Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter unter Verwendung einer verbesserten Ätzpastenzusammensetzung, welche eine wesentlich verbesserte Selektivität gegenüber Siliziumschichten aufweist.

Stand der Technik

Selektive Emitter aufweisende Solarzellen werden bereits in großen Stückzahlen mit bekannten Produktionsprozessen in der Massenfertigung hergestellt. Die Gründe für die Produktion von selektive Emitter aufweisende Solarzellen liegen in einem höheren Wirkungsgrad gegenüber bekannten Standardsolarzellen. Dieser Vorteil kommt dadurch zustande, dass Solarzellen mit selektiven Emittern einen erheblich niedrigeren Kontaktwiderstand unter dem Metallkontakt besitzen. Darüber hinaus ergibt sich eine verbesserte Passivierung auf der Vorderseite der Zelle und der schwach dotierten Region zwischen den Metallkontakten.

Bereits in den 1970er Jahren gab es Konzepte für die Herstellung von selektiven Emittern, jedoch waren danach zwei getrennte Prozesse zur Diffusion des Phosphors erforderlich, wobei die jeweils nicht zu dotierenden Bereiche mit einer Maske verdeckt werden mussten. Diese doppelte Dotierung ist nicht nur teuer, sie ist auch nachteilig hinsichtlich der Lebensdauer der erzeugten Ladungsträger. Und zwar ist nach diesem früheren Vorgehen ein zweimaliges Erhitzen der Si-Wafer während des Diffusionsvorgangs erforderlich, wodurch sich die Lebensdauer der Ladungsträger in den dünnen kristallinen Wafern erheblich verkürzen kann.

Auf diesen damals entwickelten Konzepten bauen auch heute noch inzwischen weiterentwickelte Verfahren auf.

So wurde durch A. Dastgheib-Shirazi et al. in einer Veröffentlichung zu einem Vortrag mit dem Titel "Selective Emitter for Industrial Solar Cell Production: A Wet Chemical Approach Using a Single Side Diffusion Process" (Proc. 23rd.

EU PVSEC, Valencia, 2008 pp. 1197) ein Verfahren beschrieben, worin in einem einzigen Diffusionsschritt selektive Emitter in mono- und multikristallinen Siliziumsolarzellen erzeugt werden. Dabei erfordert der nasschemische Ätzschritt des Wafers eine Abdeckung bzw. Abschirmung durch eine säureresistente Barriereschicht der Regionen auf der Vorderseite, an denen eine Metallisierung erfolgen soll. Nach diesem Verfahren sind sowohl für die Erzeugung der Emitterstrukturen als auch für die anschließende Entfernung der säureresistenten Barriereschicht nasschemische Verfahrensschritte erforderlich.

Auch in den durch P. Ferrada et al. [„Diffusion through semitransparent barriers on p-type silicon wafers" (International Solar Energy Research Center – ISC Konstanz, Germany; Bosch Solar Energy AG, Germany), 24th European Photovoltaic Energy Conference, 21 – 25. September 2009, Hamburg] untersuchten Verfahren zur Herstellung von selektiven Emittern wird in einem Zwischenschritt eine Oxidation zur Bildung einer Barriereschicht durchgeführt. Hierbei wurde gefunden, dass eine hohe Effektivität der hergestellten Solarzelle nur erzielt werden kann, wenn sowohl nach erfolgter Phosphor-Dotierung die Barriereschichten vollständig entfernt werden können als auch Reste von Chemikalien, die zur Durchführung der verschiedenen Prozessschritte benötigt werden, in den zwischendurch erfolgenden Reinigungsschritten ohne Spuren zu hinterlassen entfernt werden können.

In einer anderen Veröffentlichung von Dastgheib–Shirazi, A. et al. [„INSECT: An inline selective emitter concept with efficiencies at at competitive process costs improved with inkjet masking process"; (University of Konstanz, Department of Physics, Konstanz, Germany, Gebr. Schmid GmbH, Germany), Preprint 24th EU PVSEC, September 21 – 25 2009, Hamburg] wird die Herstellung von selectiven Emittern auf monokristallinen Wafern beschrieben, wobei nach einer chemischen Texturierung unter alkalischen Bedingungen ein in-line Diffusionsschritt zur Bildung der Emitter erfolgt. Jedoch ist es nach dieser Methode erforderlich, Flächen, die anschließend metallisiert werden sollen, mit einem gegen Säure resistenten heiß schmelzenden Wachs zu schützen. Die nicht geschützten Regionen der Oberfläche werden geätzt, wie in der erstgenannten Veröffentlichung desselben Autors beschrieben. Anschließend, nach der Entfernung der Maskierung, werden die behandelten

Wafer gereinigt, bevor sie mit einer PECVD-SiN_xAR-Schicht versehen werden. Die Metallisierung erfolgt in einem Siebdruckverfahren und durch Sintern.

In den Prozessfließbildern Abbildung 1 und Abbildung 2 sind die Verfahrensschritte dargestellt, die bei der Herstellung von zweistufigen selektiven Emittern bislang durchlaufen werden. Diese Herstellungsmethoden sind bereits in der industriellen Produktion von Solarzellen eingeführt.

Nach Verfahrensvariante A, wie in Abbildung 1 dargestellt, umfasst die Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emittern folgende Schritte:

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidaler Struktur
2. Phosphordotierung (100Ω/sq Diffusion von $POCl_3$) und PSG-Ätzen
3. Maskierung (PE-CVD SiN_x)
4. Selektive Öffnung der Maskierung durch Ätzen mit Ätzpasten oder durch Laser
5. Phosphordotierung (40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$) und PSG-Ätzen
6. Siebdruck zur Metallisierung Oberfläche und Rückseite / Sintern
7. Kantenisolierung

Nach Verfahrensvariante B, wie in Abbildung 2 dargestellt, umfasst die Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emittern folgende acht Schritte:

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidaler Struktur
2. Maskierung durch thermische Abscheidung von SiO_2
3. Selektive Öffnung der Maskierung durch Ätzen mit Ätzpasten oder durch Laser
4. Phosphordotierung (40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$) und PSG-Ätzen
5. Phosphordotierung (100Ω/sq Diffusion von $POCl_3$) und PSG-Ätzen
6. Maskierung mit Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition“ (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
7. Siebdruck zur Metallisierung Oberfläche (Frontseite) und Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).
8. Kantenisolierung

Seit 2007 ist eine Verfahrensvariante C bekannt, wie in Abbildung 3 dargestellt, (vorgestellt auf der PVSEC Konferenz 2007), wodurch Solarzellen mit einstufigen selektiven Emittern herstellbar sind, welche ausreichende Effektivitäten aufweisen und Prozesstauglich sind.

