

Flüssige Dotiermedien zur lokalen Dotierung von Siliziumwafern

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

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

1. Sägeschadensätzung und Textur

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

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

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

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

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

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

2. Diffusion und Dotierung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3. Entfernung der Dotierstoffquelle und optionale Kantenisolation

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

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

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

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

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

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

4. Beschichtung der Frontseite mit einer Antireflexionsschicht

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

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

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

5. Erzeugung des Frontseitenelektrodengitters

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

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

5 Durchlaufovens werden die Wafer auf Temperaturen bis etwa 950 °C erhitzt. Der einzelne Wafer wird jedoch im Regelfall dieser Spitztemperatur nur für wenige Sekunden ausgesetzt. Während der verbleibenden Durchlaufphase weist der Wafer Temperaturen von 600 °C bis 800 °C auf. Bei diesen
10 Temperaturen werden in der Silberpaste enthaltene organische Begleitstoffe, wie beispielsweise Bindermittel, ausgebrannt und die Ätzung der Siliziumnitridschicht wird initiiert. Während des kurzen Zeitintervalls der vorherrschenden Spitztemperaturen findet die Kontaktbildung zum Silizium statt. Anschließend lässt man die Wafer abkühlen.

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

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

6. Erzeugung der rückseitigen Sammelbusse

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

7. Erzeugung der rückseitigen Elektrode

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

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

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

8. Optionale Kantenisolation

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

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

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

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

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

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

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

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung

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

Gegenstand der Erfindung

Es wurde gefunden, dass die oben beschriebenen Probleme durch ein
35 Verfahren zur Herstellung von druckbaren und niedrigviskosen Oxidmedien (Viskosität <500mPas) gelöst werden können, wenn in einer wasserfreie Sol-Gel-basierten Synthese durch Kondensation von Alkoxysilanen mit

symmetrischen und asymmetrischen Carbonsäureanhydriden durch kontrollierte Gelierung dünnflüssige, niederviskose Medien (Tinten) hergestellt werden.

5 Besonders gute Verfahrensergebnisse werden erzielt, wenn eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von Alkoxysilanen oder Alkoxyalkylsilanen mit

10 a) symmetrischen und asymmetrischen Carbonsäureanhydriden

10 i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen
 und/oder

 ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen
durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung niederviskose Dotiermedien (Dotiertinten) hergestellt werden.

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

25 Bei den erfindungsgemäßen Alkoxysilanen handelt es sich um Siliziumverbindungen, die über hydrolysierbare Reste und gegebenenfalls einen oder zwei nicht-hydrolysierbaren Rest(e) verfügen. Dieses bedeutet, dass die erfindungsgemäß verwendeten Alkoxysilane gesättigte, ungesättigte, verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder verschiedene dieser Reste aufweisen
30 können, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können.

35 Beispiele für hydrolysierbare Reste sind Halogen (F, Cl, Br oder I, vorzugsweise Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere

C₆₋₁₀-Aryloxy, z.B. Phenoxy). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

5 Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste R¹ im Sinne der Erfindung sind Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl (wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C₂₋₄-Alkynyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl, insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl),
10 wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können.

Wesentlich für den erfindungsgemäßen Einsatz ist, dass die verwendeten Alkoxysilane in der Sol-Gel-Reaktion ein dreidimensionales Netzwerk
15 ausbilden können, wodurch sich beim Antrocknen und Verdichten eine dünne Schicht ausbilden kann, die durch Temperaturbehandlung in eine dichte Glasschicht umwandelbar ist. Vorzugsweise sind daher Alkoxysilane im Rahmen der Erfindung einsetzbar, die niedrig siedende Reste abgespalten. Daher bedeuten die Reste vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy, ganz besonders bevorzugt Methoxy und
20 Ethoxy. Insbesondere bevorzugt wird daher mit den Alkoxysilanen Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetramethoxysilan (TMOS) gearbeitet. Es kann aber auch mit Alkoxyalkylsilanen gearbeitet werden, worin ein oder zwei der Reste die Bedeutung Alkyl haben, insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl. In diesem Fall sind Silane bevorzugt, die
25 neben den Alkoxygruppen einen oder zwei Methyl- oder Ethyl-Reste aufweisen.

Obwohl die Sol-Gel-Reaktion wasserfrei durchgeführt wird, kann dem
30 Reaktionsgemisch ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch in geeigneter Menge zugesetzt werden, so dass die Reaktion in ausreichender Geschwindigkeit erfolgen kann. Für diesen Zweck sind Lösungsmittel geeignet, die auch durch die Kondensationsreaktion selbst entstehen, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder andere Alkohole. Da protische Lösungsmittel auch zum Abbrechen der Kondensationsreaktion
35 führen, können sie jedoch nur in beschränkten Mengen zugefügt werden. Aprotische, polare Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, sind daher

vorzuziehen. Als inerte Lösungsmittel kommen außer Tetrahydrofuran weitere ausreichend polare und nicht-protische Lösungsvermittler, wie beispielsweise 1,4-Dioxan und Dibenzylether, in Betracht, wobei für diesen Zweck weitere Lösungsmittel mit entsprechenden Eigenschaften einsetzbar sind. Durch eine geeignete Wahl der Synthesebedingungen ist es so möglich, die Viskosität der Dotiertinte zwischen wenigen mPas, zum Beispiel 3 mPas, und 100 mPas einzustellen.

Dieses kann u. a. auch durch einen gezielten Abbruch der Kondensationsreaktion (Sol-Gel-Reaktion) erreicht werden, indem bei Erreichen einer gewünschten Viskosität eine ausreichende Menge eines protischen Lösungsmittels zugegeben wird. Solche protischen Lösungsmittel können beispielsweise verzweigte und unverzweigte, aliphatische, cyclische, gesättigte und ungesättigte sowie aromatische Mono-, Di-, Tri- und Polyole, d. h. Alkohole, sowie Glykole, deren Monoether, Monoacetate und dergleichen, Propylenglykole, deren Monoether und Monoacetate, sowie binäre, tertiäre, quartäre und höhere Mischungen solcher Lösungsmittel in beliebigen Volumen- und/oder Massenmischungsverhältnissen, wobei die genannten protischen Lösungsmittel beliebig mit polaren und unpolaren aprotischen Lösungsmitteln kombiniert sein können. Der Begriff Lösungsmittel ist explizit nicht auf Stoffe beschränkt, die bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegen, wie z. B. Tetramethylolpropan, 2, 2-Dimethyl-1, 3-pentandiol, Tetradecanol oder ähnliche.

Zur Herstellung von borhaltigen Dotiertinten werden als borhaltige Verbindungen solche verwendet, die ausgewählt sind aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester.

