

Aluminiumoxid basierte Metallisierungsbarriere

Die vorliegende Erfindung betrifft Aluminiumoxid basierte Passivierungsschichten, die gleichzeitig als Diffusionsbarriere für Aluminium und andere Metalle gegenüber darunter liegenden Waferschichten wirken. Weiterhin werden ein Verfahren und geeignete Zusammensetzungen zur Herstellung dieser Schichten beschrieben.

Durch die immer dünner werdenden Solarwafer (aktuelle Dicke 200 – 180 μm mit starker Tendenz zu 160 μm) ergeben sich in der konventionellen ganzflächigen Rückseitenmetallisierung immer drängendere Probleme. Einerseits ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit in der stark aluminiumdotierten Schicht sehr hoch (typischerweise 500 -1000 cm/s) und kann mittels der bestehenden konventionellen Technologie nicht beliebig weiter reduziert werden. Die Folge ist eine im Vergleich zu fortschrittlicheren, jedoch auch kostenintensiveren Konzepten mindere Leistungsausbeute, die sich vornehmlich an geringeren Kurzschlußströmen und reduzierten offenen Klemmenspannung äußert. Andererseits kommt es infolge der ganzflächigen Metallisierung und des hierzu bei Spitzentemperaturen zwischen 800 °C und 950 °C erfolgenden und notwendigen Feuerprozesses aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu erheblichen Spannungen an der Grenzfläche der rückwärtigen Elektrode und dem Siliciumsubstrat, und des gegebenenfalls sich in diesem fortpflanzenden sogenannten „bow“. Dieser kann typischerweise bis 6 mm bei fertigen Solarzellen betragen. Dieser „bow“ wirkt sich bei der anschließenden Modulassemblierung der Solarzellen äußerst nachteilig aus, weil mit ihm eine deutlich erhöhte Bruchrate während der Fertigung verbunden ist.

Neuartige Solarzellenkonzepte sind im Vergleich zur konventionellen Fertigung von Solarzellen- und Modulen erhebliche verändert. Dieses hat vorteilhafte und weitreichende Auswirkungen. Zum einen wird durch die meisten Konzepte die erzielte mittlere Effizienz der einzelnen Zellen als auch der Module stark erhöht. Zum anderen führen die meisten Konzepte zu einem geringeren Materialbedarf an Silicium (welches in Form des

Wafers bis zu 70 % der Kosten in der Fertigung der Solarzellen ausmachen kann).

5 Einige der neuartigen Zellkonzepte basieren im Gegensatz zur konventionellen Solarzelle, welche eine nahezu ganzflächige Rückseitenmetallisierung aufweist, auf einer lokalen Metallisierung der Rückseite, worunter man im Allgemeinen das sogenannte Local Back Surface Field (LBSF) versteht. Das LBSF ist die Kerntechnologie zur Optimierung der auf die Rückseite der Solarzelle zu beziehenden Effizienzanteile. Sie ist damit
10 der Schlüssel zur Maximierung grundlegender Solarzellenparameter, wie denen des Kurzschlussstroms und/oder der offenen Klemmenspannung. Gleichzeitig, und das ist unter den Gesichtspunkten der industriellen Massenfertigung von Solarzellen möglicherweise bedeutsamer, eröffnet sie die Möglichkeit negative Phänomene, wie beispielsweise das des bereits
15 eingangs formulierten „bows“, also der Verbiegung von Solarzellen, zu umgehen bzw. zu vermeiden. Dabei handelt es sich vorwiegend um produktionstechnische und technologisch bedingte Probleme.

Das Konzept des LBSF ist in der Fig. 1 dargestellt. Fig. 1 zeigt das Schema der Architektur einer hocheffizienten Solarzelle gemäß dem PERC-Konzept
20 (vgl. Text), und zwar eine Solarzelle mit passiviertem (selektivem) Emitter und rückwärtigen lokalen (Punkt-) Kontakten (LBSF) [1].

Die Erzeugung des LBSF stellt das Grundprinzip aller Technologien dar,
25 die auf dem „Passivated Emitter and Rear Cell“ (PERC) Konzept beruhen oder darauf aufbauen.

Zur Erzielung dieser selektiven Strukturierung bzw. zur Erzeugung der LBSF-Struktur werden derzeit verschiedene technologische Ansätze
30 verfolgt. Alle Ansätze haben gemeinsam, dass die Oberfläche des Siliciumwafers, in diesem Fall die Rückseite, lokal strukturiert werden muss, um eine sich beliebig wiederholende Anordnung von beispielsweise Punktkontaktöffnungen zu definieren und zu generieren. Hierzu sind Methoden notwendig, die eine Strukturierung der Substrate erlauben, und
35 zwar einerseits inhärent während der Herstellung, oder andererseits nachträglich; wobei sich in diesem Falle „nachträglich“ auf die Strukturierung der

zur Definition der lokalen Kontakte verwendeten Maskentechnologie bzw. der Maske selbst bezieht.

5 Weitaus am häufigsten, insbesondere in der Herstellung von Solarzellen, ist die Verwendung dielektrischer Schichten, Masken und/oder Schichtenstapel, die zumeist mit Hilfe physikalischer und/oder chemischer Dampfabscheidungen, PVD- und CVD-Methoden, auf die betreffende Oberflächen aufgebracht werden können. Als dielektrische Schichten kommen hierbei in der Regel Siliciumoxide und Siliciumnitride in Frage oder Schichtstapel aus beiden Materialien. In jüngster Zeit werden die zuvor genannten; als eher klassisch zu bezeichnenden, Dielektrika durch weitere ergänzt. Diese können beispielsweise sein: Aluminiumoxide aber auch Siliciumoxynitride. Des Weiteren werden derzeit Siliciumcarbid, Siliciumcarbonitrid (SiC_xN_y), sowie Schichtenstapel aus amorphem Silicium ($\alpha\text{-Si}$) und Siliciumnitrid auf deren Eignung zur Beschichtung der Rückseite des Solarwafers untersucht. Alle genannten Materialien und Materialsysteme (Schichtenstapel) müssen bei ihrer Verwendung zwei Funktionen erfüllen, und zwar gleichzeitig einerseits als (Diffusions-)Maske und andererseits als (elektronische) Passivierungsschicht wirken. Die Notwendigkeit einer rückwärtigen Passivierungsschicht ergibt sich aufgrund der Architektur der LBSF-Solarzelle. Das Effizienzpotential der LBSF- gegenüber der konventionellen Standard-Solarzelle mit ganzflächiger Rückseitenmetallisierung basiert im Wesentlichen auf der Möglichkeit der deutlichen Reduktion der, in diesem Fall rückwärtigen, Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der infolge der Lichtabsorption generierten Überschussladungsträgerdichte an der Waferoberfläche im Vergleich zu dem eingangs erwähnten Wert für die Standard-Al-BSF-Solarzelle. Gegenüber diesem Regime der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit können geeignete Passivierungsschichten und -schichtsysteme Werte bis herunter in den Bereich einstelliger oder niedriger zweistelliger Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten erreichen, was etwa einer Reduktion um den Faktor 100 entspricht.

