Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF)

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field unter Verwendung von druckfähigen Ätzpasten.

Stand der Technik

Es ist für die Produktion von Silizium-Solarzellen bekannt, diese auf der Vorderseite mit einer passsivierenden Antireflexschicht zu beschichten und auf der Rückseite mit einer ganzflächigen Metallisierung (Back Surface Field) zu versehen. Für diese Metallisierung wird üblicherweise eine Aluminium basierende Siebdruckpaste verwendet, welche bei Sintertemperaturen >800°C eingebrannt wird. Das bei diesen Sinterprozess gebildete niedrigschmelzendes Al/Si-Eutektikum legiert an die Silizium Oberfläche an und wirkt p-dotierend.

Üblicherweise werden auf der Rückseite außerdem noch Kontaktpunkte mit Silberpaste aufgedruckt. Diese sind erforderlich für das Verlöten der Zellen zum Modul. Die mit Silberpaste verdruckten Rückseitenbusbars können in Streifen (unterhalb des Vorderseitenbusbars) aufgebracht werden und können die doppelte Breite des Vorderseitenbusbars aufweisen.

Das Rückseitendesign einer Standardsolarzelle wird in vielen Varianten in der Produktion eingesetzt.

Eine Beschreibung dieser Technologie findet sich in den Veröffentlichungen:
P. Choulat et al; 22th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2007), Mailand, Italien
und
G. Agostinelli et al, 20th European Photovoltaic Conference (2005), Barcelona, Spanien

In der Literatur wird außerdem auf die Optimierung des Back Surface Fields durch die Verwendung einer oxidischen Passivierungsschicht als Ersatz für

eine ganzflächige Aluminiumschicht hingewiesen. Hierbei wird der Rückseitenkontakt über kleine Punkt – oder Linienkontakte mit dem p-dotierenden Aluminium erzeugt. Diese spezielle Rückseitenkontaktstruktur wird als Local Back Surface Field (LBSF) bezeichnet.

Die bisher am häufigsten beschriebene und verwendete Methode zur Erzeugung einer Local Back Surface Field (LBSF) Struktur erfolgt durch Laser. Die dünne Aluminiumschicht wird dabei mittels Laser durch die Oxidschicht (SiO_2 oder Al_2O_3) mit dem Silizium verschmolzen. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methode ist jedoch die Beschädigung der Siliziumoberfläche, wodurch eine erhöhte Elektronen-Rekombinationsgeschwindigkeit an der Oberfläche stattfindet.

Neue Zellkonzepte in Verbindung mit Local Back Surface Field (LBSF) werden beschrieben für hocheffiziente Solarzellen mit Wirkungsgraden von über 20% (M.A. Green, J. Zhao, A. Wang, S.R. Wenham, Solar Energy Materials & Solar Cells 65 (2001) 9-16, Progress and outlook for high efficiency crystalline solar cells).

Durch die Verwendung der LBSF Technologie kann eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrads von Solarzellen (besser bekannt von PERC – Passivated Emitter Rear Contact) von über 0,5% (absolut) erreicht werden. Nach dem bekannten Stand der Technik wird für die Rückseitenpassivierung eine Doppelschicht - bestehend aus Aluminiumoxid oder SiO_2 und Siliziumnitrid auf die Waferrückseite aufgebracht (mittels PECVD).

In den Abb. 1, 2 und 3 sind Prozessfließbilder der erforderlichen Verfahrensschritte dargestellt, die bei der Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF) bislang durchlaufen werden müssen. 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 LBSF folgende Schritte:

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidaler Struktur

2. Phosphordotierung (65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
3. Kantenisolierung mit HF/HNO_3 auf der Rückseite und PSG-Ätzen
4. Abscheidung einer Passivierungsschicht (SiO_2 oder Al_2O_3) und einer SiN_x-Schicht (PECVD SiN_x)
5. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Silberpaste) und der Rückseite (Aluminiumpaste) / Sintern
6. Laserkontaktierung des Rückseitenaluminiums mit Silizium

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

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidaler Struktur
2. Rückseiten Polishing (Glanzätzen mit HF/HNO_3)
3. Phosphordotierung (65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
4. Kantenisolierung mit HF/HNO_3 auf der Rückseite und PSG-Ätzen
5. Abscheidung von Passivierungsschicht (SiO_2 oder Al_2O_3) und SiN_x Schicht (PECVD SiN_x)
6. Selektives Öffnen der Passivierungsschicht und SiN_x Schicht mittels Laser
7. Siebdruck zur Metallisierung der Voderseite (Silberpaste) und Rückseite (Aluminiumpaste) / Sintern

Seit 2011 ist eine Verfahrensvariante C bekannt, wie in Abbildung 3 dargestellt, (vorgestellt auf der PVSEC Konferenz 2011), wodurch Solarzellen mit LBSF herstellbar sind, welche höhere Effizienzen aufweisen als Variante B.

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

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidaler Struktur
2. Rückseiten Polishing (Glanzätzen mit HF/HNO_3)
3. Phosphordotierung (65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
4. Kantenisolierung mit HF/HNO_3 auf der Rückseite und PSG-Ätzen
5. Abscheidung von Passivierungsschicht (SiO_2 oder Al_2O_3) und SiN_x Schicht (PE-CVD SiN_x)

6. Selektives Öffnen der Passivierungsschicht und der SiN_x-Schicht mittels Ätzpaste (SolarEtch AQS drucken, heizen, spülen)
7. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Silberpaste) und Rückseite (Aluminiumpaste) / Sintern

Bei dieser Verfahrensvariante wird der Wafer nach der alkalischen Texturierung (bei Cz-Si Wafer) oder der sauren Texturierung (bei mc-Si Wafer) auf der Rückseite chemisch poliert mit einer HF/HNO_3 Mischung (Entfernung der Textur). Dann wird der Wafer für etwa 25min bei Temperaturen von etwa 800 – 850 °C mit $POCl_3$ behandelt. Dabei diffundiert Phosphor in die Oberfläche des Wafers. Gleichzeitig wird dadurch der Flächenwiderstand auf etwa 65 Ohm/sq (Ω/sq) eingestellt. Die Kantenisolation (Trennung des p-n Übergangs) wird durch eine HF/HNO_3 Mischung auf der Waferrückseite durchgeführt (Equipment von RENA). Für diesen Ätzschritt werden die Ätzbadkonzentration und die Verweildauer zum Erreichen der gewünschten Ätztiefe bzw. des gewünschten Shuntwerts der fertigen Zelle eingestellt. Üblicherweise wird mit dem Rückseitenätzen ein Shuntwert von 30-40kΩcm² eingestellt.