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

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

Erfindungsgemäß wird das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, (nahezu) glasartigen Masse aufgeliegt und das erhaltene Produkt wird, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht. Hierfür sind protische und/oder polare Lösungsmittel geeignet, wie beispielsweise Propanol, Isopropanol, Butanol, Butylacetat, oder Ethylacetat u. a. Essigester, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylglykol, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, und andere Glykole und deren Ether und andere, sowie Gemische solcher Lösungsmittel, in denen die Kondensationsprodukte sowohl eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, die aber auch einen für diesen Zweck geeigneten Dampfdruck aufweisen. Auf diese Weise wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine stabile Mischung hergestellt, die für eine Zeit von mindestens drei Monaten lagerstabil ist.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dotiermedien sind lagerungsstabil, können reproduzierbar hergestellt werden und zeichnen sich durch eine konstante, d. h. von der Lagerungsdauer unabhängige,

Dotierleistung aus. Des Weiteren können solche Medien durch das gezielte Zusetzen von monofunktionellen oder monoreaktiven (Capping-Mittel) Siloxanen modifiziert werden, so dass die Lagerungsstabilität der Dotiermedien gezielt verbessert wird. Hierfür geeignete monofunktionelle Siloxane sind unter anderem: Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, wie Ethoxytrimethylsilan, Halogentrialkylsilane und deren Derivate sowie vergleichbare Verbindungen. Das heißt, wenn während der Herstellung den Oxidmedien „Capping-Mittel“ zugesetzt werden, führt dieses zu einer weiteren Verbesserung der Stabilität der erhaltenen Oxidmedien, wodurch diese besonders gut geeignet sind zur Verwendung als Dotiertinten. Diese Dotiertinten können in der Bearbeitung von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien können je nach Konsistenz, d. h. je nach ihren rheologischen Eigenschaften, wie beispielsweise ihrer Viskosität, durch Spin- oder Dip-Coating, Drop-Casting, Curtain- oder Slot-dye Coating, Screen- oder Flexoprinting, Gravur-, Ink Jet- oder Aerosol Jet Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing, Electrohydrodynamic Dispensing, Roller- oder Spray-Coating, Ultrasonic Spray-Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer Printing, Pad Printing, Flachbettsiebdruck Rotationssiebdruck verdruckt werden.

Entsprechend hergestellte Oxidmedien sind besonders gut geeignet zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen BJBC oder BCBJ) und Weiteren, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität aufweisen. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Oxidmedien zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten verwendet werden, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD Technik wirken, insbesondere aber auch zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten auf dem Deckglas eines Displays, bestehend aus dotiertem SiO₂, welche die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die Flüssigkristalline Phase hinein verhindern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend auch die neuen, erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien, welche hergestellt worden sind nach dem oben beschriebenen Verfahren und welche binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ enthalten und/oder Mischungen höheren Grades, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben. Wie oben bereits erwähnt, lassen sich diese Hybridsole durch Zugabe von geeigneten Maskierungsmitteln, Komplex- und Chelatbildnern in einem unter- bis vollständig stöchiometrischen Verhältnis einerseits sterisch stabilisieren und andererseits hinsichtlich ihrer Kondensations- und Gelierungsrate aber auch hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften gezielt beeinflussen und kontrollieren. Geeignete Maskierungs- und Komplexbildner, sowie Chelatisierungsmittel sind dem Fachmann aus den Patentanmeldungen WO 2012/119686 A, WO2012119685 A1 und WO2012119684 A bekannt.

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

Anschließend erfolgt die Wärmebehandlung der auf den Oberflächen verglasten Schichten bei einer Temperatur im Bereich zwischen 750 °C und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, besonders bevorzugt zwischen 850 °C und 1000 °C. Hierdurch werden siliziumdotierende Atome, wie Bor und/oder Phosphor, durch silicothermische Reduktion der jeweiligen Oxide an der Substratoberfläche an das Substrat selbst abgeben, wodurch die Leitfähigkeit des Siliziumsubstrats gezielt vorteilhaft beeinflusst wird.

Besonders vorteilhaft ist hierbei, dass aufgrund der Wärmebehandlung des bedruckten Substrats die Dotierstoffe in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer und -zeit in Tiefen von bis zu 1 µm transportiert und elektrische Schichtwiderstände von weniger als 10 Ω/sqr erzeugt werden.

Die Oberflächenkonzentrationen des Dotierstoffes kann dabei üblicherweise Werte von größer gleich $1 \cdot 10^{19}$ bis $1 \cdot 10^{21}$ Atomen/cm³ annehmen. Dieses ist von der Art des in dem druckbaren Oxidmedium verwendeten Dotierstoffes abhängig.

Es hat sich hierbei als besonders vorteilhaft erwiesen, dass sich anschließend die Oberflächenkonzentration der parasitären Dotierung von nicht vorab gezielt geschützten (maskierter) und mit den druckbaren Oxidmedien nicht bedeckten Oberflächenbereiche des Siliziumsubstrates gegenüber solchen Bereichen, welche absichtlich mit den druckbaren Oxidmedien bedeckt wurden, um mindestens zwei Zehner-Potenzen von der Dotierung beabsichtigt dotierter Bereiche unterscheidet.

Dieses Ergebnis wird erzielt, unabhängig davon ob das Oxidmedium als Dotiermedium auf hydrophile und/oder hydrophobe Siliziumwaferoberflächen verdruckt wird. In diesem Zusammenhang bedeutet „hydrophil“ mit nasschemisch aufgebrachtem und/oder nativem Oxid versehene Oberfläche. Der Begriff „hydrophob“ bedeutet in diesem Zusammenhang: mit Silan-Terminierung versehene Oberflächen.

Es ist damit nicht ausgeschlossen dünne Siliziumschichten auf dem Siliziumsubstrat zu verwenden, und solche Siliziumwafer mit den erfindungsgemäßen Dotiertinten zu bedrucken und den Dotierstoff zur Diffusion in das Substrat anzuregen. Die effektive Dosis der sich in dem Siliziumsubstrat einstellenden Dotierung dann somit durch die Temperatur während der Behandlung und ihre Dauer, sowie indirekt durch die Diffusivität des Dotierstoffes in der dünnen Oxidschicht beeinflusst, gleichzeitig aber auch durch den von der Temperatur abhängigen Segregationskoeffizienten des Dotierstoffs zwischen dem Silizium des Substrats und der Siliziumdioxidschicht.

Verallgemeinert lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von griff- und abriebfesten Schichten auf Silizium und Siliziumwafern dadurch charakterisieren, dass

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

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

- h. der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird. Diese kann gegebenenfalls eine alternierender Strukturenabfolge aufweisen, wie beispielsweise gedrucktes n-dotierend wirkendes Oxidmedium mit beliebiger Strukturbreite, beispielsweise Linienbreite, benachbart von nicht bedruckter Siliciumoberfläche, die ebenfalls eine beliebige Strukturbreite aufweist. Die gedruckten Strukturen werden angetrocknet und verdichtet und daran anschließend kann die Waferoberfläche ganzflächig mit einem Dotiermedium entgegengesetzt induzierender Majoritätsladungsträgerpolarität versehen oder selektiv auf der bereits bedruckten Oberfläche bedruckt werden. Hierbei können die zuletzt genannten Dotiermedien druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien, sonstige druckbare Dotiertinten und/oder -pasten, mit Dotierstoffen versehene APCVD- und/oder PECVD-Gläser als auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion und -dotierung sein. Die überlappend angeordneten und dotierend wirkenden Dotiermedien werden durch geeignete Wärmebehandlung zur Dotierung des Substrates gebracht. In diesem Zusammenhang wirkt sich das jeweils zu unterst befindliche, gedruckte, dotierend wirkende Oxidmedium infolge geeigneter Segregationskoeffizienten und ungenügender Diffusionslängen als Diffusionsbarriere gegenüber dem sich darüber befindlichen aus, und verhält sich als das die konträre Majoritätsladungsträgerpolarität induzierende Dotiermedium; wobei darüber hinaus die gegenüberliegende Seite der Waferoberfläche mit einer andersartigen und in anderer Weise deponierten (gedruckt, CVD, PVD) Diffusionbarriere bedeckt sein kann, wie beispielsweise einer Siliciumdioxid-, Siliciumnitrid- oder Siliciumoxynitridschicht;
- oder
- i. der Siliziumwafer entweder ganzflächig oder lokal mit Oxidmedien als Dotiermedien, bei denen es sich um n- und p-dotierend wirkende Medien handeln kann, bedruckt wird, gegebenenfalls in alternierender Strukturenabfolge, wie beispielsweise gedrucktes n-dotierend wirkendes Oxidmedium beliebiger Strukturbreite, beispielsweise beliebiger Linienbreite, benachbart von nicht bedruckter

