

Oxidmedien zum Gettern von Verunreinigungen aus Siliziumwafern

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von druckbaren, niedrig- bis hochviskosen Oxidmedien, und deren Verwendung in der Solarzellenherstellung, sowie der durch Verwendung dieser neuen Medien hergestellten Produkte mit verbesserter Lebensdauer.

10 Die Herstellung von einfachen bzw. der derzeit im Markt mit größtem Marktanteil vertretenen Solarzellen umfasst die im Folgenden skizzierten wesentlichen Herstellungsschritte:

1. Sägeschadensätzung und Textur

15 Ein Siliziumwafer (monokristallin, multikristallin oder quasi-monokristallin, Basisdotierung p- oder n-Typ) wird mittels Ätzverfahren von anhaftenden Sägeschädigung befreit und „zeitgleich“, im Regelfall in dem gleichen Ätzbad, texturiert. Unter Texturierung ist in diesem Fall die Schaffung einer vorzugsorientierten Oberfläche(nbeschaffenheit) in Folge des Ätzschrittes
20 oder einfach die gezielte, aber nicht besonders orientierte Aufrauhung der Waferoberfläche zu verstehen. In Folge der Texturierung wirkt die Oberfläche des Wafers nun als ein diffuser Reflektor und mindert somit die gerichtete, wellenlängen- und vom Winkel des Auftreffens abhängige
25 Reflexion, was letztlich zu einer Erhöhung des absorbierten Anteils des auf die Oberfläche auftreffenden Lichtes führt und somit die Konversionseffizienz der Solarzelle erhöht.

30 Die vorher erwähnten Ätzlösungen zur Behandlung der Siliziumwafer bestehen im Falle monokristalliner Wafer typischerweise aus verdünnter Kalilauge, der als Lösungsmittel Isopropylalkohol zugesetzt ist. Es können stattdessen auch andere Alkohole mit höherem Dampfdruck oder höherem Siedepunkt als Isopropylalkohol hinzugefügt sein, sofern dadurch das
35 gewünschte Ätzergebnis erzielt werden kann. Als gewünschtes Ätzergebnis erhält man typischerweise eine Morphologie, die von zufällig angeordneten, oder vielmehr aus der ursprünglichen Oberfläche herausgeätzten,

Pyramiden mit quadratischer Grundfläche gekennzeichnet ist. Die Dichte, die Höhe und damit Grundfläche der Pyramiden kann durch geeignete Wahl der oben erwähnten Inhaltsstoffe der Ätzlösung, die Ätztemperatur und die Verweildauer der Wafer im Ätzbecken mit beeinflusst werden.

Typischerweise wird die Texturierung der monokristallinen Wafer im Temperaturbereich von 70 – <90 °C durchgeführt, wobei Ätzabträge von bis zu 10 µm pro Waferseite erzielt werden können.

Im Falle multikristalliner Siliziumwafer kann die Ätzlösung aus Kalilauge mit mittlerer Konzentration (10 – 15 %) bestehen. Diese Ätztechnik wird in der industriellen Praxis aber kaum noch angewandt. Häufiger wird eine Ätzlösung bestehend aus Salpetersäure, Flusssäure und Wasser verwendet. Diese Ätzlösung kann durch verschiedene Additive, wie beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, N-Methylpyrrolidon und auch Tensiden, modifiziert werden, womit u. a. Benetzungseigenschaften der Ätzlösung als auch deren Ätzrate gezielt beeinflusst werden können. Diese sauren Ätzmischungen erzeugen auf der Oberfläche eine Morphologie von in sich verschachtelt angeordneter Ätzgruben. Die Ätzung wird typischerweise bei Temperaturen im Bereich zwischen 4 °C bis <10 °C durchgeführt und der Ätzabtrag beträgt hier im Regelfall 4 µm bis 6 µm.

Direkt im Anschluss an die Texturierung werden die Siliziumwafer mit Wasser intensiv gereinigt und mit verdünnter Flusssäure behandelt, um die in Folge der vorhergehenden Behandlungsschritte entstandene chemische Oxidschichtschicht und darin als auch daran absorbierte und adsorbierte Verunreinigungen zur Vorbereitung der nachfolgenden Hochtemperaturbehandlung zu entfernen.

2. Diffusion und Dotierung

Die im vorhergehenden Schritt geätzten und gereinigten Wafer (in diesem Fall p-Typ Basisdotierung) werden bei höheren Temperaturen, typischerweise zwischen 750 °C und <1000 °C, mit Dampf, bestehend aus Phosphoroxid, behandelt. Dabei werden die Wafer in einen Rohrofen in einer Quarzglasröhre einer kontrollierten Atmosphäre, bestehend aus

getrocknetem Stickstoff, getrocknetem Sauerstoff und Phosphorylchlorid, ausgesetzt. Die Wafer werden dazu bei Temperaturen zwischen 600 und 700 °C in das Quarzglasrohr eingebracht. Die Gasmischung wird durch das Quarzglasrohr transportiert. Während des Transportes der Gasmischung durch das stark erwärmte Rohr zerfällt das Phosphorylchlorid zu einem Dampf, bestehend aus Phosphoroxid (z. B. P_2O_5) und Chlorgas. Der Dampf aus Phosphoroxid schlägt sich u. a. auf den Waferoberflächen nieder (Belegung). Zeitgleich wird die Siliziumoberfläche bei diesen Temperaturen unter Bildung einer dünnen Oxidschicht oxidiert. In diese Schicht wird das niedergeschlagene Phosphoroxid eingebettet, wodurch eingemischtes Oxid aus Siliziumdioxid und Phosphoroxid auf der Waferoberfläche entsteht. Dieses Mischoxid wird als Phosphorsilikatglas (PSG) bezeichnet. Dieses PSG-Glas verfügt in Abhängigkeit von der Konzentration des enthaltenen Phosphoroxids über unterschiedliche Erweichungspunkte und unterschiedliche Diffusionskonstanten hinsichtlich des Phosphoroxides. Das Mischoxid dient dem Siliziumwafer als Diffusionsquelle, wobei im Verlauf der Diffusion das Phosphoroxid in Richtung der Grenzfläche zwischen PSG-Glas und Siliziumwafer diffundiert und dort durch Reaktion mit dem Silizium an der Waferoberfläche (silizothermisch) zu Phosphor reduziert wird. Das derart entstandene Phosphor verfügt über eine um Größenordnungen höhere Löslichkeit in Silizium als in der Glasmatrix, aus der es entstanden ist und löst sich dadurch aufgrund des sehr hohen Segregationskoeffizienten bevorzugt im Silizium. Nach dessen Lösung diffundiert der Phosphor im Silizium entlang des Konzentrationsgradienten in das Volumen des Siliziums ein. Bei diesem Diffusionsprozess entstehen Konzentrationsgradienten in der Größenordnung von 10^5 zwischen typischen Oberflächenkonzentrationen von 10^{21} Atomen/cm² und der Basisdotierung im Bereich von 10^{16} Atomen/cm². Die typische Diffusionstiefe beträgt 250 bis 500 nm und ist von der gewählten Diffusionstemperatur (beispielsweise 880 °C) und der Gesamtexpositionsdauer (Aufheizen & Belegungsphase & Eintreibphase & Abkühlen) der Wafer in der stark erwärmten Atmosphäre abhängig. Während der Belegungsphase entsteht eine PSG-Schicht, die eine typischer Weise eine Schichtdicke von 40 bis 60 nm aufweist. Im Anschluss an die Belegung der Wafer mit dem PSG-Glas, während derer bereits auch eine Diffusion in das Volumen des Siliziums stattfindet, folgt die Eintreibphase. Diese kann von der Belegungsphase entkoppelt werden,

wird jedoch praktischerweise im Regelfall zeitlich unmittelbar an die Belegung gekoppelt und findet üblicherweise deshalb auch bei der gleichen Temperatur statt. Dabei wird die Zusammensetzung der Gasmischung so angepasst, dass die weitere Zufuhr von Phosphorylchlorids unterbunden wird. Während des Eintreibens wird die Oberfläche des Siliziums durch den in der Gasmischung enthaltenen Sauerstoff weiter oxidiert, wodurch zwischen der eigentlichen Dotierquelle, dem an Phosphoroxid stark angereicherten PSG-Glas und dem Siliziumwafer eine an Phosphoroxid abgereicherte Siliziumdioxidschicht generiert wird, die ebenfalls Phosphoroxid enthält. Das Wachstum dieser Schicht ist im Verhältnis zum Massenstrom des Dotierstoffes aus der Quelle (PSG-Glas) sehr viel schneller, weil das Oxidwachstum durch die hohe Oberflächendotierung des Wafers selbst beschleunigt wird (Beschleunigung um eine bis zwei Größenordnungen). Dadurch wird in gewisser Weise eine Verarmung oder Separierung der Dotierquelle erzielt, deren Durchdringung mit herandiffundierendem Phosphoroxid von dem Stoffstrom beeinflusst wird, der von der Temperatur und damit dem Diffusionskoeffizienten abhängig ist. Auf diese Weise kann die Dotierung des Siliziums in gewissen Grenzen kontrolliert werden. Eine typische Diffusionsdauer bestehend aus Belegungs- und Eintreibephase beträgt beispielsweise 25 Minuten. Im Anschluss an diese Behandlung wird der Rohrofen automatisch abgekühlt und die Wafer können bei Temperaturen zwischen 600 °C bis 700 °C aus dem Prozessrohr ausgeschleust werden.

Im Falle einer Bordotierung der Wafer in Form einer n-Typ-Basisdotierung, wird ein anderes Verfahren durchlaufen, das hier nicht gesondert erläutert werden soll. Die Dotierung wird in diesen Fällen beispielsweise mit Bortrichlorid oder Bortribromid durchgeführt. Je nach Wahl der Zusammensetzung der zur Dotierung eingesetzten Gasatmosphäre, kann die Bildung einer sogenannten Borhaut auf den Wafern festgestellt werden. Diese Borhaut ist von verschiedenen Einflussfaktoren abhängig: maßgeblich der Dotieratmosphäre, der Temperatur, der Dotierdauer, der Quellsstoffkonzentration und den gekoppelten (oder linearkombinierten) zuvor genannten Parametern.

Bei solchen Diffusionsprozessen versteht es sich von selbst, dass es bei den verwendeten Wafern keine Bereiche bevorzugter Diffusion und Dotierung geben kann (ausgenommen solcher, die durch inhomogene Gasflüsse und daraus resultierende inhomogen zusammengesetzte Gaspakete entstanden sind), sofern die Substrate nicht im Vorfeld einer entsprechenden Vorbehandlung unterworfen wurden (beispielsweise deren Strukturierung mit diffusionshemmenden und/oder –unterbindenden Schichten und Materialien).