35 So basiert einer der LBSF-Ansätze auf der Verwendung einer Resistschicht aus Wachs, welche auf die Rückseite, die mit einem Dielektrikum versehen ist, aufgedruckt und anschließend mit konzentrierter Flusssäure strukturiert

wird. Nach der Entfernung der Wachsschicht wird ganzflächig eine Metallpaste aufgedruckt, die beim Feuerungsprozess das Dielektrikum nicht penetrieren kann, wohl aber die Stellen, in denen das Silicium aufgrund des Strukturierungsschrittes exponiert ist [2].

5

Die LBSF-Zelle kann prinzipiell mit mindestens drei Technologien (ausgenommen des vorangegangenen Beispiels) umgesetzt werden.

Diese Technologien müssen zwei Bedingungen erfüllen:

10

a) sie müssen lokale ohmsche Kontakte im Silicium erzeugen können und

b) diese ohmschen Kontakte müssen durch Ausbildung des back surface fields, welches als eine Art elektronischer Spiegel fungiert, den Transport von Majoritätsladungsträgern aus der Basis gewährleisten, jedoch den von Minoritätsladungsträgern zu diesen Kontakten unterbinden.

15

Letzteres wird durch das back surface field, dem elektronischen Spiegel, ermöglicht. Zur Erzeugung dieser, sich unter den ohmschen Kontakten befindlichen elektronischen „Spiegel“ sind drei Arten der Realisierung vorstellbar, sofern man von p-dotiertem Basismaterial ausgeht, die im Folgenden kurz skizziert werden sollen:

20

1. Die erste Methode erfolgt durch lokale stärkere Nachdotierung der Bereiche der späteren Kontaktpunkte mit Bor vor der Metallisierung oder aber durch lokale Kontakt- und LBSF-Bildung mit Hilfe von Aluminiumpaste.

25

Diese erste Realisationsmöglichkeit bedingt die Anwendung einer Maskentechnologie, in diesem Fall die einer Diffusionsmaske, die die ganzflächige Dotierung der Rück-, aber auch die der Vorderseite, mit in diesem Fall Bor unterbindet. Lokale Öffnungen in der Maske ermöglichen auf der Rückseite die Schaffung des mit Bor dotierten back surface fields im Silicium. Diese Technologie bedingt jedoch auch die Herstellung der Diffusionsmaske, die der lokalen Strukturierung der Diffusionsmaske und deren Entfernung, da diese mit Bor durchsetzte Diffusionsmaske selbst nicht passivierend wirken kann, sowie die Schaffung einer für die Oberfläche passivierend wirkenden Schicht und, sofern notwendig, deren Verkapselung. Diese kurze Skizzierung legt bereits die Schwierigkeiten offen,

35

die diesem Ansatz, neben technologischen Problemen genereller Natur, am meisten zu Grunde liegen: Zeit, industrieller Durchsatz und damit letztlich die Kosten der Umsetzung.

- 5 2. Die zweite Möglichkeit besteht in der Herstellung sogenannter „Laser fired Contacts“, LFC. Hierbei wird auf der Rückseite des Siliciumwafers eine passivierend wirkende Schicht, meistens eine Siliciumoxidschicht erzeugt. Diese Oxidschicht wird mittels Aufdampfverfahren mit einer dünnen Schicht aus Aluminium (Schichtdicke $\geq 2 \mu\text{m}$) belegt. Im Anschluss daran
- 10 wird mit einem Laser ein Punktmuster auf der Waferrückseite (ein-)geschossen. Während des Beschusses wird das Aluminium lokal aufgeschmolzen, wobei dieses die Passivierungsschicht durchdringt und anschließend im Silicium einlegiert. Im Rahmen der Einlegierung des Al in das Silicium bildet sich gleichzeitig das LBSF aus. Die Technologie der
- 15 Erzeugung einer LBSF-Solarzelle mittels LFC-Prozess zeichnet sich durch hohe Prozesskosten zur Abscheidung der aufgedampften Aluminiumschichten aus, sodass die Möglichkeit der industriellen Umsetzung dieses Konzeptes noch nicht abschließend beantwortet ist.
- 20 3. Die dritte Möglichkeit ergibt sich aus der ausschließlichen Verwendung von Aluminiumpaste, mit der sich sowohl die LBSF-Bildung als auch die Kontaktausbildung in einem Feuerungsschritt ähnlich der Ausbildung ganzflächiger Al-BSF-Strukturen erzielen lässt. Dieses Prinzip lässt sich in der Literatur häufig unter dem Begriff „i-PERC“ finden: Es handelt sich dabei
- 25 um eine siebgedruckte PERC-Solarzelle, die von dem Forschungsinstitut IMEC entwickelt wurde und bei der die LBSF-Struktur ausschließlich mit einer konventionellen, in der Industrie etablierten, den Erfordernissen leicht angepassten Aluminiumpaste, die für eine ganzflächige Rückseitenmetallisierung eingesetzt wird, gebildet wird. Voraussetzung hierfür ist
- 30 Schaffung der Öffnung lokaler Kontakte auf der Rückseite in einer Schicht, die gegenüber der Feuerung von Aluminiumpaste ausreichend stabil bzw. diffusionsbeständig ist und auf der die Paste ohne Delaminierung ausreichend haften kann. Des Weiteren muss die verbleibende Rückseite elektronisch passiviert werden.

Optimalerweise erfüllt die Diffusionssperrschicht beide Funktionen. Als solche Diffusionssperrschichten eignen sich jedoch nicht alle oben genannten Materialien und Schichtsysteme. Siliciumoxid ist gegenüber dem Eindringen von Aluminiumpaste nicht beständig. Im Fachjargon wird dieser Vorgang „durchspiken“ genannt. Diese Unbeständigkeit der Siliciumoxid-Schicht beim Feuern wird hervorgerufen durch den bei hohen Temperaturen alumothermischen Prozess; und zwar ist Siliciumoxid gegenüber Aluminiumoxid thermodynamisch weniger stabil. Das bedeutet, dass sich während des Feuerns das eindiffundierende Aluminium durch Reaktion mit Siliciumoxid zu Aluminiumoxid reduzieren kann, wobei gleichzeitig das Siliciumoxid zu Silicium reduziert wird. Das dabei entstehende Silicium löst sich anschließend in dem Strom der Aluminiumpaste. Dem gegenüber zeichnet sich Siliciumnitrid durch eine ausreichende Beständigkeit gegenüber dem „Durchspiken“ der Aluminiumpaste aus. Siliciumnitrid, obwohl als Passivierungsmaterial geeignet, kann jedoch nicht als Passivierungsmaterial und Diffusionssperrschicht fungieren, weil an lokalen Kontakten häufig das Problem des „parasitären Shuntings“ zu beobachten ist. Unter „parasitärem Shunting“ versteht man im Allgemeinen die Ausbildung einer dünnen Inversionsschicht oder die eines dünnen Inversionskanals, der sich direkt an der Grenzfläche zwischen Siliciumnitrid und p-dotierter Basis befindet. Diese Region wird dabei in eine n-leitende Zone umgepolt, die sofern sie in mit den lokalen Rückseitenkontakten in Berührung kommt, Majoritätsladungsträger (Elektronen) in den Majoritätsladungsträgerstrom der Punktkontakte (Löcher) injiziert. Die Folge ist eine Rekombination der Ladungsträger und damit eine Verringerung des Kurzschlußstromes und der offenen Klemmenspannung. Aus diesem Grund kommen für LBSF-Solarzellen häufig Schichtsysteme aus wenigen Nanometern Siliciumoxid, überdeckt mit bis zu 100 nm Siliciumnitrid, zum Einsatz. Alternative Schichtsysteme können aus folgenden Schichtenstapeln zusammengesetzt sein: $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x/\text{SiN}_x$, $\text{SiO}_x/\text{SiO}_x\text{N}_x/\text{SiN}_x$, $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{SiN}_x/\text{SiN}_x$, $\text{SiO}_x/\text{AlO}_x$, $\text{AlO}_x/\text{SiN}_x$ usw. Diese Schichtenstapel werden konventioneller Weise mittels PVD- und/oder CVD-Verfahren auf der Waferoberfläche aufgebracht und sind damit systemimmanent kostenintensiv und in manchen Fällen für die industrielle Produktion [vgl. beispielsweise die Beschichtung mit Aluminiumoxid mittels „atomic layer deposition“ (ALD)] nicht geeignet.