Diese Verfahrensvariante C umfasst die folgenden neun Schritte, welche auch in Abbildung 3 dargestellt sind:

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidalen Strukturen
2. Phosphordotierung (40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
3. Lokales Auftragen der Ätzmaske durch Inkjet-drucken
4. Lokales Ätzen der PSG- und Silizium-Schicht mit einer HF/HNO_3-Lösung, um eine Leitfähigkeit von 100Ω/sq zu erzielen (PSG = Phosphor Silicate Glass)
5. Entferung (stripping) der Ätzmaske
6. PSG Ätzung
7. Maskierung mit Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
8. Siebdruck zur Metallisierung Oberfläche (Frontseite) und Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring)
9. Kantenisolierung

Bei dieser Verfahrensvariante wird der Wafer nur einmal ganzflächig stark dotiert. Zu diesem Zweck wird der Wafer für etwa eine Stunde bei Temperaturen von etwa 800 – 850 °C mit $POCl_3$ behandelt. Dabei diffundiert Phosphor in die Oberfläche des Wafers. Gleichzeitig wird dadurch die Leitfähigkeit auf etwa 50 Ohm/sq (Ω/sq) eingestellt. Anschließend wird eine Polymerpaste in einem speziellen Sieblayout, d. h. einem Linienmuster, aufgedruckt. Nach dem Trocknen ist das in der ausgehärteten Paste enthaltene Polymer gegen einen Angriff durch eine Säuremischung, bestehend aus HF und HNO_3 beständig und wirkt als Ätzresist. Der bedruckte und getrocknete Wafer wird in eine entsprechende HF/HNO_3- Säuremischung getaucht und die nicht bedruckten Waferflächen werden abgeätzt. Für den Ätzschritt werden die Ätzbadkonzentration und die Verweildauer darin auf die gewünschte Ätztiefe bzw. auf den gewünschten Schichtwiderstand eingestellt.

Die Ätzung wird beendet, wenn ein Schichtwiderstand von 100 Ohm/sq erreicht ist.

Im nächsten Prozessschritt wird in diesem Verfahren das Polymer (Ätzresist) mit Hilfe einer alkalischen Lösung wieder entfernt. Anschließend ist es möglich, das durch eine Polymerschicht (Resist) verdeckte PSG-Glas (Phosphorsilicatglas) mit Hilfe von Flußsäure zu entfernen. Der Wafer wird gespült, getrocknet und gelangt zur Abscheidung der ARC Schicht (Antireflektionsschicht). Diese Maskierung mit einer Antireflexionsschicht (ARC Deposition) erfolgt mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x). Eine Silberpaste wird zur Vorderseitenkontaktierung und eine Aluminiumpaste als Rückseiten Back Surface Field verdruckt und im Bandofen gefeuert (ausgeheizt).
Im letzten Verfahrensschritt erfolgt die Kantenisolierung auf der Vorderseite mittels Laser.

Nachteil dieses Verfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emittern sind die vielen Prozessschritte, die zeit- und kostenintensiv sind.

Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emittern und hoher Effektivität zur Verfügung zu stellen, durch welches Zeit und Kosten sowie Verfahrensschritte eingespart werden können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, durch das Solarzellen mit erhöhter Lebensdauer der durch die Dotierung erzeugten Ladungsträger in den relativ dünnen Wafern erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung

Versuche mit verschiedenen Ätzpastenzusammensetzungen haben überraschenderweise gezeigt, dass diese Aufgabe durch die Verwendung von neuen phosphorsäurehaltigen Ätzpastenzusammensetzungen und eine Veränderung des Verfahrens gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emittern mit einstufiger Diffusion, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und eine darunter liegende Silizium-Schicht mit einer Ätzpaste geätzt werden.

Insbesondere unterscheidet sich dieses erfindungsgemäße Verfahren von bisher bekannten Verfahren dadurch, dass die Bildung des selektiven Emitters unter Verwendung einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste erfolgt, die eine Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und eine darunter liegende Silizium-Schicht in einem Verfahrensschritt ätzt.

Als besonders vorteilhaft hat sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erwiesen, dass durch die Ätzung der Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und einer darunter liegenden Silizium-Schicht eine Siliziumoberfläche mit erhöhter Mikro-Rauhigkeit gegenüber der eigentlichen Textur erhalten wird, weil hierdurch die durch das Verfahren hergestellte Solarzelle eine erhöhte Effektivität aufweist.

Vorteilhafter Weise kann das erfindungsgemäße Verfahren so ausgestaltet werden, dass nach erfolgter Texturierung der Oberfläche des Siliziumwafers mit pyramidaler oder amorpher Struktur, die Oberfläche mit einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste behandelt wird, wodurch eine erhöhte Mikro-Rauhigkeit der eigentlichen Textur erzielt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform (Abbildung. 4) umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter die Verfahrensschritte:

I. Texturierung der Oberfläche
II. Phosphordotierung (~40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. Lokales Ätzen der PSG- und Silizium-Schicht, wodurch eine Leitfähigkeit Im bereich von ~90 – 100 Ω/sq erzielt wird (PSG = Phosphor-Silicat-Glas) und Reinigung des Wafers.
IV. PSG Ätzung

V. Maskierung mit Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
VI. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).
VII. Kantenisolierung

Es ist aber auch möglich, das Verfahren durchzuführen, indem Verfahrensschritte in geänderter Reihenfolge durchgeführt werden. Es wird dadurch ein vergleichbares Ergebnis erhalten. Nach Änderung der Reihenfolge, wie in Abbildung 5 wiedergegeben, umfasst das geänderte, erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter die folgenden Verfahrensschritte:

I. Texturierung der Oberfläche
II. Phosphordotierung (~40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. PSG Ätzung
IV. Lokales Ätzen der Silizium-Schicht und Reinigung des Wafers, wodurch eine Leitfähigkeit Im Bereich von ~90 – 100 Ω/sq erzielt wird.
V. Maskierung mit Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
VI. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).
VII. Kantenisolierung

Die Reinigung des Wafers erfolgt direkt nach dem Ätzen. In beiden Ausführungsformen kann die Reinigung des Wafers mit VE Wasser und/oder 0,05% KOH Lösung erfolgen.