Der Vollständigkeit halber sei hier noch darauf verwiesen, dass es noch weitere Diffusions- und Dotiertechnologien gibt, welche sich unterschiedlich stark in der Herstellung kristalliner Solarzellen auf Basis von Silizium etabliert haben. So seien erwähnt,

- die Ionenimplantation,
- die Dotierung, vermittelt über die Gasphasendeposition von Mischoxiden, wie beispielsweise deren von PSG- und BSG-(Borosilicat-)Glas, mittels APCVD-, PECVD-, MOCVD- und LPCVD-Verfahren,
- (Co-)Sputtering von Mischoxiden und/oder keramischen Materialien und Hartstoffen (z. B. Bornitrid), der Gasphasendeposition beider letztgenannter,
- der rein thermischen Gasphasendeposition ausgehend von festen Dotierstoffquellen (z. B. Boroxid und Bornitrid) sowie
- der Flüssigphasendeposition von dotierend wirkenden Flüssigkeiten (Tinten) und Pasten.

Letztere werden häufig bei der sogenannten inline-Dotierung verwendet, bei der die entsprechenden Pasten und Tinten auf der zu dotierenden Seite des Wafers mittels geeigneten Verfahren aufgetragen werden. Nach dem oder auch bereits während des Auftrags werden die in den zur Dotierung eingesetzten Zusammensetzungen enthaltenen Lösungsmittel durch Temperatur- und/oder Vakuumbehandlung entfernt. Hierdurch bleibt der eigentliche Dotierstoff auf der Waferoberfläche zurück. Als flüssige Dotierquellen können beispielsweise verdünnte Lösungen von Phosphor- oder Borsäure, als auch Sol-Gel-basierte Systeme oder auch Lösungen polymerer Borasilverbindungen eingesetzt werden. Entsprechende Dotierpasten sind fast ausschließlich durch die Verwendung von zusätzlichen verdickend wirkenden Polymeren gekennzeichnet, und enthalten Dotierstoffe in geeigneter Form. An die Verdampfung der

5 Solventien aus den zuvor genannten Dotiermedien schließt sich meist eine
Behandlung bei hoher Temperatur an, während derer unerwünschte und
störende, aber die Formulierung bedingende, Zuschlagsstoffe entweder
„verbrannt“ und/oder pyrolysiert werden. Die Entfernung von Lösungsmitteln
und das Ausbrennen können, müssen aber nicht, simultan erfolgen.
Anschließend passieren die beschichteten Substrate üblicherweise einen
Durchlaufofen bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C, wobei zur
Verkürzung der Durchlaufzeit die Temperaturen im Vergleich zur
10 Gasphasendiffusion im Rohrofen leicht erhöht sein können. Die in dem
Durchlaufofen vorherrschende Gasatmosphäre kann gemäß den
Erfordernissen der Dotierung unterschiedlich sein und aus trockenem
Stickstoff, trockener Luft, einem Gemisch aus trockenem Sauerstoff und
trockenem Stickstoff und/oder, je nach Ausführung des zu passierenden
15 Ofens, aus Zonen der einen und anderen der oben genannten
Gasatmosphären bestehen. Weitere Gasmischungen sind vorstellbar,
besitzen aber industriell derzeit keine größere Bedeutung. Ein
Charakteristikum der inline-Diffusion ist, dass die Belegung und das
Eintreiben des Dotierstoffes prinzipiell voneinander entkoppelt erfolgen
20 können.

3. Entfernung der Dotierstoffquelle und optionale Kantenisolation

25 Die nach der Dotierung vorliegenden Wafer sind beidseitig mit mehr oder
weniger Glas auf beiden Seiten der Oberfläche beschichtet. Mehr oder
weniger bezieht sich in diesem Fall auf Modifikationen, die im Rahmen des
Dotierprozesses angewendet werden können: Doppelseiten-Diffusion vs.
quasi einseitiger Diffusion vermittelt durch back-to-back Anordnung zweier
Wafer in einem Stellplatz der verwendeten Prozessboote. Die letztere
30 Variante ermöglicht eine vorwiegend einseitige Dotierung, unterbindet die
Diffusion auf der Rückseite jedoch nicht vollständig. In beiden Fällen ist es
derzeit Stand der Technik die nach der Dotierung vorliegenden Gläser
mittels Ätzens in verdünnter Flusssäure von den Oberflächen zu entfernen.
Dazu werden die Wafer einerseits chargenweise in Nassprozessboote
35 umgeladen und mit deren Hilfe in eine Lösung aus verdünnter Flusssäure,
typischerweise 2 %ig bis 5 %ig, eingetaucht und in dieser so lange belassen,
bis entweder die Oberfläche vollständig von dem Gläsern befreit ist, oder die

Prozesszyklendauer abgelaufen ist, die ein Summenparameter aus der notwendigen Ätzdauer und der maschinellen Prozessautomatisierung darstellt. Die vollständige Entfernung der Gläser kann beispielsweise anhand der vollständigen Entnetzung der Siliziumwaferoberfläche durch die verdünnte wässrige Flusssäurelösung festgestellt werden. Die vollständige Entfernung eines PSG-Glases wird unter diesen Prozessbedingungen beispielsweise mit 2 %iger Flusssäurelösung innerhalb von 210 Sekunden bei Raumtemperatur erreicht. Die Ätzung entsprechender BSG-Gläser ist langsamer und erfordert längere Prozesszeiten und ggfs. auch höhere Konzentrationen der zum Einsatz gelangenden Flusssäure. Nach der Ätzung werden die Wafer mit Wasser gespült.

Andererseits kann die Ätzung der Gläser auf den Waferoberflächen auch in einem horizontal operierenden Verfahren erfolgen, bei dem die Wafer in einem konstanten Fluss in eine Ätzanlage eingeführt werden, in welcher die Wafer die entsprechenden Prozessbecken horizontal durchlaufen (inline-Anlage). Dabei werden die Wafer auf Rollen und Walzen entweder durch die Prozessbecken und die darin enthaltenen Ätzlösungen gefördert oder die Ätzmedien mittels Walzenauftrag auf die Waferoberflächen transportiert. Die typische Verweildauer der Wafer beträgt im Falle des Ätzens des PSG-Glases etwa 90 Sekunden, und die zur Anwendung kommende Flusssäure ist etwas höher konzentriert als bei dem chargenweise arbeitenden Verfahren, um die kürzere Verweildauer infolge einer erhöhten Ätzrate zu kompensieren. Die Konzentration der Flusssäure beträgt typischerweise 5 %. Optional kann zusätzlich die Beckentemperatur gegenüber der Raumtemperatur leicht erhöht vorliegen ($> 25\text{ °C} < 50\text{ °C}$).

Bei dem zuletzt skizzierten Verfahren hat es sich etabliert, die sogenannte Kantenisolation sequentiell gleichzeitig mit durchzuführen, wodurch sich ein leicht abgewandelter Prozessfluss ergibt: Kantenisolation → Glasätzung. Die Kantenisolation ist eine prozesstechnische Notwendigkeit, die sich aus der systemimmanenten Charakteristik der doppelseitigen Diffusion, auch bei beabsichtigter einseitiger back-to-back Diffusion, ergibt. Auf der (späteren) Rückseite der Solarzelle liegt ein großflächiger parasitärer p-n-Übergang vor, der zwar, prozesstechnisch bedingt, teilweise, aber nicht vollständig im Laufe der späteren Prozessierung entfernt wird. Als Folge davon werden die

Vorder- und Rückseite der Solarzelle über einen parasitären und verbleibenden p-n-Übergang (Tunnelkontakt) kurzgeschlossen sein, der die Konversionseffizienz der späteren Solarzelle reduziert. Zur Entfernung dieses Übergangs werden die Wafer einseitig über eine Ätzlösung bestehend aus Salpetersäure und Flusssäure geführt. Die Ätzlösung kann als Nebenbestandteile beispielsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthalten. Alternativ wird die Ätzlösung über Walzen vermittelt auf die Rückseite des Wafers transportiert. Der typischerweise bei diesen Verfahren erzielte Ätzabtrag beträgt bei Temperaturen zwischen 4 °C bis 8 °C etwa 1 µm Silizium (inklusive der auf der zu behandelnden Oberfläche vorliegenden Glasschicht). Bei diesem Verfahren dient die auf der gegenüberliegenden Seite des Wafers noch vorhandene Glasschicht als Maske, die vor Ätzübergriffen auf diese Seite einen gewissen Schutz ausübt. Diese Glasschicht wird im Anschluss mit Hilfe der bereits beschriebenen Glasätzung entfernt.

Darüber hinaus kann die Kantenisolation auch mit Hilfe von Plasmaätzprozessen durchgeführt werden. Diese Plasmaätzung wird dann in der Regel vor der Glasätzung durchgeführt. Dazu werden mehrere Wafer aufeinander gestapelt und die Außenkanten werden dem Plasma ausgesetzt. Das Plasma wird mit fluorierten Gasen, beispielsweise Tetrafluormethan, gespeist. Die beim Plasmazerfall dieser Gase auftretenden reaktiven Spezies ätzen die Kanten des Wafers. Im Anschluss an die Plasmaätzung wird dann im allgemeinen die Glasätzung durchgeführt.

4. Beschichtung der Frontseite mit einer Antireflexionsschicht

Im Anschluss an die Ätzung des Glases und die optional erfolgte Kantenisolation findet die Beschichtung der Frontseite der späteren Solarzellen mit einer Antireflexionsbeschichtung statt, die üblicherweise aus amorphem und wasserstoffreichem Siliziumnitrid besteht. Alternative Antireflexionsbeschichtungen sind vorstellbar. Mögliche Beschichtungen können Titandioxid, Magnesiumfluorid, Zinndioxid und/oder aus entsprechenden Stapelschichten aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid bestehen. Es sind aber auch anders zusammengesetzte

Antireflexionsbeschichtungen technisch möglich. Die Beschichtung der Waferoberfläche mit dem oben erwähnten Siliziumnitrid erfüllt im wesentlichen zwei Funktionen: einerseits generiert die Schicht aufgrund der zahlreichen inkorporierten positiven Ladungen ein elektrisches Feld, dass Ladungsträger im Silizium von der Oberfläche fern halten kann und die Rekombinationsgeschwindigkeit dieser Ladungsträger an der Siliziumoberfläche erheblich reduzieren kann (Feldeffektpassivierung), andererseits generiert diese Schicht in Abhängigkeit von ihren optischen Parametern, wie beispielsweise Brechungsindex und Schichtdicke, eine reflexionsmindernde Eigenschaft, die dazu beiträgt, dass in die spätere Solarzelle mehr Licht eingekoppelt werden kann. Durch beide Effekte kann die Konversionseffizienz der Solarzelle erhöht werden. Typische Eigenschaften der derzeit verwendeten Schichten sind: eine Schichtdicke von ~80 nm bei Verwendung von ausschließlich dem oben genannten Siliziumnitrid, welches einen Brechungsindex von etwa 2,05 aufweist. Die Antireflexionsminderung zeigt sich am deutlichsten im Wellenlängenbereich des Lichtes von 600 nm. Die gerichtete und ungerichtete Reflexion zeigt hierbei einen Wert von etwa 1 % bis 3 % des ursprünglich einfallenden Lichtes (senkrechter Einfall zur Oberflächennormalen des Siliziumwafers).

