

Druckbare Diffusionsbarrieren für Siliziumwafer

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

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

1. Sägeschadensätzung und Textur

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

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

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

10 Im Falle multikristalliner Siliziumwafer kann die Ätzlösung aus Kalilauge mit mittlerer Konzentration (10 – 15 %) bestehen. Diese Ätztechnik wird in der industriellen Praxis aber kaum noch angewandt. Häufiger wird eine Ätzlösung bestehend aus Salpetersäure, Flusssäure und Wasser verwendet. Diese Ätzlösung kann durch verschiedene Additive, wie beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, N-Methylpyrrolidon und auch
15 Tensiden, modifiziert werden, womit u. a. Benetzungseigenschaften der Ätzlösung als auch deren Ätzrate gezielt beeinflusst werden können. Diese sauren Ätzmischungen erzeugen auf der Oberfläche eine Morphologie von in sich verschachtelt angeordneter Ätzgruben. Die Ätzung wird typischerweise bei Temperaturen im Bereich zwischen 4 °C bis <10 °C durchgeführt und der Ätzabtrag beträgt hier im Regelfall 4 µm bis 6 µm.
20

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

30 2. Diffusion und Dotierung

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

ausgesetzt. Die Wafer werden dazu bei Temperaturen zwischen 600 und 700 °C in das Quarzglasrohr eingebracht. Die Gasmischung wird durch das Quarzglasrohr transportiert. Während des Transportes der Gasmischung durch das stark erwärmte Rohr zerfällt das Phosphorylchlorid zu einem Dampf, bestehend aus Phosphoroxid (z. B. P_2O_5) und Chlorgas. Der Dampf aus Phosphoroxid schlägt sich u. a. auf den Waferoberflächen nieder (Belegung). Zeitgleich wird die Siliziumoberfläche bei diesen Temperaturen unter Bildung einer dünnen Oxidschicht oxidiert. In diese Schicht wird das niedergeschlagene Phosphoroxid eingebettet, wodurch eingemischtes Oxid aus Siliziumdioxid und Phosphoroxid auf der Waferoberfläche entsteht. Dieses Mischoxid wird als Phosphorsilikatglas (PSG) bezeichnet. Dieses PSG-Glas verfügt in Abhängigkeit von der Konzentration des enthaltenen Phosphoroxids über unterschiedliche Erweichungspunkte und unterschiedliche Diffusionskonstanten hinsichtlich des Phosphoroxides. Das Mischoxid dient dem Siliziumwafer als Diffusionsquelle, wobei im Verlauf der Diffusion das Phosphoroxid in Richtung der Grenzfläche zwischen PSG-Glas und Siliziumwafer diffundiert und dort durch Reaktion mit dem Silizium an der Waferoberfläche (silizothermisch) zu Phosphor reduziert wird. Das derart entstandene Phosphor verfügt über eine um Größenordnungen höhere Löslichkeit in Silizium als in der Glasmatrix, aus der es entstanden ist und löst sich dadurch aufgrund des sehr hohen Segregationskoeffizienten bevorzugt im Silizium. Nach dessen Lösung diffundiert der Phosphor im Silizium entlang des Konzentrationsgradienten in das Volumen des Siliziums ein. Bei diesem Diffusionsprozess entstehen Konzentrationsgradienten in der Größenordnung von 10^5 zwischen typischen Oberflächenkonzentrationen von 10^{21} Atomen/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

5 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 Röhrofen automatisch abgekühlt und die Wafer können bei Temperaturen zwischen 600 °C bis 700 °C aus dem Prozessrohr ausgeschleust werden.

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

35 Bei solchen Diffusionsprozessen versteht es sich von selbst, dass es bei den verwendeten Wafern keine Bereiche bevorzugter Diffusion und Dotierung

5 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).

10 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,
- 15 - (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
- 20 - der Flüssigphasendeposition von dotierend wirkenden Flüssigkeiten (Tinten) und Pasten.

Letztere werden häufig bei der sogenannten inline-Dotierung verwendet, bei der die entsprechenden Pasten und Tinten auf der zu dotierenden Seite des Wafers mittels geeigneten Verfahren aufgetragen werden. Nach dem oder 25 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 30 polymerer Borazilverbindungen eingesetzt werden. Entsprechende Dotierpasten sind fast ausschließlich durch die Verwendung von zusätzlichen verdickend wirkenden Polymeren gekennzeichnet, und enthalten Dotierstoffe in geeigneter Form. An die Verdampfung der Solventien aus den zuvor genannten Dotiermedien schließt sich meist eine 35 Behandlung bei hoher Temperatur an, während derer unerwünschte und

störende, aber die Formulierung bedingende, Zuschlagsstoffe entweder „verbrannt“ und/oder pyrolysiert werden. Die Entfernung von Lösungsmitteln und das Ausbrennen können, müssen aber nicht, simultan erfolgen.