Wird gleichzeitig eine Rückseitenkantenisolation durchgeführt, umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter die folgenden Verfahrensschritte (siehe Abbildung 6):

I. Texturierung der Oberfläche
II. Phosphordotierung (~40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. Rückseitenkantenisolation mit SolarEtch SiD Paste , oder ganzflächiges Rückseitenätzen mit HNO3/HF Lösung.

IV. Lokales Ätzen der PSG- und Silizium-Schicht, wodurch eine Leitfähigkeit Im Bereich von ~90 – 100 Ω/sq erzielt wird (PSG = Phosphor-Silicat-Glas)
V. Reinigung des Wafers mit VE Wasser und/oder 0,05% KOH Lösung
VI. PSG Ätzung
VII. Maskierung mit Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
VIII. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring)

Auch in diesem Fall ist es möglich die verschiedenen Verfahrensschritte in geänderter Reihenfolge auszuführen. Nach Änderung der Reihenfolge (siehe Abbildung 7) und Rückseitenkantenisolation umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter die Verfahrensschritte in folgender Reiehnfolge:

I. Texturierung der Oberfläche
II. Phosphordotierung (~40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. Rückseitenkantenisolation mit SolarEtch SiD Paste , oder ganzflächiges Rückseitenätzen mit HNO3/HF Lösung.
IV. PSG Ätzung
V. Lokales Ätzen der Silizium-Schicht, wodurch eine Leitfähigkeit Im bereich von ~90 – 100 Ω/sq erzielt wird.
VI. Reinigung des Wafers mit VE Wasser und/oder 0,05% KOH Lösung
VII. Maskierung mit Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
VIII. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).

Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe trägt insbesondere die Verwendung einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste bei, welche in dem beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emittern eingesetzt werden kann.

Hierzu sind besonders Phosphorsäure-haltige Ätzpasten geeignet, die Phosphorsäure in einer Menge von 25 bis 80 Gew.-% enthalten.

Neben der Phosphorsäure enthalten diese erfindungsgemäßen Pasten ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in einer Menge von 20 bis 40 Gew.-%. Besonders geeignete Lösungsmittel sind in diesem Fall Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Dimethylsulfoxid und gamma-Butyrolacton, die rein oder im Gemisch eingesetzt werden können.

Bevorzugt enthalten diese Zusammensetzungen mindestens einen nichtpartikulären Verdicker. Insbesondere sind in diesen Pasten nichtpartikuläre Verdicker, ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon und Hydroxypropylcellulose, geeignet, die rein oder im Gemisch enthalten sein können. Besonders gute Eigenschaften weisen entsprechende Pasten auf, die einen partikulären Verdicker ausgewählt aus der Gruppe Ruß, niedrigschmelzender Wachspartikel, rein oder im Gemisch enthalten.

Für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich ganz besonders gut Pasten , die sowohl nichtpartikuläre als auch partikuläre Verdicker enthalten. Vorzugsweise sind entsprechende Verdicker in den Pasten in einer Menge von 20 – 35 Gew.-% enthalten.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Durch Versuche wurde überraschenderweise gefunden, dass durch Verwendung einer neuen phosphorsäurehaltigen Ätzpastenrezeptur sehr gute Ätzergebnisse bei der Ätzung von Phosphor-Silicat-Glas (PSG oder Phosphorglas) erzielt werden können. Vorteilhafterweise kann dabei gleichzeitig eine darunterliegende Siliziumschicht geätzt werden. Durch Ätzversuche mit den neuen Ätzpastenformulierungen wurde gefunden, dass letztere eine gute Selektivität gegenüber Siliziumschichten aufweisen, so dass eine gleichmäßige und vollständige Ätzung durchgeführt werden kann.

Es hat sich gezeigt, dass durch die Integration der neuen Ätzpastenzusammensetzungen der Herstellungsprozess von Solarzellen mit selektivem Emitter erfolgreich vereinfacht und kostengünstiger gestaltet werden kann. Die gleichzeitige Ätzung der PSG- und der darunterliegenden Silizium-Schicht, insbesondere aber auch die vollständige Ätzung der

Siliziumschicht, hat zur Folge, dass durch das verbesserte Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung Solarzellen mit selektiven Emittern und einstufiger Dotierung hergestellt werden können, welche einen höheren Wirkungsgrad aufweisen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Wafer nach der sauren Texturierung mit HF und HNO_3 oder alkalischer Texturierung mit KOH und Isopropanol an der Oberfläche ganzflächig stark dotiert. Hierfür wird unter Einsatz von $POCl_3$ bei Temperaturen von etwa 800-850°C während einer Verweilzeit von etwa 30 bis 90 Minuten mit Phosphor dotiert. Durch die Dotierung wird die Leitfähigkeit der Zellenvorderseite auf etwa 35 – 50 Ohm/sq eingestellt. Anschließend wird die neue Ätzpaste mit einem speziellen Sieblayout, vorzugsweise mit einem breiten Linienmuster (1,7mm Linienbreite und 200µm Linienabstand), auf die Vorderseite gedruckt und der bedruckte Wafer erhitzt. Die Waferoberfläche wird auf eine Temperatur von 300°C bis 380°C erhitzt. Die Heizdauer liegt im Bereich von 1 min bis 3 min. Das Erhitzen wird vorzugsweise in einem Bandofen durchgeführt. Während des Heizschrittes wird sowohl die PSG- als auch die Siliziumschicht geätzt. Die Ätzung ist abgeschlossen, wenn ein Schichtwiderstand von im Bereich von 90 bis 100 Ohm/sq erreicht worden ist. Nach einer einfachen Reinigung mit VE Wasser und/oder mit einer basischen KOH-Lösung (0,05% bis 1%) wird im nächsten Prozessschritt das PSG-Glas (Phosphorglas) mit Hilfe von Flußsäure entfernt. Der Wafer wird erneut mit VE Wasser gespült, getrocknet und gelangt zur Abscheidung der ARC-Schicht (Antireflektionsschicht). Hierfür wird bevorzugt PE-CVD Siliciumnitrid (PECVD = plasma enhanced chemical vapor deposition) abgeschieden. Auf der Vorderseite wird mit einer Silberpaste zur Vorderseitenkontaktierung und auf der Rückseite mit einer Aluminiumpaste zur Rückseitenkontaktierung bedruckt und die so behandelten Wafer im Bandofen erhitzt (ausgeheizt). Die Kantenisolation erfolgt mittels Laser.