Die oben erwähnten Siliziumnitridschichten werden zur Zeit im allgemeinen mittels direktem PECVD-Verfahren auf der Oberfläche deponiert. Dazu wird einer Gasatmosphäre aus Argon ein Plasma gezündet, in welches Silan und Ammoniak eingeleitet werden. Das Silan und das Ammoniak werden in dem Plasma über ionische und radikalische Reaktionen zu Siliziumnitrid umgesetzt und dabei auf der Waferoberfläche deponiert. Die Eigenschaften der Schichten können z. B. über die individuellen Gasflüsse der Reaktanden eingestellt und kontrolliert werden. Die Abscheidung der oben erwähnten Siliziumnitridschichten kann auch mit Wasserstoff als Trägergas und/oder den Reaktanden allein erfolgen. Typische Abscheidetemperaturen liegen im Bereich zwischen 300 °C bis 400 °C. Alternative Abscheidemethoden können beispielsweise LPCVD und/oder Sputtern sein.

5. Erzeugung des Frontseitenelektrodengitters

5 Nach der Deponierung der Antireflexionsschicht wird auf der mit Siliziumnitrid beschichteten Waferoberfläche die Frontseitenelektrode definiert. In der industriellen Praxis hat es sich etabliert, die Elektrode mit Hilfe der Siebdruckmethode unter Verwendung von metallischen Sinterpasten zu erzeugen. Dieses ist jedoch nur eine von vielen verschiedenen Möglichkeiten die gewünschten Metallkontakte herzustellen.

10 Bei der Siebdruckmetallisierung wird in der Regel eine stark mit Silberpartikeln angereicherte Paste (Silberanteil $\geq 80\%$) verwendet. Die Summe der Restbestandteile ergibt sich aus den zur Formulierung der Paste notwendigen rheologischen Hilfsmitteln, wie zum Beispiel Lösemittel, Binde- und Verdickungsmittel. Weiterhin enthält die Silberpaste eine spezielle Glasfrit-Mischung, meistens Oxide und Mischoxide auf der Basis von Siliziumdioxid, Borosilicatglas als auch Bleioxid und/oder Bismutoxid. Die
15 Glasfrit erfüllt im Wesentlichen zwei Funktionen: sie dient einerseits als Haftvermittler zwischen der Waferoberfläche und der Masse der zu versinternden Silberpartikel, andererseits ist sie für die Penetration der Siliziumnitriddeckschicht verantwortlich, um den direkten ohm'schen Kontakt zu dem darunter befindlichen Silizium zu ermöglichen. Die Penetration des Siliziumnitrids erfolgt über einen Ätzprozess mit anschließender Diffusion von in der Glasfritmatrix gelöst vorliegendem Silber in die Siliziumoberfläche, wodurch die ohm'sche Kontaktbildung erzielt wird. In der Praxis wird die Silberpaste mittels Siebdruckens auf der Waferoberfläche deponiert und
20 anschließend bei Temperaturen von etwa $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ für wenige Minuten getrocknet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch Doppeldruckprozesse industrielle Anwendung finden, die es ermöglichen, auf ein während des ersten Druckschrittes generiertes Elektrodengitter, ein deckungsgleiches zweites aufzudrucken. Somit wird die Stärke der Silbermetallisierung erhöht, was die Leitfähigkeit in dem Elektrodengitter positiv beeinflussen kann. Während dieser Trocknung werden die in der
25 Paste enthaltenen Lösemittel aus der Paste ausgetrieben. Anschließend passiert der bedruckte Wafer einen Durchlaufofen. Ein solcher Ofen verfügt im Allgemeinen über mehrere Heizzonen, die unabhängig von einander angesteuert und temperiert werden können. Beim Passivieren des
30 Durchlaufofens werden die Wafer auf Temperaturen bis etwa $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der einzelne Wafer wird jedoch im Regelfall dieser Spitztemperatur nur für

wenige Sekunden ausgesetzt. Während der verbleibenden Druchlaufphase weist der Wafer Temperaturen von 600 °C bis 800 °C auf. Bei diesen Temperaturen werden in der Silberpaste enthaltene organische Begleitstoffe, wie beispielsweise Bindermittel, ausgebrannt und die Ätzung der Siliziumnitridschicht wird initiiert. Während des kurzen Zeitintervalls der vorherrschenden Spitzentemperaturen findet die Kontaktbildung zum Silizium statt. Anschließend lässt man die Wafer abkühlen.

Der so kurz skizzierte Prozess der Kontaktbildung wird üblicherweise simultan mit den beiden verbleibenden Kontaktbildungen (vgl. 6 und 7) durchgeführt, weshalb man in diesem Fall auch von einem Ko-Feuerungsprozess spricht.

Das frontseitige Elektrodengitter besteht an sich aus dünnen Fingern (typische Anzahl ≥ 68), die eine Breite von typischerweise 80 μm bis 140 μm aufweisen, als auch sammelnden Bussen mit Breiten im Bereich von 1,2 mm bis 2,2 mm (abhängig von deren Anzahl, typischerweise zwei bis drei). Die typische Höhe der gedruckten Silberelemente beträgt in der Regel zwischen 10 μm und 25 μm . Das Aspektverhältnis ist selten größer als 0,3.

6. Erzeugung der rückseitigen Sammelbusse

Die rückseitigen Sammelbusse werden in der Regel ebenfalls mittels Siebdruckverfahren aufgebracht und definiert. Dazu findet eine der zur frontseitigen Metallisierung verwendeten ähnliche Silberpaste Anwendung. Diese Paste ist ähnlich zusammengesetzt, enthält aber eine Legierung aus Silber und Aluminium, worin der Anteil des Aluminiums typischerweise 2 % ausmacht. Daneben enthält diese Paste einen geringeren Glasfrit-Anteil. Die Sammelbusse, in der Regel zwei Stück, werden mit einer typischen Breite von 4 mm auf der Rückseite des Wafers mittels Siebdruck aufgedruckt werden und wie bereits unter Punkt 5 beschrieben verdichtet und versintert werden.

7. Erzeugung der rückseitigen Elektrode

Die rückseitige Elektrode wird im Anschluss an den Druck der Sammelbusse definiert. Das Elektrodenmaterial besteht aus Aluminium, weswegen zur
5 Definition der Elektrode eine aluminiumhaltige Paste mittels Siebdruck auf der verbleibenden freien Fläche der Waferrückseite mit einem Kantenabstand $< 1\text{ mm}$ aufgedruckt wird. Die Paste ist bis zu 80 % aus Aluminium zusammengesetzt. Die restlichen Komponenten sind solche, die bereits unter Punkt 5 erwähnt worden sind (wie z. B. Lösemittel, Bindemittel
10 etc.). Die Aluminiumpaste wird während der Ko-Feuerung mit dem Wafer verbunden, indem während der Erwärmung die Aluminiumpartikel zu schmelzen beginnen und sich Silizium von dem Wafer in dem geschmolzenen Aluminium auflöst. Die Schmelzmischung fungiert als Dotierstoffquelle und gibt Aluminium an das Silizium ab (Löslichkeitsgrenze:
15 0,016 Atomprozent), wobei das Silizium infolge dieses Eintriebs p^+ dotiert wird. Beim Abkühlen des Wafers scheidet sich auf der Waferoberfläche u. a. eine eutektische Mischung aus Aluminium und Silizium ab, die bei 577°C erstarrt und eine Zusammensetzung mit einem Molenbruch von 0,12 Si aufweist.
20

Infolge des Eintreibens des Aluminiums in das Silizium entsteht auf der Rückseite des Wafers eine hochdotierte p-Typ-Schicht, die auf Teile der freien Ladungsträger im Silizium als eine Art Spiegel fungiert ("elektrischer
25 Spiegel"). Diese Ladungsträger können diesen Potentialwall nicht überwinden und werden somit sehr effizient von der rückwärtigen Waferoberfläche ferngehalten, was sich somit in einer insgesamt reduzierten Rekombinationsrate von Ladungsträgern an dieser Oberfläche äußert. Dieser Potentialwall wird im Allgemeinen als Rückseitenfeld oder „back
30 surface field“ bezeichnet.

Die Abfolge der Verfahrensschritte, die unter den Punkten 5, 6 und 7 beschrieben sind, kann der hier skizzierten Reihenfolge entsprechen, muss es aber nicht. Dem Fachmann ist ersichtlich, dass die Abfolge der
35 geschilderten Prozessschritte im Prinzip in jeder vorstellbaren Kombinatorik ausgeführt werden können.

8. Optionale Kantenisolation

5 Sofern die Kantenisolation des Wafer nicht bereits, wie unter Punkt 3
beschrieben, erfolgte, wird diese typischerweise nach dem Ko-Feuern mit
Hilfe von Laserstrahlverfahren durchgeführt. Dazu wird ein Laserstrahl auf
die Vorderseite der Solarzelle dirigiert und der frontseitige p-n-Übergang wird
mit Hilfe der durch diesen Strahl eingekoppelten Energie durchtrennt. Dabei
10 werden Schnittgräben mit einer Tiefe von bis zu 15 µm infolge der
Einwirkung des Lasers generiert. Gleichzeitig wird dabei Silizium über einen
Ablationsmechanismus von der behandelten Stelle entfernt bzw. aus dem
Lasergraben geschleudert. Typischerweise ist dieser Lasergraben 30 µm bis
60 µm breit und etwa 200 µm von der Kante der Solarzelle entfernt.

15 Nach der Herstellung werden die Solarzellen charakterisiert und
entsprechend ihrer individuellen Leistungen in einzelne Leistungskategorien
klassiert.

20 Der Fachmann kennt Solarzellenarchitekturen mit sowohl n-Typ als auch p-
typ-Basismaterial. Zu diesen Solarzellentypen zählen:

- PERC-Solarzellen
- PERL-Solarzellen
- PERT-Solarzellen
- daraus folgernd MWT-PERT- und MWT-PERL-Solarzellen
- 25 • Bifaciale Solarzellen
- Rückseitenkontaktzellen
- Rückseitenkontaktzellen mit interdigitierenden Kontakten.