Die industrielle Umsetzung des i-PERC, oder vielmehr des siebgedruckten LBSF-Konzepts erscheint den Erfordernissen der industriellen Umsetzung recht nahe zu kommen. Weiter begünstigend für die Umsetzung dieses Konzeptes würde sich sowohl eine kostengünstige Prozessführung der unbedingt erforderlichen Rückseitenpassivierung auswirken als auch eine einfache Abscheidung einer Diffusionssperrschicht gegen das „Durchspiken“ der Aluminiumpaste auswirken. Optimalerweise würden beide Konzepte in nur einem Prozessschritt umsetzbar sein, und dabei bevorzugt aus nur einer, ausreichend mächtigen Einzelschicht bestehen. In diesem Zusammenhang wäre es weiterhin wünschenswert, die aufwändigen PVD- und CVD-Technologien durch weitaus einfachere Prozesstechniken ersetzen zu können. Insbesondere wäre es wünschenswert, solche Schichten durch einfaches Verdrucken von entsprechenden Ausgangszusammensetzungen herstellen zu können, weil dieses eine erhebliche Vereinfachung in der industriellen Umsetzung des LBSF-Konzeptes darstellen würde und die Kosten erheblich senken würde.

Auf dem Prinzip der PERC-Zelle aufbauend, finden sich in der Literatur einige vielversprechende Konzepte, welche die Effizienz erhöhen und die Zellbruchrate während der Fertigung vermindern. Beispielsweise lässt sich hier das PASHA-Konzept nennen (Passivated on all Sides H-patterned) (vgl. [3]). Hierbei wird auf beiden Seiten der Solarwafer wasserstoffreiches Siliziumnitrid aufgebracht, was sowohl auf stark n-dotierten als auch auf schwach p-dotierten Material hervorragende Passivierungseigenschaften aufweist. Im Anschluss daran wird lokal an den Stellen der rückseitigen Kontaktierung Metallpaste aufgedruckt, welche bei dem anschließenden Feuerprozess das Siliziumnitrid penetriert. Ein Nachteil bei diesem Verfahren ist, dass der Metallpaste keine Penetrierungspunkte vorgegeben werden. Dadurch penetriert die Paste an allen Stellen, wo sie mit dem Nitrid in Kontakt kommt. Ein weiterer Nachteil sind die mit der Nitridbeschichtung entstehenden Kosten. Der gängige Prozess zum Aufbringen der Nitridschichten erfolgt mittels „Plasma Enhanced Physical Vapour Deposition“ (PEPVD). Bei dieser Technik wird Ammoniak und Silan nach erfolgter Reaktion in der Gasphase in Form von Siliziumnitrid auf dem Siliciumsubstrat abgeschieden. Dieser Prozess ist zeit- und damit kostenintensiv, wobei die Kosten u. a. durch die Verwendung hochreiner und

unter Arbeitssicherheitsgesichtspunkten kritischer Gase (NH_3 und SiH_4) beeinflusst werden.

5 Darüber hinaus wird zur Etablierung des PASHA-Konzeptes eine neue selektive Drucktechnik benötigt, da die Fertigungslinien bisher auf ganzflächigen Druck ausgelegt sind.

Ein weiteres Beispiel, welches die technologischen Vorteile des PERC Konzepts mit dem Vorteil einer „durchdringenden“ Metallisierung (Metal Wrap Through (MWT)) vereint, bei der alle extern orientierten Kontakte auf der Rückseite sitzen, wodurch an der Vorderseite mehr Sonnenlicht in die Zelle eindringen kann, ist das Konzept der „All Sides Passivated and Interconnected at the Rear“ Solarzelle (ASPIRe) (vgl. [4]). Auch bei diesem Zellprinzip wird die Rückseite durch Siliziumnitrid passiviert, welches die
10
15 oben bereits genannten Vorteile und Nachteile mit sich bringt.

Zur Veranschaulichung ist in Fig. 2 der Aufbau einer beidseitig passivierten, rückwärtig kontaktierten Solarzelle mit integrierter MWT-Architektur dargestellt {(ASPIRe) [5]}. Die Rückseitenkontakte sind in der
20 Abbildung als schwarze Elemente dargestellt. Diese Rückseitenkontakte weisen jeweils die LBSF-Gebiete auf.

[1] A. Goetzgerger, V. U. Hoffmann, Photovoltaic Energy Generation, Springer, 2005
25

[2] F.S. Grasso, L. Gautero, J. Rentsch, R. Preu, R. Lanzafame, *Presented at the 25th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, 2010, Valencia, Spain*

30 [3] I. Romijn, I. Cesar, M. Koppes, E. Kossen, A. Weeber, *Presented at the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2008, San Diego, USA*

[4] M.N. van den Donker, P.A.M. Wijnen, S. Krantz, V. Sjarheyeva, L. Janßen, M. Fleuster, I.G. Romijn, A.A. Mewe, M.W.P.E. Lamers, A.F.
35 Stassen, E.E. Bende, A.W. Weeber, P. van Eijk, H. Kerp, K. Albertsen,

Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2008, Valencia, Spain

- 5 [5] I.G. Romijn, A.A. Mewe, E. Kossen, I. Cesar, E.E. Bende, M. N. van den Donker, P. van Eijk, E. Granneman, P. Vermont, A.W. Weeber, **2010**, Valencia, Spain

10 Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine darin einsetzbare Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, wodurch auf der Basis eines Sol-Gel-Prozesses auf Siliciumwafern kostengünstig und in einfacher Weise eine dielektrische Schicht aufgebracht werden
15 kann, durch die sowohl eine Passivierungs- als auch eine Sperrschicht gegen ein „Durchspiken“ des Aluminiums während des Feuerprozesses erzeugt werden kann. Vorzugsweise sollte sich diese Schicht in einem einzigen Verfahrensschritt durch einfaches selektives Aufdrucken der dazu
20 benötigten Zusammensetzung aufbringen lassen.