Dementsprechend umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter und einstufiger Dotierung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzpastenzusammensetzung folgende Verfahrensschritte, die in Abbildung 4 wiedergegeben sind:

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidalen Strukturen
2. Phosphordotierung (~40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
3. Lokales Ätzen der PSG- und Silizium-Schicht mit einer erfindungsgemäßer Ätzpaste, um eine Leitfähigkeit von ~100Ω/sq zu erzielen (PSG = Phosphor Silicate Glass)
4. PSG Ätzung
5. Abscheidung der Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
6. Siebdruck zur Metallisierung Oberfläche (Frontseite) und Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring)
7. Kantenisolierung

Im Vergleich zu dem bekannten Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter umfasst das erfindungsgemäße Verfahren nur sieben Verfahrensschritte. Somit ist es möglich, durch das geänderte Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzpastenzusammensetzungen sowohl Zeit als auch Chemikalien einzusparen, die für die beiden entfallenen Schritte erforderlich gewesen wären. Dadurch gestaltet sich gleichzeitig auch das gesamte Herstellungsverfahren kostengünstiger.

Zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emitter zeigt das erfindungsgemäße Verfahren und die dadurch hergestellten Solarzellen folgende Vorteile auf gegenüber den bekannten Verfahren A, B und C:

1. Weniger Verfahrensschritte zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emitter (beispielsweise nur sieben Verfahrensschritte anstatt der üblichen neun Verfahrensschritte);
2. Geringere Kosten zur Durchführung des gesamten Verfahrens;
3. Umweltfreundlicheres Verfahren, weil ein Ätzschritt mit einer Säuremischung, bestehend aus einer HF/HNO_3-Mischung, entfällt und dadurch die Bildung von Nitrosen Gasen vermieden wird;
4. Die erhaltenen Solarzellen weisen eine höhere Effizienz, bzw. höhere Zellenwirkungsgrade auf als Standardsolarzellen.

Neben diesen Verfahrensvorteilen und dem höheren Wirkungsgrad der hergestellten Solarzellen wurde überraschend festgestellt, dass nach der

Ätzung mit der erfindungsgemäßen neuen, phosphorsäurehaltigen Ätzpaste die Siliziumoberfläche eine erhöhte Rauhigkeit aufweist. Durch diese erhöhte Rauhigkeit wird die Antireflexwirkung der bereits texturierten Oberfläche nochmals erhöht. Dieses beeinflusst wiederum die Effizienz der hergestellten Solarzelle positiv.

Auf mikroskopischen Aufnahmen mit 1000-facher Vergrößerung ist diese erhöhte Rauhigkeit sehr gut sichtbar.
In Abbildung 8 ist ein Teil der Oberfläche eines Wafers entsprechend behandelt, während der andere Teil unbehandelt ist, d. h. der Bereich rechts des Balkens ist unbehandelt und der Bereich auf der linken Seite des Balkens ist mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste zusätzlich geätzt worden. Es ist deutlich sichtbar, dass der Bereich 1 (linke Seite) eine deutlich höhere Oberflächenrauhigkeit der Körnung gegenüber dem ungeätzten Bereich 2 (rechte Seite) zeigt. Diese deutlich sichtbare Micro-Rauhigkeit auf der eigentlichen Textur reduziert die Sonnenlichtreflexion und führt so gleichzeitig zu einer Effizienzsteigerung der Solarzelle.

Durch eine entsprechende Analyse lässt sich zeigen, dass sowohl der mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste geätzte als auch der nicht geätzte Bereich der Siliziumoberfläche aus reinem Silizium besteht und nach der Reinigung keine Verunreinigungen aufweist durch eindiffundierten Phosphor oder infolge der Verwendung einer Ätzpaste. Dieser Nachweis ist mittels EDX-Analyse ohne großen Aufwand möglich. Wie in den Abbildungen 9 und 10 zu sehen ist, zeigen die EDX-Analysen sowohl der geätzten als auch der ungeätzten Oberfläche, dass beide Flächen aus vergleichbar reinem Silizium bestehen. Bei der EDX-Analyse handelt es sich um eine energiedispersive Röntgenanalyse, die eine schnelle und punktgenaue Elementbestimmung in der Werkstoffanalyse erlaubt.

Monokristalline bzw. multikristalline Solarzellen werden typischerweise aus massiven gezogenen Siliziumstäben, respektive aus gegossenen Siliziumblöcken, mit Hilfe von Drahtsägen herausgeschnitten (Dietl J., Helmreich D., Sirtl E., Crystals : Growth, Properties and Applications, Vol. 5 Springer Verlag 1981, S. 57 und 73). Eine Ausnahme davon bildet das nach dem EFG-Verfahren (Edge-defined Film-fed Growth) gezogene Silizium

(Wald, F. V.; Crystals : Growth, Properties and Applications, Vol. 5 Springer Verlag 1981, S 157).

Zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können entsprechend hergestellte monokristalline bzw. polykristalline Siliziumwafer eingesetzt werden, die wiederum mit Bor dotiert sein können [p-type Silizium, 5" size (125 x 125 mm, D 150 mm), Dicke: 200 – 260 µm, Widerstand: 1,0 – 1,5 Ω.cm].

Wie oben schon angedeutet, werden die Wafer üblicherweise aus mono- oder polykristallinen Siliziumstäben gesägt. Die so erhaltenen gesägten mono- bzw. multikristallinen Siliziumwafer haben eine rauhe Oberfläche, auch als Sägeschaden bezeichnet, mit Rauhtiefen von ca. 20-30 µm. Für die weitere Verarbeitung der Wafer zu Solarzellen, insbesondere aber zur Erzielung eines möglichst hohen Wirkungsgrades, ist eine sogenannte Sägeschadenätzung (engl. Damage Etch) notwendig. Bei dieser Sägeschadenätzung werden, neben der eigentlich beabsichtigten Entfernung des Sägeschadens (eine sehr stark geschädigte Oberflächenregion des Wafers mit mehreren µm Tiefe) die in den Gräben der Oberfläche befindlichen Kontaminationen entfernt. Hierbei handelt es sich insbesondere um Metallabrieb vom Sägedraht, aber auch Schleifmittelspuren. Solch eine Ätzung wird typischerweise in ca. 30 %-iger Kali- oder Natronlauge bei Temperaturen von etwa 70 °C vorzugsweise höher, insbesondere bei 90 °C durchgeführt. Bedingt durch die unter diesen Bedingungen relativ niedrigen Ätzraten von ca. 2 µm/min können Ätzzeiten von 10 Minuten und gegebenenfalls länger notwendig sein, um den gewünschten Effekt zu erreichen. Üblicherweise wird auf diese Weise beidseitig des Wafers eine Si-Schicht von etwa 7 µm Dicke entfernt.