30 Auch die Wahl alternativer Dotiertechnologien, alternativ zu der bereits
eingangs beschriebenen Gasphasendotierung, kann im Regelfall das
Problem der Schaffung lokal unterschiedlich dotierter Bereiche auf dem
Siliziumsubstrat nicht auflösen. Als Alternativtechnologien seien hier die
Deponierung dotierter Gläser, bzw. die von amorphen Mischoxiden, mittels
PECVD- und APCVD-Verfahren erwähnt. Aus diesen Gläsern kann eine
35 thermisch induzierte Dotierung des sich unter diesen Gläsern befindenden
Siliziums leicht erreicht werden. Zur Schaffung lokal unterschiedlich dotierter

Bereiche müssen diese Gläser allerdings mittels Maskenprozessen geätzt werden, um die entsprechenden Strukturen aus diesen heraus zu präparieren. Alternativ hierzu können strukturierte Diffusionsbarrieren vor der Deponierung der Gläser auf den Siliziumwafern abgeschieden werden, um damit die zu dotierenden Bereiche zu definieren. Nachteilig bei diesem Verfahren ist allerdings, dass jeweils nur eine Polarität (n oder p) der Dotierung erreicht werden kann. Etwas einfacher als die Strukturierung der Dotierquellen oder von etwaigen Diffusionsbarrieren ist das direkte laserstrahlgestützte Eintreiben von Dotierstoffen aus zuvor auf den Waferoberflächen deponierten Dotierstoffquellen. Dieses Verfahren ermöglicht das Einsparen kostenintensiver Strukturierungsschritte. Es kann jedoch den Nachteil einer möglicherweise gewollten simultanen Dotierung von zwei Polaritäten auf der gleichen Oberfläche zur gleichen Zeit (Co-Diffusion) nicht kompensieren, da dieses Verfahren ebenfalls auf einer Prädeponierung einer Dotierstoffquelle beruht, die nur nachträglich zur Abgabe des Dotierstoffes aktiviert wird. Nachteil dieses (Nach-)Dotierens aus solchen Quellen ist die unvermeidliche Laserschädigung des Substrates: der Laserstrahl muss mittels Absorption der Strahlung in Wärme umgewandelt werden. Da die konventionellen Dotierstoffquellen aus Mischoxiden des Siliziums und der einzutreibenden Dotanden bestehen, also aus Boroxid im Falle von Bor, sind folglich die optischen Eigenschaften dieser Mischoxide denen des Siliziumoxids recht ähnlich. Daher verfügen diese Gläser (Mischoxide) über einen sehr geringen Absorptionskoeffizienten für Strahlung in dem betreffenden Wellenlängenbereich. Aus diesem Grund wird das sich unter den optisch transparenten Gläsern befindende Silizium als Absorptionsquelle verwendet. Das Silizium wird dabei teilweise bis zur Schmelze erwärmt, und erwärmt infolge dessen das über diesem befindliche Glas. Dadurch wird die Diffusion der Dotanden ermöglicht – und zwar um ein Vielfaches schneller gegenüber der, die bei normalen Diffusionstemperaturen zu erwarten wäre, sodass sich eine sehr kurze Diffusionszeit für das Silizium ergibt (weniger als 1 Sekunde). Das Silizium soll nach der Absorption der Laserstrahlung infolge des starken Abtransports der Wärme in das restliche, nicht bestrahlte Volumen des Siliziums relativ schnell wieder abkühlen und dabei epitaktisch auf dem nicht aufgeschmolzenen Material erstarren. Der Gesamtprozess ist jedoch in der Realität von der Bildung von laserstrahlungsinduzierten Defekten begleitet,

die möglicherweise auf nicht vollständiger epitaktischer Erstarrung und damit der Bildung von Kristalldefekten zurückzuführen sind. Dieses kann beispielsweise auf Versetzungen und Bildung von Leer- und Fehlstellen infolge des schockartig verlaufenden Prozesses zurückgeführt werden. Ein weiterer Nachteil der laserstrahlgestützten Diffusion ist die relative Ineffizienz, wenn größere Flächen schnell dotiert werden sollen, weil das Lasersystem die Oberfläche in einem Punktrasterverfahren abtastet. Bei schmalen, zu dotierenden Bereichen hat dieser Nachteil naturgemäß ein geringeres Gewicht. Jedoch erfordert das Laserdotieren eine sequentielle Deponierung der nachbehandelbaren Gläser.

Ein grundlegendes Problem in der Herstellung von Solarzellen ist darüber hinaus die erforderliche hohe Reinheit der ursprünglich eingesetzten Siliziumwafer, weil diese Grundvoraussetzung für die Funktionsfähigkeit und Effektivität der hergestellten Zellen ist. Zur Erzielung der geforderten Reinheit ist es im Allgemeinen notwendig, aufwendige und teure Reinigungsverfahren durchzuführen.

Um die Kosten für kristalline Silicium-Solarzellen zu senken, ist es wünschenswert, kostengünstiges „upgraded metallurgical grade“ (UMG)-Silicium in der Photovoltaik-Industrie einsetzen zu können. Konventionelles hochreines Silicium wird mit Hilfe von aufwendigen Verfahren hergestellt, basierend auf dem sogenannten Siemensprozess. Dieser nutzt die Reaktion zu Chlorsilanen, die anschließend mehrfach destilliert und an dünnen hochreinen Silicium-Stäben abgeschieden werden. Dagegen wird UMG-Silicium aus Rohsilicium über physikalisch-chemische Reinigung (z.B. Säureextraktion und/oder Segregation) gewonnen. Dieses Silicium enthält jedoch viel höhere Verunreinigungs-Konzentrationen, vor allem 3d-Übergangsmetalle, wie z.B. Ti, Fe, Cu. Diese Metalle sind extrem schädlich im elektrisch aktiven Teil von Solarzellen, weil sie Ladungsträger-Rekombinationszentren in der Bandlücke von Silicium bilden.

Deshalb wird angestrebt, durch einfache Reinigungsverfahren, wie dem sogenannten Gettern, aus kostengünstigen Silicium-Trägermaterialien zwischen oder während der Zellprozess-Schritte störende Verunreinigungen zu entfernen.

Allgemein ist Gettern ein Prozess, bei dem Verunreinigungen entfernt oder dahin bewegt werden, wo sie für die Solarzelle weniger schädlich sind. Im Allgemeinen erfolgt dieser Schritt durch das sogenannte HCl-Gettern. Es handelt sich dabei um einen Prozess, der auf der Reaktion von gasförmigem Chlorwasserstoff (HCl) mit Metallen und der Bildung von bei hohen Temperaturen flüchtigen Metallchloriden beruht. Zwar werden durch dieses Verfahren die störenden Verunreinigungen entfernt, jedoch ist es erforderlich, besondere Sicherheitsmaßnahmen vorzusehen, um ein Entweichen HCl-Gase aus der Anlage zu vermeiden. Außerdem sind die HCl-Gase korrosiv für die Anlage, so dass es wünschenswert ist, die Entfernung der Verunreinigungen unter Vermeidung einer ätzenden Gasatmosphäre durchführen zu können, vorzugsweise in Verbindung mit einem anderen Prozessschritt.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung

Wie aus der obigen Beschreibung zu entnehmen ist, stellt die industrielle Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen hohe Ansprüche an die Reinheit der darin verwendeten Chemikalien und Hilfsstoffe. Diese Reinheitsansprüche werden in der Zukunft noch höher werden, weil die angestrebte weitere Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen zwangsläufig mit einem Ansteigen der von der zu der Zelle korrespondierenden Spannung am maximalen Arbeitspunkt verbunden ist. Die Spannung der Zelle kann auf verschiedenen Wegen erhöht werden. In der Literatur sind zu diesem Thema verschiedene Lösungen beschrieben worden. Dazu zählen u. a. folgende Lösungsansätze: das Konzept des selektiven Emitters, das des lokalen Rückseitenfeldes, das der Rückseitenkontaktzelle mit auf der Rückseite platzierten pn-Übergängen und andere. Ausgehend von einer vereinfachten Betrachtung der Wirkung von Solarzellen müssen sowohl die Stromausbeute als auch die Spannung der Solarzellen erhöht werden. Beide Solarzellenparameter sind jedoch voneinander gegenseitig abhängige Größen. Die Stromausbeute, der Kurzschlussstrom I_{SC} , kann ohne weitere Mittel nicht mehr signifikant bzw. überproportional gesteigert werden, da dieser von der auf die Solarzelle eingekoppelten bzw. absorbierten Lichtintensität abhängig ist – sofern man keine Konzentration der einfallenden Lichtintensität vornimmt.

Die üblichen Verfahren, wie die Anwendung von speziellen
Oberflächentexturen, Antireflexionsschichten etc. werden bei allen
Solarzellenarchitekturen bereits eingesetzt, so dass die interne
Quantenausbeute als entscheidender Faktor bleibt, der für die Ausbeute des
Kurzschlussstroms einen wesentlichen Einfluss hat:

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{\text{Licht}}} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{\text{Licht}}} \quad (I)$$

$$V_{oc} \approx U_T \ln(I_{sc}/I_o) \quad (II)$$

Anhand der Gleichung (II) wird offensichtlich dass die maximal erreichbare
offene Klemmspannung (V_{oc}) der Solarzelle im Wesentlichen von der
Kurzschlussstromdichte und der Dunkelstromsättigungsdichte (I_o) abhängig
sind.

Wie zuvor vereinfacht dargestellt wurde, kann die Kurzschlussstromdichte
nicht einfach beliebig erhöht werden – das Solarspektrum (AM1.5 gemäß
IEC 60904-3 Ed. 2) erbringt eine integrierte Lichtintensität von 804,6 W/m²
im Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 1100 nm), was 43,5 mA/cm²
entspricht –, sodass ein möglicher Optimierungsparameter die

Dunkelstromsättigungsdichte sein könnte. Üblicherweise ist infolge der
Halbierung der Dunkelstromsättigungsdichte bei als konstant
angenommener Kurzschlußstromdichte ein maximaler Spannungsgewinn
von 17 – 18 mV zu erwarten. Diese setzt sich aus den Anteilen des Emitters
und der Basis des Wafers zusammen. Die zuvor genannten neuen

Solarzellenkonzepte adressieren u. a. im Wesentlichen die Erhöhung der
Spannung der Solarzelle, indem die Dunkelstromsättigungsdichte vorteilhaft
beeinflusst wird: das Konzept des Selektiven Emitters optimiert den Anteil
des Emitters an der Dunkelstromsättigungsdichte, und das Konzept des
lokalen Rückseitenfeldes adressiert den einfließenden Anteil der Basis. Die
Dunkelstromsättigungsdichte ist jedoch nicht ausschließlich von den Effekten
abhängig, die infolge von Modifikationen an der Waferoberfläche im Rahmen
der technologischen Umsetzungen der beiden genannten Konzepte

stattfinden, aber auch nicht ausschließlich auf deren Vorteile zurückzuführen, die wesentlich durch die drastische Reduktion der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten der erzeugten Überschussladungsträger entstehen. Die Ladungsträgerlebensdauer im Volumen des Siliciums spielt eine ebenso bedeutende Rolle und ist ein wesentlicher Schlüsselparameter für die Solarzelle. Die Ladungsträgerlebensdauer ist von vielen Faktoren abhängig und demgemäß auch leicht manipulierbar. Ohne diese Faktoren im Einzelnen benennen zu wollen, wird in diesem Zusammenhang häufig von der „Materialqualität“ gesprochen. Eine seit langem bekannte und häufig diskutierte Ursache, durch die die Materialqualität des Siliziums negativ beeinträchtigt wird, ist der Eintrieb von Kontaminanten in das Volumen des Kristalls. Solche Kontaminanten sind typischerweise Elemente der Übergangsmetalle, wie beispielsweise Eisen, Kupfer und Nickel, welche die Lebensdauern von Ladungsträgern erheblich reduzieren können (> drei Größenordnungen, entsprechend von Millisekunden zu Mikrosekunden und weniger). So wird beispielsweise Gold gezielt zur Herstellung bestimmter integrierter Schaltkreise verwendet, um die Schaltzeiten des Bauteils zu reduzieren. Nun kommen 3d-Übergangsmetalle praktisch in jeder Produktionsumgebung von Solarzellen vor und einige dieser Vertreter, wie beispielsweise Eisen, sind ubiquitär verbreitet, z. B. in allen gängigen Chemikalien zu finden. Da winzigste Spuren (Verhältnis $1:10^6 - 10^{10}$ in Atomen/cm³) bereits ausreichend sein können, Siliciumwafer, insbesondere nach deren Verarbeitung nach einer Hochtemperaturphase, dauerhaft elektronisch zu schädigen, kommt der Vermeidung von Kontaminationen oder deren „Ausheilung“ eine besondere Bedeutung bei der Herstellung von auf Silicium basierenden Halbleiterbauteilen zu.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein einfaches und preiswert durchführbares Verfahren sowie ein in diesem Verfahren einsetzbares Medium zur Verfügung zu stellen, wodurch diese schädigenden Kontaminationen unterbunden werden oder beseitigt (ausgeheilt) werden können.