Kurze Beschreibung der Erfindung

Die Lösung der Aufgabe erfolgt insbesondere durch ein Verfahren zur
25 Herstellung einer dielektrischen Schicht, die als Passivierungsschicht und Diffusionsbarriere gegen Aluminium und/oder andere verwandte Metalle und Metallpasten wirkt, indem ein Aluminiumoxid-Sol oder ein Aluminiumoxid-Hybridsol in Form einer Tinte oder einer Paste ganzflächig oder strukturiert auf einer Oberfläche aufgebracht wird, und durch
30 Erwärmen auf erhöhte Temperaturen verdichtet und getrocknet wird, wodurch sich amorphe Al_2O_3 - und/oder Aluminiumoxidhybrid-Schichten ausbilden. Auf diese Weise werden amorphe Al_2O_3 - und/oder Aluminiumoxidhybrid-Schichten einer Schichtdicke < 100 nm ausgebildet. Um eine größere Schichtdicke amorphen Al_2O_3 und /oder Aluminiumoxidhybrids von mindestens 150 nm, durch dieses Verfahren zu erzielen, kann
35 in einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

das Aluminiumoxid-Sol oder Aluminiumoxid-Hybridsol mehrfach aufgebracht und getrocknet werden. Nach dem Auftragen des Sols erfolgt die Trocknung bei Temperaturen zwischen 300 und 1000°C, bevorzugt im Bereich zwischen 350 und 450 °C. Gute Schichteigenschaften werden erzielt, wenn diese Trocknung innerhalb einer Zeit von zwei bis fünf Minuten erfolgt. Besonders gute Barrierschichteigenschaften ergeben sich, wenn die erfindungsgemäß aufgetragene(n) und getrocknete(n) Schicht(en) durch anschließendes Annealing bei 400 bis 500 °C in Stickstoff- und/oder Formiergasatmosphäre passiviert wird.

Vorteilhafter Weise lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch Auftragen von auf dem Sol-Gel-Prozess basierenden Aluminiumoxidtinten oder Aluminiumoxidpasten, enthaltend mindestens ein zur Dotierung dienender Precursor für die Bildung eines Oxids von Bor, Gallium, Silicium, Germanium, Zink, Zinn, Phosphor, Titan, Zirkonium, Yttrium, Nickel, Cobalt, Eisen, Cer, Niob, Arsen oder Blei dotierte Aluminiumoxid- bzw. Aluminiumoxidhybridschichten auf den behandelten Substratschichten aufbringen. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt eine Bordotierung einer unterliegenden Siliziumsubstratschicht, indem eine aufgetragene Schicht aus einer borhaltigen Aluminiumoxidtinte oder -paste bei erhöhter Temperatur getrocknet wird und in einer weiteren Ausführungsform eine Bordotierung unter Emitterausbildung im Silizium. In einer anderen Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt eine Phosphordotierung einer unterliegenden Siliziumsubstratschicht, indem eine aufgetragene Schicht aus einer phosphorhaltigen Aluminiumoxidtinte oder -paste bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

Insbesondere erfolgt die Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung durch die Bereitstellung einer dielektrischen Aluminiumoxidschicht mit Passivierungseigenschaften gegenüber p-dotierten Basisschichten, vorzugsweise Siliziumbasisschichten, die durch das erfindungsgemäße Verfahren in einfacher Weise herstellbar sind. Durch eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dielektrische Schichten erhältlich, welche als Diffusionsbarriere gegen Aluminium und andere verwandte Metalle wirken.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

5 Durch Versuche wurde gefunden, dass ein entsprechendes Dielektrikum in einem Sol-Gel-Prozess auf Siliziumwafern erzeugt werden kann, wobei zu diesem Zweck reines Aluminiumoxid-Sol oder Aluminiumoxid-Hybridsol verwendet werden können. Ein hierdurch in ausreichender Schichtdicke so erzeugtes Dielektrikum, zeigt vorteilhafter Weise nach geeigneter thermischer Vorbehandlung Diffusionsbeständigkeit gegenüber einem „Durchspiken“ gegenüber Aluminium im Vergleich zu herkömmlichen siebdruckbaren Aluminium-haltigen Metallpasten, welche üblicherweise zur Kontaktierung von kristallinen Siliziumsolarzellen Anwendung finden.

15 Da die zur Herstellung der dielektrischen Schicht verwendeten Zusammensetzungen druckbar sind, können sie nicht nur ganzflächige auf der Waferoberfläche aufgebracht werden sondern auch strukturiert gedruckt werden, wodurch nachfolgende üblicherweise notwendige Strukturierungen durch Ätzen des Dielektrikums, beispielsweise zur Generierung von lokalen Kontaktöffnungen, überflüssig werden. Das erfindungsgemäß hergestellte Dielektrikum zeichnet sich darüber hinaus durch eine ausgezeichnete Passivierungsfähigkeit von p-dotierten Siliciumwaferoberflächen aus.

25 Durch Aufbringen einer dünnen, und entsprechend den Erfordernissen, strukturierten Schicht von Aluminiumoxid auf die Rückseite von Siliciumwafern lassen sich lokal geöffnete, d. h. nicht maskierte Stellen, metallisieren und kontaktieren, wohingegen die maskierte, also beschichtete Oberfläche vor unerwünschter Kontaktbildung mit der Metallisierung geschützt wird. Die Aluminiumoxidschicht wird über ein Sol-Gel-Verfahren erzeugt, welches das Aufbringen eines stabilen Sols mit kostengünstiger Drucktechnologie ermöglicht. Das dergestalt aufgedruckte Sol wird mittels geeigneter Verfahren, wie z. B. Erwärmen, in den Gelzustand überführt und dabei verdichtet. Die Herstellung der Aluminiumschicht durch Sol-Gel-Verfahren kann gemäß der in den Europäischen Patentanmeldungen mit den Anmeldenummern 11001921.3 und 11001920.5 beschriebenen Verfahren erfolgen. Die Offenbarung dieser beiden Anmeldungen wird hiermit in diese Anmeldung einbezogen.

Die Aluminiumoxidschicht wirkt nicht nur als Barrierschicht sondern zeigt außerdem gegenüber der p-dotierten Basis hervorragende Passivierungseigenschaften, weshalb man nach dem Feuerprozess keine weiteren Reinigungs- und Fertigungsschritte benötigt.

5

In dem erfindungsgemäßen Verfahren sind vorzugsweise Sol-Gel basierte Tinten und/oder Pasten einsetzbar, durch die dielektrische Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid-Hybridschichten mit Barrierewirkung ausgebildet werden können, durch die die Diffusion von metallischem Aluminium und/oder andere vergleichbaren Metallen und Metallpasten, die mit Silizium eine niedrigschmelzende ($<1300^{\circ}\text{C}$) Legierung bilden können, verhindert werden kann. Die im erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten dielektrische Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid-Hybridschichten wirken dementsprechend als Diffusionsbarriere.

10

15

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von sterisch stabilisierte Tinten und /oder Pasten, wie sie in den oben zitierten Patentanmeldungen beschrieben und charakterisiert sind, um im erfindungsgemäßen Verfahren Al_2O_3 -Beschichtungen als auch gemischten Al_2O_3 -Hybrid-Schichten auszubilden.

20

Als Hybridmaterialien kommen für diese Verwendung insbesondere Mischungen aus Al_2O_3 mit den Oxiden von Bor, Gallium, Silicium, Germanium, Zink, Zinn, Phosphor, Titan, Zirkonium, Yttrium, Nickel, Cobalt, Eisen, Cer, Niob, Arsen und Blei in Frage, wobei die Tinten und/oder Pasten durch Einbringung der entsprechenden Precursoren in das System erhalten werden.