5 Anschließend passieren die beschichteten Substrate üblicherweise einen Durchlaufofen bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C, wobei zur Verkürzung der Durchlaufzeit die Temperaturen im Vergleich zur Gasphasendiffusion im Rohrofen leicht erhöht sein können. Die in dem Durchlaufofen vorherrschende Gasatmosphäre kann gemäß den
10 Erfordernissen der Dotierung unterschiedlich sein und aus trockenem Stickstoff, trockener Luft, einem Gemisch aus trockenem Sauerstoff und trockenem Stickstoff und/oder, je nach Ausführung des zu passierenden Ofens, aus Zonen der einen und anderen der oben genannten Gasatmosphären bestehen. Weitere Gasmischungen sind vorstellbar, besitzen aber industriell derzeit keine größere Bedeutung. Ein
15 Charakteristikum der inline-Diffusion ist, dass die Belegung und das Eintreiben des Dotierstoffes prinzipiell voneinander entkoppelt erfolgen können.

20 3. Entfernung der Dotierstoffquelle und optionale Kantenisolation

Die nach der Dotierung vorliegenden Wafer sind beidseitig mit mehr oder weniger Glas auf beiden Seiten der Oberfläche beschichtet. Mehr oder weniger bezieht sich in diesem Fall auf Modifikationen, die im Rahmen des Dotierprozesses angewendet werden können: Doppelseiten-Diffusion vs.
25 quasi einseitiger Diffusion vermittelt durch back-to-back Anordnung zweier Wafer in einem Stellplatz der verwendeten Prozessboote. Die letztere Variante ermöglicht eine vorwiegend einseitige Dotierung, unterbindet die Diffusion auf der Rückseite jedoch nicht vollständig. In beiden Fällen ist es derzeit Stand der Technik die nach der Dotierung vorliegenden Gläser
30 mittels Ätzens in verdünnter Flusssäure von den Oberflächen zu entfernen. Dazu werden die Wafer einerseits chargenweise in Nassprozessboote umgeladen und mit deren Hilfe in eine Lösung aus verdünnter Flusssäure, typischerweise 2 %ig bis 5 %ig, eingetaucht und in dieser so lange belassen,
35 bis entweder die Oberfläche vollständig von 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
5 beispielsweise mit 2 %iger Flusssäurelösung innerhalb von 210 Sekunden bei Raumtemperatur erreicht. Die Ätzung entsprechender BSG-Gläser ist langsamer und erfordert längere Prozesszeiten und ggfs. auch höhere Konzentrationen der zum Einsatz gelangenden Flusssäure. Nach der Ätzung
10 werden die Wafer mit Wasser gespült.

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

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

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

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

4. Beschichtung der Frontseite mit einer Antireflexionsschicht

Im Anschluss an die Ätzung des Glases und die optional erfolgte Kantenisolation findet die Beschichtung der Frontseite der späteren Solarzellen mit einer Antireflexionsbeschichtung statt, die üblicherweise aus amorphem und wasserstoffreichem Siliziumnitrid besteht. Alternative Antireflexionbeschichtungen sind vorstellbar. Mögliche Beschichtungen können Titandioxid, Magnesiumfluorid, Zinndioxid und/oder aus entsprechenden Stapelschichten aus Siliziumdioxid und Siliziumnitrid bestehen. Es sind aber auch anders zusammengesetzte Antireflexionbeschichtungen technisch möglich. Die Beschichtung der Waferoberfläche mit dem oben erwähnten Siliziumnitrid erfüllt im

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

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

5. Erzeugung des Frontseitenelektrodengitters

Nach der Deponierung der Antireflexionsschicht wird auf der mit Siliziumnitrid beschichteten Waferoberfläche die Frontseitenelektrode

definiert. In der industriellen Praxis hat es sich etabliert, die Elektrode mit Hilfe der Siebdruckmethode unter Verwendung von metallischen Sinterpasten zu erzeugen. Dieses ist jedoch nur eine von vielen verschiedenen Möglichkeiten die gewünschten Metallkontakte herzustellen.