Gegenstand der Erfindung

Durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer griff- und abriebfesten Schicht mit Gettereffekt auf Siliziumwafern zur Verfügung gestellt,

5 wodurch auf der Oberfläche von Siliziumwafern ein Gettermedium in Form eines Oxidmediums verdruckt wird,

welches hergestellt worden ist durch

Kondensation und kontrollierte Gelierung von zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanen mit

10 a. symmetrischen und asymmetrischen organischen und gemischten organisch-anorganischen Carbonsäureanhydriden oder mit

b. starken Carbonsäuren,

15 und unter gleichzeitiger Verwendung typischer auf Silicium dotierend wirkender, d. h. dessen Leitfähigkeit vorteilhaft beeinflussender, Stoffe, und das aufgedruckte Medium in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 800 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 500 °C, mittels eines oder mehreren, sequentiell durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet wird, , und anschließend die Temperatur, 20 gegebenenfalls nach Erhöhen, in einem Bereich von 500 bis 800 °C, bevorzugt in einem Bereich von 600 bis 750°C, für einige Sekunden bis zu einer Minute gehalten wird, wodurch eine griff- und abriebfeste Schicht mit einer Dicke von bis zu 500 nm gebildet wird.

25 Während der Verglasung des verdruckten Oxidmediums, nach dessen Antrocknen und Verdichten, ohne eine absichtliche Dotierung des Substrates selbst zu induzieren, und der Behandlung bei der erhöhten Temperatur wird gleichzeitig ein Gettereffekt erzeugt, wodurch vorteilhafterweise durch Diffusion unerwünschte Verunreinigungen aus der 30 darunterliegenden Schicht, dem Silicium, entfernt werden und die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger verbessert werden.

Vorzugsweise wird das Oxidmedium in hochviskoser Form auf Siliziumwafer verdruckt und erzeugt neben der Getterwirkung nach seiner thermischen Verdichtung und Verglasung eine Wirkung als Diffusionsbarriere gegen 35 Phosphor- und Bordiffusion.

Falls jedoch gewünscht können in dem erfindungsgemäßen Verfahren
Gettermedien verwendet werden, die unter Verwendung von borhaltigen
Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und
Borsäureester

5 und/oder phosphorhaltigen Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe
Phosphor(V)-oxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester
und Phosphorsäureester mit alpha- und/oder beta-ständigen
siloxanfunktionalisierten Gruppen, hergestellt werden.

10 In diesem Fall können die auf den Oberflächen verglasten Schichten durch
Temperaturbehandlung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 750 °C
und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, siliziumdotierende
Atome, wie Bor und/oder Phosphor, an das Substrat abgeben, wodurch die
Leitfähigkeit des Substrates beeinflusst wird. Durch die

15 Temperaturbehandlung bei diesen hohen Temperaturen werden die
Dotierstoffe in Tiefen von bis zu 1 µm transportiert und elektrische
Schichtwiderstände von bis zu 10 Ω/sqr erzeugt, wobei
Oberflächenkonzentrationen des Dotierstoffes von größer gleich $1 \cdot 10^{21}$
Atomen/cm³ erhalten werden. Gleichzeitig wird dadurch ein Zustand erzeugt,
20 bei dem sich die Konzentration der parasitären Dotierung auf den
behandelten Substraten um mindestens zwei Zehner-Potenzen von der
Dotierung beabsichtigt dotierter Bereiche unterscheidet.

Vorteilhafter Weise kann das Gettermedium auf hydrophile und/oder
25 hydrophobe Siliziumwaferoberflächen verdruckt werden. Außerdem hat es
sich als günstig erwiesen, dass nach dem Verdrucken der
erfindungsgemäßen Gettermedien, deren Antrocknung, Verdichtung und
Verglasung und gegebenenfalls der Dotierung durch geeignete
Temperaturbehandlung die entstandenen Glasschichten mit einer
30 Flusssäure und gegebenenfalls Phosphorsäure enthaltenden
Säuremischung, geätzt werden können und dadurch hydrophobe
Siliziumwaferoberflächen erhalten werden. Dazu geeignete
Ätzmischungen enthalten als Ätzmittel Flusssäure in einer Konzentration von
0,001 bis 10 Gew.-%. Sie können aber auch 0,001 bis 10 Gew.-%
35 Flusssäure und 0,001 bis 10 Gew.-% Phosphorsäure im Gemisch enthalten.

Zur Herstellung der in dem Verfahren verwendeten Gettermedien werden zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilane und Alkoxyalkylsilane verwendet, die gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste
5 einzeln oder verschiedene Reste dieser aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes oder Alkylrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können. Diese Alkoxysilane und Alkoxyalkylsilane werden durch
10 Kondensation und kontrollierte Gelierung mit starken Carbonsäuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure in die gewünschten Gettermedien umgesetzt. Insbesondere werden druckbare
15 Gettermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder –Gelen erhalten, wenn Alkoholate/Ester, Acetaten, Hydroxide oder Oxide des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, oder Bleis, oder deren Mischungen in der Kondensationsreaktion verwendet werden. Vorzugsweise wird zu diesem Zweck das Gettermedium bis zu einer hochviskosen,
20 annähernd glasartigen Masse aufgeliert und das erhaltene Produkt, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht oder mit Hilfe von intensiv scherenden Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand transformiert und durch partielle oder vollständige Strukturrückholung (Gelierung) zu einem
25 homogenen Gel umgewandelt. zur Verbesserung der Stabilität hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn zu der „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und deren Derivate einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden. Besonders
30 vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang, dass das Gettermedium ohne Zusatz von Verdicker als hochviskoses Oxidmedium formuliert wird. Erfindungsgemäß kann das hochviskose Gettermedium im beanspruchten Verfahren durch Spin- oder Dip-Coating, Drop-Casting, Curtain- oder Slot-dye Coating, Screen- oder Flexoprinting, Gravur-, Ink-Jet- oder Aerosol Jet
35 Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing, Electrohydrodynamic Dispensing, Roller- oder Spray-Coating, Ultrasonic Spray-Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer Printing, Pad Printing oder , Rotationssiebdruck, vorzugsweise jedoch mittels Screenprintings (Siebdruck) verdruckt werden.

Somit ist insbesondere auch ein Gettermedium in Form eines druckbaren Oxidmediums Gegenstand der vorliegenden Erfindung, das binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und/oder Mischungen höheren Grades enthält, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben.

Dieses Gettermedium ist vorteilhafter Weise mindestens für eine Zeit von drei Monaten lagerstabil und kann zur Herstellung von Diffusionsbarrieren in Bearbeitungsprozessen von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen verwendet werden oder zur Herstellung von Diffusionsbarrieren in Bearbeitungsprozessen von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen, oder auch zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen und weiteren, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität, aufweisen. Weiterhin ist es einsetzbar zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD Technik wirken oder zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten auf dem Deckglas eines Displays, bestehend aus dotiertem SiO_2 , welche die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die Flüssigkristalline Phase hinein verhindern.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Überraschender Weise nun gefunden, dass durch Einsatz von geeignet formulierten Dotiertinten oder -pasten, im folgenden auch Gettermedien oder -pasten genannt, in einem geeigneten Verfahren zum extrinsischem Gettern die Materialqualität von kontaminierten Siliciumwafern vorteilhaft verbessert werden kann, und dass dadurch die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger verlängert werden kann. Vorzugsweise kann das Gettern der Siliciumwafer nach deren Diffusion mit den oben genannten Dotiermedien bei Temperaturen unterhalb der üblichen Diffusionstemperaturen, wenn die Diffusivität der Dotierstoffe, in beispielsweise Silicium, ausreichend niedrig sind, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Gettern dabei in einer an die Diffusion nachgelagerten variablen Plateauzeit im Rahmen des Diffusionsprozesses.

Insbesondere wurde gefunden, dass die oben beschriebenen Probleme
gelöst werden können durch Verwendung von druckbaren, niedrig- bis
hochviskosen Oxidmedien als Gettermedien, welche in einer wasserfreien
5 Sol-Gel-basierten Synthese hergestellt werden können, und zwar indem
durch Kondensation von zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder
asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanen mit
a) symmetrischen und asymmetrischen (organischen und anorganischen)
10 Carbonsäureanhydriden
oder mit
b) starken Carbonsäuren
c) unter Kombination der Varianten a) und b)
und durch kontrollierte Gelierung zu niedrig- bis hochviskosen Oxidmedien
hergestellt werden.

Besonders gute Verfahrensergebnisse werden erzielt, wenn niederviskose
oder pastöse hochviskose Oxidmedien hergestellt werden, und zwar in einer
wasserfreien Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von zwei- bis
vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen
und Alkoxyalkylsilanen mit
20 a) symmetrischen und asymmetrischen (organischen und anorganischen)
Carbonsäureanhydriden
i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
und/oder
25 ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
oder
b) mit starken Carbonsäuren
iii. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
und/oder
30 iv. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
oder
c) unter Kombination der Varianten a) und b)
v. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
und/oder
35 vi. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
und durch kontrollierte Gelierung.

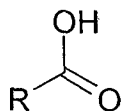
Zur Herstellung der beschriebenen erfindungsgemäßen Oxidmedien können die verwendeten Alkoxysilane und Alkoxyalkylsilane, einzelne oder verschiedene gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl und Br funktionalisiert sein können.

Vorzugsweise werden zur Herstellung borhaltige Medien Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester verwendet.

Werden erfindungsgemäß phosphorhaltige Verbindungen verwendet, werden Oxidmedien mit guten Eigenschaften erhalten, wenn die phosphorhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe Phosphor(V)-oxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester und Phosphonsäureester mit alpha- und beta-ständigen siloxanfunktionalisierten Gruppen.

