

Dotiermedien zur lokalen Dotierung von Siliziumwafern

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von druckbaren, 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 Reflexion, was letztlich zu einer Erhöhung des absorbierten Anteils des auf
25 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 gewünschte Ätzergebnis erzielt werden kann. Als gewünschtes Ätzergebnis erhält man typischerweise eine Morphologie, die von zufällig angeordneten,
35 oder vielmehr aus der ursprünglichen Oberfläche herausgeätzt, 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.

5 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.

10 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
15 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
20 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
25 Oxidschichtschicht und darin als auch daran absorbierte und adsorbierte Verunreinigungen zur Vorbereitung der nachfolgenden Hochtemperaturbehandlung zu entfernen.

30 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
35 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/ cm^2 und der Basisdotierung im Bereich von 10^{16} Atomen/ cm^2 . 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 Quellkonzentration 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 Borazilverbindungen 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 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.

5 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 Gasphasendiffusion im Rohofen leicht erhöht sein können. Die in dem Durchlaufofen vorherrschende Gasatmosphäre kann gemäß den
10 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 Ofens, aus Zonen der einen und anderen der oben genannten Gasatmosphären bestehen. Weitere Gasmischungen sind vorstellbar, besitzen aber industriell derzeit keine größere Bedeutung. Ein
15 Charakteristikum der inline-Diffusion ist, dass die Belegung und das Eintreiben des Dotierstoffes prinzipiell voneinander entkoppelt erfolgen können.

20 3. Entfernung der Dotierstoffquelle und optionale Kantenisolation

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.
25 quasi einseitiger Diffusion vermittelt durch back-to-back Anordnung zweier Wafer in einem Stellplatz der verwendeten Prozessboote. Die letztere 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
30 mittels Ätzens in verdünnter Flusssäure von den Oberflächen zu entfernen. Dazu werden die Wafer einerseits chargenweise in Nassprozessboote umgeladen und mit deren Hilfe in eine Lösung aus verdünnter Flusssäure, typischerweise 2 %ig bis 5 %ig, eingetaucht und in dieser so lange belassen,
35 bis entweder die Oberfläche vollständig von den 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
5 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
10 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-
15 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
20 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 ($> 25\text{ }^{\circ}\text{C} < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$).
25

Bei dem zuletzt skizzierten Verfahren hat es sich etabliert, die sogenannte Kantenisolation sequentiell gleichzeitig mit durchzuführen, wodurch sich ein leicht abgewandelter Prozessfluss ergibt: Kantenisolation $\rightarrow$ Glasätzung.
30 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
35 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 Antireflexionbeschichtungen sind vorstellbar. Mögliche Beschichtungen können Titandioxid, Magnesiumfluorid, Zinndioxid und/oder aus entsprechenden Stapelschichten aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid bestehen. Es sind aber auch anders zusammengesetzte Antireflexionbeschichtungen 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

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.

5

10

15

20

25

30

35

Bei der Siebdruckmetallisierung wird in der Regel eine stark mit Silberpartikeln angereicherte Paste (Silberanteil $\leq 80\%$) 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 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 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 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 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 Durchlaufphase weist der Wafer Temperaturen von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Bei diesen

5 Temperaturen werden in der Silberpaste enthaltene organische Begleitstoffe, wie beispielsweise Bindemittel, 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.

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

15 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.

20 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. 25 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 30 werden und wie bereits unter Punkt 5 beschrieben verdichtet und versintert werden.

7. Erzeugung der rückseitigen Elektrode

35 Die rückseitige Elektrode wird im Anschluss an den Druck der Sammelbusse definiert. Das Elektrodenmaterial besteht aus Aluminium, weswegen zur

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 zu $\leq 80\%$ aus Aluminium zusammengesetzt. Die restlichen Komponenten sind solche, die bereits unter Punkt 5 erwähnt worden sind (wie z. B. Lösemittel, Bindemittel 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: $0,016\%$ 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 $0,12\text{ Si}$ aufweist.

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 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 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 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, erfolgt ist, 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
werden Schnittgräben mit einer Tiefe von bis zu 15 µm infolge der
10 Einwirkung des Lasers generiert. Dabei wird 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 ihrer 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 u. a.

- PERC-Solarzellen
- PERL-Solarzellen
- PERT-Solarzellen
- 25 • daraus folgernd MWT-PERT- und MWT-PERL-Solarzellen
- 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. von amorphen Mischoxiden, mittels
35 PECVD- und APCVD-Verfahren erwähnt. Aus diesen Gläsern kann eine
thermisch induzierte Dotierung des sich unter diesen Gläsern befindlichen
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 die von etwaigen Diffusionsbarrieren ist das direkte laserstrahlgestützte Eintreiben von Dotierstoffen aus zuvor auf den Waferoberflächen deponierten Dotierstoffquellen. Dieses Verfahren ermöglicht das Einsparen kostenintensiver Strukturierungsschritte. Kann dennoch 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 befindliche 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 die Bildung von Kristalldefekten zurückzuführen ist. Dieses kann beispielsweise auf Versetzungen und Bildung von Leer- und Fehlstellen infolge des schockartig verlaufenden Prozesses zurückgeführt werden. Ein weiterer
5 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 kein Gewicht. Jedoch erfordert
10 das Laserdotieren eine sequentielle Deponierung der nachbehandelbaren Gläser.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung

Die in der industriellen Herstellung von Solarzellen üblicherweise
15 verwendeten Technologien zum Dotieren, namentlich durch die gasphasenvermittelte Diffusion mit reaktiven Vorstufen, wie Phosphorylchlorid und/oder Bortribromid, ermöglichen es nicht, gezielt lokale Dotierungen und/oder lokal unterschiedliche Dotierungen auf Siliziumwafern zu erzeugen. Die Schaffung solcher Strukturen ist bei Anwendung bekannter
20 Dotiertechnologien nur durch aufwändige und kostenintensive Strukturierung der Substrate möglich. Bei der Strukturierung müssen verschiedene Maskierungsprozesse aufeinander abgestimmt werden, was die industrielle Massenfertigung solcher Substrate sehr komplex gestaltet. Aus diesem Grund haben sich Konzepte zur Herstellung von Solarzellen, die einer
25 solchen Strukturierung bedürfen, bisher nicht durchsetzen können. Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein preiswertes, einfach durchführbares Verfahren, sowie ein in diesem Verfahren einsetzbares Medium zur Verfügung zu stellen, wodurch diese Probleme beseitigt werden
30 können.

Gegenstand der Erfindung

Es wurde gefunden, dass diese Probleme gelöst werden können durch ein
35 Verfahren zur Herstellung von druckbaren, hochviskosen Oxidmedien (Viskosität >500mPas) in Form von Dotiermedien. Die hochviskosen dotierend wirkenden Oxidmedien werden mit Hilfe einer wasserfreien Sol-

Gel-Synthese durch Kondensation von zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und/oder Alkoyalkylsilanen mit

- 5 a) symmetrischen und asymmetrischen Carbonsäureanhydriden
- i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
 und/oder
- ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
 oder
- 10 b) mit starken Carbonsäuren
- i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
 und/oder
- ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
- c) unter Kombination der Varianten a) und b)
- 15 i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
 und/oder
- ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
- durchgeführt und durch kontrollierte Gelierung in pastöse, hochviskose und druckbare Medien überführt.

20 In diesem Verfahren können vorzugsweise als Alkoxysilane, gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder verschiedene dieser aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können,

25 verwendet werden. Insbesondere wird durch die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung entsprechender Oxidmedien zur Verfügung gestellt, worin die Reaktion in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester, und oder von phosphorhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe

30 Phosphor(V)-oxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester und Phosphonsäureester mit alpha- und beta-ständigen siloxanfunktionalisierten Gruppen durchgeführt werden kann. Als starke Carbonsäuren können Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure,

35 Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure verwendet werden. Durch Kondensation in

Gegenwart von geeigneten Organometallverbindungen können druckbare Oxidmedien in Form von Dotiermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder -Gelen, unter Verwendung von Alkoholaten/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, Arsens oder Bleis, sowie deren Mischungen, hergestellt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des Herstellungsverfahrens wird das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgelöst und das erhaltene Produkt, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels ausgewählt aus der Gruppe Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether, Ethylenglykoldimethylether, N-Methylpyrrolidon und Dimethylformamid, rein oder im Gemisch wieder in Lösung gebracht wird oder mit Hilfe von intensiv scherender Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand retransformiert und durch erneute partielle oder vollständige Strukturrückbildung (Gelierung) retransformiert. Durch Zugabe von „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und deren Derivate, wird die Stabilität der hergestellten Oxidmedien verbessert. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ausser diesem Herstellungsverfahren insbesondere auch die Verwendung der hergestellten Oxidmedien gemäß der Ansprüche 10 bis 18 als Dotiermedium in der in der Bearbeitung von Siliziumwafern unter verschiedenen, angepassten Bedingungen zur Herstellung unterschiedliche Produkte.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass die oben beschriebenen Probleme durch ein Verfahren zur Herstellung von druckbaren, hochviskosen Oxidmedien (Viskosität >500mPas) gelöst werden können, wenn in einer wasserfreien Sol-Gel-basierten Synthese durch Kondensation von zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und/oder Alkoxyalkylsilane mit

a) symmetrischen und/oder asymmetrischen Carbonsäureanhydriden oder mit

b) starken Carbonsäuren, gegebenenfalls

c) unter Kombination der Varianten a) und b)

und durch kontrollierte Gelierung pastöse hochviskose Medien (Pasten) hergestellt werden.

5 In diesem Zusammenhang ist unter einer Paste eine Zusammensetzung zu verstehen, die aufgrund der Sol-Gel-basierten Synthese eine hohe Viskosität von mehr als 500 mPas aufweist und nicht mehr fließfähig ist.

10 Erfindungsgemäß handelt es sich bei den hergestellten Oxidmedien um Dotierpasten, die hergestellt werden, indem eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von zwei- bis vierfach symmetrisch und asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanen mit

a) symmetrischen und asymmetrischen

Carbonsäureanhydriden

15

i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
und/oder

ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
oder

b) mit starken Carbonsäuren

20

iii. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
und/oder

iv. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
oder

d) unter Kombination der Varianten a) und b)

25

v. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
und/oder

vi. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen

durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung die erfindungsgemäßen
30 pastösen hochviskosen Dotiermedien (Dotierpasten) hergestellt werden.

35

Zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens können die verwendeten
zwei- bis vierfach symmetrisch und asymmetrisch substituierten
Alkoxysilanen 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, Br funktionalisiert sein können.

5 Vorzugsweise werden zur Durchführung des Verfahrens als borhaltige Verbindungen solche verwendet, welche ausgewählt sind aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester.

10 Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren 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.