Durch diese Ätzung wird eine rauhe Oberfläche auf dem Substrat erzeugt. Die dabei an der Oberfläche erzielten Öffnungswinkel sind jedoch sehr flach und für eine Reflexionsminderung oder gar zur Minderung von Mehrfachreflexionen an der Oberfläche völlig ungeeignet. Solche Reflexions-Effekte sind aber zur Erzielung hoher Wirkungsgrade der Zelle erwünscht. Eine Vielzahl von Veröffentlichungen und Patenten beschäftigt sich daher mit der Reflexionsminderung an Solarzellen jeglichen Typs z. B. auch für amorphe Solarzellen (z. B. in US 4,252,865 A).

Abbildungsliste mit Erklärungen:

Abb. 1: Verfahrensvariante A eines Standardverfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter mit zweistufiger Dotierung

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
2. PSG-Ätzen, bzw. Phosphordotierung (PSG = Phosphor-Silikat-Glas), 100Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
3. Abscheidung der Antireflexionsschicht durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) von Siliziumnitrid (PECVD SiN_x)
4. Öffnen der Maskierung mit Ätzpaste oder Laser
5. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
6. Siebdrucken zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließenden Sintern (cofiring)
7. Kantenisolierung

Abb. 2: Verfahrensvariante B eines Standardverfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter mit zweistufiger Dotierung

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
2. Maskierung (thermische Abscheidung von SiO_2)
3. Öffnen der Maskierung mit Ätzpaste oder Laser
4. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
5. PSG-Ätzen, 100Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
6. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
7. Siebdrucken zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließenden Sintern (cofiring)
8. Kantenisolierung

Abb. 3: Verfahrensvariante C eines neueren Verfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter mit einstufiger Dotierung, umfassend neun Verfahrensschritte

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
2. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
3. Lokales Ink-jet-Drucken einer Ätzmaske
4. Lokales Ätzen der PSG-Schicht (Phosphor-Silikat-Glas-Schicht) und der Siliziumschicht mit HF/HNO_3-Lösung, um einen Leitfähigkeit von 100 Ω/sq zu erhalten.
5. Ablösen der Ätzmaske
6. PSG-Ätzen
7. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
8. Siebdrucken auf Front- und Rückseite zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließendem Sintern
9. Kantenisolierung

Abb. 4: Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
2. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
3. Aufdrucken von Solar Etch®, lokales Ätzen der PSG-Schicht (Phosphor-Silikat-Glas-Schicht) und Silizium-Schicht, um einen Widerstand von 100 Ω/sq zu erhalten.
4. Reinigung mit DI-Wasser und/oder 0,05%-iger KOH-Lösung
5. PSG-Ätzen
6. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
7. Siebdrucken auf Front- und Rückseite zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließendem Sintern
8. Kantenisolierung

Abb. 5: Darstellung des Verfahrens in veränderter Reihenfolge

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)

2. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
3. PSG-Ätzen
4. Aufdrucken von Solar Etch®, Si-Ätzen, um einen Widerstand von 100 Ω/sq zu erhalten.
5. Reinigung mit DI-Wasser und/oder 0,05%-iger KoH-Lösung
6. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
7. Siebdrucken auf Front- und Rückseite zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließendem Sintern
8. Kantenisolierung

Abb. 6: Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Rückseitenkantenisolation

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
2. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
3. Rückseiten-Kantenisolierung mit SolarEtch SiD oder HNO_3/HF
4. Aufdrucken von Solar Etch®, Lokales PSG- (Phosphor-Silikat-Glas) und Si-Ätzen, um einen Widerstand von 100 Ω/sq zu erhalten.
5. Reinigung mit DI-Wasser und/oder 0,05%-iger KoH-Lösung
6. PSG-Ätzen
7. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
8. Siebdrucken auf Front- und Rückseite zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließendem Sintern

Abb. 7: Darstellung des Verfahrens in veränderter Reihenfolge mit Rückseitenkantenisolation

Die in dieser Abbildung dargestellten Schritte sind folgende:

1. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
2. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)

3. Rückseiten-Kantenisolierung mit SolarEtch SiD oder HNO_3/HF
4. PSG-Ätzen
5. Aufdrucken von Solar Etch®, Si-Ätzen, um einen Widerstand von 100 Ω/sq zu erhalten.
6. Reinigung mit DI-Wasser und/oder 0,05%-iger KoH-Lösung
7. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
8. Siebdrucken auf Front- und Rückseite/Sintern (co-firing)

Abb. 8: Wirkung der erfindungsgemäßen Ätzpasten auf Siliziumoberflächen, Mikroskopische Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung welche auf der linken Seite der Markierung die behandelte Siliziumoberfläche zeigt und auf der rechten die unbehandelte Oberfläche

Abb. 9: EDX Analyse des mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste behandelten Bereichs 1 in Abb. 8

Abb. 10: EDX Analyse des unbehandelten Bereichs 1 in Abb. 8

Abb. 11: ECV Profil zur Phosphorkonzentration des „flachen" Emitters und des „tiefen" Emitters auf einem polierten Si-Wafer.

Abb.12: Darstellung des Wirkungsgrads einer erfindungsgemäß hergestellten Solarzelle mit einstufigem Emitter im Vergleich zur Standardsolarzelle durch Strom-Spannungs-Kennlinie

Messungen:
Isc = 5.283 A; Isc = 5.165
Voc = 625 mV; Voc = 618 618 mV
FF = 76.2 %; FF = 76.4 %
Eff = 16.94 %; Eff = 16.40 %

Abb. 13: Beispiel eines möglichen Drucklayouts (Siebausschnitt) zur Erzeugung einer selektiven Emitterstruktur auf einem Wafer

Als Beispiel wird ein Teilausschnitt für ein Drucksieb gezeigt (Anzahl der Streifen ca. 73, Breite 1,7 mm, Anzahl der Hauptbusbars 2, Breite 2,0 mm)

In der weiteren Beschreibung werden zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter und die darin verwendeten Ätzpasten gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese Beispiele dienen auch zur Veranschaulichung möglicher Verfahrensvarianten bzw. möglicher Variationen von geeigneten Pastenzusammensetzungen für den Ätzschritt. Aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips sind die Beispiele jedoch nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

Die in den Beispielen und der Beschreibung sowie in den Ansprüchen gegebenen Temperaturen gelten immer in °C. Wo nicht anders bezeichnet sind Gehaltsangaben als Gew.-% bzw. Gewichtsverhältnisse aufgeführt.