Siliciumoberfläche, die ebenfalls eine beliebige Strukturbreite aufweist. Die gedruckten Strukturen werden getrocknet und verdichtet, wonach die Waferoberfläche ganzflächig mit einem Dotiermedium mit
5 entgegengesetzt induzierender Majoritätsladungsträgerpolarität auf der bereits bedruckten Waferoberfläche versehen werden kann, und wobei die zuletzt genannten Dotiermedien druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien sein können oder sonstige druckbare Dotiertinten und/oder -pasten, mit Dotierstoffen versehene APCVD-
10 und/oder PECVD-Gläser aber auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion und -dotierung sein können. Die überlappend angeordneten und dotierend wirkenden Dotiermedien werden durch geeignete Wärmebehandlung zur Dotierung des Substrates gebracht. Dabei wird das jeweils sich zu unterst befindliche, gedruckte, dotierend wirkende Oxidmedium sich infolge geeigneter
15 Segregationskoeffizienten und ungenügender Diffusionslängen als Diffusionsbarriere gegenüber dem sich darüber befindlichen Oxidmedium verhalten, und wobei das letztere konträre Majoritätsladungsträgerpolarität induziert; gleichzeitig kann die gegenüberliegende Waferoberfläche mittels einer anderweitigen und
20 sonstwie deponierten Dotierstoffquelle bedeckt sein (druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien, sonstige druckbare Dotiertinten und/oder -pasten, mit Dotierstoffen versehene APCVD- und/oder PECVD-Gläser als auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion), welche dieselbe oder auch entgegengesetzte
25 Dotierung induzieren kann, wie diejenige aus der zu unterst befindlichen Schicht der gegenüberliegenden Waferoberfläche.

Durch einfache Temperaturbehandlung erfolgt in der so charakterisierten
30 Schichtenfolge eine simultane Co-Diffusion aus den durch aufgedruckte Oxidmedien gebildeten Schichten unter Bildung von n- und p-Typ-Schichten oder solchen Schichten ausschließlich einer Majoritätsladungsträgerpolarität, die sich unterscheidende Dosen an Dotierstoff aufweisen können.

35 Zur Ausbildung von hydrophoben Siliziumwaferoberflächen werden die in diesem Verfahren nach dem Verdrucken der erfindungsgemäßen Oxidmedien, deren Antrocknung, und Verdichtung und/oder der Dotierung

durch Temperaturbehandlung entstandenen Glasschichten mit einer Säuremischung, enthaltend Flusssäure und gegebenenfalls Phosphorsäure, geätzt. Die dabei verwendete Ätzmischung enthält als Ätzmittel Flusssäure in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-% oder 0,001 bis 10 Gew.-% Flusssäure und 0,001 bis 10 Gew.-% Phosphorsäure im Gemisch.

Die angetrockneten und verdichteten Dotiergläser können des Weiteren mit anderen Ätzmischungen von der Waferoberfläche entfernt werden: gepufferten Flusssäuremischungen (BHF), gepufferten Oxidätzmischungen, Ätzmischungen bestehend aus Fluss- und Salpetersäure, wie beispielsweise der sogenannten p-Ätze, R-Ätze, S-Ätze, oder Ätzmischungen, bestehend aus Fluss- und Schwefelsäure, wobei die zuvor genannte Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

15 Eine bereits eingangs erwähnte, alternative Dotiertechnologie ist die
sogenannte inline-Diffusion. Diese basiert auf der Deponierung der
Dotierstoffquelle auf den Siliziumwafern, wonach diese einen Gürtelofen
entsprechender Länge und Temperierung durchlaufen und infolge dieser
20 Behandlung den gewünschten Dotierstoff an die Siliziumwafer abgeben. Die
inline-Diffusion ist im Prinzip die leistungsfähigste Variante der Dotierung von
Siliziumwafern unter Berücksichtigung der industriellen Massenfertigung von
Bauteilen, die unter erheblichem Kostendruck aus zweierlei Richtungen in
milliardenfacher Stückzahl gefertigt werden. Der Kostendruck ergibt sowohl
25 aufgrund einer sehr ausgeprägten politisch als auch marktpartizipierenden
Wettbewerbssituation. Die inline-Diffusion kann industrielle Durchsatzraten
erzielen, die üblicherweise zwischen 15 bis 25 % über den üblichen
Durchsatzraten herkömmlicher Horizontalrohröfenanlagen liegen – wobei die
Anwendung findenden inline-Diffusions-fähigen Ofensysteme in der Regel
auch kostengünstiger als die typischen Horizontalrohröfenanlagen sind. Die
30 inline-Diffusion sollte also prinzipiell einen erheblichen intrinsischen
Kostenvorteil gegenüber der konventionell zur Anwendung kommenden
Dotiertechnologie generieren können. Dennoch ist dieser Vorteil bisher kaum
effizient in die Praxis umzusetzen gewesen. Die Gründe hierfür sind
vielfältig. Ein wesentlicher Grund besteht beispielsweise in der Deponierung
35 der Dotierstoffquelle. Üblicherweise werden bei der inline-Diffusion die
Dotierstoffquellen mittels geeigneter Beschichtungsverfahren (Sprühen,
Aufwalzen, Siebdrucken etc.) auf die Wafer nass aufgetragen, thermisch

angetrocknet, verdichtet und zur Diffusion in das Ofensystem gebracht. Typische und häufig verwendete Dotierstoffquellen sind verdünnte alkoholische (in Ethanol oder Isopropanol) oder auch wässrige Lösungen von Phosphor- oder Borsäure. Optimalerweise sollten diese Lösungen zu
5 einem homogenen Film auf den Siliziumoberflächen führen, damit eine gleichmäßige Abgabe des Dotierstoffes an das Silizium möglich ist. In der Regel wird aus verschiedenen Gründen, insbesondere auf sehr rauen Oberflächen, wie denen der texturierten Siliziumwaferoberflächen, keine
10 homogene Beschichtung erzielt. Phosphor- und Borsäure verfügen nach Trocknung der Lösung und der thermischer Transformation zu polymeren Spezies über einen zunehmenden oxidischen Charakter. Die betreffenden Oxide sind leicht flüchtig und können daher sehr leicht zum Auto-Dotieren von Bereichen des Substrates beitragen, die ursprünglich nicht homogen mit
15 der Dotierstoffquelle bedeckt waren. Die Flüchtigkeit erschwert allerdings auch die räumliche Kontrolle der Dotierstoffspezies, deren Mobilität nicht nur zur Dotierung auf der behandelten Oberfläche selbst (vorteilhaft) beiträgt, sondern auch zur Dotierung von Wafern und deren Oberflächen, die nicht direkt mit der Quelle versehen sind (analog zur konventionellen
20 Gasphasendotierung). Aufgrund der Verwendung der genannten Flüssigphasendotiermedien kommt es auch zu prozesstechnisch bedingten Problemen, wie Korrosion der Depositionsanlagen und des Ofensystems. Die Korrosion zeigt sich beispielsweise sowohl bei den typischerweise verwendeten Sprühdüsen als auch an den Waferfördersystemen. Es können
25 dadurch Metallionen in die Dotierstoffquelle gelangen, die dann bei dem anschließenden Hochtemperaturprozess in das Silizium eingetrieben werden (vgl. unten).

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

des Substrates als auch das Deponieren dünner funktionaler Schichten denkbar.