15 Als starke Carbonsäuren sind Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure besonders gut zur
20 Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

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/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des
25 Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, Arsens oder Bleis, sowie deren Mischungen, herstellen („Hybrid“-Sol oder „Hybrid“-Gel). Diese Hybridsole und -gele lassen sich durch Zugabe von geeigneten Maskierungsmitteln, Komplex- und Chelatbildnern in einem unter- bis vollständig stöchiometrischen Verhältnis einerseits sterisch stabilisieren und andererseits hinsichtlich ihrer Kondensations- und
30 Gelierungsrate aber auch hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften gezielt beeinflussen und kontrollieren. Geeignete Maskierungs- und Komplexbildner, sowie Chelatisierungsmittel sind in den Patentanmeldungen WO 2012/119686 A, WO2012119685 A1 und WO2012119684 A enthalten.
35 Der Inhalt dieser Schriften ist daher mit in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

Erfindungsgemäß wird das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgeliert und das erhaltene Produkt wird, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder
5 Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht oder mit Hilfe von intensiv scherender Mischungsanordnungen in einen Solzustand retransformiert und durch erneute partielle oder vollständige Strukturrückholung (Gelierung) zu einem homogenen Gel rückholen lassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich insbesondere dadurch als besonders vorteilhaft erwiesen, dass die Formulierung des hochviskosen Oxidmediums ohne Zusatz von Verdickungsmitteln erfolgt. Auf diese Weise wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine stabile Mischung hergestellt, die für eine Zeit von mindestens drei Monaten lagerstabil ist.
10 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. Die so hergestellten Oxidmedien sind besonders gut geeignet zur Verwendung als
15 Dotiermedium in der Bearbeitung von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen.
20

Die erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien können je nach Konsistenz, d. h. je nach ihren rheologischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihrer
25 Viskosität, 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 Printing, Pad Printing oder Rotationssiebdruck
30 verdruckt werden. Vorzugsweise werden die hochviskosen, dotierend wirkenden Oxidmedien mittel Siebdruck verarbeitet.

Entsprechend hergestellte Oxidmedien sind besonders gut geeignet zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen (BJBc oder BCBJ)
35 und Weiteren, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back

Surface Field und Bifacialität aufweisen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Oxidmedien zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD Technik wirken, insbesondere 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, Anwendung finden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend auch die neuen, erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien, welche, hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren, binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 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/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, oder Bleis während der Herstellung ergeben. Wie bereits oben gesagt lassen sich diese Hybridsole durch Zugabe von geeigneten 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 Maskierungs- und Komplexbildner, sowie Chelatisierungsmittel sind in den Patentanmeldungen WO 2012/119686 A, WO2012119685 A1 und WO2012119684 A enthalten.

Mittels der so erhaltenen Oxidmedien ist es möglich, auf Siliziumwafern, eine griff- und abriebsfesten 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 Temperaturbereich zwischen 50°C und 750°C , bevorzugt zwischen 50°C und 500°C , besonders bevorzugt zwischen 50°C und 400°C , unter Anwendung von einem oder mehreren, sequentiell durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet wird,, wodurch

sich eine griff- und abriebfeste Schicht bildet mit einer Dicke von bis zu 500 nm.

5 Anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung der auf den Oberflächen verglasten Schichten bei einer Temperatur im Bereich zwischen 750 °C und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, besonders bevorzugt zwischen 850 °C und 1000 °C. Infolgedessen werden auf Silizium dotierend wirkende Atome, wie Bor und/oder Phosphor, durch silicothermische
10 Reduktion ihrer Oxide an der Substratoberfläche an dieses abgeben, wodurch die Leitfähigkeit des Siliziumsubstrats gezielt vorteilhaft beeinflusst wird. Besonders vorteilhaft ist hierbei, dass aufgrund der Wärmebehandlung des bedruckten Substrats die Dotierstoffe in Abhängigkeit von der
15 Behandlungsdauer in Tiefen von bis zu 1 µm transportiert werden und elektrische Schichtwiderstände von weniger als 10 Ω/sqr erzielt werden. Die Oberflächenkonzentrationen des Dotierstoffes kann dabei Werte größer gleich $1 \cdot 10^{19}$ bis $1 \cdot 10^{21}$ Atome/cm³ annehmen und ist von der Art des in dem druckbaren Oxidmedium verwendeten Dotierstoff abhängig. Es hat sich
20 hierbei als besonders vorteilhaft erwiesen, dass sich hierdurch anschließend die Oberflächenkonzentration der parasitären Dotierung nicht absichtlich geschützter (maskierter) und mit den druckbaren Oxidmedien nicht bedeckten Oberflächenbereiche des Siliziumsubstrats gegenüber solchen Bereichen, welche gezielt mit den druckbaren Oxidmedien bedruckt worden sind, um mindestens zwei Zehner-Potenzen voneinander unterscheiden.
25 Darüber hinaus kann dieses Ergebnis erzielt werden, indem das Oxidmedium als Dotiermedium auf hydrophile (mit nasschemischen und/oder nativem Oxid versehene) und/oder hydrophobe (mit Silan-Terminierung versehene) Siliziumwaferoberflächen verdruckt werden. Durch die aus den auf die Substratoberflächen aufgetragenen Oxidmedien
30 gebildeten dünnen Oxidschichten ist es damit möglich, über die Wahl der Behandlungsdauer und -temperatur indirekt über die Diffusivität des Dotierstoffs, beispielsweise von Phosphor, und den Segregationskoeffizienten in der dünnen Oxidschicht die effektive Dosis der Dotierung der Siliziumwaferoberflächen zu beeinflussen und zu kontrollieren.

Verallgemeinert lässt sich dieses Verfahren zur Herstellung von griff- und abriebfesten oxidischen Schichten, welche auf Silizium und Siliziumwafer dotierend wirken, dadurch charakterisieren dass

- 5
- a) Oxidmedien als n-Typ Dotiermedien zum Bedrucken von Siliziumwafern verwendet werden und die aufgedruckten Dotiermedien angetrocknet, verdichtet und anschließend einer nachträglichen Gasphasendiffusion mit Phosphorylchlorid ausgesetzt werden, wodurch hohe Dotierungen in den bedruckten Bereichen erhalten werden und geringere
- 10
- Dotierungen in den Bereichen erzielt werden, die ausschließlich der Gasphasendiffusion ausgesetzt sind,
- oder
- b) Siliziumwafer mit den Oxidmedien als p-Typ-Oxidmedium bedruckt werden, in diesem Fall mit Bor-haltigen Precursoren, die aufgedruckten
- 15
- Dotiermedium angetrocknet, verdichtet und anschließend einer nachträglichen Gasphasendiffusion mit Bortrichlorid oder Bortribromid ausgesetzt werden, wodurch hohe Dotierung in den bedruckten Bereichen erhalten wird und eine geringere Dotierung in den Bereichen erzielt wird, die ausschließlich der Gasphasendiffusion ausgesetzt sind
- 20
- oder
- c) Siliziumwafer mit den Oxidmedien als n- oder p-Typ Dotiermedien strukturiert bedruckt, die aufgedruckten Dotiermedien angetrocknet, verdichtet und anschließend eine nachträglichen Gasphasendiffusion mit beispielsweise Phosphorylchlorid im Falle eines verwendeten n-Typ
- 25
- Dotiermediums oder mit beispielsweise Bortrichlorid oder Bortribromid im Falle eines verwendeten p-Typ Dotiermediums ausgesetzt werden, wodurch hohe Dotierungen in den nicht bedruckten Bereichen und niedrigere Dotierungen in den bedruckten Bereichen erhalten werden können, insofern die Quellkonzentration der verwendeten oxidischen
- 30
- Dotiermedien synthesebedingt kontrolliert gering gehalten und die aus den Dotiermedien erhaltenen Gläser eine Diffusionsbarriere gegenüber den aus der Gasphase an die Waferoberfläche transportierten und deponierten Gasphasendiffusanten darstellen
- oder
- 35
- d) Siliziumwafer mit den Oxidmedien als p-Typ Dotiermedien, in diesem Falle mit Bor-haltigenPrecursoren, bedruckt, die aufgedruckten

- Dotiermedien angetrocknet, verdichtet und anschließend einer nachträglichen Gasphasendiffusion mit Bortrichlorid oder Bortribromid ausgesetzt werden, wodurch hohe Dotierungen in den bedruckten Bereichen erhalten und geringere Dotierungen in den Bereichen, die ausschließlich der Gasphasendiffusion ausgesetzt sind, erzielt werden und die in diesem Falle an der Waferoberfläche erhaltene Borhaut nachträglich mit Hilfe beispielsweise sequentieller nasschemischer Behandlung mit Salpeter- und Flusssäure von der Waferoberfläche abgetragen wird
- oder
- e) auf dem Siliziumwafer ganzflächig deponiertes Oxidmedium als Dotiermedium angetrocknet und/oder verdichtet wird und aus der verdichteten dotierend wirkenden Oxidmedium mit Hilfe von Laserbestrahlung, die lokale Dotierung des darunter liegenden Substratmaterials initiiert wird,
- oder
- f) auf dem Siliziumwafer ganzflächig deponiertes Oxidmedium als Dotiermedium angetrocknet und verdichtet wird und aus der verdichteten dotierend wirkenden Oxidmedium mit Hilfe von geeigneter Wärmebehandlung die Dotierung des darunter liegenden Substrates initiiert sowie im Anschluss an diesen Dotierprozess mit nachfolgender lokaler Laserbestrahlung, die lokale Dotierung des darunter liegenden Substratmaterials verstärkt und der Dotierstoff tiefer in das Volumen des Substrates eingetrieben wird,
- oder
- g) der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird, gegebenenfalls durch alternierende Strukturen, die gedruckten Strukturen angetrocknet und verdichtet werden und mit geeigneten Diffusionsbarrierematerialien, wie Sol-Gel-basierten Siliciumdioxidschichten, gesputterten oder APCVD- oder PECVD-basierten Siliziumdioxid-, Siliciumnitrid oder Siliciumoxynitridschichten verkapselt und die dotierend wirkenden Oxidmedien infolge geeigneter Wärmebehandlung zur Dotierung des Substrates gebracht werden,
- oder