Weiterhin versteht es sich für den Fachmann von selbst, dass sich sowohl in den gegebenen Beispielen als auch in der übrigen Beschreibung die in den Zusammensetzungen enthaltenen Komponentenmengen in der Summe immer nur zu 100 Gewichts-, mol- oder Volumen-% 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 %-Angaben als Gew.-%, mit Ausnahme von Verhältnissen, die in Volumenangaben wiedergegeben sind.

Herstellung erfindungsgemäßer Solarzellen:

Üblicherweise wird eine Reflexionsminderung von Solarzellen durch eine Texturierung mit einer alkalischen Lösung, bevorzugt aus einer NaOH-Lösung und Isopropanol, oder mit einer saueren Lösung, bestehend aus einem Säuregemisch aus HF und HNO_3 erzielt.

Nach erfolgter Texturierung erfolgt eine Oberflächenreinigung mit säurehaltigen, wässrigen Lösungen, mit heißem demineralisiertem Wasser oder auch Behandlung im Heizofen in der folgenden Reihenfolge:
HF, HCl, HF, heißes demineralisiertes Wasser, HF, Behandlung im Heizofen

Nach der Reinigung der Waferoberfläche wird in einem Diffusionsschritt der einstufige Emitter (deep emitter) gebildet. Es handelt sich dabei um eine Batch-Verfahren, worin innerhalb von etwa einer Stunde, vorzugsweise innerhalb von etwa 70 Minuten bei einer Temperatur von höher 800 °C, maximal bei 895 °C, die Oberfläche des Wafers mit Phosphor dotiert wird. Zur Dotierung wird flüssiges $POCl_3$ eingesetzt. Nach etwa 70 Minuten ist die gewünschte Leitfähigkeit von etwa 40 Ohm/sq erreicht.

Sogenannte „shallow emitter" werden in den Siliciumwafern durch Ätzung mit geeigneten Ätzpasten erzeugt, wobei die Ätzpaste im Siebdruck aufgetragen wird. Beispielsweise kann hierzu eine Phosphorsäure-haltige Ätzpaste, wie z. B. isishape SolarEtch BES eingesetzt werden, oder alternative kann für den Ätzschritt eine KOH-haltige Ätzpaste, wie isishape SolarEtch SiS (enthält KOH), eingesetzt werden.

Der Auftrag der Paste kann mit einer Siebdruckmaschine, welche unter dem Namen „Baccini printer" (mit vier Kameras) gehandelt wird, erfolgen. Zum Verdrucken der Ätzpasten kann beispielsweise ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 280 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 25 µm eingesetzt werden. Der Bespannungswinkel des Siebes beträgt vorzugsweise 22,4°. Als Siebemulsion wird der Typ Azokol Z130 von Kissel & Wolf verwendet. Die Paste kann sehr gut mit einem Diamant-Rakel und 80 shore Rakelhärte verdruckt werden.
Für das Pastendrucken werden folgende Parameter eingestellt:
Absprung: 1,2 mm; Druck: 70 N;
Geschwindigkeit: 150 mm/s.
Die Ätzpaste wird mit einer Linienbreite von 1,7 mm und einem Linienabstand von 200 µm aufgetragen (siehe Skizze Abb.13). Zum Ätzen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 5 Minuten bis zu 400°C erhitzt (Die Ätzpaste wird auf diese Weise aktiviert). Hierfür wird ein Bandofen verwendet. Der Ofen ist in vier Heizzonen eingeteilt. Die Zone 1 ist auf 550°C eingestellt,

Zone 2 auf 400°C, Zone 3 auf 400°C und Zone 4 auf 300°C. Die Bandgeschwindigkeit beträgt 51cm/min. Der geätzte Wafer wird nun mit einer Inline Reinigungsanlage von Schmid gereinigt. Die Reinigung erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der Wafer in einem Durchlauf-Ultraschallbad (2 x 500W, 40kHz), in der zweiten Stufe beidseitig mit einem Wasserstrahl gereinigt und anschließend getrocknet (Druckluft).
Die PSG Glas-Ätzung und nasschemische Oberflächenreinigung wird mit HF, heißem demineralisiertem Wasser und nochmals mit HF durchgeführt.

Die einseitige LPCVD SiN_x- Abscheidung (LPCVD = Low Pressure Chemical Vapor Deposition) wird bei bis 790°C durchgeführt.
Die Prozessdauer zur Abscheidung einer Schichtdicke von 90 nm beträgt 2h. Als Reaktionsgase werden zur Si_3N_4-Abscheidung Dichlorsilan and NH_3 verwendet.

Die Kantenisolierung kann durch Inline-Laser-Kantenisolierung erfolgen, kann aber auch durch ein geeignetes Ätzverfahren erfolgen.

Die Herstellung der erforderlichen Rückseitenkontakte erfolgt unter den folgenden Bedingungen:

Der Auftrag der Paste erfolgt mit einer Siebdruckmaschine, welche unter dem Namen „Baccini printer" (mit vier Kameras) gehandelt wird. Standardmäßig wird mit Ag/Al-Paste gearbeitet. Für den beschriebenen Prozess wird die Paste DuPont, PV 502 verwendet. Zum Verdrucken der Paste wird beispielsweise ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 230 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 36 µm eingesetzt. Der Bespannungswinkel des Siebes beträgt vorzugsweise 45°. Als Siebemulsion wird der Typ ISAR von Koenen verwendet. Die Paste kann mit einem Diamant-Rakel mit 60 shore Rakelhärte sehr gut verdruckt werden. Für das Pastendrucken werden folgende Parameter eingestellt: Absprung: 1,2 mm; Druck: 70 N; Geschwindigkeit: 150 mm/s. Mit der Ag/Al Paste werden zwei Busbars mit den Abmessunge von 5 mm x 124mm auf die Rückseite gedruckt. Die gedruckte Pastendicke beträgt ca. 15 µm. Zum Trocknen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 3 Minuten auf bis zu 200°C erwärmt. Hierfür wird ein Bandofen verwendet.