- 5 Der Brückenschlag zwischen den genannten Strukturierungsanforderungen und beispielsweise der inline-Diffusion ergibt sich insofern, als dass geeignete Dotiermedien diese beiden Konzepte in sich vereinen können, sofern sie mindestens folgenden Anforderungen genügen:
- 10
- Dotierstoffquellen müssen druckbar sein, damit die Entkopplung der Prädeponierung und der Diffusion ermöglicht wird, so dass Dotierstoffquellen unterschiedlicher Polaritäten in zwei aufeinanderfolgenden Druckschritten in kleinen Strukturen auf der Waferoberfläche deponiert werden können
- 15
- die verdruckbaren Dotierstoffquellen das Potential bieten, ausreichende Oberflächenkonzentrationen an Dotierstoffen für die nachträgliche ohm'sche Kontaktierung der dotierten Bereiche zu ermöglichen
 - die verdruckbaren Dotierstoffquellen müssen in einem Co-Diffusionsschritt in den behandelten Siliziumwafer eingetrieben werden können und damit
- 20
- gleichzeitig
 - über eine geringe Gasphasenanreicherung verfügen (Ausdampfen der Quelle), um die ausschließlich scharf abgrenzende und damit lokale Dotierungen zu erzielen
 - die verdruckbaren Dotierstoffquellen müssen in ihrer notwendigen
- 25
- Formulierung über eine ausreichende chemische Reinheit verfügen, die zur Behandlung von Halbleiterbauteilen zwingend notwendig ist.

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

30

35 gezielt auf die deponierten Bereiche beschränken.

Bekannte Dotiermedien verfügen darüber hinaus über eine Reihe weiterer signifikanter Nachteile, die erhebliche Anwendungsbeschränkungen mit sich bringen. Eine typische Nebenwirkung in der Anwendung solcher Dotiermedien ist das Auftreten eines signifikanten Einbruchs der Minoritätsträgerlebensdauer der behandelten Siliziumwafer. Die Minoritätsträgerlebensdauer ist ein wesentlicher Basisparameter, der über die Konversionseffizienz einer Solarzelle entscheidet: geringe Lebensdauer gleich geringe Effizienz und vice versa. Daher spricht für den Fachmann alles gegen die Verwendung der bisher bekannten druckbaren Dotiermedien. Der nachteilige Einfluss auf die Trägerlebensdauer wird offensichtlich durch die für die Herstellung der Dotiermedien verwendeten Rohstoffe hervorgerufen. Insbesondere die zur Pastenformulierung notwendigen Hilfsstoffe, und hier besonders die polymeren Bindemittel, stellen eine schwer zu kontrollierende Quelle für Kontaminationen dar, welche sich negativ auf die Leistungsfähigkeit des Siliziums auswirken. Diese Hilfsstoffe können unerwünschte, schädliche Metalle und Metallionen enthalten, deren Konzentration typischerweise im Promille-Bereich rangiert. Jedoch reagiert Silizium sehr sensibel auf metallische Kontaminationen bereits im Bereich von ppb bis wenigen ppm – insbesondere dann, wenn sich an die Behandlung des Siliziums eine Hochtemperaturphase anschließt, die eine möglichst effektive Verteilung dieser schädlichen Kontaminationen in dem Volumen (via Diffusion und „Dotierung“) des Siliziums ermöglicht. Solche Diffusionen in Wafern treten typischer Weise als Folge von Hochtemperaturprozessen auf, die wiederum für Zwecke erfolgen, für die man die Dotiermedien auf den Waferoberflächen deponiert hat. Typische und besonders schädliche Kontaminationen sind beispielsweise Eisen, Kupfer, Titan, Nickel und weitere Übergangsmetalle aus dieser Gruppe des Periodensystems der Elemente. Diese Metalle gehören gleichzeitig zu den mittelschnell bis sehr schnell in Silizium diffundierenden Dotanden, sodass sie während der Expositionsdauer der Dotierung sehr viel tiefer in das Volumen eindringen können als die erwünschten Dotanden selbst, und somit nicht nur die Oberfläche des Siliziums, sondern auch dessen gesamtes Volumen beeinträchtigen können. So ist im Falle des Eisens, des mit Abstand am weitesten verbreiteten und des im Regelfall mit der am höchsten Konzentration anzutreffenden Kontaminanten, mit einer typischen theoretischen Diffusionstiefe zu rechnen, welche unter typischen

Diffusionsbedingungen, wie beispielsweise mit einer Plateauzeit von 30 Minuten bei 900 °C, die übliche Siliziumwaferdicke von 180 µm oder geringer mühelos um ein Vielfaches zu übertreffen vermag. Die Folge ist eine
5 signifikante Reduktion der bereits erwähnten Minoritätsträgerlebensdauer und, da die Solarzelle ein „Volumenbauteil“ darstellt, der Effizienz der Solarzelle im Ganzen.

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

Eine weitere, nicht unbedeutende, Quelle für Kontaminanten stellt das
20 Applikationsgerät zum Aufbringen und Verdrucken flüssiger Dotiermedien auf Siliciumwaferoberflächen dar. Konventionelle Flüssigphasendotierstoffe, welche beispielsweise bei der inline-Diffusion zur Anwendung kommen, wirken, wie bereits erwähnt, korrosiv auf das verwendete Druckequipment, wobei es sich in der Regel um eine Sprüheinrichtung handelt. Bei dieser, oft
25 schleichend erfolgenden Korrosion werden Metallionen aus dem Werkstoff herausgelöst und in den Dotiertintenstrom überführt und durch diesen mitgeschleppt. Dergestalt werden die Metallionen mit dem Flüssigphasendotierstoff auf der Siliciumwaferoberfläche deponiert. Bei der anschließenden Trocknung des flüssigen Dotierstoffs werden die in der Tinte
30 enthaltenen Metallionen in dem zurückbleibenden Rückstand angereichert. Der Anreicherungsfaktor ist von der Konzentration in dem flüssigen Dotiermedium und der auf dem Wafer zurückbleibenden angetrockneten Dotierschicht, und somit dem realen oder virtuellen Feststoffanteil in der Dotiertinte abhängig. Der Anreicherungsfaktor kann zwischen 10 und 100
35 betragen. D. h., dass bei einer Metallionenfracht von 10 ppbw eines beliebigen Elementes 100 ppbw bis 1 ppmw in der getrockneten Dotierschicht zurückbleiben bzw. dementsprechend in dieser akkumuliert

werden können. Die den Dotierstoff enthaltende Schicht stellt somit eine vergleichsweise hochkonzentrierte Quelle an möglichen Metallionen für das sich darunter befindliche Siliziumsubstrat dar. Die Abgabe der Metallionen aus dieser Schicht ist stark von der Temperatur und den

5 Materialeigenschaften, so beispielsweise dem Segregationskoeffizienten der Dotierstoffschicht gegenüber dem Siliziumwafer, abhängig. Allgemein ist festzustellen, dass die thermische Aktivierung der Dotierstoffschicht, um dem Dotierstoff die Diffusion in Silizium zu ermöglichen, auch die Metallionen erheblich zu mobilisieren vermag. Dabei gilt weiterhin allgemein, dass die

10 Diffusivität der meisten Metallionen um viele Größenordnungen höher ist, als die aller Dotierstoffe. In das Silicium eindiffundierte Metallionen (3d-Nebengruppenelemente) verhalten sich, obwohl sie Silicide bilden können und als solche teilweise präzipitieren, an Oxiden und Sauerstoffclustern und Korngrenzen und Versetzungen gegettert und/oder präzipitiert werden, - in

15 manchen Fällen auch gerade deswegen – stark rekombinationsaktiv, indem sie elektronisch tiefe Störstellen im Silicium induzieren. Diese tiefen Störstellen verfügen über eine ausgeprägte Rekombinationsaktivität für die Minoritätsladungsträger. Da andererseits die

20 Minoritätsladungsträgerlebensdauer oder –diffusionslänge einer der grundlegenden Qualitätsparameter des zur Solarzellenherstellung zur Anwendung kommenden Siliciums ist, entscheidet sie wesentlich über die maximal zu erreichende Konversionseffizienz mit. Eine sehr hohe Minoritätsladungsträgerlebensdauer des Siliciums schließt demgemäß die

25 gleichzeitige Anwesenheit von stark rekombinationsaktiven Verunreinigungen im Silicium kategorisch aus.