- 5 h) der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird, gegebenenfalls durch alternierende Strukturen, die gedruckten Strukturen angetrocknet und verdichtet werden und infolge geeigneter Wärmebehandlung zur Dotierung des Substrates gebracht werden,
- oder
- 10 i) der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird, gegebenenfalls in alternierender Strukturenabfolge, wie beispielsweise gedrucktes n-dotierend wirkendes Oxidmedium beliebiger Strukturbreite, beispielsweise Linienbreite, benachbart von nicht bedruckter Siliciumoberfläche ebenfalls gekennzeichnet durch eine beliebige Strukturbreite, die
- 15 gedruckten Strukturen angetrocknet und verdichtet werden, wonach daran anschließend die Waferoberfläche ganzflächig mit einem Dotiermedium entgegengesetzt induzierender Majoritätsladungsträgerpolarität auf die bereits bedruckte Waferoberfläche versehen werden kann, wobei die zuletzt genannten
- 20 Dotiermedien druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien, sonstige druckbare Dotiertinten und/oder -pasten, mit Dotierstoffen versehene APCVD- und/oder PECVD-Gläser als auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion und -
- 25 dotierung sein können, und die überlappend angeordneten und dotierend wirkenden Dotiermedien infolge geeigneter Wärmebehandlung zur Dotierung des Substrates gebracht werden und in diesem Kontext das jeweils zu unterst befindliche, gedruckte, dotierend wirkende Oxidmedium sich infolge geeigneter
- 30 Segregationskoeffizienten und ungenügender Diffusionslängen als Diffusionsbarriere gegenüber dem sich darüber befindlichen, die konträre Majoritätsladungsträgerpolarität induzierende, Dotiermedium verhalten muss; wobei weiterhin die andere Seite der Waferoberfläche mittels einer anderweitigen und sonstwie deponierten (gedruckt, CVD, PVD) Diffusionsbarriere, wie beispielsweise Siliciumdioxid oder
- 35 Siliciumnitrid oder Siliciumoxynitrid, bedeckt sein kann, aber nicht

notwendigerweise sein muss

oder

- 5 j) der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird, gegebenenfalls in alternierender Strukturenabfolge, wie beispielsweise gedrucktes n-dotierend wirkendes Oxidmedium beliebiger Strukturbreite, beispielsweise Linienbreite, benachbart von nicht bedruckter Siliciooberfläche ebenfalls gekennzeichnet durch eine beliebige Strukturbreite, die
10 gedruckten Strukturen angetrocknet und verdichtet werden, wonach daran anschließend die Waferoberfläche ganzflächig mit einem Dotiermedium entgegengesetzt induzierender Majoritätsladungsträgerpolarität auf die bereits bedruckte Waferoberfläche versehen werden kann, wobei die zu letzt genannten
15 Dotiermedien druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien, sonstige druckbare Dotiertinten und/oder -pasten, mit Dotierstoffen versehene APCVD- und/oder PECVD-Gläser als auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion und -
20 dotierung sein können, und die überlappend angeordneten und dotierend wirkenden Dotiermedien infolge geeigneter Wärmebehandlung zur Dotierung des Substrates gebracht werden und diesem Kontext das jeweils zu unterst befindliche gedruckte dotierend wirkende Oxidmedium sich infolge geeigneter
25 Segregationskoeffizienten und ungenügender Diffusionslängen als Diffusionsbarriere gegenüber dem sich darüber befindlichen, die konträre Majoritätsladungsträgerpolarität induzierende, Dotiermedium verhalten muss; wobei weiterhin die andere Seite der Waferoberfläche mittels einer anderweitigen und sonstwie deponierten Dotierstoffquelle (druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien, sonstige
30 druckbare Dotiertinten und/oder -pasten, mit Dotierstoffen versehene APCVD- und/oder PECVD-Gläser als auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion), welche dieselbe oder auch entgegengesetzte Dotierung, wie die aus der zu unterst befindlichen Schicht der gegenüberliegenden Waferoberfläche induzieren kann,
35 bedeckt sein kann, aber nicht notwendigerweise sein muss.

In dem so Charakterisierten erfolgt in einfacher Weise durch Temperaturbehandlung der aus den aufgedruckten Oxidmedien gebildeten Schichten eine simultane Co-Diffusion unter Bildung von n- und p-Typ-Schichten oder solcher Schichten ausschließlich einer einzigen Majoritätsladungsträgerpolarität, die sich unterscheidende Dosen an Dotierstoff aufweisen können.

Zur Ausbildung von hydrophoben Siliziumwaferoberflächen werden die in diesem Verfahren nach dem Verdrucken der erfindungsgemäßen Oxidmedien, deren Antrocknung, und Verdichtung und/oder der Dotierung durch Temperaturbehandlung entstandenen Glasschichten mit einer Säuremischung, enthaltend Flusssäure und gegebenenfalls Phosphorsäure, geätzt, 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 kann. Die angetrockneten und verdichteten Dotiergläser können des Weiteren mit folgenden Ätzmischungen von der Waferoberfläche entfernt werden: gepufferten Flusssäuremischungen (BHF), gepufferten Oxidätzmischungen, Ätzmischungen, bestehend aus Fluss- und Salpetersäure, wie beispielsweise der sogenannten p-Ätze, R-Ätze, S-Ätze oder Ätzmischungen, Ätzmischungen bestehend aus Fluss- und Schwefelsäure, wobei die zuvor genannte Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Eine bereits eingangs erwähnte, alternative Dotiertechnologie ist die sogenannte inline-Diffusion. Diese basiert auf der Deponierung der Dotierstoffquelle auf den Siliziumwafer, wonach diese einen Gürtelofen entsprechender Länge und Temperierung durchlaufen und infolge dieser Behandlung den gewünschten Dotierstoff an die Siliziumwafer abgeben. Die inline-Diffusion ist im Prinzip die leistungsfähigste Variante der Dotierung von Siliziumwafern unter Berücksichtigung der industriellen Massenfertigung von Bauteilen, die unter erheblichem Kostendruck aus zweierlei Richtungen in milliardenfacher Stückzahl gefertigt werden. Der Kostendruck ergibt sich sowohl aufgrund einer sehr ausgeprägten politisch als auch marktpartizipierenden Wettbewerbssituation. Die inline-Diffusion kann industrielle Durchsatzraten erzielen, die üblicherweise zwischen 15 bis 25 %

über den üblichen Durchsatzraten von herkömmlichen Horizontalrohröfenanlagen liegen – wobei die Anwendung findenden inline-Diffusions-fähigen Ofensysteme in der Regel auch kostengünstiger als die typischen Horizontalrohröfenanlagen sind. Die inline-Diffusion sollte also prinzipiell einen erheblichen intrinsischen Kostenvorteil gegenüber der konventionell zur Anwendung kommenden Dotiertechnologie generieren können. Dennoch ist dieser Vorteil bisher kaum effizient in die Praxis umzusetzen gewesen. Die Gründe hierfür sind vielfältig. Ein wesentlicher Grund hierfür besteht beispielsweise in der Deponierung der Dotierstoffquelle. Üblicherweise werden bei der inline-Diffusion die Dotierstoffquellen mittels geeigneter Beschichtungsverfahren (Sprühen, Aufwalzen, Siebdrucken etc.) auf die Wafer nass aufgetragen, thermisch angetrocknet, verdichtet und zur Diffusion in das Ofensystem gebracht. Typische und häufig verwendete Dotierstoffquellen sind, jedoch nicht ausschließlich, verdünnte alkoholische (in Ethanol oder Isopropanol) oder auch wässrige Lösungen von Phosphor- oder Borsäure. Optimalerweise sollten diese Lösungen zu einem homogenen Film auf den Siliziumoberflächen führen, damit eine gleichmäßige Abgabe des Dotierstoffes an das Silizium möglich ist. In der Regel wird aus verschiedenen Gründen, insbesondere auf sehr rauen Oberflächen, wie denen der texturierten Siliziumwaferoberflächen, keine homogene Beschichtung erzielt. Phosphor- und Borsäure verfügen nach Trocknung der Lösung und der thermischer Transformation zu polymeren Spezies über einen zunehmenden oxidischen Charakter. Die betreffenden Oxide sind leicht flüchtig und können daher sehr leicht zum Auto-Dotieren von Bereichen des Substrates beitragen, die ursprünglich nicht homogen mit der Dotierstoffquelle bedeckt waren. Die Flüchtigkeit erschwert allerdings auch die räumliche Kontrolle der Dotierstoffspezies, deren Mobilität nicht nur zur Dotierung auf der behandelten Oberfläche selbst (vorteilhaft) beiträgt, sondern auch zur Dotierung von Wafern und deren Oberflächen, die nicht direkt mit der Quelle versehen sind (analog zur konventionellen Gasphasendotierung). Aufgrund der Verwendung der genannten Flüssigphasendotiermedien kommt es auch zu prozesstechnisch bedingten Problemen, wie Korrosion der Depositionsanlagen und des Ofensystems. Die Korrosion zeigt sich beispielsweise sowohl bei den typischerweise verwendeten Sprühdüsen als auch an den Waferfördersystemen. Es können

dadurch Metallionen in die Dotierstoffquelle gelangen, die dann bei dem anschließenden Hochtemperaturprozess in das Silizium eingetrieben werden (vgl. unten).

5

Kommt man auf die bereits oben erwähnten neuen Solarzellenarchitekturen zurück, ist diesen allen gemeinsam, dass sie grundsätzlich auf strukturierten Substraten basieren. Die Strukturierung betrifft allerdings auch die Schaffung von unterschiedlich dotierten Bereichen in einer im Prinzip beliebigen, häufig jedoch alternierenden, Abfolge, bei der sich entweder hoch und niedrig dotierte Bereiche einer Polarität (n- oder p-Typ) oder aber dotierte Bereiche wechselnder Polaritäten (n- auf p-Typ und umgekehrt) aufeinander abwechseln. Zur Schaffung solcher Strukturen ist sowohl die Strukturierung des Substrates als auch das Deponieren dünner funktionaler Schichten denkbar.

15

Der Brückenschlag zwischen den genannten Strukturierungsanforderungen und beispielsweise der inline-Diffusion ergibt sich insofern, als geeignete Dotiermedien diese beiden Konzepte in sich vereinen können, sofern sie mindestens folgenden Anforderungen genügen:

20

- Dotierstoffquellen müssen druckbar sein, damit die Entkopplung der Prädeponierung und der Diffusion ermöglicht wird, so dass Dotierstoffquellen unterschiedlicher Polaritäten in zwei aufeinanderfolgenden Druckschritten in kleinen Strukturen auf der Waferoberfläche deponiert werden können
- die verdruckbaren Dotierstoffquellen bieten das Potential, ausreichende Oberflächenkonzentrationen an Dotanden zu ermöglichen für die nachträgliche ohm'sche Kontaktierung der dotierten Bereiche
- die verdruckbaren Dotierstoffquellen müssen in einem Co-Diffusionsschritt in den behandelten Siliziumwafer eingetrieben werden können und damit gleichzeitig
- über eine geringe Gasphasenanreicherung verfügen (Ausdampfen der Quelle), um die ausschließlich scharf abgrenzende und damit lokale Dotierungen zu erzielen

25

30

35

- die verdruckbaren Dotierstoffquellen müssen in ihrer notwendigen Formulierung über eine ausreichende chemische Reinheit verfügen, die zur Behandlung von Halbleiterbauteilen zwingend notwendig ist.

5

Die Wahl von Flüssigphasendotierstoffquellen ermöglicht zwar das strukturierte Aufbringen von Dotierquellen, die Dotierwirkung dieser Medien bleibt, wie oben bereits beschrieben, in der Regel allerdings nicht auf diese strukturierten Bereiche beschränkt. Es ist eine erhebliche Verschleppung (auto- und proximity-doping) von Dotierstoffen aus der Dotierquelle zu beobachten, die den Vorteil der strukturierten Deponierung zunichte macht. Mit den bisher bekannten Lösungen lässt sich die Dotierung daher nicht gezielt auf die deponierten Bereiche beschränken.