25

Nachdem die erfindungsgemäßen Tinten und/oder Pasten in gewünschter Weise auf die Waferoberflächen aufgebracht worden sind, werden sie bei erhöhten Temperaturen zur Ausbildung der Barrierschichten getrocknet. Diese Trocknung erfolgt bei Temperaturen zwischen 300 und 1000°C , wobei sich amorphe Al_2O_3 und/oder Aluminiumoxidhybrid-Schichten ausbilden. Bei diesen Temperaturen erfolgt innerhalb einer Zeit von < 5 Minuten bei einer Schichtdicke von <100 nm eine rückstandsfreie

30

35

5 Trocknung unter Ausbildung der gewünschten Schichten. Bevorzugt wird der Trocknungsschritt bei Temperaturen im Bereich von 350 - 450 °C durchgeführt. Bei dickeren Schichten müssen die Trocknungsbedingungen entsprechend angepasst werden. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass bei Temperung ab 1000 °C harte, kristalline Schichten (vgl. Korund) entstehen.

10 Die durch Trocknung bei Temperaturen <500 °C erhaltenen getrockneten Al₂O₃(-Hybrid)-Schichten können anschließend unter Verwendung der meisten anorganischen Mineralsäuren, bevorzugt jedoch durch HF und H₃PO₄, sowie durch viele organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure und ähnliche geätzt werden. Dadurch ist eine einfache Nachstrukturierung der erhaltenen Schicht möglich.

15 Mit diesen hier beschriebenen erfindungsgemäßen Tinten und/oder Pasten können mono- oder multikristalline Siliciumwafer (HF- oder RCA-gereinigt), Saphirwafer, Dünnschichtsolarmodule, mit funktionalen Materialien (z.B. ITO, FTO, AZO, IZO oder vergleichbare) beschichtete und unbeschichtete
20 Gläser, Stahlelemente und deren legierte Abkömmlinge, sowie sonstige in der Mikroelektronik verwendete Materialien in einfacher Weise beschichtet werden.

25 Erfindungsgemäß sind die Sol-Gel basierten Formulierungen, Tinten und/oder Pasten, druckbar. Für die verschiedenen Anwendungen ist es dem Fachmann möglich, die Eigenschaften, insbesondere die rheologischen Eigenschaften, der Formulierungen zu verändern und sie in weiten Grenzen den jeweils erforderlichen Anforderungen der anzuwendenden Druckmethode anzupassen, so dass die Pasten-
30 formulierungen sowohl selektiv in Form von feinsten Strukturen und Linien im nm-Bereich als auch ganzflächig aufgebracht werden können. Als Druckmethoden kommen in Frage: Spin oder Dip Coating, Drop Casting, Curtain oder Slot-dye Coating, Screen or Flexo Printing, Gravure oder Ink Jet oder Aerosol Jet Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing,
35 Electrohydrodynamic Dispensing, Roller oder Spray Coating, Ultrasonic

Spray Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer Printing, Pad Printing, Rotationssiebdruck und weitere.

5 Durch Aufbringen von auf dem Sol-Gel-Prozess basierenden Aluminium-oxidtinten und/oder Aluminiumoxidpasten kann eine herausragende Oberflächenpassivierung von Siliciumwafern (speziell von p-Typ Wafern) erzielt werden. Hierbei wird die Ladungsträgerlebensdauer durch Aufbringen einer dünnen Schicht Al_2O_3 und nachfolgende Trocknung bereits erhöht. Durch
10 anschließendes Annealing bei 400 - 500°C in einer Stickstoff- und/oder Formiergasatmosphäre kann die Oberflächenpassivierung der Schicht stark erhöht werden.

Durch Verwendung einer borhaltigen Aluminiumoxidtinte und/oder -paste
15 kann gleichzeitig mit der Trocknung bei erhöhten Temperaturen eine Bordotierung des darunterliegenden Siliziums erzielt werden. Diese Dotierung führt zu einem „elektronischen Spiegel“ an der Rückseite der Solarzelle, was sich positiv auf die Effizienz der Zelle auswirken kann. Das Aluminiumoxid wirkt hierbei gleichzeitig sehr gut Oberflächen-passivierend
20 auf die (stark) p-dotierte Siliziumschicht.

Die Verwendung einer borhaltigen Aluminiumoxidtinte und/oder -paste kann ebenfalls zur Dotierung unter Emitterausbildung im Silizium eingesetzt werden; und zwar führt die Dotierung zur p-Dotierung auf n-Typ
25 Silicium. Gleichzeitig wirkt das Aluminiumoxid hierbei sehr gut Oberflächen-passivierend auf die p-dotierte Emitter-Schicht.

Wie bereits oben erwähnt können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aluminiumoxidschichten geeignete Sol-Gel-Tinten verwendet werden, wie
30 sie in der Europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 11001920.5 beschrieben sind. Durch Verwendung solcher Tinten lassen sich im Sol-Gel Prozess stabile und glatte Schichten in einer kombinierten Trocknungs- und Temperungsbehandlung bei Temperaturen, vorzugsweise unter 400 °C, ausbilden, die nach der Trocknung und Temperung frei sind
35 von organischen Kontaminationen.

Bei den Tinten handelt es sich um sterisch stabilisierte Al_2O_3 -Tinten mit einem sauren pH-Wert im Bereich von 4 – 5, vorzugsweise < 4,5, welche alkoholische und/oder polyoxylierte Lösungsmittel enthalten. Solche Zusammensetzungen weisen sehr gute Benetzungs- und Adhäsions-
5 eigenschaften auf SiO_2 - und silan-terminierten Siliciumwaferoberflächen auf.

Zur Formulierung dieser tintenförmigen Aluminium-Sole können entsprechende Alkoxide des Aluminiums verwendet werden, wie Aluminium-
10 triethylat, Aluminiumtriisopropylat und Aluminiumtri-sec-butylat, oder leicht lösliche Hydroxide und Oxide des Aluminiums. Diese Aluminiumverbindungen sind in Lösungsmittelgemischen gelöst. Dabei kann es sich um polare protische und um polare aprotische Lösungsmittel handeln, die wiederum mit unpolaren Lösungsmitteln versetzt sein können, um das
15 Benetzungsverhalten den gewünschten Bedingungen und Eigenschaften der Beschichtungen anzupassen. In der Beschreibung der oben genannten Anmeldung sind verschiedenste Beispiele für die entsprechenden Lösungsmittel aufgezählt.

Als Lösungsmittel können in den Tinten Mischungen aus mindestens
20 einem niedrigsiedendem Alkohol, vorzugsweise Ethanol oder Isopropanol, und einem hochsiedenden Glykolether, bevorzugt Diethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether oder Diethylenglykolmonobutylether, enthalten sein. Es können aber auch andere polare Lösungsmittel, wie Aceton, DMSO, Sulfolan oder Ethylacetat und ähnliche
25 verwendet werden. Durch ihr Mischungsverhältnis kann die Beschichtungseigenschaft an das gewünschte Substrat angepasst werden. Weiterhin enthalten die einsetzbaren Tinten Wasser, wenn Aluminiumalkoxide zur Solbildung eingesetzt worden sind. Das Wasser ist erforderlich zur Erzielung der Hydrolyse der Aluminiumkerne und deren Präkonden-
30 sation, sowie zur Ausbildung einer gewünschten dichten, homogenen Schicht, wobei das molare Verhältnis von Wasser zu Precursor zwischen 1 : 1 und 1 : 9, bevorzugt zwischen 1 : 1,5 und 1 : 2,5 liegen sollte.