Das PSG-Glas auf der Vorderseite (Phosphorsilicatglas) wird mit Hilfe von Flußsäure entfernt. Anschliessend wird der Wafer gespült und getrocknet und dem nächsten Produktionsschritt zugeführt, in dem die Abscheidung der Passivierungsschicht erfolgt. Letzteres kann durch eine thermische Abscheidung von SiO_2 oder für Al_2O_3 durch die ALD Methode (atomic layer deposition) erfolgen. Danach erfolgt die Abscheidung einer SiN_x Schicht sowohl auf der Rückseite als auch auf der Vorderseite. Dieses entspricht einer Maskierung mit einer Antireflexionsschicht (ARC Deposition) und erfolgt mittels plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung [engl. plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)] von Siliziumnitrid (SiN_x). Auf die Rückseite wird mittels Siebdruck die Ätzpaste SolarEtch AQS gedruckt (Punktmuster mit ca 70-100um Durchmesser) und im Bandofen bei 390°C aktiviert. Danach wird die Ätzpaste mit einer 0,1%igen KOH-Lösung im Ultraschallbad abgespült, mit VE Wasser gespült und getrocknet. Nach dem Aufdrucken einer Silberpaste zur Vorderseitenkontaktierung und einer Aluminiumpaste als Rückseiten Local Back Surface Field wird im Bandofen ausgeheizt (gefeuert).

Nachteile dieses Verfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF) sind sowohl die große Zahl an Prozessschritten, die zeit- und kostenintensiv sind, als auch der hohe Verbrauch an HF/HNO_3.

Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfach durchführbares Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field und hoher Effektivität zur Verfügung zu stellen, durch welches Zeit und Kosten, sowie Verfahrensschritte eingespart werden können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es auch, die Prozesse umweltfreundlicher zu gestalten, und beispielsweise die Verwendung von HF und HNO_3 einzuschränken, bzw. wenn möglich zu vermeiden.

Gegenstand der Erfindung

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

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass hierbei die Rückseitenpolitur und die Rückseitenkantenisolation mit Hilfe einer alkalischen Ätzpaste in einem Verfahrensschritt ermöglicht werden. In einem weiteren Verfahrensschritt werden mit Hilfe einer sauren Ätzpaste die Kontaktfenster in den Rückseitenmultilayer (Passivierungsschicht und SiN_x) geätzt, wobei die verwendete saure Ätzpaste eine besondere Selektivität gegenüber Siliziumschichten aufweist.

Insbesondere unterscheidet sich dieses neue erfindungsgemäße Verfahren von bisher bekannten Verfahren dadurch, dass die Polierätzung und Kantenisolation ohne Verwendung von HF/HNO_3 Mischungen durchgeführt werden. Vorteilhafter Weise kann durch die Verwendung einer alkalischen Ätzpaste auf eine chemische Abluftreinigung völlig verzichtet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform, wie in Abb. 4 dargestellt, umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field die folgenden Verfahrensschritte:

I. Texturierung der Oberfläche
II. Phosphordotierung (~65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. Ätzen der Rückseite mittels einer alkalischen Ätzpaste, wodurch die Oberfläche poliert wird und gleichzeitig der p-n Übergang getrennt wird, wobei das Drucken der Ätzpaste mit Schablonendruck auf die Rückseite erfolgt, im Bandofen bei ca. 150°C für 2 Minuten aktiviert wird und der Wafer mit VE Wasser gespült wird,
IV. Beschichtung der Rückseite mit SiO_2 oder Al_2O_3 Passivierungsschicht (15-30nm) und anschließende Beschichtung der Rückseite und Vorderseite mit Siliziumnitrid (70-100nm) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD - SiN_x)
V. Aufdrucken der Ätzpaste mittels Siebdruck, heizen im Bandofen und spülen mit VE Wasser.
VI. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).

In abgewandelter Form nach Änderung der Reihenfolge (Abbildung 5) umfasst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit einstufigem Emitter die Verfahrensschritte:

I. Texturierung der Oberfläche
II. Phosphordotierung (~65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
III. Ätzen der Rückseite mittels einer alkalischen Ätzpaste, wodurch die Oberfläche poliert wird und gleichzeitig der p-n Übergang getrennt wird (Drucken der Ätzpaste mit Schablonendruck auf die Rückseite, Aktivieren im Bandofen bei ca 150°C für 2min, Spülen des Wafers mit VE Wasser)
IV. Beschichtung der Rückseite mit SiO_2 oder Al_2O_3 Passivierungsschicht (15-30nm) und anschließende Beschichtung der Rückseite und Vorderseite mit Siliziumnitrid (70-100nm) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD - SiN_x)
V. Öffnen der SiO_2/SiN_x Schicht oder Al_2O_3/SiN_x Schicht mittels Laser (Punktöffnungen mit ca. 70um Durchmesser)

VI. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).

Zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe trägt insbesondere die Verwendung einer alkalische Ätzpaste bei, die bevorzugt als alklische Ätzkomponente NaOH, KOH oder Gemische davon enthält und die in dem beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field beschrieben wird. Insbesondere bevorzugt sind in diesem Zusammenhang Ätzpasten, die als Ätzkomponente KOH enthalten.

Besonders geeignet sind hierzu KOH-haltige Ätzpasten, die KOH in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% enthalten.