Aluminum BSF Kontakt:

Der Auftrag der Paste erfolgt mit einer Siebdruckmaschine, welche unter dem Namen „Baccini printer" (mit vier Kameras) gehandelt wird. Für den beschriebenen Prozess wird die Aluminium Paste DuPont Comp. PV 381 verwendet. Zum Verdrucken der Paste kann beispielsweise ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 330 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 34 µm eingesetzt werden. Der Bespannungswinkel des Siebes beträgt vorzugsweise 45°. Als Siebemulsion wird der Typ ISAR von Koenen verwendet. Die Paste kann mit einem Diamant-Rakel und 60 shore Rakelhärte sehr gut verdruckt werden. Für das Pastendrucken werden folgende Parameter eingestellt: Absprung: 1,2 mm; Druck: 70 N; Geschwindigkeit: 150 mm/s. Mit der Standard-Al-Paste wird die gesamte Rückseite gedruckt. Die gedruckte Pastendicke beträgt ca. 22 µm. Die Pastenmenge liegt bei 2,64 mg/cm². Zum Trocknen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 3 Minuten auf bis zu 290°C erwärmt. Hierfür wird ein Bandofen verwendet.

Vorderseitenkontakt in den hochdotierten Bereichen (Linien):

Der Auftrag der Paste kann mit einer Siebdruckmaschine, welche unter dem Namen „Baccini printer" (mit vier Kameras) gehandelt wird, erfolgen. Für den beschriebenen Prozess wird die Silber Paste DuPont Comp. PV 145 verwendet. Zum Verdrucken der Paste wird ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 280 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 25µm eingesetzt. Der Bespannungswinkel des Siebes beträgt vorzugsweise 22,5°. Als Siebemulsion wird der Typ ISAR von Koenen verwendet. Die Paste kann mit einem Diamant-Rakel und 60 shore Rakelhärte sehr gut verdruckt werden. Für das Pastendrucken werden folgende Parameter eingestellt: Absprung: 1,2 mm; Druck: 70 N; Geschwindigkeit: 160 mm/s. Mit der Silberpaste wird das Forderseitenlayout mit 2 Busbars und Finger gedruckt. Die Linienbreite beträgt 80 µm und der Abstand zwischen den Fingern liegt bei 1,7 mm. Die Breite der Hauptbusbars beträgt 2 mm. Die gedruckte Pastendicke beträgt ca. 20 µm. Zum Trocknen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 3 Minuten auf bis zu 290°C erwärmt. Hierfür wird ein Bandofen verwendet.

Brennbedingungen:

- Die mit Metallpaste bedruckten Siliziumwafer werden durch einen IR-Bandofen transportiert und hierbei bis auf eine maximal Temperatur von 880°C gefeuert. Dieser Temperaturschritt dient sowohl zum Ausbrennen der organischen Pastenkomponenten als auch zum Sintern und Aufschmelzen der Metallpartikel und der Glasfrittenanteile. Hierdurch wird ein langzeitstabiler Oberflächenkontakt erzeugt (Stand der Technik: "Co-firing" und "ARC firing through"). Für das Ausbrennen wird im beschriebenen Prozess ein Bandofen mit 7 Zonen verwendet. Temperaturprofil: 250-350-400-480-560-560-880°C . Die Bandgeschwindigkeit beträgt 1,5 m/min.

Eigenschaften des selektiven Emitters:

Für das Ätzen des „shallow Emitters" wird die Ätzpaste isishape SolarEtch BES verwendet. Der zuvor dotierte „deep Emitter" mit einem Schichtwiderstand von 40 Ohm/sq wird auf einen Schichtwiderstand von 100 Ohm/sq geätzt. Hierfür ist eine Ätztiefe von etwa 40-50nm notwendig.

Die auf diese Weise erzeugten Emitter weisen charakteristische Profile der Phosphorkonzentration im Verhältnis zur Tiefe der Diffusion auf, wie in Abbildung 11 wiedergegeben ist.

Zur Charakterisierung der hergestellten Solarzellen werden Strom–Spannungs-Kennlinien (I-V) der hergestellten Solarzellen mittels Sonnenlichtsimulator (Xe ars Lampe) bei Standard Bedingungen (STC. 1000W/sqm, AM1.5, Temperatur: 25°C) gemessen (vgl. Abb. 12).

Entsprechende Messungen haben ergeben, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Solarzellen mit einstufigen selektiven Emittern mit um >0,5% gesteigertem Wirkungsgrad im Vergleich zu Wirkungsgraden von Standardsolarzellen hergestellt werden können.

Ätzpastenbeispiele:

Beispiel 1

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
125 g Phosphorsäure (85%)
75 g Diethylenglycolmonoethylether (DEGMEE) in Mischung mit DMSO (1:1)
wird unter starkem Rühren
14g Polyvinylpyrrolidon zugegeben.
Die klare homogene Mischung wird nun mit 64g Ruß versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Beispiel 2

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus

74,5 g Phosphorsäure (85%)
75 g Diethylenglycolmonoethylether (DEGMEE) in Mischung mit DMSO (1:1)
wird unter starkem Rühren
16g Polyvinylpyrrolidon zugegeben.

Die klare homogene Mischung wird nun mit 50 g Ceridust versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Beispiel 3

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus

165 g Phosphorsäure (85%)
85 g Diethylenglycolmonoethylether (DEGMEE) in Mischung mit DMSO (1:1)
wird unter starkem Rühren
17g Polyvinylpyrrolidon zugegeben.

Die klare homogene Mischung wird nun mit 70 g Ceridust 9202 F versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Beispiel 4

Alternative Ätzpaste mit KOH

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus

250 g KOH Lösung (60%)
520g Gamma-Butyrolacton
wird unter starkem Rühren
15g Hydroxypropylcellulose zugegeben.

Die klare homogene Mischung wird nun mit 70 g Ceridust 9202 F versetzt und für 2 Stunden nachgerührt

Die nun gebrauchsfertige Paste kann mit einem 280 Mesh Edelstahlgewebe Sieb verdruckt werden. Prinzipiell können auch Polyester oder ähnlich Siebmaterialien verwendet werden.

In Lagerversuchen hat sich die hergestellte Ätzpaste über lange Zeit unter Erhalt der vorteilhaften Ätzeigenschaften als lagerstabil erwiesen.