Weiterhin ist die Zugabe von organischer Säure, bevorzugt Essigsäure, erforderlich, wodurch die freigesetzten alkoxide zu den korrespondierenden
35 Alkoholen umgesetzt werden. Gleichzeitig katalysiert die zugesetzte Säure die Präkondensation und die damit einsetzende Vernetzung der in Lösung

hydrolisierten Aluminiumkerne. In der oben genannten Anmeldung sind viele geeignete Säuren aufgezählt.

Durch die Zugabe geeigneter Säuren oder Säuregemische kann gleichzeitig eine Stabilisierung des Tinten-Sols erfolgen. Es können dem Sol zu diesem Zweck aber auch gezielt komplexbildende und/oder chelatisierende Additive zugesetzt sein. Entsprechende Komplexbildner können der oben genannten Anmeldung entnommen werden.

Eine sterische Stabilisierung der Tinten erfolgt dabei durch Vermischen mit hydrophoben Komponenten, wie 1,3-Cyclohexadion, Salicylsäure und deren Strukturverwandten, und mäßig hydrophilen Komponenten, wie Acetylaceton, Dihydroxybenzoesäure, Trihydroxybenzoesäure sowie deren Strukturverwandten, oder mit Chelatbildnern, wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpeantaessigsäure (DETPA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiaminetetramethylenphosphonsäure (EDTPA), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPPA) und strukturverwandten Komplexbildnern bzw. Chelatbildnern.

Des Weiteren können dem Aluminium-Sol weitere Additive zur Einstellung der Oberflächenspannung, Viskosität, des Benetzungsverhaltens, Trocknungsverhaltens und der Adhäsionsfähigkeit zugesetzt sein. U. a. können auch partikuläre Zuschlagsstoffe zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften und des Trocknungsverhaltens zugesetzt sein, wie z. B. Aluminiumhydroxide, Aluminiumoxide, Siliziumdioxid, oder zur Formulierung von Hybridsolen Oxide, Hydroxide, Alkoxide der Elemente Bor, Gallium, Silizium, Germanium, Zink, Zinn, Phosphor, Titan, Zirkonium, Yttrium, Nickel, Kobalt, Eisen, Cer, Niob, Arsen, Blei u. a., wobei Oxide, Hydroxide, Alkoxide des Bors und Phosphors auf Halbleitern insbesondere gegenüber Siliziumschichten dotierend wirken.

Vorzugsweise sind in geeigneten Tintenzusammensetzungen die schichtbildenden Komponenten im Verhältnis so eingesetzt, dass der Feststoffgehalt der Tinten zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-%, liegt.

Durch die rückstandsfreie Trocknung der Tinten nach Beschichtung der Oberflächen resultieren amorphe Al_2O_3 Schichten, wobei die Trocknung bei Temperaturen zwischen 300 und 1000 °C, bevorzugt bei etwa 350 °C, erfolgt. Bei geeigneter Beschichtung erfolgt die Trocknung innerhalb einer

Zeit von < 5 Minuten, wobei einer Schichtdicke von < 100 nm erhalten wird. Werden dickere Schichten gewünscht, müssen die Trocknungsbedingungen entsprechend variiert werden. Al₂O₃(-Hybrid)-Schichten, die bei Temperaturen < 500 °C getrockneten worden sind, können durch
5 Verwendung der meisten anorganischen Mineralsäuren, bevorzugt jedoch durch HF und H₃PO₄, sowie durch viele organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure und ähnliche, geätzt und strukturiert werden. Als Substrat für die Beschichtung mit den entsprechenden Tinten kommen mono- oder
10 multikristalline Siliziumwafer (HF oder RCA-gereinigt), Saphirwafer, Dünnschichtsolarmodule, mit funktionalen Materialien (z.B. ITO, FTO, AZO, IZO oder Vergleichbare) beschichtete Gläser, unbeschichtete Gläser, sowie sonstige in der Mikroelektronik verwendete Materialien in Frage. Entsprechend der verwendeten Substrate können die durch Verwendung der Tinten gebildeten Schichten als Diffusionsbarriere, druckbares
15 Dielektrikum, elektronische und elektrische Passivierung, Antireflexbeschichtung dienen.

Zur Herstellung der Barrierschichten verwendete Tinten in Form von Hybridmaterialien mit einfachen und polymeren Bor- und Phosphoroxiden,
20 sowie deren Alkoxide können zur gleichzeitigen kostengünstigen arealen und lokalen Dotierung von Halbleitern, vorzugsweise von Silizium, verwendet werden.

Wie oben schon gesagt, können darüber hinaus je nach den vorliegenden
25 Bedingungen statt der beschriebenen Tinten auch entsprechend abgewandelte Pasten zur Herstellung der Barrierschichten verwendet werden, wie sie in der europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 11001921.3 beschrieben sind.

Zur Herstellung der Sol-Gel-Pasten können dieselben Ausgangsverbindungen des Aluminiums und dieselben Lösungsmittel, Additive und
30 Zuschlagsstoffe verwendet werden, wobei jedoch zur Einstellung der Pasteneigenschaften geeignete Verdicker enthalten sein können und/oder ein entsprechend höherer Feststoffgehalt vorliegen kann. Einzelheiten entsprechender Pasten sind ausführlich in der entsprechenden Patentanmeldung beschrieben.
35

Zur Formulierung der Aluminium-Sols sind dieselben Verbindungen des

Aluminiums als Precursoren einsetzbar, und zwar sind alle organischen Aluminiumverbindungen als Precursoren in Pastenformulierungen geeignet, die für die Bildung von Al_2O_3 in Gegenwart von Wasser unter sauren Bedingungen bei einem pH-Wert im Bereich von etwa 4 - 5
5 geeignet sind.

Bevorzugt werden auch hier entsprechende Alkoxide in einer geeigneten Lösungsmittelmischung gelöst. Diese Lösungsmittelmischung kann sich sowohl aus polaren protischen, als auch polaren aprotischen Lösungsmitteln und deren Mischungen zusammensetzen. Entsprechende
10 Lösungsmittelmischungen sind in der angegebenen Patentanmeldung beschrieben. Wie entsprechende oben beschriebene Tinten werden die Pastenformulierungen durch Zugabe geeigneter Säuren und/oder Chelat- oder Komplexbildner stabilisiert. Durch die Zugabe von geeigneten Polymeren lassen sich die rheologischen Eigenschaften beeinflussen und
15 geeignete Pasteneigenschaften, wie Strukturviskosität, Thixotropie, Fließgrenze etc. einstellen. Weiterhin können partikuläre Zuschlagsstoffe zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften zugesetzt werden. Geeignete partikuläre Zuschlagstoffe sind z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, wodurch gleichzeitig die nach der
20 Trocknung resultierenden Trockenfilmdicken sowie deren Morphologie beeinflusst werden kann. Insbesondere werden zur Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Pasten die schichtbildenden Komponenten im Verhältnis zueinander so eingesetzt, dass der Feststoffgehalt der Pasten zwischen 9 und 10 Gew.-% liegt.

Wie bei Verwendung der oben beschriebenen Tinten können die Pasten durch geeignete Methoden auf der Oberfläche der zu behandelnden Substrate ganzflächig oder hochaufgelöst bis hinunter zum nm-Bereich strukturiert aufgetragen und bei geeigneten Temperaturen getrocknet werden. Vorzugsweise erfolgt Applizieren dieser Pasten durch Verdrucken
30 mittels Flexo- und/oder Siebdruck, besonders bevorzugt mittels Siebdruck. Die Sol-Gel-Pastenformulierungen können für dieselben Zwecke verwendet werden wie die oben beschriebenen Tinten.