Neben der KOH enthalten erfindungsgemäße Pasten ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch. Hierfür besonders geeignete Lösungsmittel sind in diesem Fall Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Ethylenglycol, Polyethylenglycol, Octanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Dimethylsulfoxid und gamma-Butyrolacton, die rein oder im Gemisch eingesetzt werden können. Das Lösungsmittel oder Lösungmittelgemisch kann in der Paste in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-% enthalten sein.

Weiterhin bevorzugt enthalten diese Zusammensetzungen mindestens einen nichtpartikulären Verdicker. Insbesondere sind in diesen Pasten nichtpartikuläre Verdicker ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylate, Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylcellulose rein oder im Gemisch enthalten. Besonders gute Eigenschaften weisen entsprechende Pasten auf, die einen partikulären Verdicker ausgewählt aus der Gruppe Ruß, Pyrogene Kieselsäure, Magnesium-Aluminium-Silikate und niedrigschmelzender Wachspartikel, rein, oder im Gemisch enthalten.

Ganz besonders gut eignen sich für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren Pasten, die sowohl nichtpartikuläre als auch partikuläre Verdicker enthalten. Vorzugsweise sind in den Pasten Verdicker in einer Menge von 0,1 – 35 Gew.%, bevorzugt in einer Menge von 0,5 – 35 Gew.-%, enthalten.

Durch die Verwendung KOH-haltiger Ätzpaste zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF (Local Back Surface Field) werden Solarzellen mit verbesserter Effektiveität erhalten. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass zur Herstellung solcher Solarzellen mit LBSF nach dem vereinfachten Verfahren Phosphorsäure-haltige Ätzpasten zum Öffnen der rückseitenpassivierungsschicht verwendet werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Durch Versuche wurde überraschenderweise gefunden, dass durch Verwendung einer neuen KOH-haltigen Ätzpaste sehr gute Ätzergebnisse für Phosphor-Silicat-Glas (PSG oder Phosphorglas) erzielt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei ergeben, dass gleichzeitig die darunterliegende Siliziumschicht in einem Schritt geätzt werden kann. Durch Versuche mit den neuen Ätzpastenformulierungen wurde auch gefunden, dass durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowohl sehr gute Polierergebnisse erzielt werden als auch die beim strukturierten Ätzen in kurzer Zeit erzielbare Ätztiefe ausreichend ist für die Trennung von p-n Übergängen, und zwar wird hierbei eine Ätztiefe >5µm erzielt.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass durch die Integration der neuen Ätzpastenzusammensetzungen in den Herstellungsprozess von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF) das Verfahren erfolgreich vereinfacht und kostengünstiger gestaltet werden kann. Die gleichzeitige Polierätzung und die Kantenisolation (p-n Trennung) der darunterliegenden Silizium-Schicht, hat zur Folge, dass durch das verbesserte Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung Solarzellen mit LBSF mit einem höheren Wirkungsgrad hergestellt werden können.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Wafer nach der sauren Texturierung mit HF und HNO_3 oder nach alkalischer Texturierung mit KOH und Isopropanol an der Waferoberfläche ganzflächig stark dotiert. Hierfür wird unter Verwendung 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 60

– 70 Ohm/sq eingestellt. Anschliessend wird die neue Ätzpaste durch Siebdruck mit einem speziellen Sieblayout oder mittels Stahlschablone, vorzugsweise ganzflächig, auf die Rückseite des Si Wafers gedruckt und erhitzt. Die Waferoberfläche wird zu diesem Zweck auf eine Temperatur von 100°C bis 150°C erhitzt. Die Heizdauer beträgt 2 bis 5 Minuten. 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 eine Ätztiefe von >5µm erreicht worden ist. Dieses ist daran zu erkennen, dass die Rückseite stark zu glänzen beginnt. Nach einer einfachen Reinigung mit VE Wasser wird im nächsten Prozessschritt das PSG-Glas (Phosphorglas) auf der Vorderseite des Wafers mit Hilfe von Flußsäure entfernt. Der Wafer wird erneut mit VE Wasser gespült und getrocknet. Danach wird eine Passivierungsschicht auf die Rückseite aufgebracht. Hierfür kann SiO_2 mit einer Schichtdicke von 30 nm (durch thermische Oberflächenoxidation) oder Al_2O_3 mit einer Schichtdicke von 20 nm (mit Atomic Layer Deposition) aufgebracht werden. Anschliessend wird auf die Rückseite und auf die Vorderseite durch PE-CVD Siliciumnitrid mit einer Schichtdicke von 90 nm abgeschieden. Auf die Rückseite wird die Ätzpaste SolarEtch AQS als Punktmuster (ca. 25 000 Punkte mit 90µm Durchmesser) aufgedruckt (mit Siebdruck). Anschliessend wird die Waferoberfläche auf eine Temperatur von 350°C bis 450°C erhitzt. Die Heizdauer liegt dabei zwischen einer und 5 Minuten. Das Erhitzen erfolgt vorzugsweise in einem Bandofen. Während des Heizschrittes wird sowohl die SiN_x- als auch die SiO_2 oder Al_2O_3 Schicht geätzt. Nach diesem Prozessschritt wird die Waferoberfläche mit 0,1-0,4% KOH Lösung im Ultraschallbad gereinigt, mit VE Wasser gespült und getrocknet. Auf die Vorderseite wird zur Vorderseitenkontaktierung die entsprechende Silberpaste gedruckt, während zur Rückseitenkontaktierung auf die Rückseite an den vorgesehenen Stellen eine Aluminiumpaste aufgedruckt wird. Hierfür werden vorzugsweise spezielle LBSF Aluminiumpasten verwendet, welche eine reduzierte Glasfrittekonzentration (beispielsweise LBSF Alupasten Solamet® der Firma DuPont) aufweisen. Die bedruckten Wafer werden abschliessend im Bandofen erhitzt und ausgeheizt.