Weitere Beispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen mit vorteilhaften Eigenschaften werden in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1

Ansatz	Tri-ethylen-glycol-mono-methyl-ether [g]	H2O [g]	Stabileze QM [g]	DMSO [g]	Natrosol GR250 [g]	Milch-säure (90%ig) [g]	H3PO4 (85%ig) [g]	diethylenglycol monoethylether [g]	Ruß [g]	Graphit [g]	Ethlen-glycol [g]	PVP [g]
1	0	218	8	4	8	0	465	223	19	0	1,6	0
2	0	219	7,7	4	8,5	0	463	223	17	0	2	0
3	0	220	7,4	8	9	0	461	223	15	0	2,4	0
4	0	221	7,1	8	9,5	0	459	223	13	0	2,8	0
5	0	222	6,8	0	10	0	457	223	11	0	3,2	0
6	0	223	6,5	0	10,5	0	455	223	9	0	3,6	0
7	0	224	6,2	0	11	0	453	223	7	0	3	0
8	0	225	5,9	0	11,5	0	451	223	8	0	2,4	0
9	0	226	5,6	0	12	0	449	223	9	0	1,8	0
10	0	227	5,3	0	12,5	0	447	223	10	0	1,2	0
11	0	228	5	0	13	0	445	223	11	0	0,6	0
12	0	229	4,7	0	13,5	0	443	223	12	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	450	466	13	0	0	60
14	0	0	0	0	0	0	452	464	19	0	0	59,5
15	0	0	0	0	0	0	454	462	25	0	0	59
16	0	0	0	0	0	0	456	460	31	0	0	58,5
17	0	0	0	0	0	0	458	458	37	0	0	58
18	0	0	0	0	0	0	460	456	43	0	0	57,5
19	0	0	0	0	0	0	462	454	49	0	0	57
20	0	0	0	0	0	0	464	452	55	0	0	56,5

Ansatz	Tri-ethylen-glycol-mono-methyl-ether [g]	H2O [g]	Stabileze QM [g]	DMSO [g]	Natrosol GR250 [g]	Milch-säure (90%ig) [g]	H3PO4 (85%ig) [g]	diethylenglycol monoethylether [g]	Ruß [g]	Graphit [g]	Ethlen-glycol [g]	PVP [g]
21	0	0	0	0	0	0	450	466	61	0	0	60
22	0	0	0	0	0	0	452	464	47	0	0	59,5
23	0	0	0	0	0	0	454	462	48	0	0	59
24	0	0	0	0	0	0	456	460	50	0	0	58,5
25	0	0	0	0	0	0	458	458	52	0	0	58
26	0	0	0	0	0	0	460	0	68	0	0	30
27	0	0	0	0	0	0	462	0	51	0	0	35
28	0	0	0	0	0	5	464	5	50	0	0	56,5
29	1	0	0	0	0	5	466	10	49	0	0	56
30	2	0	0	0	0	5	468	15	48	0	0	55,5
31	2	0	0	0	0	0	470	20	47	0	0	55

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter und einstufiger Diffusion, dadurch gekennzeichnet, dass mit einer aufgedruckten Ätzpaste eine Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und eine darunter liegende Silizium-Schicht in einem einzigen Ätzschritt geätzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung des selektiven Emitters unter Verwendung einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste erfolgt, die eine Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und eine darunter liegende Silizium-Schicht in einem einzigen Verfahrensschritt ätzt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass durch die Ätzung der Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und einer darunter liegenden Silizium-Schicht eine Siliziumoberfläche mit erhöhter Mikro-Rauhigkeit der eigentlichen Textur erhalten wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass nach erfolgter Texturierung der Oberfläche des Siliziumwafers mit pyramidaler oder amorpher Struktur die Oberfläche mit einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste behandelt wird, wodurch eine erhöhte Mikro-Rauhigkeit der eigentlichen Textur erzielt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4 umfassend die Verfahrensschritte:

I. Texturierung der Oberfläche (mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO3)
II. Phosphordotierung (~35-40Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. Lokales Ätzen der PSG- und Silizium-Schicht, wodurch eine Leitfähigkeit im Bereich von ~80 – 100 Ω/sq erzielt wird (PSG = Phosphor Silicate Glass) und Reinigung
IV. PSG Ätzung
V. Abscheidung der Antireflexionsschicht (ARC Deposition) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD) von Siliziumnitrid (SiN_x)
VI. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring)
VII. Kantenisolierung

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4 umfassend die Verfahrensschritte:
I. Texturierung (in diesem Schritt erfolgt die Oberflächentexturierung mit KOH/Isopropanol oder HF/HNO_3)
II. PSG-Ätzen, 40Ω/sq Diffusion ($POCl_3$)
III. PSG-Ätzen
IV. Aufdrucken von Solar Etch®, Si-Ätzen, um einen Widerstand von 100 Ω/sq zu erhalten und Reinigung mit DI-Wasser und/oder 0,05%-iger KoH-Lösung
V. Abscheidung einer Antireflexionsbeschichtung (Anti-Reflective Coating = ARC) durch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) für die Abscheidung von Siliziumnitrid (SiN_x)
VI. Siebdrucken auf Front- und Rückseite zur Metallisierung der Oberfläche auf Front- und Rückseite mit anschließendem Sintern
VII. Kantenisolierung

7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung mit DI-Wasser und/oder 0,05%-iger KOH-Lösung erfolgt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine Rückseiten-Kantenisolierung durch einen Ätzschritt durchgeführt wird.

9. Verwendung einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter mit einstufiger Diffusion.

10. Verwendung einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste in einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 6 zur Herstellung von Solarzellen mit selektivem Emitter.

11. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste zur Verwendung gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Paste Phosphorsäure in einer Menge von 25 bis 80 Gew.-% enthält.

12. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste gemäß Anspruch 11, enthaltend ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in einer Menge von 20 bis 40 Gew.-%.

13. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste gemäß Anspruch 11 oder 12, enthaltend Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Dimethylsulfoxid und gamma-Butyrolacton rein oder im Gemisch.

14. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, enthaltend mindestens einen nichtpartikulären Verdicker.

15. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, enthaltend einen nichtpartikulären Verdicker ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon und Hydroxypropylcellulose rein oder im Gemisch.

16. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15, enthaltend einen partikulären Verdicker

ausgewählt aus der Gruppe Ruß und niedrigschmelzende Wachspartikel, rein oder im Gemisch.

17. Phosphorsäure-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 16, enthaltend Verdicker in einer Menge von 20 – 35 Gew.%.