Durch Verwendung dieser Pasten können Al_2O_3 -Schichten erhalten
35 werden, die als Natrium und Kalium Diffusionsbarriere in der LCD Technik dienen können. Hier kann eine dünne Schicht Al_2O_3 auf dem Deckglas des

Displays die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die Flüssigkristalline Phase hinein verhindern, wodurch die Lebensdauer der LCDs extrem erhöht werden kann.

5

Liste der Abbildungen:

10

Fig. 1: Architektur einer hocheffizienten Solarzelle gemäß dem PERC-Konzept (vgl. Text). Das Schema zeigt eine Solarzelle mit passiviertem (selektivem) Emitter und rückwärtigen lokalen (Punkt-) Kontakten (LBSF) [1].

15

Fig. 2: Architektur einer beidseitig passivierten, rückwärtig kontaktierten Solarzelle mit integrierter MWT-Architektur (ASPIRe) [5]. Die schwarzen Elemente in der Abbildung stellen die Rückseitenkontakte dar, die jeweils LBSF-Gebiete aufweisen.

20

Fig. 3: Aufnahmen der Waferstücke vor der Metallisierung (Beispiel 2).

25

Fig. 4: Mikroskopaufnahmen der Oberfläche nach der Ätzbehandlung gemäß Beispiel 2; die Aufnahmen zeigen die Oberflächen von SiO₂-beschichteten Wafern nach Feuerung und anschließendem Abätzen der Aluminiumpaste (**a** 258 nm SiO₂; **b** 386 nm SiO₂; **c** 508 nm SiO₂; **d** 639 nm SiO₂; **e** ohne Barriere; **f** Referenz ohne Metallpaste).

30

Fig. 5: Aufnahmen der Waferstücke aus Beispiel 3 vor der Metallisierung.

35

Fig. 6: Mikroskopaufnahmen der Oberfläche nach der Ätzbehandlung in Beispiel 3. Die Mikroskopaufnahmen zeigen die Oberflächen von Al₂O₃-beschichteten Wafern nach Feuerung und anschließendem Abätzen der Aluminiumpaste (**a** 113 nm Al₂O₃; **b** 168 nm Al₂O₃; **c** 222 nm Al₂O₃; **d** Referenzwafer ohne Metallpaste).

Fig. 7: ECV-Messungen der in Beispiel 3 mit unterschiedlichen Schichtdicken beschichteten Proben, einer unbeschichteten Referenzprobe sowie einer mitprozessierten, jedoch nicht mit Aluminium metallisierten Referenz.

5

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.

10

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.

15

Beispiele

20

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.

25

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

30

35

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

Beispiel 1:

Gemäß Beispiel 4 aus der Europäischen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer 11 001 920.5: In einem 100 ml Rundhalskolben werden 3 g Salicylsäure und 1 g Acetylaceton in 25 ml Isopropanol und 25 ml Diethylenglykolmonoethylether vorgelegt. Zu der Lösung werden 4,9 g Aluminiumtrisekbutylat zugegeben und für weitere 10 Minuten gerührt. Zur Neutralisation des Butylats und der Einstellung des pH Werts der Tinte werden 5 g Essigsäure zugegeben und erneut für 10 Minuten gerührt. Zur Hydrolyse des partiell geschützten Aluminiumalkoholats werden 1,7 g Wasser zugegeben und die leicht gelbe Lösung nach 10 Minuten Rühren zur Alterung stehen gelassen. Der Feststoffgehalt kann auf bis zu 6 Gew.-% erhöht werden. Die Tinte zeigt eine Stabilität von > 3 Monaten bei idealen Beschichtungseigenschaften und effizienter Trocknung (vgl. Abbildung 1 und 2 in der oben genannten Patentanmeldung 11 001 920.5).

Zur Evaluierung der Metallbarrierewirkung werden Mehrfachbeschichtungen mit jeweils ca. 40 nm Beschichtungsstärke pro einzelner Beschichtung gewählt. Zwischen jeder Beschichtung erfolgt eine zweiminütige Trocknung bei 400 °C auf einer Hotplate unter Atmosphärenbedingungen. Die Mehrfachbeschichtungen werden nochmals bei 450 °C, wie oben beschrieben, für 15 Minuten getempert. Dabei ergibt sich, dass ab vier einzelnen Beschichtungen (Gesamtschichtdicke 170 nm) eine Penetration des Aluminiums verhindert werden kann. In einem Referenzexperiment mit einer Tinte höherer Massenkonzentration (ca. 6% w/w) kann gezeigt werden, dass auch eine einzelne Beschichtung mit einer Endschichtdicke von 165 nm nach zweiminütiger Trocknung bei 400 °C eine effektive Metallbarriere darstellt.

Beispiel 2:

Um eine mögliche Barrierewirkung von SiO₂ zu untersuchen, werden 4 Waferstücke (Cz, p-Typ, einseitig poliert, 10 Ω*cm) mit SiO₂ im Sol-Gel-Verfahren mittels Schleuderbeschichtung (ggfs. unter Mehrfachbeschichtung, sofern notwendig, wobei jede Schicht zuvor thermisch verdichtet wird wie in Beispiel 1 beschrieben) und unterschiedlichen

Schichtdicken beschichtet und das aufgebrachte Sol thermisch verdichtet (30 min bei 450 °C, wie in Beispiel 1 beschrieben). Jeweils die Hälfte des Wafers wird durch einen HF-Dip freigeätzt.

5 In Fig. 3 sind Aufnahmen der Waferstücke vor der Metallisierung gezeigt.

10 Anschließend wird ganzflächig eine Aluminiummetallpaste in einer Schichtdicke vom 20 µm mittels eines Rakels auf dem Wafer aufgebracht und der so behandelte Wafer in einem Bandofen mit vier Zonen (T-Set Points: 850/800/800/800 °C) für 100 s gefeuert. Anschließend wird die Aluminiumpaste mittels Ätzens mit einer Phosphorsäure (85 %) – Salpetersäure (69 %) – Essigsäure (100 %) - Mischung (in v/v: 80-5-5, Rest Wasser) entfernt. Die SiO₂-Schicht wird danach mit verdünnter HF abgeätzt.

15 Um den Einfluss der Beschichtung auf die Oberfläche auszuschließen, wird jeweils eine beschichtete Referenz ohne aufgedruckte Metallpaste mitprozessiert.

20 Die Proben zeigen nach Freilegung der Siliciumoberfläche in dem nicht von SiO₂ bedeckten Bereich Oberflächenmorphologien, die typisch sind für das Einlegieren von Aluminiumpaste in Silicium. Die mit SiO₂ bedeckten Bereiche zeigen, unabhängig von der zuvor vorhandenen SiO₂-Schichtdicke, Strukturen oder Ätzfiguren, die einen quadratischen und/oder rechteckigen Charakter aufwiesen. Die mitgeführten Referenzproben weisen keines der beiden beobachteten Merkmale auf. Gegenüber der Einwirkung der Metallpaste auf die SiO₂-Schichten ist keine Barrierewirkung zu beobachten.