Die Kondensationsreaktion kann, wie oben gesagt, in Gegenwart von starken Carbonsäuren erfolgen.

Unter Carbonsäuren sind organische Säuren der allgemeinen Formel



zu verstehen, worin die chemischen und physikalischen Eigenschaften deutlich von der Carboxygruppe bestimmt werden, da die Carbonylgruppe (C=O) einen relativ starken elektronenziehenden Effekt aufweist, sodass die Bindung des Protons in der Hydroxygruppe stark polarisiert wird, was zur dessen leichten Abgabe unter Freisetzung von H⁺-Ionen in Gegenwart einer basisch wirkenden Verbindung führen kann. Die Acidität der Carbonsäuren liegt höher, wenn am alpha-C-Atom ein Substituent mit einem elektronenziehenden (-I-Effekt) vorhanden ist, wie z. B. in entsprechenden halogenierten Säuren oder in Dicarbonsäuren.

Dementsprechend sind als starke Carbonsäuren Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure,

Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure besonders gut zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

5 Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich die druckbaren Oxidmedien in Form von Dotiermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder –Gelen, unter Verwendung von Alkoholaten oder Estern, Acetaten Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis, sowie deren Mischungen, herstellen. Diese Hybridsole lassen sich
10 durch Zugabe von geeignetem Maskierungsmitteln, Komplex- und Chelatbildnern in einem unter- bis vollständig stöchiometrischen Verhältnis einerseits sterisch stabilisieren und andererseits hinsichtlich ihrer Kondensations- und Gelierungsrate, aber auch hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften gezielt beeinflussen und kontrollieren. Geeignete
15 Maskierungs- und Komplexbildner, sowie Chelatisierungsmittel sind dem Fachmann aus den Patentanmeldungen WO 2012/119686 A, WO2012119685 A1 und WO2012119684 A bekannt. Der Inhalt dieser Schriften ist daher mit in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

20 Erfindungsgemäß kann das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgeliert werden, und das erhaltene Produkt wird, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht oder mit Hilfe von intensiv
25 scherender Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand transformiert und durch partielle oder vollständige Strukturrückholung (Gelierung) zu einem homogenen Gel rückerholen lassen.

30 Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, dass die Formulierung der hochviskosen Oxidmedien ohne Zusatz von Verdickungsmitteln erfolgt. Auf diese Weise werden erfindungsgemäße stabile Oxidmedien in Form von Tinten oder Pasten als Gettiermedien erhalten, die für eine Zeit von mindestens drei Monaten lagerstabil sind.

35 Wenn während der Herstellung den Oxidmedien „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane,

- Halogentrialkylsilane und deren Derivate zugesetzt werden, führt dieses zu einer Verbesserung der Stabilität der erhaltenen Medien. Im Fall der Herstellung von niedrigviskosen Oxidmedien erbringt der Zusatz von Capping-Mitteln eine wesentliche Erhöhung der Lagerstabilität.
- 5 Die zugesetzten „Capping-Mittel“ müssen nicht zwangsläufig in die Kondensations- und Gelierungsreaktion eingebunden sein, sondern deren Zeitpunkt der Zugabe kann auch so gewählt sein, dass diese nach erfolgter Gelierung in die resultierende Pastenmasse eingerührt werden können, wobei das Capping-Mittel mit in dem Netzwerk enthaltenen reaktiven
- 10 Endgruppen, wie beispielsweise Silanolgruppen, chemisch abreagiert und diese damit weiteren unkontrolliert und unerwünscht stattfindenden Kondensationsereignissen entzieht..
- 15 Die erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien können je nach Konsistenz durch Spin- oder Dip-Coating, Drop-Casting, Curtain- oder Slot-dye Coating, Screen- oder Flexoprinting, Gravur-, Ink Jet- oder Aerosol Jet Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing, Electrohydrodynamic Dispensing, Roller- oder Spray-Coating, Ultrasonic Spray-Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer
- 20 Printing, Pad Printing oder Rotationssiebdruck verdruckt werden.
- Entsprechend hergestellte Oxidmedien sind besonders gut geeignet zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen und weiterer, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver
- 25 Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität aufweisen oder zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD Technik wirken, insbesondere zur Herstellung zur dünner, dichter Glasschichten auf dem Deckglas eines Displays,
- 30 bestehend aus dotiertem SiO_2 , welche die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die flüssigkristalline Phase hinein verhindern.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend auch die neuen, erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien, welche nach dem oben
- 35 beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind und welche binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ enthalten und/oder Mischungen höheren Grades, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten oder Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben. Wie bereits vorher
5 gesagt, lassen sich diese Hybridsole durch Zugabe von geeignetem Maskierungsmitteln, Komplex- und Chelatbildnern in einem unter- bis vollständig stöchiometrischen Verhältnis einerseits sterisch stabilisieren und andererseits hinsichtlich ihrer Kondensations- und Gelierungsrate, aber auch
10 hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften gezielt beeinflussen und kontrollieren. Für diesen Zweck geeignete Maskierungs- und Komplexbildner, sowie Chelatisierungsmittel sind dem Fachmann aus den Patentanmeldungen WO 2012/119686 A, WO2012119685 A1 und WO2012119684 A bekannt.

15 Mittels der so erhaltenen Oxidmedien ist es möglich, auf Siliziumwafern, eine griff- und abriebfeste Schicht herzustellen. Dieses kann in einem Verfahren erfolgen, worin das auf der Oberfläche verdruckte Oxidmedium, welches nach einem Verfahren im Rahmen der Erfindung hergestellt ist, in einem
20 Temperaturbereich zwischen 50 °C und 750 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 500 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 °C und 400 °C, mittels eines oder mehrerer, sequentiell durchzuführender Temperschritte (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet wird, wodurch sich eine griff- und abriebfeste
25 Schicht bildet mit einer Dicke von bis zu 500 nm.

Die Glasschichten, die nach dem Antrocknen und Verdichten der erfindungsgemäßen Oxidmedien, als auch nach der möglichen Dotierung von Siliziumwafern mit Hilfe zuvor genannter, erhalten werden, können mit
30 einer Säuremischung, enthaltend Flusssäure und gegebenenfalls Phosphorsäure, rückstandsfrei unter Erhalt hydrophober Siliziumoberflächen geätzt werden, wobei die verwendete Ätzmischung als Ätzmittel Flusssäure in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-% oder 0,001 bis 10 Gew.-%
Flusssäure und 0,001 bis 10 Gew.-% Phosphorsäure im Gemisch enthalten
35 kann. Die angetrockneten und verdichteten Dotiergläser können des Weiteren mit Ätzmischungen von der Waferoberfläche entfernt werden. Bei den Ätzmischungen kann es sich um Zusammensetzungen handeln, wie

5 gepufferte Flusssäuremischungen (BHF), gepufferte Oxidätz-Mischungen, Ätzmischungen bestehen aus Fluss- und Salpetersäure, wie beispielsweise sogenannte p-Ätze, R-Ätze, S-Ätze, oder Ätzmischungen, Fluss- und Schwefelsäure enthaltend, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch der Vollständigkeit erhebt.

10 Der erwünschte und vorteilhafte Gettereffekt der erzeugten Schicht wird nach Behandlung bei erhöhter Temperatur im Bereich zwischen 500 °C und 800 °C, besonders bevorzugt zwischen 600 °C und 750 °C, mit und ohne Diffusion (Getter-Diffusion) erhalten.

15 Vorteilhafter Weise üben die auf den Siliziumwaferoberflächen verdruckten Oxidmedien nach Antrocknung und Verdichtung, ohne Dotierung des Substrates, einen Gettereffekt auf das bedruckte Silizium aus und beeinflussen gleichzeitig die Lebensdauern der Minoritätsladungsträger positiv.

20 Überraschender Weise können durch die hiermit zur Verfügung gestellten erfindungsgemäßen druckbaren, viskosen Oxidmedien, welche durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden, die eingangs beschriebenen Probleme gelöst werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können diese Oxidmedien auch durch geeignete Zusätze als druckbare Dotiermedien formuliert werden. Dieses heißt auch, dass diese neuartigen Oxidmedien auf Basis des Sol-Gel-Verfahrens synthetisiert werden können und, falls
25 erforderlich, weiterführend formuliert werden.

Die Synthese des Sols und/oder Gels kann durch Zugabe von Kondensationsinitiatoren, wie z.B. von einem Carbonsäureanhydrid und/oder
30 einer starken Carbonsäure, unter Ausschluss von Wasser gezielt gesteuert werden. Dadurch ist die Viskosität über die Stöchiometrie der Zugabe, beispielsweise des Säureanhydrids, steuerbar. Durch eine überstöchiometrische Zugabe kann der Vernetzungsgrad der Silicapartikel eingestellt werden, wodurch ein stark gequollenes Netzwerk entstehen kann.
35 Bei einem niedrigeren Vernetzungsgrad ist die resultierende Tinte dünnflüssig und druckbar und lässt sich mittels verschiedener

Druckverfahren auf Oberflächen, vorzugsweise auf Siliziumwaferoberflächen, aufbringen.

5 Geeignete Druckverfahren können folgende sein:

Spin- oder Dip-Coating, Drop Casting, Curtain oder Slot-dye Coating, Screen oder Flexo Printing, Gravure oder Ink Jet oder Aerosol Jet Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing, Electrohydrodynamic Dispensing, Roller oder Spray Coating, Ultrasonic Spray Coating, Pipe Jetting, Laser
10 Transfer Printing, Pad Printing, Siebdruck und Rotationssiebdruck.
Diese Aufzählung ist nicht abschließend, und es können auch andere Druckverfahren geeignet sein.

15 Des Weiteren können durch Zugabe weiterer Additive die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Gettermaterialien gezielter eingestellt werden, so dass sie optimal geeignet sind für spezielle Druckverfahren und zum Auftrag auf bestimmte Oberflächen, mit denen sie in intensive Wechselwirkung treten können. Auf diese Weise lassen sich gezielt Eigenschaften, wie
20 beispielsweise Obflächenspannung, Viskosität, Benetzungsverhalten, Trocknungsverhalten und Adhäsionsfähigkeit einstellen. Je nach Anforderungen an die hergestellten Gettermaterialien können auch noch weitere Additive zugesetzt werden. Diese können sein:

- 25 • Tenside, tensioaktive Verbindungen zur Beeinflussung der Benetzungs- und Trocknungsverhaltens,
- Entschäumer und Entlüfter zur Beeinflussung des Trocknungsverhaltens,
- weitere hoch und niedrig siedende polare protische und aprotische Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des
30 Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- sowie Druckverhaltens,
- weitere hoch und niedrig siedende unpolare Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- sowie Druckverhaltens,
- 35 • partikuläre Zuschlagsstoffe zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften,

- partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der nach Trocknung resultierenden Trockenfilmdicken sowie deren Morphologie,
- 5 • partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der Kratzbeständigkeit der getrockneten Filme,
- Oxide, Hydroxide, basische Oxide, Alkoxide, präkondensierte Alkoxide von Bor, Gallium, Silizium, Germanium, Zink, Zinn, Phosphor, Titan, Zirkonium, Yttrium, Nickel, Cobalt, Eisen, Cer, Niob, Arsen, Blei und weiteren zur Formulierung von Hybridsolen,
- 10 • insbesondere einfache und polymere Oxide, Hydroxide, Alkoxide von Bor und Phosphor zur Formulierung von auf Halbleiter, insbesondere Silizium, dotierend wirkende Formulierungen.
- 15

In diesem Zusammenhang versteht es sich von selbst, dass jede Druck-Beschichtungsmethode ihre eigenen Anforderungen an die zu verdruckende Tinte und/oder aus der Tinte resultierende Paste stellt. Typischerweise sind für die jeweilige Druckmethode individuell einzustellende Parameter solche, wie die Oberflächenspannung, die Viskosität und der Gesamtdampfdruck der Tinte bzw. der aus dieser sich ergebenden Paste.