10

15

Bekannte Dotiermedien verfügen darüber hinaus über eine Reihe weiterer signifikanter Nachteile, die erhebliche Anwendungsbeschränkungen mit sich bringen. Eine typische Nebenwirkung in der Anwendung solcher Dotiermedien ist das Auftreten eines signifikanten Einbruchs der Minoritätsträgerlebensdauer der behandelten Siliziumwafer. Die Minoritätsträgerlebensdauer ist ein wesentlicher Basisparameter, der über die Konversionseffizienz einer Solarzelle entscheidet: geringe Lebensdauer gleich geringe Effizienz und vice versa. Daher spricht für den Fachmann alles gegen die Verwendung der bisher bekannten druckbaren Dotiermedien. Der nachteilige Einfluss auf die Trägerlebensdauer wird offensichtlich durch die für die Herstellung der Dotiermedien verwendeten Rohstoffe hervorgerufen. Insbesondere die zur Pastenformulierung notwendigen Hilfsstoffe, und hier besonders die polymeren Bindemittel, stellen eine schwer zu kontrollierende Quelle für Kontaminationen dar, welche sich negativ auf die elektronische Leistungsfähigkeit des Siliziums auswirken.

20

25

30

35

Diese Hilfsstoffe können unerwünschte, schädliche Metalle und Metallionen enthalten, deren Konzentration typischerweise nur im Promille-Bereich rangiert. Jedoch reagiert Silizium sehr sensibel auf metallische Kontaminationen im Bereich von ppb bis wenigen ppm – insbesondere dann, wenn sich an die Behandlung des Siliziums eine Hochtemperaturphase anschließt, die eine möglichst effektive Verteilung dieser schädlichen Kontaminationen in dem Volumen (via Diffusion und „Dotierung“) des

Siliziums ermöglicht. Solche Diffusionen in Wafern treten typischer Weise als Folge von Hochtemperaturprozessen auf, deren Zweck es ist, den Eintrieb von Dotierstoffen zur Beeinflussung und Steuerung der elektronischen und elektrischen Eigenschaften des Siliziumkristalls zu bewirken – also demjenigen weshalb die Dotiermedien auf den Waferoberflächen deponiert wurden. Typische und besonders schädliche Kontaminationen sind beispielsweise Eisen, Kupfer, Titan, Nickel und weitere Übergangsmetalle aus dieser Gruppe des Periodensystems der Elemente. Diese Metalle gehören gleichzeitig zu den mittelschnell bis sehr schnell diffundierenden Dotanden in Silizium (die Diffusionskoeffizienten sind in der Regel fünf bis sechs Größenordnungen größer als die der absichtlich einzutreibenden Dotierstoffe selbst), sodass sie während der Expositionsdauer der Dotierung sehr viel tiefer in das Volumen eindringen können als die erwünschten Dotanden selbst, und somit nicht nur die Oberfläche Siliziums, sondern auch dessen gesamtes Volumen beeinträchtigen können. So ist im Falle des Eisens, des mit Abstand am weitesten verbreiteten und des im Regelfall mit der höchsten Konzentration anzutreffenden Kontaminanten mit einer typischen theoretischen Diffusionstiefe zu rechnen, welche unter typischen Diffusionsbedingungen, wie beispielsweise mit einer Plateauzeit von 30 Minuten bei 900 °C, die übliche Siliziumwaferdicke von 180 µm oder geringer, mühelos um ein Vielfaches zu übertreffen vermag. Die Folge ist eine signifikante Reduktion der bereits erwähnten Minoritätsträgerlebensdauer und, da die Solarzelle ein „Volumenbauteil“ darstellt, die der Effizienz der Solarzelle im Ganzen.

Die bei der Formulierung von Pasten hinzugefügten Bindemittel sind in der Regel äußerst schwer bis gar nicht chemisch aufzureinigen bzw. von deren Fracht an metallischen Spurenelementen zu befreien. Der Aufwand zu deren Reinigung ist hoch und steht aufgrund der hohen Kosten in keinem Verhältnis zu dem Anspruch der Schaffung einer kostengünstigen und damit wettbewerbsfähigen, beispielsweise siebdruckfähigen Quelle für Dotierstoffe. Damit stellen diese Hilfsstoffe eine beständige Kontaminationsquelle dar, durch die unerwünschte Kontaminationen in Form von an metallischen Spezies stark begünstigt werden.

Weitere Nachteile ergeben sich bei längerer Handhabungsdauer der Medien im Rahmen der Applikation. Längerfristige Handhabung führt beispielsweise zu deren Verkleben oder derem schnellen partiellen (Aus-)trocknung auf dem Siebdrucksieb, wodurch eine aufwendige Entfernung der Reste aus dem Drucksieb erforderlich machen kann, und was den Druckprozess einer zeitlichen Drift unterwirft. Nach dem Verdrucken müssen die Pasten auf der Waferoberfläche angetrocknet und schließlich einem Ausbrennprozess unterworfen werden, um die Formulierungshilfsstoffe zum Erzielen der Pasteneigenschaften zu eliminieren. Häufig ist der Ausbrand nicht vollständig zu erreichen, wodurch eine aufwändige Entfernung der Pastenreste nach der thermischen Behandlung der Wafer erforderlich ist. Beide Phänomene sind bekannt. Die Persistenz von beispielsweise teilausgebrannten Pastenresten auf der Waferoberfläche führt neben anderen Problemen ebenfalls zu einer möglichen Reduktion der effektiven Trägerlebensdauer. Die Trägerlebensdauer wird durch deren zeitabhängige Rekombination der Minoritätsladungsträger im Volumen des Siliziums als auch infolge der Rekombination an der Oberfläche des Wafers bestimmt. Da Kontaminanten 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.

Überraschender Weise können diese Probleme durch die hiermit 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 durch entsprechende Zusätze als druckbare Dotiermedien (Dotierpasten) hergestellt werden. Durch ein entsprechend angepasstes Verfahren und durch optimierte Syntheseansätze wird die Herstellung von druckbaren Dotiermedien ermöglicht,

- die über eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit verfügen,
- die eine ausgezeichnete Druckleistung unter Ausschluss von Verklebungen, Verklumpungen auf dem Sieb zeigen,
- die über eine äußerst geringfügige intrinsische Kontaminationsfracht an metallischen Spezies verfügen und somit die Lebensdauer der behandelten Siliziumwafer nicht negativ beeinflussen,

- die über ausreichendes Dotiervermögen verfügen, um selbst niedrigohmige Emitter auf texturierten Siliziumwafern problemlos herstellen zu können,
- 5 • die in ihrem Gehalt an Dotierstoffen dergestalt eingestellt werden können, dass Dotierprofile und die dazugehörigen elektrischen Schichtwiderstände in einem weiten Bereich sehr gut eingestellt und kontrolliert werden können,
- die sehr homogene Dotierungen der behandelten Siliziumwafer ermöglichen,
- 10 • deren Reste sich nach der thermischen Behandlung sehr leicht von der Oberfläche behandelter Wafer entfernen lassen, und
- die aufgrund der optimierten Syntheseführung über ein besonders geringfügiges, sogenanntes Auto-Dotieren verfügen, und
- 15 • zu deren Herstellung keine konventionell bekannten Verdicker erforderlich sind, sondern in denen vielmehr auf deren Anwendung ganz verzichtet werden kann.

20 Die neuartigen hochviskosen Dotierpasten lassen sich auf Basis des Sol-Gel-Verfahrens synthetisieren und können, wenn dieses erforderlich ist, weiterführend formuliert werden.

25 Die Synthese des Sols und/oder Gels kann durch Zugabe von Kondensationsinitiatoren, wie z.B. von einem Carbonsäureanhydrid und/oder einer starken Carbonsäure, unter Ausschluss von Wasser gezielt gesteuert werden. Daher ist die Viskosität über die Stöchiometrie steuerbar, und zwar beispielsweise durch die Zugabe des Säureanhydrids. Durch eine überstöchiometrische Zugabe kann der Vernetzungsgrad der Silicapartikel eingestellt werden, wodurch ein stark gequollenes und druckbares Netzwerk

30 in Form eines pastösen Gels entstehen kann, welches mittels verschiedener Druckverfahren auf Oberflächen, vorzugsweise auf Siliziumwaferoberflächen, gedruckt werden kann.

35 Bei Erreichen der gewünschten Konsistenz kann die Sol-Gel-Reaktion durch Hinzufügen von geringen Mengen eines protischen Lösungsmittels Zum Abbruch gebracht werden, beispielsweise durch Zugabe von verzweigten

und unverzweigten, aliphatischen, cyclischen, gesättigten und ungesättigten sowie aromatischen 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 genannten protischen Lösungsmittel beliebig mit polaren und unpolaren aprotischen Lösungsmitteln kombiniert werden können.

Die Art und Weise der Sol-Gel-Synthese unter Verwendung von Alkoxysilanen und/oder Alkoxyalkylsilanen in Gegenwart oder weiteren Organometallverbindung, unter teilweise sauren Bedingungen, ist dem Fachmann allgemein aus der Literatur bekannt. Zur Darstellung der Erfindung finden sich anhängend Beispiele, die in mehr oder weniger abgewandelter Form ausführbar sind und zu erfindungsgemäßen Pasten führen.

Geeignete Druckverfahren für die erfindungsgemäßen Pasten 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 Transfer Printing, Pad Printing und Rotationssiebdruck. Diese Aufzählung ist nicht abschließend, und es können auch andere Druckverfahren geeignet sein.

Des Weiteren können durch Zugabe weiterer Additive die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Dotiermedien 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 beispielsweise Oberflächenspannung, Viskosität, Benetzungsverhalten, Trocknungsverhalten und Adhäsionsfähigkeit einstellen. Je nach Anforderungen an die hergestellten Dotiermedien können auch noch weitere Additive zugesetzt werden. Diese können sein:

- Tenside, tensioaktive Verbindungen zur Beeinflussung der Benetzungs- und Trocknungsverhaltens,
- Entschäumer und Entlüfter zur Beeinflussung des Trocknungsverhaltens,
- 5 • weitere hoch und niedrig siedende polare protische und aprotische Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- sowie Druckverhaltens,
- 10 • weitere hoch und niedrig siedende unpolare Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- und Druckverhaltens,
- partikuläre Zuschlagsstoffe zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften,
- 15 • partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der nach Trocknung resultierenden Trockenfilmdicken sowie deren Morphologie,
- partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der Kratzbeständigkeit der getrockneten Filme,
- 20 • 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,
- 25 • insbesondere einfache und polymere Oxide, Hydroxide, Alkoxide von Bor und Phosphor zur Formulierung von auf Halbleiter, insbesondere auf Silizium, dotierend wirkende Formulierungen.