30 Unabhängig von der erzeugten SiO₂-Schichtdicke ist demnach keine Barrierewirkung des SiO₂ gegenüber der Einwirkung der Metallpaste zu beobachten.

35 In Fig. 4 sind Mikroskopaufnahmen der Oberfläche nach der Ätzbehandlung wiedergegeben. Die Aufnahmen zeigen die Oberflächen von SiO₂-beschichteten Wafern nach Feuerung und anschließendem

Abätzen der Aluminiumpaste (**a** 258 nm SiO₂; **b** 386 nm SiO₂; **c** 508 nm SiO₂; **d** 639 nm SiO₂; **e** ohne Barriere; **f** Referenz ohne Metallpaste).

Beispiel 3:

5

Es werden 3 Waferstücke (Cz, p-Typ, einseitig poliert, 10 Ω*cm) mit einer Sol-Gel-basierten Al₂O₃-Schicht mittels Schleuderbeschichtung unter Erhalt unterschiedlicher Schichtdicken beschichtet (ggfs. unter Mehrfachbeschichtung, sofern notwendig, wobei jede Schicht zuvor thermisch verdichtet wird, wie unter Beispiel 1 beschrieben). Die Solschicht wird thermisch verdichtet (30 min bei 450 °C, wie unter Beispiel 1 beschrieben), und anschließend wird die Hälfte der Al₂O₃-Schicht durch Ätzen mit verdünnter HF-Lösung entfernt.

10

15 In Fig. 5 sind Aufnahmen der Waferstücke vor der Metallisierung gezeigt.

Anschließend wird ganzflächig eine Aluminiummetallpaste in einer Schichtdicke von 20 µm mittels eines Rakels auf dem Wafer aufgebracht und dieser in einem Bandofen mit vier Zonen (T-Set Points: 850/800/800/800 °C) für 100 s gefeuert. Nach dem Feuerprozess wird die Aluminiumpaste mittels Ätzens mit einer Phosphorsäure (85 %) – Salpetersäure (69 %) – Essigsäure (100 %) - Mischung (in v/v: 80-5-5, Rest Wasser) entfernt. Die Al₂O₃-Schicht und ggfs. parasitär entstandenes SiO₂ wird danach mit verdünnter HF abgeätzt.

20

25

In Fig. 6 sind Mikroskopaufnahmen der Oberfläche nach der Ätzbehandlung dargestellt. Die Mikroskopaufnahmen zeigen die Oberflächen von Al₂O₃-beschichteten Wafern nach Feuerung und anschließendem Abätzen der Aluminiumpaste (**a** 113 nm Al₂O₃; **b** 168 nm Al₂O₃; **c** 222 nm Al₂O₃; **d** Referenzwafer ohne Metallpaste).

30

Um den Einfluss der Beschichtung auf die Oberfläche auszuschließen, wird jeweils eine beschichtete Referenz ohne aufgedruckte Metallpaste mitprozessiert.

35

Die Probe, die mit einer Schichtdicke von 113 nm Al_2O_3 bedeckt ist, zeigt eine Oberflächenstruktur, die auf den Angriff der Aluminiumpaste zurückgeführt werden kann. Es können quadratische bis rechteckige Strukturen, Vertiefungen, Ätzgruben, in der Siliciumoberfläche entdeckt werden. Die Aluminiumpaste „spikte“ durch die Al_2O_3 -Schicht. Sobald die Schichtdicke des Al_2O_3 eine Mächtigkeit von 170 nm übersteigt, wird mittels elektrochemischer Kapazitäts-Spannungs-Messungen (ECV) ausschließlich die Basisdotierung des Siliciumwafers bestimmt. Diese beträgt $1 \cdot 10^{16}$ Bor-Atome/ cm^3 (vgl. Fig. 7).

Ab einer Oxiddicke von ~ 170 nm kann man eine eindeutige Barrierewirkung nachweisen. Dies wird durch Elektrokapazitätsmessungen (ECV) in Fig. 7 veranschaulicht.

In Fig. 7: sind ECV-Messungen der mit unterschiedlichen Schichtdicken beschichteten Proben, einer unbeschichteten Referenzprobe sowie einer mitprozessierten, jedoch nicht mit Aluminium metallisierten Referenz gezeigt. In den mit 170 und 220 nm Al_2O_3 passivierten Stelle lässt sich nur die Basisdotierung (Bor $\sim 1 \cdot 10^{16}$ Atome/ cm^3) nachweisen. Gemessen wurden die positiven Ladungsträger im Silicium.

In einem Referenzversuch (Beschichtungsbedingungen gemäß Beispiel 2c) kann gezeigt werden, dass die Beschichtung nicht zwangsläufig vollständig verdichtet werden muss um eine Barrierewirkung zu erzielen (Barrierewirkung nach 2 min bei 350 °C Trocknung).

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer dielektrischen Schicht, die als Passivierungsschicht und Diffusionsbarriere gegen Aluminium und/oder andere verwandte Metalle und Metallpasten wirkt, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aluminiumoxid-Sol oder ein Aluminiumoxid-Hybridsol in Form einer Tinte oder einer Paste ganzflächig oder strukturiert auf einer Oberfläche aufgebracht wird, und durch Erwärmen auf erhöhte Temperaturen verdichtet und getrocknet wird, wodurch sich amorphe Al_2O_3 - und/oder Aluminiumoxidhybrid-Schichten ausbilden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass amorphe Al_2O_3 - und/oder Aluminiumoxidhybrid-Schichten einer Schichtdicke < 100 nm ausgebildet werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid-Sol oder Aluminiumoxid-Hybridsol mehrfach aufgebracht und getrocknet wird, um eine mindestens 150 nm dicke, amorphe Al_2O_3 - und/oder Aluminiumoxidhybrid-Schicht auszubilden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei Temperaturen zwischen 300 und 1000°C, bevorzugt im Bereich zwischen 350 und 450 °C, erfolgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung einer aufgetragenen Schicht innerhalb einer Zeit von zwei bis fünf Minuten erfolgt.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgetragene(n) und getrocknete(n) Schicht(en) durch anschließendes Annealing bei 400 bis 500°C in Stickstoff- und/oder Formiergusatmosphäre passiviert wird.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem Sol-Gel-Prozess basierende Aluminiumoxidtinten oder Aluminiumoxidpasten aufgebracht werden, in

denen mindestens ein zur Dotierung dienender Precursor für die Bildung eines Oxids von Bor, Gallium, Silicium, Germanium, Zink, Zinn, Phosphor, Titan, Zirkonium, Yttrium, Nickel, Cobalt, Eisen, Cer, Niob, Arsen oder Blei enthalten ist.

5

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bordotierung einer Siliziumschicht erfolgt, indem eine aufgebrachte Schicht aus einer borhaltigen Aluminiumoxiddtinte oder -paste bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

10

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Bordotierung unter Emitterausbildung im Silizium erfolgt.

15

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Phosphordotierung einer Siliziumschicht erfolgt, indem eine aufgebrachte Schicht aus einer phosphorhaltigen Aluminiumoxiddtinte oder -paste bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

20

11. Dielektrische Aluminiumoxidschicht mit Passivierungseigenschaften gegenüber p-dotierten Basisschichten, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 – 9.

25

12. Dielektrische Schicht, welche als Diffusionsbarriere gegen Aluminium und andere verwandte Metalle wirkt, erhältlich durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 – 6.

30

35