Überraschender Weise können diese Probleme durch die vorliegende, beschriebene Erfindung gelöst werden, und zwar durch erfindungsgemäße druckbare, niedrigviskose Oxidmedien, die durch ein Sol-Gel-Verfahren

30 hergestellt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können diese Oxidmedien durch entsprechende Zusätze als druckbare Dotiermedien hergestellt werden. Durch ein entsprechend angepasstes Verfahren und durch optimierte Syntheseansätze wird die Herstellung von druckbaren

35 Dotiermedien ermöglicht,

- die über eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit verfügen,

- die eine ausgezeichnete Druckleistung unter Ausschluss von Verklebungen, Verschlüssen und Gelierungen in Sprüh- und Druckdüsen zeigen,
- 5 • die über eine äußerst geringfügige intrinsische Kontaminationsfracht an metallischen Spezies verfügen und somit die Lebensdauer der behandelten Siliziumwafer nicht negativ beeinflussen,
- die über ausreichendes Dotiervermögen verfügen, um selbst niedrigohmige Emitter auf texturierten Siliziumwafern problemlos herstellen zu können,
- 10 • die in ihrem Gehalt an Dotierstoffen dergestalt eingestellt werden können, dass Dotierprofile und die dazugehörigen elektrischen Schichtwiderstände in einem weiten Bereich sehr gut eingestellt und kontrolliert werden können,
- 15 • die sehr homogene Dotierungen der behandelten Siliciumwafer ermöglichen,
- deren Reste sich nach der thermischen Behandlung sehr leicht von der Oberfläche behandelter Wafer entfernen lassen, und
- die aufgrund der optimierten Syntheseführung über ein ausgezeichnet geringfügiges Verhalten des sogenannten Auto-Dotierens verfügen.
- 20

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

25

Die Synthese der Dotiertinte kann durch Zugabe von Kondensationsinitiatoren, wie z.B. von einem Carbonsäureanhydrid unter Ausschluss von Wasser gezielt gesteuert werden. Auf diese Weise ist der Vernetzungsgrad in der Tinte über die Stöchiometrie der Zugabe, beispielsweise des Säureanhydrids, steuerbar. Bei einem geringen Vernetzungsgrad ist die resultierende Tinte niedrigviskos und dünnflüssig. Dadurch ist sie hervorragend mit entsprechend geeigneten Druckverfahren verarbeitbar.

35

Geeignete Druckverfahren können folgende sein:

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

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

- Tenside, tensioaktive Verbindungen zur Beeinflussung der Benetzungs- und Trocknungsverhaltens,
- 20 • Entschäumer und Entlüfter zur Beeinflussung des Trocknungsverhaltens,
- weitere hoch und niedrig siedende polare protische und aprotische Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs-
25 sowie Druckverhaltens,
- weitere hoch und niedrig siedende unpolare Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- sowie Druckverhaltens,
- 30 • partikuläre Zuschlagsstoffe zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften,
- partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der nach Trocknung resultierenden Trockenfilmdicken sowie deren Morphologie,

35

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

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

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

35 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.

5 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.

10 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
15 geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

Weiterhin versteht es sich für den Fachmann von selbst, dass sich sowohl in den gegebenen Beispielen als auch in der übrigen Beschreibung die in den Zusammensetzungen enthaltenen Komponentenmengen in der Summe
20 immer nur zu 100 Gew.-, mol- oder vol.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung aufaddieren und nicht darüber hinausgehen können, auch wenn sich aus den angegebenen Prozentbereichen höhere Werte ergeben könnten. Sofern nichts anderes angegeben ist, gelten daher
25 %-Angaben als Gew.-, mol- oder vol.-%.

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

30 Beispiele zu niederviskösen Dotiermedien

Beispiel 1:

35 In einem 250 mL Rundhalskolben werden 5,8 g in einem Exsikkator getrocknete ortho-Phosphorsäure in 10 g Essigsäureanhydrid durch kurzes Erhitzen gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren langsam zu 19,4 g

Tetraethylorthosilikat getropft. Unter Rühren und stetigem Erwärmen auf 100 °C wird das entstehende Ethylacetat abdestilliert. Zur Einstellung der Viskosität können weitere 1 - 10 g Essigsäureanhydrid zugegeben werden. Zum Abbruch der Reaktion werden anschließend 25 - 50 g eines protischen Lösungsmittels zugegeben. Dieses Lösungsmittel kann beliebig aus der Gruppe gewählt werden, die in der Beschreibung für diesen Zweck genannt sind.

Durch eine ^{31}P -NMR Untersuchung der resultierenden Tinte kann gezeigt werden, dass die Phosphorspezies in das SiO_2 -Netzwerk eingebunden vorliegen.

Die gemäß diesem Verfahren hergestellten Dotiermedien sind lagerungsstabil,

Fig. 1 zeigt eine ^{31}P -NMR-Messung einer gemäß Beispiel 1 resultierenden Tinte. Die chemische Verschiebung von freier Phosphorsäure beträgt 0 ppm und ist in diesem Beispiel nicht detektierbar. Die Phosphorsäure muss daher in die SiO_2 -Matrix fest eingebunden sein.

Beispiel 2:

Mehrere Dotiermedienansätze, folgend dem zuvor skizzierten Beispiel 1, werden hergestellt und es wird jeweils ein polierter p-Typ Siliziumwafer nach HF-Reinigung mittels Schleuderbeschichtung (2000 U/min für 30 s) mit den Dotiertinten bedruckt. Nach anschließendem Anbacken für 2 Minuten auf einer Hotplate (100°C) führt eine Diffusion bei 900 °C für 8 Minuten zu einem Schichtwiderstand von 50 Ω/sqr . In **Fig. 2** ist ein resultierendes ECV-Profil des eindiffundierten Emitters gezeigt.

Fig. 2 zeigt die Dotierprofile der Dotierversuche mit wiederholbar hergestellten Dotiermedien. Die Dotiermedien wirken reproduzierbar dotierend.

Beispiel 3:

Ein polierter p-Typ Siliziumwafer wird nach HF-Reinigung mit einer
5 phosphordotierten SiO_2 -Matrix gemäß Beispiel 1 mittels
Schleuderbeschichtung (2000 U/min für 30 s) bedruckt. Nach
anschließendem Anbacken für 2 Minuten auf einer Hotplate (100 °C) führt
eine Diffusion bei 900 °C für 8 Minuten zu einem Schichtwiderstand von 50
10 Ω/sqr . In **Fig. 3** ist ein resultierendes ECV-Profil des eindiffundierten Emitters
zusätzlich des Verhaltens des Auto- und/oder Proximity-Dopings gezeigt.
Das Proximity wird gemäß einer Anordnung aus Siliziumwafern
entsprechend der **Fig. 3** untersucht. Anhand der beiden Dotierprofile (Quelle
vs. Senke) ist festzustellen, dass sich die Dotierwirkung auf der Quelle und
15 der Senke um einen Faktor >1000 hinsichtlich der jeweils bestimmten
Oberflächenkonzentrationen unterscheiden.

In **Fig. 3** sind die ECV-Profile der oben beschriebenen Dotierversuche
wiedergegeben.