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

35

Die druckbaren Medien können neben deren Anwendung als Dotierquelle 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 Pasten in den folgenden, beispielhaft erwähnten, jedoch nicht umfassend aufgezählten 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), organische lichtemittierende Dioden (OLED) und berührungsempfindlichen kapazitiven und resistiven Sensoren.

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.

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.

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

5 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.-%.

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

15

20

25

30

35

Beispiele zu niederviskosen Dotiermedien**Beispiel 1:**

5

In einem Becher werden 166 g Ethylenglycolmonobutylether vorgelegt und in dieses unter starkem Rühren 5 g Phosphorpentoxid (P₄O₁₀) eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig gelöst hat.

10

Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösung werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 12 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entsteht. Die Paste wird anschließend mit einem Siebdrucker auf Siliziumwafer verdruckt. Dazu wird ein Sieb mit folgenden Parametern verwendet: 230 mesh, 25 µm Fadenstärke

15

(Edelstahl), Spannungswinkel 22,5 °, 10 +/- 2 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einer typischen Frontseitenmetallisierung mit zwei Busbars und einer typischen Anzahl von einsammelnden Elektrodenfingern, beispielsweise 68. Die nominelle Öffnungsweite der Elektrodenfinger beträgt 100 µm. Die Finger setzen sich bereits nach einer geringen Anzahl von Drucken während des Druckes mit in den Strukturen eintrocknender Paste zu. Es können weniger als zehn Substrate fehlerfrei bedruckt werden.

20

Beispiel 2:

25

In einem Becher werden 83 g Ethylenglycolmonobutylether und 83 g Diethylenglycolmonoethylether vorgelegt und unter starkem Rühren 5 g Phosphorpentoxid (P₄O₁₀) eingebracht. Es wird so lange gerührt bis sich das Phosphorpentoxid vollständig gelöst hat. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösungen wird 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 12 g

30

Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entstanden ist. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von 5 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s. Die Paste wird anschließend mit einem Siebdrucker auf Siliziumwafer verdruckt. Es wird ein Sieb mit den folgenden Parametern verwendet: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke

35

(Edelstahl), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 4 cm Kantenlänge. Nach dem

Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen eingebracht. In Abhängigkeit der Expositionsdauer in dem Muffelofen wird die Dotierwirkung beurteilt. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung geätzt, anschließend in einem auf 50 °C erwärmten, mit Ultraschall eingekoppeltem Wasserbad für 5 Minuten nachbehandelt und schließlich erneut mit 5 %iger Flusssäure nachgeätzt. Die Reinigungswirkung auf die Wafer ist von deren Expositionsdauer in dem Muffelofen abhängig.

Fig. 1 zeigt eine Aufnahme eines Wafers, bedruckt und getrocknet mit einer Dotierpaste gemäß Beispiel 2.

Expositionsdauer [Min]	Reinigungsergebnis (visuelle Bewertung)
10	Sauber nach HF – Wasserbad mit Ultraschall – HF
20	Sauber nach HF – Wasserbad mit Ultraschall – HF
30	Sauber nach HF
40	Sauber nach HF

Tabelle 1: Reinigungsergebnis bei Verwendung texturierter monokristalliner Wafer in Abhängigkeit der Dotierdauer in einem Muffelofen bei Verwendung einer Dotierpaste gemäß Beispiel 2.

Expositionsdauer [Min]	Schichtwiderstand [Ω/sqr]
10	124
20	70
30	107
40	74

Tabelle 2: Dotierleistung bei Verwendung texturierter monokristalliner Wafer in Abhängigkeit der Expositionsdauer in einem Muffelofen bei Verwendung einer Dotierpaste gemäß Beispiel 2.

Bei Verwendung von einseitig polierten Siliziumwafern zeigen sich unter den gleichen Behandlungsbedingungen identische Abhängigkeiten der Reinigungsfähigkeiten der verwendeten Wafer.

5

Fig. 2 zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, dotiert für 10 Minuten unter Einhaltung der oben beschriebenen Parameter unter Anwendung einer Paste gemäß des Beispiels 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche nach der Reinigung.

10

Fig. 3 zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, dotiert für 20 Minuten unter Anwendung der oben beschriebenen Parameter unter Anwendung einer Paste gemäß des Beispiels 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche nach der Reinigung.

15

Fig. 4 zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, dotiert für 30 Minuten unter Anwendung der oben beschriebenen Parameter unter Anwendung einer Paste gemäß Beispiel 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche und die Grenze zwischen bedrucktem und nichtbedrucktem Bereich nach der Reinigung.

20

Fig. 5 zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, dotiert für 10 Minuten unter Anwendung der oben beschriebenen Parameter unter Anwendung einer Paste gemäß des Beispiels 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche und die Grenze zwischen bedrucktem und nicht bedrucktem Bereich nach der Reinigung.

25

30

Auf einseitig polierten monokristallinen Wafern ergeben sich nach Einwirkung der Dotierpaste gemäß den oben skizzierten Bedingungen folgende Schichtwiderstände.

35

5

Expositionsdauer [min]	Schichtwiderstand [Ω/sqr]
10	44
20	32
30	27
40	26

10

Tabelle 3: Dotierleistung bei Verwendung einseitig polierter monokristalliner Wafer in Abhängigkeit der Expositionsdauer in einem Muffelofen bei Verwendung einer Dotierpaste gemäß Beispiel 2.

15

20

25

Die Dotierwirkung der Paste ist offensichtlich von der jeweils typischen Oberflächenmorphologie der verwendeten Substrate abhängig. Bei texturierten monokristallinen Wafern beträgt der Faktor zwischen dem wirklichen und dem scheinbaren Flächeninhalt der Oberfläche 1,73; d. h., dass eine identische Konzentration an Dotierstoff in der Paste und daraus sich ergebend, vorausgesetzt dass die gleiche Menge bei gleichem Massenauftrag wirkt, was im Wesentlichen durch das gleiche Druckverfahren definiert wird, unterschiedliche Mengen an Silizium dotiert werden, woraus sich die Abhängigkeit der Dotierwirkung von der Art der verwendeten Wafer ergibt. Die Dotierpaste verfügt nach dem Ausbrennen über einen nominellen Massengehalt von 29,2 % Siliziumdioxid und 70,2 % Phosphoroxid (sofern die gesamte Organik restlos entfernt wird und unter der Annahme, dass trotz des relativ hohen Dampfdruckes von P_4O_{10} , dieses beim Ausbrennen keinen Massenverlust infolge von Verflüchtigung erleidet).

30

Bei allen Versuchen wird außerhalb des absichtlich bedruckten, und damit zu dotierenden Bereichs, eine parasitäre Co-Dotierung festgestellt.

35

Im Verlauf von 100 Druckversuchen ändert sich die dynamische Viskosität der Paste von zu Beginn 4,4 Pa*s auf 5,2 Pa*s, was auf einen kontinuierlichen Verlust an Lösemittel schließen lässt.

Die Dotierpaste weist nach einer Lagerungsdauer von wenigen Tagen eine

quaddelige und gelatinöse Konsistenz auf, die sich weiter zu einen relativen festen Gel verdichtet.

Beispiel 3:

5

10

15

20

25

30

In einem Becher werden 83 g Ethylenglycolmonobutylether und 83 g Diethylenglycolmonoethylether vorgelegt und unter starkem Rühren 2,5 g Phosphorpentoxid (P₄O₁₀) eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig löst. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu der Lösung werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 12,3 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entsteht. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von 5,1 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s, und eine quaddelig gelatinöse Konsistenz. Die Dotierpaste verfügt nach dem Ausbrennen über einen nominellen (sofern die gesamte Organik restlos entfernt wird und unter der Annahme, dass trotz des relativ hohen Dampfdruckes von P₄O₁₀, dieses beim Ausbrennen keinen Massenverlust infolge von Verflüchtigung erleidet) Massengehalt von 45,2 % Siliziumdioxid und 54,8 % Phosphoroxid. Die Paste wird anschließend mit einem Siebdrucker auf Siliziumwafer verdruckt. Es wird ein Sieb mit den folgenden Parametern verwendet: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke (Edelstahl), Bespannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 4 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen eingebracht. In Abhängigkeit der Expositionsdauer in dem Muffelofen wird anschließend die Dotierwirkung beurteilt. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung geätzt, anschließend in einem auf 50 °C erwärmten, mit Ultraschall eingekoppeltem Wasserbad für 5 Minuten nachbehandelt und schließlich erneut mit 5 %iger Flusssäure nachgeätzt. Die Reinigungswirkung auf die Wafer ist von deren Expositionszeit in dem Muffelofen abhängig.

35

Expositionsdauer [Min]	Schichtwiderstand [Ω/sqr]
20	800

40	220
----	-----

Tabelle 4: Dotierleistung bei Verwendung einseitig polierter monokristalliner Wafer in Abhängigkeit der Expositionsdauer in einem Muffelofen bei Verwendung einer Dotierpaste gemäß Beispiel 3.

Fig. 6 zeigt das Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 40 minütiger Behandlung mit der Dotierpaste gemäß Beispiel 12 im einem Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor).

Bei allen Versuchen wird außerhalb des absichtlich bedruckten und damit zu dotierenden Bereichs eine parasitäre Co-Dotierung festgestellt.

Beispiel 4:

In einem Becher werden 83 g Ethylenglycolmonobutylether und 83 g Diethylenglycolmonoethylether vorgelegt und unter starkem Rühren 3,75 g Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig löst. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösung werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 12,3 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entsteht. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von 5,1 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s, und eine quaddelig gelatinöse Konsistenz und verdichtet sich in wenigen Tagen Lagerungszeit zu einem Gel. Die Dotierpaste verfügt nach dem Ausbrennen über einen nominellen (sofern die gesamte Organik restlos entfernt wird und unter der Annahme, dass trotz des relativ hohen Dampfdruckes von P_4O_{10} , dieses beim Ausbrennen keinen Massenverlust infolge von Verflüchtigung erleidet) Massengehalt von 34,5 % Siliziumdioxid und 64,5 % Phosphoroxid. Die Paste wird anschließend mit einem Siebdrucker auf Siliziumwafer verdruckt. Es wird ein Sieb mit den folgenden Parametern verwendet: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke (Edelstahl), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 4 cm

Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen eingebracht. In Abhängigkeit der Expositionsdauer in dem Muffelofen wird die Dotierwirkung beurteilt. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung geätzt, anschließend in einem auf 50 °C erwärmten, mit Ultraschall eingekoppeltem Wasserbad für 5 Minuten nachbehandelt und schließlich erneut mit 5 %iger Flusssäure nachgeätzt. Die Reinigungswirkung auf die Wafer ist von deren Expositionsdauer in dem Muffelofen abhängig.