20

Die druckbaren Medien können neben deren Anwendung als Gettermaterialien als Kratzschutz- und Korrosionsschutzschichten, z. B. bei der Herstellung von Bauteilen in der Metallindustrie, vorzugsweise in der Elektronikindustrie, und hierbei insbesondere bei der Fertigung mikroelektronischer, photovoltaischer und mikroelektromechanischer (MEMS) Bauteile, Anwendung finden. Unter photovoltaischen Bauteilen sind in diesem Zusammenhang insbesondere Solarzellen und -module zu verstehen. Weiterhin sind Anwendungen in der Elektronikindustrie durch die Verwendung der genannten Tinten und Pasten in den folgenden, beispielhaft erwähnten, jedoch nicht umfassenden, Bereichen gekennzeichnet: Fertigung von Dünnschicht-Solarzellen aus Dünnschicht-Solarmodulen, Herstellung organischer Solarzellen, Herstellung gedruckter Schaltungen und organischer Elektronik, Herstellung von Anzeigeelementen auf Basis der Technologien von Dünnschichttransistoren (TFT), Flüssigkristallen (LCD),

25

30

35

organische lichtemittierende Dioden (OLED) und berührungsempfindlichen kapazitiven und resistiven Sensoren.

5 Optimalerweise wird durch das erfindungsgemäße Auftragen der Tinten bzw. Pasten ein(e) dünne(r) homogener Film oder Schicht, auf den Siliziumoberflächen gebildet, der auch nach dem Trocknen und Verdichten eine glatte Oberfläche ausbildet. Auf sehr rauen Oberflächen, wie denen der texturierten Siliziumwaferoberflächen, ist dieses anspruchsvoller, und es
10 muss eine angepasste Auftragsmethode angewendet werden.

Geeignete Gettermedien, die sich in einfacher Weise auch auf anspruchsvollen Oberflächen auftragen lassen und sich vorteilhaft in dem Herstellungsprozess einfügen lassen, müssen verschiedenen Anforderungen
15 genügen. Insbesondere stellt in bisher für diesen Zweck bekannten Materialien die Reinheit der Ausgangssubstanzen ein Problem dar.

Im Allgemeinen stellen die zur Pastenformulierung notwendigen Hilfsstoffe, und hier besonders die polymeren Bindemittel, eine schwer zu
20 kontrollierende Quelle für Kontaminationen dar, welche sich negativ auf die Leistungsfähigkeit des Siliziumwafers und seine Lebensdauer auswirken.

Die zur Formulierung von Pasten üblicherweise hinzugefügten Bindemittel sind in der Regel äußerst schwer bis gar nicht chemisch aufzureinigen, bzw.
25 von deren Fracht an metallischen Spurenelementen zu befreien. Der Aufwand zu deren Reinigung ist hoch und stellt aufgrund der hohen Kosten ein Problem im Rahmen eines wettbewerbsfähigen Herstellungsverfahrens dar. Damit stellen diese Hilfsstoffe eine beständige Kontaminationsquelle
30 dar, durch die unerwünschte Kontaminationen in Form von an metallischen Spezies stark begünstigt werden.

Weitere Nachteile ergeben sich bei längerer Lagerungsdauer der Medien im Rahmen der Applikation. Längere Lagerung führt beispielsweise zu deren Verkleben oder deren schnelle partielle (Aus-)trocknung auf dem
35 Siebdrucksieb, wodurch eine aufwendige Entfernung der Reste nach der thermischen Behandlung der Wafer erforderlich ist. Da Kontaminationen in

der Regel die Trägerlebensdauer begrenzen, führen auch solche, die an der Waferoberfläche anhaften, zur deren Reduktion, indem die Rekombinationsrate an der Waferoberfläche drastisch erhöht wird.

5 Überraschender Weise können diese Probleme durch die vorliegende Erfindung gelöst werden, und zwar durch erfindungsgemäße druckbare, viskose Oxidmedien, die durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können diese Oxidmedien
10 als druckbare Gettermaterialien hergestellt werden. Insbesondere durch ein entsprechend angepasste Herstellung und durch optimierte Syntheseansätze wird die Herstellung von druckbaren Gettermaterialien ermöglicht,

- die über eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit verfügen,
- 15 • die eine ausgezeichnete Druckleistung zeigen unter Vermeidung von Verklebungen, Verklumpungen auf dem Sieb,
- die über eine äußerst geringfügige intrinsische Kontaminationsfracht an metallischen Spezies verfügen und somit die Lebensdauer der behandelten Siliziumwafer nicht negativ beeinflussen,
- 20 • die ein sehr homogenes Bedrucken der behandelten Siliciumwafer unter Ausbildung von glatten Oberflächen ermöglichen, und
- die, durch die Herstellung bedingt, keine konventionell bekannten Verdickungsmittel (Verdicker) enthalten.

25 Die vorliegende Beschreibung ermöglicht es dem Fachmann die Erfindung umfassend anzuwenden. Auch ohne weitere Ausführungen wird daher davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann.

30 Bei etwaigen Unklarheiten versteht es sich von selbst, die zitierten Veröffentlichungen und Patentliteratur heranzuziehen. Dementsprechend gelten diese Dokumente als Teil der Offenbarung der vorliegenden Beschreibung.

35 Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im Folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der

vorliegenden Erfindung liegen. Diese Beispiele dienen auch zur Veranschaulichung möglicher Varianten. Aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips sind die Beispiele jedoch nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

Weiterhin versteht es sich für den Fachmann von selbst, dass sich sowohl in den gegebenen Beispielen als auch in der übrigen Beschreibung die in den Zusammensetzungen enthaltenen Komponentenmengen in der Summe immer nur zu 100 Gew.-, mol- oder vol.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aufaddieren und nicht darüber hinausgehen können, auch wenn sich aus den angegebenen Prozentbereichen höhere Werte ergeben könnten. Sofern nichts anderes angegeben ist, gelten daher %-Angaben als Gew.-, mol- oder vol.-%.

Die in den Beispielen und der Beschreibung sowie in den Ansprüchen gegebenen Temperaturen gelten immer in °C.

Beispiele

Beispiel 1:

Einseitig polierter p-Typ Wafer (unterteilt in gleichmäßig große Stücke) mit einer Lebensdauer (gemessen mit nasschemischer Methanol Chinhydron-Passivierung und quasi-statischer Photoleitfähigkeitsmessung) von größer/gleich 800 μs , gemessen bei einer Injektionsdichte von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, wird absichtlich mit Hilfe einer mit Eisen kontaminierten Lösung behandelt. Dazu werden 0,1 g Eisentrichlorid-Hexahydrat in 85 g Wasser, 12 g Wasserstoffperoxid und 1,25 g Essigsäure gelöst und auf 95 °C erwärmt. In dieser Lösung wird der Wafer für 10 Minuten behandelt und für weitere zwei Stunden in dieser Lösung während deren Abkühlens belassen.

Die Siliziumoberfläche, sofern mit Oxid und damit mit Silanolgruppen an der Oberfläche versehen, wirkt hochadsorptiv auf Eisenkationen. Das adsorbierte Eisen kann infolge einer anschließenden

Hochtemperaturbehandlung die dünne Oxidschicht penetrieren und in das Volumen des Siliziums eindringen. Von Eisen ist bekannt, dass es sich an oxidischen Grenzflächen segregieren und an der Oberfläche von Silizium sehr leicht Eisensilicide bilden kann. Diese Silicide stellen sowohl
5 Kontaminationsquelle als auch –senke dar. Trotz dieser Silicidbildung und der damit verbundenen partiellen Funktion als Senke ist nicht bekannt, dass diese dergestalt wirken können, dass in das Volumen von Silizium eindiffundiertes Eisen aus diesem aufgrund der Wirkung als Senke
10 vollständig entfernt werden kann. Die an der Oberfläche möglicherweise vorliegenden Silicide haben, selbst wenn diese als Senke wirken können, einen Einfluss auf die zu beobachtende Lebensdauer, da oberflächliche Kontaminanten aufgrund der Erhöhung der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit die effektive Lebensdauer der Minoritätsladungsträger des Siliziums reduziert. Eisen gehört im Silizium zu
15 den mittelschnell diffundierenden Kontaminanten und verfügt in p-Typ Silizium über einen sehr großen Einfangquerschnitt für Minoritätsladungsträger, Elektronen, deren Lebensdauer mittels Photoleitfähigkeitsmessungen anhand deren Abklingfunktion nach der
20 Bestrahlung bestimmt werden kann.

Der Wafer wird anschließend in einem Muffelofen bei 900 °C für fünf Minuten behandelt, um das an der Oberfläche adsorbierte Eisen in das Silizium einzutreiben. Die Lebensdauer des behandelten Wafers wird mit
25 Hilfe mit nasschemischer Methanol Chinhydron-Passivierung und quasi-statischer Photoleitfähigkeitsmessung) gemessen und bei einer Injektionsdichte von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ abgelesen. Die Lebensdauer beträgt 3 μs und ist damit gegenüber der Ausgangslage um den Faktor ~170 geringer.

Anschließend an diese Behandlung werden die Waferstücke mittels Schleuderbeschichtung bei 2000 U/min für 30 Sekunden beidseitig mit Gettermedium gemäß der Beispiele 2 und 3 (zwei Versuchsreihen, nicht
30 gekreuzt) beschichtet. Zwischen den beidseitigen Beschichtungen werden jeweils die zuerst mit Dotiermedium beschichteten Seiten durch kurze Trocknung bei 200 °C auf einer Heizplatte für zwei Minuten fixiert. Die
35 Waferstücke werden dann auf einer mit einer Glaskeramik versehenen Heizplatte bei 600 °C für jeweils zunehmende Dauern getempert. Nach der

5 Tempering werden die Lebensdauern der mit den Gläsern noch beschichteten Wafer mittels quasi-statischer Photoleitfähigkeitsmessung bestimmt. Die Lebensdauer wird bei einer Injektionsdichte von $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ abgelesen. Zur Kontrolle werden einige Wafer mittels verdünnter Flusssäure (5 %) geätzt, nasschemisch mittels des Methanol-Chinhydron-Verfahrens passiviert und erneut einer Lebensdauerbestimmung unterworfen.