Dementsprechend umfasst das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field unter Verwendung

der erfindungsgemässen Ätzpastenzusammensetzungen folgende Verfahrensschritte, die in Abbildung 4 wiedergegeben sind:

1. Texturierung der Oberfläche mit pyramidalen Strukturen
2. Phosphordotierung (~65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$)
3. Ätzen der Rückseite mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste, wodurch die Oberfläche poliert wird und gleichzeitig der p-n Übergang getrennt wird (Drucken der Ätzpaste mit Schablonendruck auf die Rückseite, Aktivieren im Bandofen bei ca 150°C für 2min, Spülen des Wafers mit VE Wasser
4. PSG Ätzung mit HF (PSG: Phosphorsilikatglas)
5. Beschichtung der Rückseite mit SiO_2 oder Al_2O_3-Passivierungsschicht und Beschichtung der Rückseite und Vorderseite mit Siliziumnitrid [PECVD - SiN_x, (PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition]
6. Selektives Öffnen der Passivierungsschicht und der SiN_x Schicht mittels Ätzpaste (SolarEtch AQS drucken, heizen, spülen)
7. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Silberpaste) und Rückseite (Aluminiumpaste) / Sintern im Bandofen

Im Vergleich zu den bekannten Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF) umfasst das erfindungsgemäße Verfahren weniger 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 Local Back Surface Field (LBSF) zeigt das erfindungsgemäße Verfahren und die dadurch hergestellten Solarzellen folgende Vorteile gegenüber den oben beschriebenen, bekannten Verfahren A, B und C:

1. Weniger Verfahrensschritte zur Herstellung von Solarzellen mit selektiven Emitter
2. Geringere Kosten zur Durchführung des gesamten Verfahrens

3. Umweltfreundlicheres Verfahren, weil ein Ätzschritt (Polierschritt) mit einer Säuremischung, bestehend aus einer HF/HNO_3-Mischung, entfällt und somit die Bildung von Nitrosen Gasen vermieden wird
4. Höhere Effizienz, bzw. höhere Zellenwirkungsgrade als Standardsolarzellen

Neben diesen Verfahrensvorteilen und dem höheren Wirkungsgrad der hergestellten Solarzellen wurde festgestellt, dass nach dem Ätzen mit der erfindungsgemäßen neuen, alkalischen Ätzpaste die Waferrückseite eine sehr geringe Rauigkeit aufweist. Durch diese geringe Rauigkeit wird die Elektronenrekombinationsrate deutlich reduziert. letzteres beeinflusst wiederum die Effizienz der hergestellten Solarzelle positiv.

Insbesondere werden diese Vorteile durch die Verwendung einer alkalischen Ätzpaste in Verfahrensschritt 3 bewirkt. Darin können als alkalische Ätzkomponente NaOH, KOH oder Gemische davon enthalten sein. Bevorzugt sind Ätzpasten, in denen als alkalische Ätzkomponente KOH enthalten. Entsprechende alkalische Pasten enthalten die alkalische Ätzkomponente in einer Konzentration im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% auf bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Vorzugsweise liegt die Konzentration der Ätzkomponente im Bereich von 10 bis 37 Gew.-%. Besonders bevorzugt liegt die Konzentration im Bereich von 12 bis 35 Gew.-% KOH oder KOH und NaOH im Gemisch. Durch Versuche wurden besonders gut Ergebnisse gefunden mit Zusammensetzungen, die KOH in einer Konzentration von 20 bis 35 Gew.-% enthalten. Außer Wasser als Lösungsmittel können in den erfindungsgemäß verwendeten alkalischen Ätzpasten Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Ethylenglycol, Polyethylenglycol, Octanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Dimethylsulfoxid und gamma-Butyrolacton, rein oder im Gemisch enthalten sein. Diese Lösungsmittel können der Zusammensetzung in einer Menge von 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 60 Gew.%, insbesondere bevorzugt in einer Menge von 20 bis 40 Gew.-% zugefügt sein. Zur Verdickung enthält die Paste nichtpartikuläre Verdicker, ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylate, Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylcellulose rein oder im Gemisch. Weiterhin können der Paste

partikuläre Verdicker zugesetzt sein ausgewählt aus der Gruppe Ruß, Pyrogene Kieselsäure, Magnesium-Aluminium-silikat und niedrigschmelzende Wachspartikel. Diese partikulären Verdicker können rein oder im Gemisch zugesetzt sein. Je nach Wahl des Verdickers können in einer solchen Ätzpaste Verdicker in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 35 Gew.-% enthalten sein. Vorzugsweise liegt die Verdickerkonzentration in einer entsprechenden Ätzpaste mit guten Ätzeigenschaften zwischen vorzugsweise 0,5 und 35 Gew.-%.

In Abbildung 6 ist ein Photo der Oberfläche eines unbehandelten Wafers im Vergleich zu einem Wafer nach der Behandlung mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste wiedergegen. Nach dem Ätzschritt mit der alkalischen Ätzpaste ist die glatte reflektierende Oberfläche deutlich erkennbar.

Abbildung 7 zeigt das Oberflächenprofil eines teilgeätzten Wafers. Hierbei ist zur Demonstration eine Hälfte der Oberfläche des Wafers nicht mit der erfindungsgemäßen Ätzpaste bedruckt und geätzt worden. Somit ist es möglich, in einem Messvorgang die unbehandelte und die geätzte Seite zu vermessen.

