接點

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：