10 **Fig. 1** zeigt Lebensdauerermessungen der kontaminierten Siliziumwaferstücke, kontaminiert mit Eisen und beidseitig beschichtet mit borhaltigem Dotiermedium gemäß Anspruch 8. Die Lebensdauern sind in Abhängigkeit der Temperungsdauer bei 600 °C aufgenommen worden (before = Ausgangssituation, Lebensdauer von 3 µs). Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Lebensdauer in Abhängigkeit der Dauer der Temperung.

15 **Fig. 2** zeigt Lebensdauerermessungen der kontaminierten Siliziumwaferstücke, kontaminiert mit Eisen und beidseitig beschichtet mit phosphorhaltigem Dotiermedium. Die Lebensdauern sind in Abhängigkeit der Temperungsdauer bei 600 °C aufgenommen (before = Ausgangssituation, Lebensdauer von 3 µs) worden. Deutlich erkennbar ist die Zunahme der Lebensdauer in Abhängigkeit der Dauer der Temperung.

25 **Fig. 3** zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer von Siliziumwaferstücken nach absichtlicher Kontamination mit Eisen, anschließender Beschichtung mit Gettermedien und anschließender Temperung und deren Expositionsdauer bei 600 °C. Es ist deutlich festzustellen, dass die Lebensdauer in Abhängigkeit der Behandlungsdauer aufgrund eines Gettereffektes der erfindungsgemäßen Medien ansteigt.

35 Die erfindungsgemäßen Medien zeigen offensichtlich einen Gettereffekt, d. h. Kontaminanten werden aus dem Volumen des Siliziums in die Glasschicht der Gettermedien herausgezogen werden. Als Folge dessen steigt die effektive Lebensdauer der Siliziumstücke signifikant an. Die Getterwirkung der erfindungsgemäßen Medien ist in diesem Fall nicht an die Wirkung einer Getter-Diffusion, wie häufig beschrieben, geknüpft. Die Getterwirkung ist von

der Temperatur abhängig, weil diese den Diffusionskoeffizienten von Eisen in Silicium in exponentieller Abhängigkeit beeinflusst.

5 **Beispiel 2**

In einem 250 mL Rundhalskolben wurden 5,8 g in einem Exsikkator getrocknete ortho-Phosphorsäure in 10 g Essigsäureanhydrid durch kurzes Erhitzen gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren langsam zu 19,4 g
10 Tetraethylorthosilikat getropft. Unter Rühren und stetigem Erwärmen auf 100 °C wird das entstehende Ethylacetat abdestilliert. Zur Einstellung der Viskosität können weitere 1 - 10 g Essigsäureanhydrid zugegeben werden. Zum Abbruch der Reaktion werden anschließend 25 - 50 g eines protischen Lösungsmittels (beispielsweise verzweigte und unverzweigte, aliphatische,
15 cyclische, gesättigte und ungesättigte sowie aromatische Mono-, Di-, Tri- und Polyole (Alkohole), sowie Glycole, deren Monoether, Monoacetate und dergleichen, Propylenglycole, deren Monoether und Monoacetate, sowie binäre, tertiäre, quartäre und höhere Mischungen solcher Lösungsmittel in beliebigen Volumen- und/oder Massenmischungsverhältnissen, wobei die
20 die genannten protischen Lösungsmittel beliebig mit polaren und unpolaren aprotischen Lösungsmitteln kombiniert werden können; der Begriff Lösungsmittel ist explizit nicht auf Stoffe beschränkt, die bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegen) zugegeben. Durch eine ³¹P-NMR Untersuchung der resultierenden Tinte kann eindeutig
25 gezeigt werden, dass die Phosphorspezies in das SiO₂ Netzwerk eingebunden vorliegen.

Beispiel 3:

30 In einem 250 ml Rundkolben wurden 3,6 g in einem Exsikkator vorgetrocknete Borsäure in 12,5 g Tetrahydrofuran unter Rühren bei 70 °C gelöst. Dazu wurden unter Rühren 12,3 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt und anschließend 19,4 g Tetraethylorthosilicat langsam eingetropft. Die Lösung wurde nach der vollständigen Zugabe des Tetraethylorthosilicats auf
35 100 °C erwärmt und von flüchtigen Lösungsmitteln befreit. Anschließend werden 55 g eines protischen Lösungsmittels (beispielsweise verzweigte und

unverzweigte, aliphatische, cyclische, gesättigte und ungesättigte sowie aromatische

5 Mono-, Di-, Tri- und Polyole (Alkohole), sowie Glycole, deren Monoether, Monoacetate und dergleichen, Propylenglycole, deren Monoether und Monoacetate, sowie binäre, tertiäre, quartäre und höhere Mischungen solcher Lösungsmittel in beliebigen Volumen- und/oder Massenmischungsverhältnissen, wobei die die genannten protischen Lösungsmittel beliebig mit polaren und unpolaren aprotischen
10 Lösungsmitteln kombiniert werden können; der Begriff Lösungsmittel ist explizit nicht auf Stoffe beschränkt, die bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegen) zugegeben. Die resultierende Mischung wurde solange refluxiert, bis eine vollständig klare Lösung entstanden war.

15 Das Oxidmedium in Form einer Tinte kann alternativ auch unter Verwendung einer Mischung aus Tetraethylorthosilicat und Aluminiumtrisobutylat synthetisiert werden. Die partielle Substitution von Tetraethylorthosilicat durch Aluminiumtrisobutylat kann die unterstöchiometrische Zugabe komplexbildender Liganden, wie beispielsweise die von Acetylaceton,
20 Salicylsäure, 2,3-Dihydroxy- und 3,4-Dihydroxybenzoesäure oder deren Mischungen, erforderlich machen.

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer griff- und abriebfesten Schicht mit
5 Gettereffekt auf Siliziumwafern, dadurch gekennzeichnet, dass auf der
Oberfläche von Siliziumwafern ein Gettermedium in Form eines
Oxidmediums verdruckt wird,
welches hergestellt worden ist durch
Kondensation und kontrollierte Gelierung von zwei- bis vierfach
10 symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierter Alkoxysilane und
Alkoxyalkylsilane, die gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte
aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder
verschiedene Reste dieser aufweisen, mit
a) symmetrischen und asymmetrischen organischen und gemischten
15 organisch-anorganischen) Carbonsäureanhydriden
oder mit
b) starken Carbonsäuren,
c) unter Kombination der Varianten a) und b)
und durch kontrollierte Gelierung zu niedrig- bis hochviskosen
20 Oxidmedien hergestellt werden, und das aufgedruckte Medium in einem
Temperaturbereich zwischen 50 °C und 800 °C, bevorzugt zwischen
50 °C und 500 °C, mittels eines oder mehreren, sequentiell
durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer
Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur
25 Verglasung verdichtet wird, und anschließend die Temperatur,
gegebenenfalls nach Erhöhen, in einem Bereich von 500 bis 800 °C,
bevorzugt in einem Bereich von 600 bis 750°C, für einige Sekunden bis
zu einer Minute gehalten wird, wodurch eine griff- und abriebfeste
Schicht mit einer Dicke von bis zu 500 nm gebildet wird. und
- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die auf
den Siliziumwaferoberflächen verdruckten Oxidmedien nach Antrocknung
und Verdichtung, ohne Dotierung des Substrates, einen Gettereffekt auf
das bedruckte Silizium ausüben und die Lebensdauern der
35 Minoritätsladungsträger verbessern.

- 5 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei Siliziumwafer mit einem hochviskosen Gettermedium bedruckt werden, das nach dessen thermischer Verdichtung und Verglasung als Diffusionsbarriere gegen Phosphor- und Bordiffusion wirkt.
- 10 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gettermedien verwendet werden, die unter Verwendung von borhaltigen Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester und/oder phosphorhaltigen Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Phosphor(V)-oxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester und Phosphorsäureester mit alpha- und/oder beta-ständigen siloxanfunktionalisierten Gruppen, hergestellt werden.
- 15 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die auf den Oberflächen verglasten Schichten durch Temperaturbehandlung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 750 °C und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, siliziumdotierende Atome, wie Bor und/oder Phosphor, an das Substrat abgeben, wodurch die Leitfähigkeit des Substrates beeinflusst wird.
- 20 6. Verfahren gemäß Ansprüchen einem oder mehreren der Ansprüche 1, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass aufgrund der Temperaturbehandlung bei Temperaturen im Bereich zwischen 750 °C und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, des bedruckten Substrats die Dotierstoffe in Tiefen von bis zu 1 µm transportiert und elektrische Schichtwiderstände von bis zu 10 Ω/sqr erzeugt werden bei Oberflächenkonzentrationen des Dotierstoffes von größer gleich $1 \cdot 10^{21}$ Atomen/cm³.
- 25 30 35 7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Konzentration der parasitären Dotierung auf den behandelten Substraten um mindestens zwei Zehner-Potenzen von der Dotierung beabsichtigt dotierter Bereiche unterscheidet.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Gettermedium auf hydrophile und/oder hydrophobe Siliziumwaferoberflächen verdruckt wird.
- 5 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Gettermedien zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilane und Alkoxyalkylsilane verwendet werden, die gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische
- 10 Reste einzeln oder verschiedene dieser aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes oder Alkylrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br, funktionalisiert sein können.
- 15 10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Gettermedien als starke Carbonsäuren Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure,
- 20 Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure verwendet werden.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die druckbaren Gettermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder –Gelen, unter Verwendung von
- 25 Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, oder Bleis, sowie deren Mischungen, hergestellt werden.
- 30 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gettermedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgelieft wird und das erhaltene Produkt, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht wird oder mit Hilfe von intensiv scherenden Mischungsvorrichtungen in
- 35 einen Solzustand transformiert wird und durch partielle oder vollständige

Strukturrückholung (Gelierung) zu einem homogenen Gel umgewandelt wird.

- 5 13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gettermedium zur Verbesserung der Stabilität „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und deren
- 10 Derivate einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden.
14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das verwendete Gettermedium ohne Zusatz von Verdicker als hochviskoses Oxidmedium formuliert wird.
- 15 15. Gettermedium in Form eines druckbaren Oxidmediums, hergestellt in einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 4, 10 - 14, welches binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und/oder Mischungen höheren Grades enthält, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden
- 20 des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben.
16. Verwendung eines druckbaren Gettermediums gemäß der Ansprüche 14 und /oder 15 zur Herstellung von Diffusionsbarrieren in
- 25 Bearbeitungsprozessen von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen.
17. Verwendung eines Gettermediums gemäß der Ansprüche 14 und /oder 15 zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen und
- 30 Weiterer, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität aufweisen.
- 35