Wie oben bereits gesagt, können für das selektive Öffnen der Passivierungsschicht und der SiN_x-Schicht Ätzpasten verwendet werden, wie sie beispielsweise unter dem Namen SolarEtch AQS im Handel vertrieben werden. Bei diesen Ätzpasten, die u. a. in WO 03/034504 A1 näher beschrieben sind, handelt es sich um HF/Fluorid-freie Ätzmedien, welche zum Ätzen von anorganischen Schichten als auch zum geeignet sind. Sie enthalten als Ätzkomponente üblicherweise Phosphorsäure und/oder deren Salze, welche beim Erhitzen zu der entsprechenden Phosphorsäure zersetzt werden. Die Ätzpasten können aufgrund ihrer pastösen Form selektiv auf die zu öffnenden Oberflächenbereiche aufgebracht werden, so dass beim nachfolgenden Erhitzen für 30 bis 120 Sekunden auf Temperaturen im Bereich von 250 bis 350 °C lokale Öffnungen der Waferoberfläche erzeugt werden können. Für die erfindungsgemäße Anwendung sind Zusammensetzungen geeignet, die als Ätzkomponente ortho-Phosphorsäure, meta-Phosphorsäure, pyro-Phosphorsäure, bzw. deren Salze und hier insbesondere die Ammonium-Salze ($(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$,

$(NH_4)_3PO_4$) sowie andere Verbindungen, die bei ihrer thermischen Zersetzung eine dieser Verbindungen bilden, in ausreichender Konzentration enthalten, so dass sie bei Temperaturen oberhalb 250°C in der Lage sind, Siliziumnitrid-Schichten von 70 nm Schichtdicke innerhalb weniger Sekunden bis Minuten vollständig wegzuätzen. Neben der Ätzkomponente enthalten diese Ätzpasten Lösungsmittel, Verdickungsmittel und gegebenenfalls Additive wie Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Entlüfter, Haftvermittler. Die Ätzkomponente liegt dabei in der Zusammensetzung in einem Konzentrationsbereich von 1 - 80 Gew.- % bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste vor, vorzugsweise im mittleren bis oberen Konzentrationsbereich. Der Anteil des Lösungsmittels in der Zusammensetzung kann im Bereich von 20-80 Gew.- %, vorzugsweise im unteren bis mittleren Bereich, bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste liegen. Geeignete Lösungsmittel können reine anorganische oder organische Lösungsmittel bzw. Mischungen derselben sein, wie Wasser, einfache und/oder mehrwertige Alkohole, Ether, insbesondere Ethylenglycolmonobutylether, Triethylenglykolmonomethylether, oder [2,2-Butoxy-(Ethoxy)]-Ethylacetat. Weiterhin liegt der Anteil des in der Paste enthaltenen Verdickungsmittels, der zur gezielten Einstellung des Viskositätsbereiches und grundsätzlich zum Erzielen der Druckfähigkeit der Zusammensetzung, d.h. zur Bildung einer druckfähigen Paste erforderlich ist, liegt im Bereich von 1 - 20 Gew.- % bezogen auf die Gesamtmasse der Ätzpaste. Als Verdickungsmittel können organische oder anorganische Produkte oder Mischungen derselben enthalten sein, wie z. B. Cellulose/Cellulosederivate wie Ethyl-, Hydroxylpropyl-, Hydroxylethyl-, Natrium-Carboxymethylcellulose, oder Stärke/Stärkderivate wie Natriumcarboxymethylstärke (vivastar®), oder Anionisches Heteropoly-Saccharide), Acrylate (wie Borchigel®), Polymere wie Polyvinylalkohole (Mowiol®), Polyvinylpyrolidone (PVP), oder Hochdisperse Kieselsäuren wie Aerosil®. Beide Typen von Verdickungsmitteln, organische und anorganische, können auch beliebig kombiniert sein. Gegebenenfalls enthaltene Additive können Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel / Antiverlaufsmittel, Entlüfter und Haftvermittler sein.

Zur selektiven Metallisierung der Oberfläche mit einer Silberpaste können entsprechende siebdruckfähige Zusammensetzungen verwendet werden,

wie sie z. B. von Dupont unter dem Handelsnamen PV145 Conductor® oder von Metalor® unter dem Handelsnamen MetPaste HeliSil5718® vertrieben werden. Solche Pasten können Silber in einer Menge von 50 bis 80 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse enthalten, sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, weitere organische Zusätze und Wasser, sowie anorganische Oxide wie Zinkoxid, Siliziumdioxid, Thalliumoxid, Blei in Glasfritte. U. a. können Substanzen wie 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol-monoisobutyrate, Dibutylphthalat, Terpeniol, 2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat, oder Ethylcellulose enthalten sein, und zwar jeweils in abgestimmten Mengen, wodurch siebdruckfähige Pasten erhalten werden. Da bei sind die Zusammensetzungen so zu wählen, dass sich durch das Erhitzen nach dem Aufdrucken der Metallisierungspasten leitfähige Metallschichten ausbilden, in denen keine störenden organischen Substanzen mehr befinden, durch die die Leitfähigkeit beeinträchtigt würde.

Wie bereits vorher gesagt werden für die Metallisierung der Rückseiten Aluminiumpasten verwendet, die ebenfalls siebdruckfähig sind und durch Erhitzen bei erhöhten Temperaturen zu entsprechenden Leitenden Beschichtungen gesintert werden können. Geeignete Pasten werden under der Bezeichnung Silbern Aluminium Pasten AG/AL 8205 PC von der Firma PEMCO EUROINKS S.r.I vertrieben. Entsprechende Aluminiumpasten enthalten neben Silber in einer Menge von 50 bis 85 Gew.-% mindestens 1 bis 10 Gew.-% Aluminium und können entsprechende Lösungsmittel und Zusätze wie die oben beschriebenen Silberpasten enthalten, wobei in der speziell genannten Aluminium-Paste Emailfritte auf Borsilikatglasbasis in einer Menge von 1 – Gew.-%, Bleiverbindungen in einer Menge von 1 – 5 Gew.-% und alpha-Terpineol in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% enthalten sind. Wie die oben beschriebenen Silberpasten werden auch hier in dem erfindungsgemäßen Verfahren siebdruckfähige Aluminiumpasten eingesetzt. Dementsprechend müssen die Aluminiumpasten sich einerseits gut verdrucken lassen und andererseits auf den Oberflächen gut haften, so dass sie sich selektiv verdrucken lassen können und bei hohen Temperaturen sich gut mit den Schichten des Wafers verbinden und eine gleichmäßige leitfähige Metallisierungsschicht ausbilden.