Beispiel 4:

Ein texturierter p-Typ Siliziumwafer wird nach HF-Reinigung mit einer
Phosphordotierten SiO_2 -Matrix gemäß Beispiel 1 mit Isopropanol oder einem
25 vergleichbaren Lösungsmittel, definiert über Dampfdruck und/oder Hansen-
Löslichkeits-Parameter, Ethylacetat oder einem vergleichbaren
Lösungsmittel, definiert über Dampfdruck und/oder Hansen-Löslichkeits-
Parameter, und Butanol oder einem vergleichbaren Lösungsmittel, definiert
über Dampfdruck und/oder Hansen-Löslichkeits-Parameter als
Lösungsmittel, (Massenverhältnis 1:1:0,25) mittels Sprühbeschichtung
30 bedruckt. Nach anschließendem Anbacken für 2 Minuten auf einer Hotplate
(100 °C) führt eine Diffusion bei 900 °C für 15 Minuten zu einem
Schichtwiderstand von 40 - 50 Ω/sqr . Zur Beurteilung der Homogenität der
aufgebrachten Schicht ist in **Fig. 3** eine rasterelektronenmikroskopische
Aufnahme der aufgebrachten Schicht nach der Diffusion gezeigt.
35

5 **Fig. 4** zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (50.000-fache Vergrößerung) der aufgetragenen Diffusionsschicht auf einer Pyramide eines alkalisch texturierten (100)-Wafers. Man kann die homogene Bedeckung der Oberfläche durch die aufgespritzte PSG-Schicht gut erkennen. Die gemessene Schichtdicke beträgt 44 nm.

10 Ein weiterer Dotierversuch mit einer Tinte gemäß Beispiel 1 unter Verwendung der oben beschriebenen Beschichtungsbedingungen, jedoch unter Anwendung einer längeren Diffusionsdauer, 20 Minuten, ergibt einen mittleren Schichtwiderstand von $28 \Omega/\text{sqr}$ mit einer Oberflächenkonzentration von $8 \cdot 10^{20}$ Atomen/cm².

15 **Fig. 5** zeigt die Schichtwiderstandsverteilung (rechts oben) auf einem ganzflächigen mit Dotiermedium gemäß des Beispiels 1 deponierter Tinte. Das ECV-Profil (links unten) gibt einen typischen Messpunkt auf der Probe.

Beispiel 5:

20 Ein texturierter p-Typ Siliziumwafer wird nach HF-Reinigung mit einer phosphordotierten SiO₂-Matrix gemäß Beispiel 1, mit Dipropylenglykolmonomethylether als Lösungsmittel, mittels Inkjet lokal bedruckt. Nach anschließendem Anbacken für 2 Minuten auf einer Hotplate (100°C) führt eine Diffusion bei 900°C für 15 Minuten zu einem
25 Schichtwiderstand von 40 - 50 Ω/sqr . Um die Phosphorausgasung aus dem gedruckten PSG zu beurteilen ist in Fig. 4 ein resultierendes ECV-Profil des eindiffundierten Emitters sowie eine Messung 1 mm neben der bedruckten Stelle gezeigt. Die Oberflächenkonzentrationen der beiden Bereiche
30 unterschieden sich um einen Faktor ≥ 100 .

Fig. 6 zeigt das ECV-Profil des eindiffundierten Emitters sowie eine Referenzmessung 1 mm neben der bedruckten Stelle.

35

Beispiel 6:

5 Ein polierter p-Typ Siliziumwafer wird nach HF-Reinigung mit einer phosphordotierten SiO₂-Matrix gemäß Beispiel 1 mittels Schleuderbeschichtung (2000 U/min für 30 s) doppelseitig bedruckt. Nach jeweiligem Anbacken für 2 Minuten auf einer Hotplate (100 °C) führt eine Diffusion bei 900 °C für 8 Minuten zu einem Schichtwiderstand von 30 Ω/sqr.

10 In **Fig. 7** ist die Lebensdauer einer marktbegleitenden Dotiertinte nach Dotierung unter ähnlichen Bedingungen (p-Typ Wafer, einseitig poliert, Leitfähigkeit $1 - 10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) zur Erzielung eines vergleichbaren Schichtwiderstandes von 50 Ω/sqr, bestimmt über QSSPC-Messung (quasi-stationäre Photoleitfähigkeitsmessung) und ausgelesen bei einer
15 Injektionsdichte von $1 \cdot 10^{15}$ Minoritätsladungsträgern/cm³, demonstriert. Die Lebensdauer beträgt 130 μs. Die Lebensdauer eines vergleichbaren, jedoch unbehandelten, d. h. nicht dotierten Referenzwafers beträgt 320 μs. Die Wafer sind nasschemisch mittels Methanol-Chinhydron-Verfahrens passiviert.

20

Fig. 7 zeigt eine vergleichende Lebensdauerermessung eines, mit einer marktüblichen Dotiertinte dotierten p-Typ Wafers gegen einen vergleichbaren Referenzwafer.

25

In **Fig. 8** ist vergleichend die Lebensdauer eines p-Typ Wafers gemäß der obig skizzierten Vorgehensweise unter Anwendung einer Dotiertinte gemäß Beispiel 1 der Lebensdauer einer im Handel erhältlichen Dotiertinte gegenüber gestellt. Die Lebensdauer des Wafers, beschichtet mit einer
30 erfindungsgemäßen Tinte, weist einen Wert von 520 μs auf und ist damit um den Faktor vier größer als die des konkurrierenden Ansatzes. Die Erhöhung der Lebensdauer ist auf die optimierte Synthesemethode unter Verwendung sehr reiner Chemikalien und die adäquate Vorreinigung der verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen.

35

Fig. 8 zeigt die vergleichende Lebensdauerermessung eines, mit einer, gemäß des optimierten Syntheseverfahrens hergestellten und unter Verwendung

adäquat vorbehandelter Lösungsmittel, behandelten Wafers im Vergleich zu einem Wafer nach dessen Dotierung mit einer marktüblichen Dotiertinte. Die zusätzliche Steigerung der Lebensdauer des Wafers, behandelt mit der erfindungsgemäß hergestellten Dotiertinte, gegenüber der des Referenzwafers ist auf den zusätzlichen Gettereffekt (Senke für Kontaminanten) infolge der Diffusion mit Phosphor zurückzuführen. Im Gegensatz hierzu fungiert die marktübliche Dotiertinte als Quelle für Kontaminanten.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel):

Bei einem vergleichenden Versuch wird eine Dotiertinte gemäß den folgenden Bedingungen hergestellt: in einem 250 ml Kolben werden 67,3 g Ethanol, 54,2 g Essigester, 13,3 g Essigsäure, 32,5 g Tetraethylorthosilicat eingewogen, gut durchmischt und mit 6,7 g Wasser versetzt. In dieser Mischung werden 1,7 g Phosphorpentoxid (P_4O_{10}) gelöst und die Mischung wird für 24 h unter Rückfluss erwärmt. Nach der Synthese der Dotiertinte wird diese in einem Kühlschrank bei $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert und in bestimmten zeitlichen Abständen zur Dotierung von Siliziumwafern verwendet. Dazu wird die Tinte jeweils mittels dem Lackschleuderverfahren auf einen einseitig polierten, p-Typ-Wafer mit einer Leitfähigkeit von $1 - 10\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ aufgeschleudert (2000 U/min, für 30 s). Im Anschluss wird der Wafer bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf einer Heizplatte für 2 Minuten getrocknet und dann der Dotierung in einem konventionellen Muffelofen bei $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 20 Minuten zugeführt. Nach der Diffusion wird das entstandene PSG-Glas von der Waferoberfläche mittels verdünnter Flusssäure ($\sim 2\%$ ige) entfernt und der Schichtwiderstand mittels Vier-Spitzenmessung bestimmt. Die Dotierwirkung der gemäß diesem Verfahren hergestellten Dotiertinte demonstriert eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit der zu beobachtenden Dotierwirkung. Es besteht ein proportionaler Zusammenhang: mit zunehmender Lagerungsdauer des Dotiermediums nimmt dessen Dotiervermögen ab. Das Dotiermedium zeigt keine Langzeitlagerungsbeständigkeit.