Expositionsdauer [Min]	Schichtwiderstand [Ω/sqr]
20	30
40	35

Tabelle 5: Dotierleistung bei Verwendung einseitig polierter monokristalliner Wafer in Abhängigkeit der Expositionsdauer in einem Muffelofen bei Verwendung einer Dotierpaste gemäß Beispiel 4.

Fig. 7 zeigt das Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 40 minütiger Behandlung mit der Dotierpaste gemäß Beispiel 13 in einem Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor).

Bei allen Versuchen wird außerhalb des absichtlich bedruckten und damit zu dotierenden Bereichs eine parasitäre Co-Dotierung festgestellt.

Beispiel 5:

In einem Becher werden 83 g Diethylenglycolmonoethylether, 41,5 g Ethylenglycolmonophenylether und 41,5 g Terpeneol vorgelegt und unter starkem Rühren 3,75 g Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig gelöst hat. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösungen werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 12,3 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange

gerührt bis eine pastöse Masse entstanden ist. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von $9,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s , und eine quaddelig gelatinöse Konsistenz und verdichtet sich in wenigen Tagen Lagerungszeit zu einem Gel. Die Paste wird anschließend mit einem Siebdrucker auf Siliziumwafer verdruckt. Es wird ein Sieb mit den folgenden Parametern verwendet: 280 mesh, $25 \mu\text{m}$ Fadenstärke (Edelstahl), Spannungswinkel $22,5^\circ$, $8 - 12 \mu\text{m}$ Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt $1,1 \text{ mm}$ und der Rakeldruck 1 bar . Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 4 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300°C für 2 Minuten getrocknet und anschließend sofort in einen auf 900°C beheizten Muffelofen eingebracht. In Abhängigkeit der Expositionsdauer in dem Muffelofen wird die Dotierwirkung beurteilt. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült.

Expositionsdauer [Min]	Schichtwiderstand [Ω/sqr]
20	42
40	36

Tabelle 6: Dotierleistung bei Verwendung einseitig polierter monokristalliner Wafer in Abhängigkeit der Expositionsdauer in einem Muffelofen bei Verwendung einer Dotierpaste gemäß Beispiel 5.

Die Paste zeigt nach einer Lagerungsdauer von mehreren Wochen die Bildung fein dispergierter weißer Kristalle oder Agglomerate.

Bei allen Versuchen wird außerhalb des absichtlich bedruckten und damit zu dotierenden Bereichs eine parasitäre Co-Dotierung festgestellt.

Beispiel 6:

5 In einem Becher werden 33 g Ethylenglycolmonophenylether, 33 g Texanol, 50 g Dibenzylether, 50 g Butylbenzoat vorgelegt und unter starkem Rühren 3,75 g Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig gelöst hat. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösung werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 8 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entsteht. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von 10 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s. Die Paste zeigt nach einer Lagerungsdauer von wenigen Tagen die Bildung fein dispergierter weißer Kristalle oder Agglomerate.

Beispiel 7:

15 In einem Becher werden 33 g Ethylenglycolmonophenylether, 42 g Texanol, 42 g Dibenzylether, 50 g Butylbenzoat vorgelegt und unter starkem Rühren 3,75 g Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig gelöst hat. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösung werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 8 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entstanden ist. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von 9 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s. Die Paste zeigt nach einer Lagerungsdauer von nur wenigen Tagen die Bildung fein dispergierter weißer Kristalle oder Agglomerate.

Beispiel 8:

25 In einem Becher werden 33 g Ethylenglycolmonophenylether, 42 g Texanol, 42 g Dibenzylether, 50 g Butylbenzoat vorgelegt und unter starkem Rühren 5 g Polyphosphorsäure eingebracht. Es wird so lange gerührt, bis sich das Phosphorpentoxid vollständig gelöst hat. Es entsteht eine leicht gelbliche Lösung. Zu dieser Lösung werden 7,15 g Tetraethylorthosilicat und 8 g Ethylcellulose hinzugefügt und so lange gerührt bis eine pastöse Masse entstanden ist. Die Paste besitzt eine dynamische Viskosität von 9 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s. Die Paste wird anschließend mit einem Siebdrucker auf Siliziumwafer verdruckt. Es wird ein Sieb mit den folgenden Parametern verwendet: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke

30

35

(Edelstahl), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 4 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen für 20 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes in dem mit der Paste bedruckten Bereich ergibt einen Wert von 23 Ω/sqr. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes außerhalb des mit der Paste bedruckten Bereichs unter Einhaltung eines Abstandes von etwa 4 mm ergibt einen Schichtwiderstand von 54 Ω/sqr.

Fig. 8 zeigt das Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 20 minütiger Behandlung mit der Dotierpaste gemäß Beispiel 8 im einem Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor). Das Profil ist in dem der Paste bedruckten Bereich gemessen worden. Es ergibt sich ein Schichtwiderstand von 23 Ω/sqr.

In **Fig. 9** ist das Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 20 minütiger Behandlung mit der Dotierpaste gemäß Beispiel 8 im einem Muffelofen bei 900 °C wiedergegeben (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor). Das Profil ist in einem Abstand von ~4 mm außerhalb des mit der Paste bedruckten Bereichs gemessen worden. Es ergibt sich ein Schichtwiderstand von 54 Ω/sqr.

Beispiel 9:

In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 155 g Diethylenglycolmonoethylether versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat, 19 g DL-Milchsäure und 4,8 g Wasser hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 30 h auf 125 °C erwärmt. Es entsteht

eine geschmeidige, farblose, leicht trübe gelige Masse. Das Gel wird mittels Siebdrucks auf texturierte monokristalline Wafer verdruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke (Edelstahl), Bspannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen für 20 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült.

Die auf den Wafer aufgedruckte Figur weist eine weiß-gräuliche Färbung auf. Die dabei entstandene Schicht läßt sich nach dem Trocknen auf der Heizplatte durch intensives Reiben leicht entfernen. In dem mit der Paste bedruckten Bereich läßt sich nach der Dotierung kein Schichtwiderstand mittels Vierspitzenmessung bestimmen.

Fig. 10 zeigt eine Aufnahme des mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers. Die Aufnahme ist nach einer zweiminütigen Temperung des Wafers auf der Heizplatte gemacht worden. Die weißlich-graue Schicht ist nicht griff- und abriebsbeständig.

Beispiel 10:

In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 155 g Diethylenglycolmonoethylether versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 19 g Milchsäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 70 h auf 90 °C erwärmt. Es entsteht ein transparentes Gel mit geschmeidiger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Die Bestimmung der Massendifferenz des Gels vor und nach der Behandlung am Rotationsverdampfer ergibt einen Massenverlust von 8 g. Damit verfügt

das Gel über einen nominellen Gehalt von 3,4 % SiO_2 in der Paste und einem nominellen Gehalt von 58,7 % SiO_2 und 41,3 % Phosphoroxid in der Glasmatrix, unter der Annahme, dass die organischen Bestandteile der Paste vollständig ausgebrannt werden und beim Ausbrennen kein Verlust des in der Paste enthaltenen Phosphoroxids auftritt. Das Gel wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung homogenisiert, einen Tag ruhen gelassen und anschließend mit Hilfe eines Siebdruckers auf texturierte und einseitig polierte monokristalline Wafer verdruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: 280 mesh, 25 μm Fadenstärke (Edelstahl), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 μm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen für 20 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes (Mehrfachbestimmung) in dem mit der Paste bedruckten Bereichs ergibt Werte von 26, 38, 41, 41, 37 und 38 Ω/sqr . Der Schichtwiderstand außerhalb der bedruckten Figur beträgt > 1000 Ω/sqr .

Fig. 11 zeigt eine Mikroskopaufnahme eines mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers. Die Aufnahme ist nach der zweiminütigen Temperung des Wafers auf der Heizplatte erfolgt.

Fig. 12 zeigt eine Aufnahme eines mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers. Die Aufnahme ist nach der Dotierung des Wafers in dem Muffelofen erfolgt. Man erkennt deutlich die bläuliche Farbe des mit der Dotierpaste bedruckten Bereichs. Die Färbung ist auf Interferenzeffekte zurückzuführen und zeigt damit deutlich, dass die Paste homogen auf der Waferoberfläche deponiert wurde.

Die Herstellung der Paste kann auch mit abweichendem Gehalt an Phosphorsäure erfolgen. So werden ähnliche Dotierergebnisse mit Pastenmischungen gefunden, die einen Gehalt von 8,1 g und 9,7 g kristalliner Phosphorsäure aufweisen. Eine Paste, hergestellt unter der Anwendung der zu letzt genannten Menge an Phosphorsäure besitzt eine dynamische Viskosität von 5 Pa*s, gemessen bei einer Scherrate von 25 1/s.

Weiterhin können die folgenden Säuren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Paste erfolgreich eingesetzt werden: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, α -Chlorbuttersäure, Glycolsäure, Glyoxalsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure und 2-Oxoglutarsäure, wobei die Synthesen der Pasten in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 150 °C durchgeführt werden können. Die jeweilige Reaktionsdauer ist dabei abhängig von der Reaktionstemperatur und liegt zwischen 4 h und 400 h. Die Verwendung der alternativen Säuren führt zu vergleichbaren und Druck- und Dotierergebnissen.

Die derart hergestellten Pasten sind lagerungsstabil und weisen keinerlei Bildung von Agglomerationen bzw. Einbrüche in ihren, von der jeweiligen Lagerungsdauer abhängigen Dotierwirkungen auf. Des Weiteren können die gemäß Beispiel 10 hergestellten Pasten durch das gezielte Zusetzen von monofunktionellen oder monoreaktiven (Capping-Mittel) Siloxanen modifiziert werden, wodurch sich die Lagerungsstabilität der Dotiermedien gezielt erhöhen läßt. Solche monofunktionelle Siloxane können sein: Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und dergleichen.

Fig. 13 zeigt eine Mikroskopaufnahme des mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines einseitig polierten monokristallinen Siliziumwafers. Die Aufnahme ist nach einer zweiminütigen Temperung des Wafers auf der Heizplatte erfolgt.

In **Fig. 14** ist ein Dotierprofil (ECV-Messung) eines einseitig polierten Siliziumwafers, bedruckt mit der erfindungsgemäßen Dotierpaste, wiedergegeben. Es ergibt sich ein Schichtwiderstand von im Mittel 26 Ω/sqr .

5

Beispiel 11:

10

15

20

25

30

In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 155 g Diethylenglycolmonoethylether versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 19 g Oxalsäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 4 h auf 140 °C erwärmt. Es entsteht ein transparentes Gel mit geschmeidiger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Das Gel wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert, einen Tag ruhen lassen und anschließend mit Hilfe eines Siebdruckers auf texturierte und einseitig polierte monokristalline Wafer verdruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: 280 mesh, 25 μm Fadenstärke (Edelstahl), Bespannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 μm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen für 20 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes (Mehrfachbestimmung) in dem mit der Paste bedruckten Bereichs ergibt Werte von im Mittel 32 Ω/sqr . Der Schichtwiderstand außerhalb der bedruckten Figur beträgt > 1000 Ω/sqr .