Grundsätzlich werden Zur Herstellung von monokristallinen bzw. multikristallinen Solarzellen typischerweise entsprechende Wafer aus massiven gezogenen Siliziumstäben, respektive aus gegossenen Siliziumblöcken, per Drahtsäge 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 Local Back Surface Field (LBSF) 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), thickness 200 – 260 µm, resistivity 1,0 – 1,5 Ω.cm].

Die Wafer werden üblicherweise aus mono- oder polykristallinen Siliziumstäben gesägt. Die so erhaltenen gesägten monokristallinen bzw. multikristallinen Siliziumwafer haben eine raue Oberfläche. Diese Rauigkeit wird auch als Sägeschaden bezeichnet, wobei die Rautiefen von ca. 20-30 µm betragen. Diese Unterschiede in der Oberflächenebene sind für die weitere Herstellung von leistungsfähigen Solarzellen nachteilig. Daher erfolgt vor der weiteren Verarbeitung der Wafer zu Solarzellen, insbesondere aber für die Erzielung eines möglichst hohen Wirkungsgrades, ist eine sogenannte Sägeschadenätzung (engl. Damage Etch). Bei dieser Sägeschadenätzung werden, neben der eigentlich beabsichtigten Entfernung des Sägeschadens (sehr stark geschädigte Oberflächenregionen des Wafers mit mehreren µm Tiefe), in den Gräben der Oberfläche befindliche Kontaminationen entfernt. Hierbei handelt es sich insbesondere um Metallabrieb vom Sägedraht, aber auch um Schleifmittelspuren. Die Sägeschadenätzung wird typischerweise in einer ca. 30 %-igen Kali- oder Natronlauge bei Temperaturen von etwa 70 °C, vorzugsweise höher, insbesondere bei 90 °C, durchgeführt. Bedingt durch die auch unter diesen Bedingungen relativ niedrigen Ätzraten von ca. 2 µm/min können Ätzzeiten von 10 min und gegebenenfalls länger notwendig sein, um den gewünschten

Effekt zu erzielen. Üblicherweise wird auf diese Weise beidseitig des Wafers eine Si-Schicht von etwa 7 µm Dicke entfernt.

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

Abbildungsliste:

Abb. 1: Verfahrensvariante A eines Standardverfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF

Abb. 2: Verfahrensvariante B eines Standardverfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF

Abb. 3: Verfahrensvariante C eines neueren Verfahrens zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF

Abb. 4: Darstellung des erfindungsgemässen Verfahrens D, umfassend 6 Verfahrensschritte (Öffnen der Passivierungsschicht mit Ätzpaste)

Abb. 5: Darstellung des erfindungsgemässen Verfahrens E, umfassend 6 Verfahrensschritte (Öffnen der Passivierungsschicht mit Laser)

Abb. 6: Vergleichsbilder von unbehandelter Oberfläche und behandelter Oberfläche, Wirkung der erfindungsgemäßen Ätzpasten auf Siliziumoberflächen

Abb. 7: Oberflächenprofil der geätzten Rückseite des Wafers, Profilmessung der Oberflächenrauhigkeit von rechts nach links (von unbehandelter Seite nach geätzer Seite)

Abb. 8: REM Aufnahmen der Oberfläche des unbehandelten Wafers vor dem erfindungsgemäßen Prozess

Abb. 9: REM Aufnahmen der Oberfläche des Wafers nach dem erfindungsgemäßen Prozess unter Verwendung der erfindungsgemäßen Ätzpaste

Abb. 10: Detailskizze für den Schablonendruck der Ätzpaste auf die Rückseite des Wafers (mit Bemaßung)

Abb.11: Detailskizze (Seitenansicht Randbereich) zur aufgedruckten Paste vor dem Heizschritt. Pastenabstand zum Rand nach dem Druck ca. 100µm.

Abb. 12: Detailskizze (Seitenansicht Randbereich) zur aufgedruckten Paste nach dem Heizschritt. Paste ist bis zum Rand verlaufen.

In der weiteren Beschreibung werden zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung Beispiele für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF 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 KOH-Lösung

und Isopropanol, oder mit einer sauren 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 Oberfläche des Wafers wird in einem Diffusionsschritt der einstufige Emitter gebildet. Es handelt sich dabei um eine Batch-Verfahren, worin innerhalb von etwa einer Stunde, vorzugsweise innerhalb von etwa 40 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 40 Minuten ist die gewünschte Leitfähigkeit von etwa 65 Ohm/sq erreicht.

Unter Verwendung einer alkalischen Ätzpaste, wird die Rückseitenpolitur und die Rückseitenkantenisolation in einem Prozessschritt durchgeführt. Hierbei wird die Ätzpaste im Schablonendruck aufgetragen. Für den Ätzschritt wird eine KOH-haltige Ätzpaste verwendet. Der Auftrag der Paste kann mit einer Siebdruckmaschine, (z.B. geeignetes Gerät von Baccini, Druckkontrolle mit vier Kameras) erfolgen. Zum Verdrucken der Ätzpasten kann beispielsweise ein Schablone der Firma Koenen mit der Schablonendicke 500µm eingesetzt werden. Die Paste konnte sehr gut mit einem Stahl-Rakel verdruckt werden. Für das Pastendrucken wurden folgende Parameter eingestellt: kein Absprung; Druckgeschwindigkeit: 150 mm/s. Die Ätzpaste wird mit einer Abstand von 200µm vom Rand des Wafers ganzflächig aufgetragen (siehe Skizze von Abb. 10). Zum Ätzen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 5 Minuten auf eine Temperatur bis zu 150°C erhitzt wodurch die Ätzpaste aktiviert wird. Hierfür wurde ein Bandofen verwendet. Der Ofen ist in vier Heizzonen eingeteilt. Die Zone 1 ist auf 250°C eingestellt, Zone 2 auf 200°C, Zone 3 auf 150°C und Zone 4 auf 150°C. Die Bandgeschwindigkeit beträgt 51cm/min. Der geätzte Wafer wird nun mit einer Inline

Reinigungsanlage von Rena gereinigt. Die Reinigung erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der Wafer in einem Durchlauf-Ultraschallbad (2 x 500W, 40kHz) behandelt, in der zweiten Stufe beidseitig mit einem Wasserstrahl gereinigt und anschließend getrocknet (Druckluft).