In Fig. 9 ist das Dotierpotential eines gemäß Beispiel 6 hergestellten Dotiermediums aufgetragen in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer: zu

erzielender Schichtwiderstand in Abhängigkeit der unter Kühlung erfolgten Lagerungsdauer des Dotiermediums.

5 Die zuvor geschilderte Beobachtung ist unabhängig von der Reihenfolge der Zugabe des Phosphorpentoxids: Vorlage und anschließende Zugabe der Lösemittel oder Vorlage der Lösemittel und dann Verwendung von Phosphorpentoxid und anschließende Zugabe der Silizium-organischen Verbindung, der Essigsäure und des Wassers etc. erbringt stets das gleiche
10 Verhalten. Die Beobachtung ist weiterhin davon unabhängig, welche Art der Phosphorverbindung und in welcher Reihenfolge diese hinzugefügt wird: wässrige oder kristalline Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester, wie beispielsweise Mono-, Di- und Tributylphosphat oder Phosphorpentoxid selbst.

15 Des Weiteren sind die zuvor geschilderten Beobachtungen unabhängig von der Wahl der verwendeten Lösungsmittel. Versuche mit Propanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglycolmonobutylether, Diethylglycol, Diethylenglycol, Diethylenglycolmonobutylether, weiteren Glycolen und deren
20 Ether, gemischt mit einfachen Alkoholen oder Essigester oder Butylacetat oder weiteren geeigneten Lösungsmitteln erbringen immer wieder ein vergleichbares Ergebnis, wie es in **Fig. 9** gezeigt ist.

25 Die Verwendung von anorganischen und organischen Phosphonsäuren führt zu den gleichen Beobachtungen, mit der Ausnahme, dass solche Dotiermedien, unter Ausgleich der sich unterscheidenden relativen Massenanteile des in den Vorläufersubstanzen enthaltenen Phosphors, eine noch geringe Dotierwirkung als solche aufweisen, die mit fünfwertigen Phosphorquellen hergestellt werden. Solche Phosphonsäuren können
30 beispielsweise sein: Phosphonsäure, Dibutylphosphonat, Triethoxysilylethylphosphonsäurediethylester und Etidronsäure.

35 Das „Nachdotieren“ von präkondensierten Polysiloxanen, hergestellt gemäß dem oben beschriebenen Verfahren, ausgenommen des Zusatzes von Phosphorpentoxid, mit wässriger und/oder kristalliner Phosphorsäure, als auch mit Phosphorpentoxid führt regelmäßig zu einer schnellen Gelierung

(innerhalb von wenigen Stunden) der so präparierten Dotierlösung. Solche Lösungen erweisen sich nicht als ausreichend lagerungsstabil entsprechend den industriellen Anforderungen, die an solche Medien gestellt werden.

5

Beispiel 8:

10

In einem 250 ml Rundkolben werden 3,6 g in einem Exsikkator vorgetrocknete Borsäure in 12,5 g Tetrahydrofuran unter Rühren bei 70 °C gelöst. Dazu werden unter Rühren 12,3 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt und anschließend 19,4 g Tetraethylorthosilicat langsam eingetropft. Die Lösung wird nach der vollständigen Zugabe des Tetraethylorthosilicats auf 100 °C erwärmt und von flüchtigen Lösungsmitteln befreit. Anschließend werden 55 g eines protischen Lösungsmittels zugegeben (geeignete Lösungsmittel sind in der Beschreibung wiedergegeben). Alternativ kann

15

eine Lösemittelmischung gemäß Beispiel 4 in entsprechender Menge hinzugefügt werden. Die resultierende Mischung wird solange unter Rückfluss gehalten, bis eine vollständig klare Lösung entstanden ist.

20

Die Dotiertinte kann alternativ auch unter Verwendung einer Mischung aus Tetraethylorthosilicat und Aluminiumisobutylat synthetisiert werden. Die partielle Substitution von Tetraethylorthosilicat durch Aluminiumisobutylat kann die unterstöchiometrische Zugabe komplexbildender Liganden, wie beispielsweise die von Acetylaceton, Salicylsäure, 2,3-Dihydroxy- und 3,4-

25

Dihydroxybenzoesäure oder deren Mischungen, erforderlich machen.

Beispiel 9:

30

Ein polierter n-Typ Siliziumwafer wird nach HF-Reinigung mit einer bordotierten SiO₂-Matrix gemäß Beispiel 8 mittels Schleuderbeschichtung (2000 U/min für 30 s) einseitig bedruckt. Nach Anbacken für 2 Minuten auf einer Hotplate (100 °C) führt eine Diffusion bei 1000 °C für 30 Minuten in einem Muffelofen zu einem Schichtwiderstand von 30 Ω/sqr. Eine alternative Diffusion in einem Rohrofen bei 950 °C für 30 Minuten im Stickstoffstrom

35

ergibt einen Schichtwiderstand von 105 Ω/sqr.

Fig. 10 zeigt die Kurve des Dotierpotentials (ECV-Profil) eines gemäß Beispiel 8 hergestellten Dotiermediums (rot = Borkonzentration, blau = Basisdotierung (P)). Die Dotierung ist bei 1000 °C in einem Muffelofen für 30 Minuten durchgeführt worden.

5

Fig. 11 zeigt die Kurve des Dotierpotentials (ECV-Profil) eines gemäß Beispiel 8 hergestellten Dotiermediums (rot = Borkonzentration, blau = Basisdotierung (P)). Die Dotierung ist bei 950 °C in einem Rohrofen für 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden.

10

Beispiel 10:

In einer Rührwerksapparatur werden 83 g in einem Exsikkator vorgetrocknete kristalline Phosphorsäure eingewogen und mit 150 g Tetrahydrofuran versetzt. Die erhaltene Mischung wird mit Hilfe eines Ölbad (80 °C) zum Rückfluss gebracht. In die siedende Mischung werden aus einem aufgesetzten Tropftrichter 100 g Acetanhydrid zügig zugetropft. In diese Mischung werden aus einem weiteren Tropftrichter 190 g Tetraethylorthosilicat (TEOS) langsam in die in der Apparatur vorgelegte Mischung unter intensivem Rühren zugetropft. Nach erfolgter Zugabe des Tetraethylorthosilicats wird die Temperatur des Ölbad auf 120 °C erhöht und die Mischung wird unter intensivem Rühren eine Stunde bei dieser Temperatur belassen. Die Reaktion wird anschließend mit einer Lösemittelmischung, bestehend aus 150 g Essigester, 600 g Isopropanol und 150 g Ethoxypropanol, gequench und für weitere 60 Minuten refluxiert. Die Dotiertinte ermöglicht eine homogene Sprühbeschichtung von Siliciumwafern.