Beispiel 12:

35

In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 120 g

Diethylenglycolmonoethylether sowie 40 g Tetramethylolpropan versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 19 g Ameisensäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 2 h zum Refluxieren gebracht. Es entsteht ein transparentes Gel mit klebriger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt, wobei ein Massenverlust von 8 g auftritt. Das Gel wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert, einen Tag ruhen gelassen und anschließend mit Hilfe eines Siebdruckers auf texturierte und einseitig polierte monokristalline Wafer verdruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: Meshzahl 165 cm^{-1} , 27 μm Fadenstärke (Polyester), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 μm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten Muffelofen für 20 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes (Mehrfachbestimmung) in dem mit der Paste bedruckten Bereich ergibt Werte im Mittel 35 Ω/sqr . Der Schichtwiderstand außerhalb der bedruckten Figur ist > 1000 Ω/sqr .

Beispiel 13:

5 In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 61 g Diethylenglycolmonoethylether, 77 g Tetraethylenglycol sowie 13 g Dibenzylether versetzt. Zu dieser Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 19 g Ameisensäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 30 Minuten zum refluxieren gebracht. Es entsteht ein transparentes Gel mit geschmeidiger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für 10 eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Das Gel wurde anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert.

Beispiel 14:

15 In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 80 g Diethylenglycolmonoethylether und 80 g 1,3-Butandiol versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 19 g Ameisensäure 20 hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 30 Minuten zum refluxieren gebracht. Es entsteht ein transparentes Gel mit geschmeidiger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Das Gel wird 25 anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert.

Beispiel 15:

30 In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 38 g 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 61 g Triethylenglycol und 15 g Dibenzylether versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 23 g Glyoxalsäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 8 Stunden zum 35 refluxieren gebracht. Es entsteht ein transparentes Gel mit geschmeidiger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Das Gel wird

anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert.

Beispiel 16:

5

In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 80 g Diethylenglycolmonoethylether sowie 80 g 2-((2-Butoxy)ethoxy)ethylenglycolacetat versetzt. Zu dieser Lösung werden 23 g
10 Tetraethylorthosilicat und 19 g Glycolsäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 45 Minuten zum Refluxieren gebracht. Es entsteht ein transparentes Gel mit geschmeidiger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Das Gel wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher
15 Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert.

Beispiel 17:

20

In einem Rundkolben werden 6,45 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 80 g Diethylenglycolmonoethylether sowie 80 g Glycerin versetzt. Zu der Lösung werden 23 g Tetraethylorthosilicat und 21 g Malonsäure hinzugefügt und die Mischung wird unter Rühren für 180 Minuten zum refluxieren gebracht. Es
25 entsteht ein transparentes Gel mit leicht klebriger Konsistenz. Die Mischung wird im Anschluss bei 75 °C für eine Stunde an einem Rotationverdampfer bei 60 mbar behandelt. Das Gel wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert, einen Tag ruhen gelassen und anschließend mit Hilfe eines Siebdruckers auf texturierte und einseitig polierte monokristalline Wafer
30 verdrückt. Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: Meshzahl 165 cm⁻¹, 27 µm Fadenstärke (Polyester), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden
35 die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend sofort in einen auf 900 °C beheizten

5 Muffelofen für 20 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes (Mehrfachbestimmung) in dem mit der Paste bedruckten Bereich ergibt Werte von im Mittel 43 Ω/sqr . Der Schichtwiderstand außerhalb der bedruckten Figur beträgt > 1000 Ω/sqr .

Beispiel 18:

10 In einem Rundkolben werden 59,6 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 110 g Tetrahydrofuran versetzt (Reaktionsmischung 1). Die Phosphorsäure wird unter Rühren und Refluxieren der Reaktionsmischung in Lösung gebracht und mit 89 g
15 Essigsäureanhydrid versetzt. Anschließend wird in ausreichend zügiger Tropfenfolge eine Mischung bestehend aus 103 g Tetrahydrofuran und 103 g Tetraethylorthosilicat zu der Reaktionsmischung hinzugefügt, sodass die Zugabe innerhalb von 5 Minuten abgeschlossen ist. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss für weitere 60 Minuten refluxiert und danach abkühlen lassen. In einer Rührwerksapparatur mit aufgesetztem Wasserabscheider und Tropftrichter werden 123 g Diethylenglycolmonoethylether und 10 g
20 Glyoxalsäure eingewogen und anschließend wird die Mischung auf 125 °C mit Hilfe eines Ölbad temperiert. In den Tropftrichter werden 79 g der Reaktionsmischung bestehend aus Tetrahydrofuran, Essigsäureanhydrid und des Kondensats aus Phosphorsäure und Tetraethylorthosilicat eingefüllt
25 (Reaktionsmischung 1). Nach dem Erreichen der zuvor genannten gewünschten Reaktionstemperatur wird die sich in dem Tropftrichter befindende Mischung zügig unter intensivem Rühren in die Rührwerksappartur zutropfen lassen. Nach dem Zutropfen beginnt die Reaktionsmischung zu kochen und in dem Wasserabscheider sammelt sich
30 Kondensat an. Um die Destillationsausbeute zu erhöhen wird die Temperatur des Ölbad nach der Zugabe der zweiten Reaktionsmischung auf 150 °C erhöht. Mit dem Beginn der einsetzenden Destillation wird die Zeit bis zur Gelierung des Reaktionsansatzes verfolgt. Die Gelierung der Mischung tritt nach 45 Minuten ein. Nach der Gelbildung wird die
35 Wärmequelle entfernt und somit das Gel in der Apparatur abkühlen lassen. Im Wasserabscheider sammelte sich eine Destillatmasse von 97 g. Die

abgekühlte Paste wird anschließend an einem Rotationsverdampfer bei 60 °C auf 30 mbar evakuiert, wobei ein weiterer Massenverlust von 5 g auftritt. Danach wird die Paste abkühlen lassen. Die Paste kann, muss aber nicht notwendigerweise, in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert werden. Die Zugabe von Ethoxytrimethylsilan kann auch bei erneuter Erwärmung für 1 h auf 60 °C erfolgen. Die Paste ist geschmeidig und cremig und sehr gut mittels Siebdrucks zu verarbeiten. Hierzu wird ein Drucksieb mit einer Meshzahl von 165 cm⁻¹, einer Fadenstärke von 27 µm (Polyester), einem Spannungswinkel von 22,5 ° und einer Emulsionsdicke von 8 - 12 µm über Gewebe verwendet. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Die beim Drucken ausgebrachte Nassfilmmasse kann zwischen 0.6 mg/cm² bis 1.5 mg/cm² infolge der gezielten Beeinflussung der Druckparameter variiert werden. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend sofort in einen auf 950 °C beheizten Muffelofen für 15 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes (Mehrfachbestimmung) in dem mit der Paste bedruckten Bereichs ergibt Werte von im Mittel 33 Ω/sqr. Der Schichtwiderstand außerhalb der bedruckten Figur betrug > 1000 Ω/sqr.

Beispiel 19:

In einer Rührwerksapparatur mit aufgesetztem Wasserabscheider und Tropftrichter werden 123 g Diethylenglycolmonoethylether und 11 g Malonsäure eingewogen. Anschließend wird die Mischung auf 125 °C mit Hilfe eines Ölbad temperiert. In den Tropftrichter werden 79 g der Reaktionsmischung 1 gemäß dem Beispiel 18 eingefüllt. Nach dem Erreichen der zuvor genannten gewünschten Reaktionstemperatur wird die sich in dem Tropftrichter befindende Mischung zügig unter intensivem Rühren in die Rührwerksappartur zutropfen lassen. Nach dem Zutropfen beginnt die Reaktionsmischung zu sieden und in dem Wasserabscheider sammelt sich Kondensat an. Um die Destillationsausbeute zu erhöhen wird die Temperatur des Ölbad nach der Zugabe der zweiten

Reaktionsmischung auf 150 °C erhöht. Mit dem Beginn der einsetzenden Destillation wird die Zeit bis zur Gelierung des Reaktionsansatzes verfolgt. Die Gelierung der Mischung tritt nach etwa 57 Minuten ein. Nach der Gelbildung wird die Wärmequelle entfernt und man lässt das Gel in der Apparatur abkühlen. Im Wasserabscheider sammelt sich eine Destillatmasse von etwa 89 g. Die abgekühlte Paste wird anschließend an einem Rotationsverdampfer bei 60 °C auf 30 mbar evakuiert, wobei ein weiterer Massenverlust von 3 g auftritt. Danach wird die Paste abgekühlt. Die erhaltene Paste kann, muss aber nicht notwendigerweise, in einen Mischwerk mit hoher Schereinwirkung und Zugabe von 2 ml Ethoxytrimethylsilan homogenisiert werden. Die Zugabe von Ethoxytrimethylsilan kann auch bei erneuter Erwärmung für 1 h auf 60 °C erfolgen. Die Paste ist geschmeidig und cremig und sehr gut mittels Siebdrucks zu verarbeiten. Hierzu wird ein Drucksieb mit einer Meshzahl von 165 cm⁻¹, einer Fadenstärke von 27 µm (Polyester), einem Spannungswinkel von 22,5 ° und einer Emulsionsdicke von 8 - 12 µm über Gewebe verwendet. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Die beim Drucken ausgebrachte Nassfilmmasse kann zwischen 0.6 mg/cm² bis 1.5 mg/cm² infolge der gezielten Beeinflussung der Druckparameter variiert werden. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend sofort in einen auf 950 °C beheizten Muffelofen für 15 Minuten eingebracht. Nach der Dotierung der Wafer werden diese mit 5 %iger Flusssäurelösung für 2 Minuten geätzt und anschließend mit Wasser gründlich nachgespült. Die Bestimmung des Schichtwiderstandes (Mehrfachbestimmung) in dem mit der Paste bedruckten Bereichs ergibt Werte von im Mittel 37 Ω/sqr. Der Schichtwiderstand außerhalb der bedruckten Figur beträgt > 1000 Ω/sqr.