PSG Glas-Ätzung und nasschemische Oberflächenreinigung wird mit HF, heißem demineralisiertem Wasser und nochmals mit HF durchgeführt. Auf der Rückseite wird eine dünne Schicht von 20nm Dicke von thermischem SiO_2 abgeschieden. Danach wird auf der Vorderseite und auf der Rückseite 90nm LPCVD SiN_x abgeschieden.

Die beidseitige LPCVD SiN_x- Abscheidung erfolgt bei bis 790°C.
Die Prozessdauer zur Abscheidung einer Schichtdicke von 90 nm beträgt etwa 2 Stunden. Als Reaktionsgase zur Si_3N_4-Abscheidung werden Dichlorsilan and NH_3 verwendet.

Anschließend wird auf die Rückseite des Wafers ein Punktlayout mit ca 90000 Punkten gedruckt (Durchmesser von ca. 100µm und 500µm Abstand). Der Auftrag der Paste kann mit einer Siebdruckmaschine, erfolgen. Zum Verdrucken der Ätzpasten kann beispielsweise ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 280 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 25µm 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.
Dabei werden für das Drucken der Paste folgende Parameter eingestellt:
Absprung: 1,2mm;
Druck: 70 N;
Geschwindigkeit: 150 mm/s.
Zum Ätzen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 5 Minuten auf eine Temperatur von bis zu 400°C erhitzt, wodurch die Ätzpaste aktiviert wird. 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 (beispielsweise von der Firma Rena) gereinigt. Die Reinigung erfolgt in zwei

Stufen. In der ersten Stufe wird der Wafer in einem Durchlauf-Ultraschallbad (2 x 500W, 40kHz) behandelt und in der zweiten Stufe beidseitig mit einem Wasserstrahl gereinigt und anschließend getrocknet, beispielsweise mit Druckluft.
Die Herstellung der erforderlichen Rückseitenkontakte kann unter den folgenden Bedingungen durchgeführt werden:

Der Auftrag der Paste kann mit einer Siebdruckmaschine erfolgen Hierbei ist es vorteilhaft, das Druckergebnis kontinuierlich zu kontrollieren. In der für die Versuche eingesetzten Anlage erfolgt die Kontrolle mit vier Kameras. Standardmäßig wird mit Ag/Al-Paste gearbeitet. Für den beschriebenen Prozess wurde in den Versuchen eine entsprechende Paste der Firma DuPont, PV 502, verwendet. Zum Verdrucken der Paste kann beispielsweise ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 230 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 36µm eingesetzt werden. Der Bespannungswinkel des Siebes beträgt vorzugsweise 45°. Als Siebemulsion kann der Typ ISAR von Koenen verwendet werden. Hierbei hat sich herausgestellt, dass die verwendete Paste mit einem Diamant-Rakel und 60 shore Rakelhärte sehr gut verdruckt werden kann.
Für das Drucken der Pasten haben sich folgende Parametereinstellungen als vorteilhaft erwiesen:
Absprung: 1,2mm;
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 kann ein Bandofen verwendet werden.

Aluminum LBSF 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 Solamet® PV36x (Leitpasten für Local-Back-Surface-Field-Solarzellen der Firma DuPont)

verwendet. Zum Verdrucken der Paste wird ein Sieb der Firma Koenen mit der Spezifikation 330 mesh/inch und einem Drahtdurchmesser von 34µm eingesetzt. Der Bespannungswinkel des Siebes beträgt für diesen Zweck vorzugsweise 45°. Als Siebemulsion wird eine Emulsion des Typs ISAR von Koenen verwendet. Die eingesetzte Paste lässt sich mit einem Diamant-Rakel und 60 shore Rakelhärte sehr gut verdrucken. In diesem Fall haben sich folgende Parametereinstellung als vorteilhaft erwiesen: Absprung: 1,2mm; Druck: 70 N; Geschwindigkeit: 150 mm/s. Mit der Standard-Al-Paste wird die gesamte Rückseite bedruckt. Vorzugsweise beträgt die gedruckte Dicke der Pasten ca. 22µm, wobei die aufgetragene Menge an Paste etwa 2,64mg/cm² beträgt. Zum Trocknen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 3 Minuten auf bis zu 290°C erwärmt. Dieses erfolgt in einem Bandofen.

Vorderseitenkontakt (Linien):

Der Auftrag der Paste erfolgt mit einer Siebdruckmaschine, welche unter dem Namen „Baccini printer" (mit vier Kameras) gehandelt wird. Für den beschriebenen Prozess wird beispielhaft die Silber Paste PV 145 der Firma DuPont Comp 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 22,5°. Als Siebemulsion wird in diesem Fall der Typ ISAR der Firma Koenen verwendet. Die Paste lässt sich mit einem Diamant-Rakel und 60 shore Rakelhärte sehr gut verdrucken. Für das Drucken der Pasten haben sich unter den getesteten Bedingungen folgende Parametereinstellungen als geeignet ergeben:
Absprung: 1,2mm;
Druck: 70 N;
Geschwindigkeit: 160 mm/s.
Mit der Silber Paste wird das Forderseitenlayout mit 2 Busbars und Finger gedruckt. Die Linienbreite beträgt 80µm und der Abstand zwischen den Fingern liegt bei 1,7mm. Die Breite der Hauptbusbars beträgt 2mm. Die gedruckte Pastendicke beträgt etwa 20µm. Zum Trocknen wird der bedruckte Wafer für eine Dauer von etwa 3 Minuten auf eine Temperatur bis zu 290°C erwärmt. Hierfür kann ein Bandofen verwendet werden.