15

20

25

30

35

Der Gehalt von Essigsäureanhydrid in der Reaktionsmischung gemäß diesem Beispiel 10 kann variiert werden. Es hat sich hierzu als vorteilhaft erwiesen, Massen zwischen 90 g und 380 g des Reaktanden zu verwenden. Die Vernetzung des oxidischen Netzwerks kann über die Menge des hinzugefügten Acetanhydrids, die in der Reaktionsmischung enthaltene Menge an Tetrahydrofuran, die Dauer des Erwärmens der Reaktionsmischung bei 120 °C, als auch der Temperatur des Erwärmens gesteuert werden. Die Dauer des Erwärmens kann nach vollständiger

5 Zugabe aller Reaktionspartner zwischen 30 Minuten und 240 Minuten
betragen. Als inerte Lösungsmittel kommen außer Tetrahydrofuran weitere
ausreichend polare und nicht-protische Lösungsvermittler, wie
beispielsweise 1,4-Dioxan und Dibenzylether, in Betracht, wobei für diesen
Zweck weitere Lösungsmittel mit entsprechenden Eigenschaften einsetzbar
sind. Durch die geeignete Wahl der oben genannten Synthesebedingungen
ist es möglich, die Viskosität der Dotiertinte zwischen wenigen mPas, zum
Beispiel 3 mPas, und 100 mPas einzustellen. Die Stabilisierung der
10 Dotiertinte kann im Anschluss an deren Synthese mittels bereits
beschriebener Capping-Mittel erzielt werden. Hierzu wird die Tinte
vorteilhafterweise direkt während des Quenchens mit einem oder mehreren
der genannten Lösemittel mit einem geeigneten Capping-Mittel, wie
vorzugsweise Ethoxytrimethylsilan versehen. Es hat sich dabei als vorteilhaft
erwiesen, 10 ml bis 50 ml des Capping-Materials, in diesem Falle
15 Ethoxytrimethylsilan, zu verwenden. Zur Herstellung von sehr gut ink jet-
fähigen Dotiermedien hat es sich als vorteilhaft erwiesen, andere
Lösungsmittel zum Quenchen der Reaktionsmischung zu verwenden.
Geeignete Lösungsmittel werden im Zusammenhang mit Beispiel 5 genannt.
20 Es versteht sich von selbst, dass alle der beschriebenen Synthesen der
Dotiertinten auch mit borhaltigen Vorläufern, den Phosphor-Precursor
substituierend, durchgeführt werden können.

25

30

35

Liste der Abbildungen

- 5 **Fig. 1:** : ^{31}P -NMR-Profil einer Tinte gemäß Beispiel 1. Die chemische Verschiebung von freier Phosphorsäure beträgt 0 ppm und ist in diesem Beispiel nicht detektierbar.
- 10 **Fig. 2:** Dotierprofile von Dotierversuchen gemäß Beispiel 2 mit reproduzierbaren Dotiermedien und gleichbleibender Dotierwirkung.
- 15 **Fig. 3:** ECV-Profile von Dotierversuchen gemäß Beispiel 3
- 20 **Fig. 4:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (50.000-fache Vergrößerung) einer aufgetragenen Diffusionsschicht auf einer Pyramide eines alkalisch texturierten (100)-Wafers. Es ist gut die homogene Bedeckung der Oberfläche durch aufgesprühte PSG-Schicht zu erkennen. Die gemessene Schichtdicke beträgt 44 nm.
- 25 **Fig. 5:** Schichtwiderstandsverteilung (rechts oben) auf einem ganzflächig mit Dotiermedium gemäß Beispiels 1 behandeltem Wafer. Das ECV-Profil (links unten) entspricht einem typischen Messpunkt auf der Probe
- 30 **Fig. 6:** ECV-Profil eines eindiffundierten Emitters sowie eine Referenzmessung 1 mm neben der bedruckten Stelle
- 35 **Fig. 7:** Vergleichende Lebensdauerermessung eines, mit einer marktüblichen Dotiertinte dotierten p-Typ Wafers gegen einen vergleichbaren Referenzwafer
- Fig. 8:** Vergleichende Lebensdauerermessung eines, mit einer, gemäß des optimierten Syntheseverfahrens hergestellten und unter Verwendung adäquat vorbehandelter Lösungsmittel, behandelten Wafers im Vergleich zu einem Wafer nach dessen Dotierung mit einer marktüblichen Dotiertinte
- Fig. 9:** Dotierpotential eines gemäß Beispiel 6 hergestellten Dotiermediums; Schichtwiderstand in Abhängigkeit der unter Kühlung erfolgten Lagerungsdauer des Dotiermediums

Fig. 10: Dotierpotential (ECV-Profil) eines gemäß Beispiel 8 hergestellten Dotiermediums (rot = Borkonzentration, blau = Basisdotierung (P)); Dotierung bei 1000 °C im Muffelofen für 30 Minuten

5

Fig. 11: Dotierpotential (ECV-Profil) eines gemäß Beispiel 8 hergestellten Dotiermediums (rot = Borkonzentration, blau = Basisdotierung (P)); Dotierung bei 950 °C im Rohröfen für 30 Minuten in Stickstoffatmosphäre

10

15

20

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren gemäß Anspruch zur Herstellung von druckbaren, niedrigviskosen Oxidmedien in Form von Dotiermedien, dadurch gekennzeichnet dass eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von Alkoxysilanen und/oder Alkoxyalkylsilanen mit symmetrischen und asymmetrischen Carbonsäureanhydriden
- 10 i. in Gegenwart von borhaltigen Verbindungen und/oder
- ii. in Gegenwart von phosphorhaltigen Verbindungen durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung niederviskose Dotiermedien (Dotiertinten) hergestellt werden.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die verwendeten Alkoxysilanen und/oder Alkoxyalkylsilanen, gesättigte, ungesättigte, verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder verschiedene dieser aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxid- und/oder Alkylrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus
- 20 der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können.
3. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 2, wobei die borhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe Boroxid, Borsäure und Borsäureester.
- 25 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die phosphorhaltigen Verbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe Phosphor(V)-oxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester und Phosphonsäureester mit alpha- und beta-
- 30 ständigen siloxanfunktionalisierten Gruppen.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet dass als Carbonsäureanhydride Anhydride aus der
- 35 Gruppe Acetanhydrid (Essigsäureanhydrid), Ethylformiat (Anhydrid der Ameisen- und Essigsäure), Propionsäureanhydrid,

Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Sorbinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid verwendet werden.

- 5 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die druckbaren Oxidmedien in Form von Dotiermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder –Gelen (wie beispielsweise $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$), unter Verwendung von Alkoholaten/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des
- 10 Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, oder Bleis, sowie deren Mischungen, hergestellt werden.
- 15 7. Verfahren gemäß der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe Propanol, Isopropanol, Butanol, Butylacetat, Ethylacetat, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylglykol, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, einzeln oder im Gemische als Lösungsmittel verwendet wird.
- 20 8. Verwendung eines Oxidmedium, welches hergestellt ist nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7 zur Herstellung einer griff- und abriebfesten Schicht auf Siliziumwafern, dadurch gekennzeichnet, dass das auf der Oberfläche verdruckte Oxidmedium, in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 750 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 500 °C, besonders bevorzugt zwischen
- 25 50 °C und 400 °C, unter Anwendung von einem oder mehreren, sequentiell durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet wird, wodurch sich eine griff- und abriebsfeste
- 30 Schichten mit einer Dicke von bis zu 500 nm bilden können.
- 35 9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 8, dadurch gekennzeichnet, dass zur Verbesserung der Stabilität den Oxidmedien „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und deren Derivate zugesetzt werden.

- 5 10. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 als Dotiermedium in der Bearbeitung von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen.
- 10 11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass aus den auf den Oberflächen verglasten Schichten durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 750 °C und 1100 °C, bevorzugt zwischen 850 °C und 1100 °C, besonders bevorzugt zwischen 850 °C und 1000 °C, siliziumdotierende Atome, wie Bor und/oder Phosphor, an das Substrat abgegeben werden, wodurch die Leitfähigkeit des Substrates beeinflusst wird.
- 15 12. Verwendung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass durch Temperaturbehandlung der aus den aufgedruckten Oxidmedien gebildeten Schichten eine Co-Diffusion unter Bildung von von n- und p-Typ-Schichten erfolgt.
- 20 13. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 12 zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen und Weiteren, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität aufweisen.
- 25 14. Verwendung eines niedrigviskosen Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 12 zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD-Technik wirken, oder von entsprechenden Glasschichten auf dem Deckglas eines Displays, bestehend aus dotiertem SiO₂, welche die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die flüssigkristalline Phase hinein verhindern.
- 30
- 35