Der Gehalt von Essigsäureanhydrid in der Reaktionsmischung 1 gemäß dem Beispiel 18 kann variiert werden. Es hat sich hierzu als vorteilhaft erwiesen, Massen zwischen 50 g und 204g des Reaktanden zu verwenden. Sofern die Menge des vorgelegten Acetanhydrids in der Reaktionsmischung 100 g überschreitet, kann das Tetraethylorthosilicat auch ohne Zusatz von Tetrahydrofuran in die warme Reaktionsmischung eingetropft werden. Des Weiteren kann die Dauer des Refluxierens nach vollständiger Zugabe aller

Reaktionspartner zwischen 30 Minuten und 240 Minuten betragen. Als inerte Lösungsmittel kommen außer Tetrahydrofuran weitere ausreichend polare und nicht-protische Lösungsvermittler, wie beispielsweise 1,4-Dioxan und Dibenzylether, in Betracht, wobei auch andere vergleichbare Lösungsmittel für diesen Zweck eingesetzt werden können. Optional kann die Synthese der Dotierpaste auch in modifizierter Form erfolgen, wozu in einer Rührwerksapparatur eine entsprechende Menge an Tetraethylorthosilicat, welches auf 50 °C bis 140 °C mit Hilfe eines Ölbadestemperierte wird, eingesetzt werden kann. Zu dem erwärmten und intensiv gerührten Tetraethylorthosilicat wird dann eine Mischung aus der entsprechenden Menge an Phosphorsäure gelöst in Tetrahydrofuran und Acetanhydrid langsam und vorsichtig zutropfen lassen. Die Reaktion setzt sofort beim Zutropfen ein und ist stark exotherm. Die Temperatur des vorgewärmten Tetraethylorthosilicats entscheidet wesentlich über die anzuwendende Geschwindigkeit des Zutropfens, wobei gilt: je wärmer, desto langsamer die Tropfenfolge. Dabei ist besonders an der Eintropfstelle auf spontan auftretende Niederschlagsbildung zu achten, welche es zu vermeiden gilt. Während der Reaktionsführung und in Abhängigkeit der gewählten Temperatur werden leicht siedende Komponenten ausgetrieben, die vorteilhaft mit Hilfe eines Wasserabscheiders aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Der Fortschritt der Reaktion kann anhand der Zunahme der Viskosität verfolgt werden. Sobald die verbleibende Reaktionsmischung beginnt, einen Sirup-artigen Charakter anzunehmen, wird diese mittels der zweiten Reaktionsmischung, bestehend aus einer Lösung der unter den zuvor genannten Beispielen aufgeführten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als auch den unter den gleichen Beispielen genannten Carbonsäuren, unter Zuhilfenahme eines Tropftrichters schnell überschichtet, wobei sich die Sirup-artige Reaktionsmasse in der zuströmenden Reaktionsmischung glatt löst. Die Bildung einer glasartigen Masse aus der Sirup-artigen Reaktionsmischung sollte unbedingt vermieden werden. Die Reaktion wird im Anschluss an die Überschichtung bis zur einsetzenden Gelierung weitergetrieben. Die Gelierung verläuft in allen Fällen umso schneller, je höher die gewählte Reaktionstemperatur und je größer die Menge an eingesetzter Carbonsäure ist. Das Endcapping der Dotierpaste kann auch mit größeren Mengen als der beschriebenen 2 ml (üblicherweise 2 ml bis 5 ml pro oben beschriebener

Ansatzgröße) durchgeführt werden. Es versteht sich von selbst, dass alle der beschriebenen Pastensynthesen auch mit borhaltigen Vorläufern, die den Phosphor-Precursor substituieren, durchgeführt werden können.

5

10

15

20

25

30

35

Liste der Abbildungen

- 5 **Fig. 1:** Aufnahme eines Wafers bedruckt und getrocknet mit einer Dotierpaste gemäß Beispiel 2.
- Fig. 2:** Mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, für 10 Minuten dotiert mit einer Paste gemäß Beispiel 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche nach der Reinigung.
- 10 **Fig. 3:** Mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, für 20 Minuten dotiert mit einer Paste gemäß des Beispiels 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche nach der Reinigung.
- 15 **Fig. 4:** Mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, für 30 Minuten dotiert mit einer Paste gemäß Beispiel 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche und die Grenze zwischen bedrucktem und nichtbedrucktem Bereich nach der Reinigung.
- 20 **Fig. 5:** Mikroskopische Aufnahme eines einseitig polierten Wafers, für 10 Minuten dotiert mit einer Paste gemäß Beispiel 2. Die Aufnahme zeigt die Waferoberfläche und die Grenze zwischen bedrucktem und nicht bedrucktem Bereich nach der Reinigung.
- 25 **Fig. 6:** Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 40 minütiger Behandlung mit einer Dotierpaste gemäß Beispiel 3 im Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor).
- 30 **Fig. 7:** Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 40 minütiger Behandlung mit einer Dotierpaste gemäß Beispiel 3 im Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor).
- 35 **Fig. 8:** Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 20 minütiger Behandlung mit der Dotierpaste gemäß Beispiel 8

im einem Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor). Das Profil wurde in dem der Paste bedruckten Bereich gemessen; Schichtwiderstand: 23 Ω/sqr .

5

Fig. 9: Dotierprofil (ECV-Profil) eines einseitig polierten monokristallinen Wafers nach 20 minütiger Einwirkung der der Dotierpaste gemäß Beispiel 8 im Muffelofen bei 900 °C (blau = Phosphordotierung, rot = Basisdotierung, Bor); Aufnahme des Profils in einem Abstand von ~4 mm außerhalb des mit der Paste bedruckten Bereichs; Schichtwiderstand: 54 Ω/sqr .

10

Fig. 10: Aufnahme eines mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers. nach der zweiminütiger Temperung auf der Heizplatte.

15

Fig. 11: Mikroskopische Aufnahme des mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers. nach zweiminütiger Temperung auf der Heizplatte.

20

Fig. 12: Aufnahme eines mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers nach der Dotierung im Muffelofen.

25

Fig. 13: Mikroskopaufnahme des mit Dotierpaste mittels Siebdruck bedruckten Bereiches eines einseitig polierten monokristallinen Siliziumwafers nach der zweiminütigen Temperung auf der Heizplatte.

30

Fig. 14: Dotierprofil (ECV-Messung) eines einseitig polierten Siliziumwafers, bedruckt mit der erfindungsgemäßen Dotierpaste (Schichtwiderstand im Mittel 26 Ω/sqr).

35

Fig. 15: Aufnahme eines mit Dotierpaste gemäß des Beispiels 17 mit Siebdruck bedruckten Bereiches eines texturierten monokristallinen Siliziumwafers nach der Trocknung auf der Heizplatte.

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von druckbaren, hochviskosen Oxidmedien (Viskosität >500mPas) in Form von Dotiermedien, dadurch gekennzeichnet dass eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von Alkoxysilanen und/oder Alkoxyalkylsilanen mit
- 10 a) symmetrischen und asymmetrischen Carbonsäureanhydriden
i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen und/oder
ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
oder
b) mit starken Carbonsäuren
i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen und/oder
15 ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
oder
c) unter Kombination der Varianten a) und b)
i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen und/oder
20 ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung pastöse, hochviskose Dotiermedien (Dotierpasten) hergestellt werden.
- 25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die verwendeten Alkoxysilane und/oder Alkoxyalkylsilane gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder verschiedene dieser aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können.
- 30 3. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, wobei die borhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester.
- 35 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die phosphorhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe

Phosphor(V)-oxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester und Phosphonsäureester mit alpha- und beta-ständigen siloxanfunktionalisierten Gruppen.

- 5
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass als starke Carbonsäuren Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, 10 Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure verwendet werden.
- 15
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die druckbaren Oxidmedien in Form von Dotiermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder -Gelen, unter Verwendung von Alkoholaten/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, Arsens oder Bleis, sowie deren Mischungen, hergestellt werden.
- 20
7. Oxidmedien, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 6, 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 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ enthalten und/oder Mischungen höheren Grades, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, Arsens oder 25 Bleis während der Herstellung ergeben.
- 30
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgelieft wird und das erhaltene Produkt, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels wieder in Lösung gebracht wird oder mit Hilfe von intensiv scherender Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand retransformiert wird und durch erneute partielle oder vollständige Strukturrückholung 35 (Gelierung) retransformiert wird.

- 5 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verbesserung der Stabilität den Oxidmedien „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxymethylalkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogenalkylsilane und deren Derivate zugesetzt werden.
- 10 10. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 als Dotiermedium in der Bearbeitung von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen.
- 15 11. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen und Weiterer, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität aufweisen.
- 20 12. Verwendung zur Herstellung einer griff- und abriebfesten Schicht auf Siliziumwafern, dadurch gekennzeichnet, dass das auf der Oberfläche verdruckte Oxidmedium, welches hergestellt ist nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9, in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 750 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 500 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 °C und 400 °C, unter Anwendung von einem oder mehreren, sequentiell durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet wird, wodurch sich eine griff- und abriebsfeste Schichten mit einer Dicke von 25 30 bis zu 500 nm bilden können.
- 35 13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die auf den Oberflächen verglasten Schichten durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 750 °C und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, besonders bevorzugt zwischen 850 °C und 1000 °C, siliziumdotierende Atome, wie Bor und/oder Phosphor, an

das Substrat abgeben, wodurch die Leitfähigkeit des Substrates beeinflusst wird.

- 5 14. Verwendung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass durch Temperaturbehandlung der aus den aufgedruckten Oxidmedien gebildeten Schichten eine simultane Co-Diffusion unter Bildung von von n- und p-Typ-Schichten erfolgt.
- 10 15. Verwendung gemäß der Ansprüche 12, 13 oder 14, 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.
- 15 16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 – 15, dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 a. Siliziumwafer mit den Oxidmedien als Dotiermedien bedruckt werden, die aufgedruckten Dotiermedien angetrocknet, verdichtet und anschließend einer nachträglichen Gasphasendiffusion mit Phosphorylchlorid ausgesetzt werden, wodurch hohe Dotierungen in den bedruckten Bereichen erhalten werden und geringere Dotierungen in den Bereichen, die ausschließlich der Gasphasendiffusion ausgesetzt sind,
- 25 oder
- b. auf dem Siliziumwafer ganzflächig deponiertes Oxidmedium als Dotiermedium angetrocknet und/oder verdichtet wird und aus der verdichteten Paste mit Hilfe von Laserbestrahlung, die lokale Dotierung des darunter liegenden Substratmaterials initiiert wird, oder
- 30 c. der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird, gegebenenfalls durch alternierende Strukturen, die gedruckten Strukturen angetrocknet und verdichtet werden und mit geeigneten Diffusionsbarrierematerialien,
- 35 wie Sol-Gel-basierten oder PECVD-basierten Siliziumdioxidschichten verkapselt werden

5 17. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 – 16,
dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Verdrucken der
erfindungsgemäßen Oxidmedien, deren Antrocknung und Verdichtung
und/oder der Dotierung durch Temperaturbehandlung die entstandenen
Glasschichten mit einer Säuremischung, enthaltend Flusssäure und
gegebenenfalls Phosphorsäure, geätzt werden und hydrophobe
Siliziumwaferoberflächen erhalten werden, wobei die verwendete
Ätzmischung als Ätzmittel Flusssäure in einer Konzentration von 0,001
10 bis 10 Gew.-% oder 0,001 bis 10 Gew.-% Flusssäure und 0,001 bis 10
Gew.-% Phosphorsäure im Gemisch enthält.

15 18. Verwendung gemäß Anspruch 17 dadurch gekennzeichnet, dass die
Oxidmedien unter gleichzeitiger Verwendung von borhaltigen und
phosphorhaltigen Verbindungen hergestellt worden sind.

20

25

30

35