Brennbedingungen:

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

Eigenschaften der LBSF Zelle:

Die Charakterisierung der hergestellten Solarzellen wird mittels Sonnenlichtsimulator (Xe Lampe) bei Standard Bedingungen (STC. 1000W/sqm, AM1.5, Temperatur: 25°C) durchgeführt. Dabei haben sich für die modellhaft hergestellte Zelle folgende Messwerte ergeben:

Wafer	Isc (mA/cm^2)	Uoc (mV)	FF (%)	EFF (%)
LBSF Zelle	38,1	627	75,5	18,00
Referenz	37,7	625	74,6	17,6

Die Messungen zeigen, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Solarzellen mit einstufigen selektiven Emittern mit um >0,4% gesteigertem Wirkungsgrad im Vergleich zu Wirkungsgraden von Standardsolarzellen hergestellt werden können.

Beispiele verwendeter Ätzpasten:

Beispiel 1

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
240 g Glycerin
64g Wasser

wird unter starkem Rühren
116 g KOH
0,5g Polyvinylpyrrolidon zugegeben.
Die klare homogene Mischung wird nun mit 22g Ruß versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Beispiel 2

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
210 g Polyethylenglycol
54g Wasser
werden unter starkem Rühren
88 g KOH
und
0,3g Carboxymethylcellulose zugegeben.
Die klare homogene Mischung wird nun mit 5g Ceridust (Polyethylenwax) versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Beispiel 3

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
210 g 1,4- Butandiol
54g Wasser
werden unter starkem Rühren
98 g KOH
und
0,3g Carboxymethylcellulose zugegeben.
Die klare homogene Mischung wird nun mit 5g 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
werden unter starkem Rühren
15g Carboxymethylcellulose zugegeben.

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

Beispiel 5

Zu einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus
240 g Glycerin
64g Wasser
werden unter starkem Rühren
70 g KOH,
50g NaOH
und
0,5g Polyvinylpyrrolidon zugegeben.
Die klare homogene Mischung wird nun mit 22g Ruß versetzt und für 2 Stunden nachgerührt.

Die nun gebrauchsfertige Paste kann mit einer Stahlschablone (siehe Abb. 10) oder einem Drucksieb mit Edelstahlgewebe (70mesh/inch und 50um Emulsionsdicke) verdruckt werden. Prinzipiell können auch andere Siebgewebematerialien verwendet werden.

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

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Solarzellen mit Local Back Surface Field (LBSF), dadurch gekennzeichnet, dass mit einer aufgedruckten Ätzpaste eine Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und eine darunter liegende Silizium-Schicht in einem Ätzschritt geätzt werden und hierdurch die Rückseitenpolitur und die Rückseitenkantenisolation mit Hilfe einer alkalischen Ätzpaste in einem Prozeßschritt erfolgen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückseitenpolitur und die Rückseitenkantenisolierung mittels einer alkalischen Ätzpaste erfolgt die als Ätzkomponente NaOH, KOH oder Gemische davon enthält, und die eine Phosphor-Silicat-Glas-Schicht (PSG oder PSG-Schicht) und eine darunter liegende Silizium-Schicht in einem Verfahrensschritt ätzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnt, dass Kontaktfenster in den Rückseitenmultilayer (Passivierungsschicht und SiNx) des Wafers geätzt werden unter Verwendung einer sauren Ätzpaste, die eine besondere Selektivität gegenüber Siliziumschichten aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1, 2 oder 3 umfassend die Verfahrensschritte:
   I. Texturierung der Oberfläche
   II. Phosphordotierung (~65Ω/sq Diffusion von $POCl_3$
   III. Ätzen der Rückseite mittels einer alkalischen Ätzpaste, wodurch die Oberfläche poliert wird und gleichzeitig der p-n Übergang getrennt wird, wobei das Drucken der Ätzpaste mit Schablonendruck auf die Rückseite erfolgt, die Paste im Bandofen bei ca 150°C für 5min ativiert wird und anschließend der Wafer mit VE Wasser gespült wird,

IV. Beschichtung der Rückseite mit SiO2 oder Al2O3 Passivierungsschicht mit einer dicke von 15-30nm und anschließende Beschichtung der Rückseite und Vorderseite mit Siliziumnitrid (70-100nm) mittels „plasma enhanced chemical vapor deposition" (PECVD - SiN_x)

V. Aufdrucken der Ätzpaste mit Siebdruck, heizen im Bandofen und spülen mit VE Wasser.

VI. Siebdruck zur Metallisierung der Oberfläche (Frontseite) und der Rückseite mit anschließendem Sintern (Cofiring).

5. Verwendung einer alkalischen Ätzpaste in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Paste die alkalische Ätzkomponente, ausgewählt aus der Gruppe NaOH, KOH und deren Gemische, in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% enthält.

6. Verwendung einer KOH-haltige Ätzpaste gemäß Anspruch 5, enthaltend Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Glycerin, Ethylenglycol, Polyethylenglycol, Octanol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Dimethylsulfoxid und gamma-Butyrolacton, rein oder im Gemisch.

7. Verwendung einer KOH-haltige Ätzpaste gemäß der Ansprüche 5 oder 6, enthaltend mindestens einen nichtpartikulären Verdicker.

8. Verwendung einer KOH-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, enthaltend einen nichtpartikulären Verdicker ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylate, Carboxymethylcellulose und Hydroxypropylcellulose rein oder im Gemisch.

9. Verwendung einer KOH-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, enthaltend einen partikulären Verdicker ausgewählt aus der Gruppe Ruß, Pyrogene Kieselsäure, Magnesium-

Aluminium-Silikate und niedrigschmelzender Wachspartikel rein oder im Gemisch.

10. Verwendung einer KOH-haltige Ätzpaste gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, enthaltend Verdicker in einer Menge von 0,1 – 35 Gew.%.

11. Verwendung einer KOH-haltigen Ätzpaste in einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF.

12. Verwendung einer Phosphorsäure-haltigen Ätzpaste in einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Solarzellen mit LBSF zum Öffnen der Rückseitenpassivierungsschicht.