5

10

15

20

25

30

35

Bei der Siebdruckmetallisierung wird in der Regel eine stark mit Silberpartikeln angereicherte Paste (Silberanteil $\geq 80\%$) 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 Siebdruckens auf der Waferoberfläche deponiert und anschließend bei Temperaturen von etwa $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ für wenige Minuten getrocknet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch Doppeldruckprozesse industrielle Anwendung finden, die es ermöglichen, auf ein während des ersten Druckschrittes generiertes Elektrodengitter, ein deckungsgleiches zweites aufzudrucken. Somit wird die Stärke der Silbermetallisierung erhöht, was die Leitfähigkeit in dem Elektrodengitter positiv beeinflussen kann. Während dieser Trocknung werden die in der Paste enthaltenen Lösemittel aus der Paste ausgetrieben. Anschließend passiert der bedruckte Wafer einen Durchlaufofen. Ein solcher Ofen verfügt im allgemeinen über mehrere Heizzonen, die unabhängig von einander angesteuert und temperiert werden können. Beim Passivieren des Durchlaufofens werden die Wafer auf Temperaturen bis etwa $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Der einzelne Wafer wird jedoch im Regelfall dieser Spitztemperatur nur für wenige Sekunden ausgesetzt. Während der verbleibenden Durchlaufphase weist der Wafer Temperaturen von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Bei diesen

5 Temperaturen werden in der Silberpaste enthaltene organische Begleitstoffe, wie beispielsweise Bindermittel, ausgebrannt und die Ätzung der Siliziumnitridschicht wird initiiert. Während des kurzen Zeitintervalls der vorherrschenden Spitzentemperaturen findet die Kontaktbildung zum Silizium statt. Anschließend lässt man die Wafer abkühlen.

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

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

20 6. Erzeugung der rückseitigen Sammelbusse

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

7. Erzeugung der rückseitigen Elektrode

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

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

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

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

8. Optionale Kantenisolation

5 Sofern die Kantenisolation des Wafer nicht bereits, wie unter Punkt 3
beschrieben, 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
10 werden Schnittgräben mit einer Tiefe von bis zu 15 μm infolge der
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. von amorphen Mischoxiden, mittels
PECVD- und APCVD-Verfahren erwähnt. Aus diesen Gläsern kann eine
35 thermisch induzierte Dotierung des sich unter diesen Gläsern befindlichen
Siliziums leicht erreicht werden. Zur Schaffung beispielsweise lokal

unterschiedlich dotierter Bereiche müssen diese Gläser allerdings mittels Maskenprozessen geätzt werden, um die entsprechenden Strukturen aus diesen heraus zu präparieren. Hierzu können strukturierte
5 Diffusionsbarrieren vor der Deponierung der Gläser auf den Siliziumwafern abgeschieden werden, um damit die zu dotierenden Bereiche zu definieren. Einen ähnlichen Effekt kann man mit Hilfe von Diffusionsbarrieren erreichen., wenn man unterschiedliche Dotierungen auf der Vorder- und Rückseite eines Wafers benötigt. Sofern die Diffusionsbarriere aus Materialien besteht, die
10 mittels PVD- und CVD-Verfahren abgeschieden werden, so wie das bei herkömmlichen Barrierematerialien, bestehend aus Siliziumdioxid, Siliziumnitrid oder auch beispielsweise aus Siliziumoxynitrid der Fall ist, müssen diese zur Erzeugung unterschiedlich dotierter Bereiche auf einer Waferfläche in einem nachfolgenden Prozessschritt einer Strukturierung
15 unterzogen werden.

Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung

Die in der industriellen Herstellung von Solarzellen üblicher Weise verwendeten Technologien zum Dotieren, namentlich durch die
20 gasphasenvermittelte Diffusion mit reaktiven Vorstufen, wie Phosphorylchlorid und/oder Bortribromid, ermöglichen es nicht, gezielt lokale Dotierungen und/oder lokal unterschiedliche Dotierungen auf Siliziumwafern zu erzeugen. Die Schaffung solcher Strukturen ist bei Anwendung bekannter Dotiertechnologien nur durch aufwändige und kostenintensive Strukturierung
25 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 solchen Strukturierung bedürfen, bisher nicht durchsetzen können. Es ist
30 daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein einfaches und preiswert durchführbares Verfahren zur gezielten lokalen Dotierungen und/oder zur Herstellung von lokal unterschiedliche Dotierungen auf Siliziumwafern zur Verfügung zu stellen, sowie ein in diesem Verfahren einsetzbares Medium zur Verfügung zu stellen, wodurch diese Probleme beseitigt werden können.
35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es somit, geeignete, preiswerte Medien zur Verfügung zu stellen, durch die in einfachen Drucktechnologien schützende Schichten gegen unerwünschte Diffusion eingeführt werden können.

10 Es wurde nun gefunden, dass für diesen Zweck geeignete druckbare, hochviskose Oxidmedien hergestellt werden, indem eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von

- a. zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanen mit
 - 15 b. starken Carbonsäuren
- durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung pastöse, hochviskose Medien (Pasten) hergestellt werden. Diese Medien können nach dem Verdrucken auf entsprechende Oberflächen in Diffusionsbarrieren umgewandelt werden.

20 Die in der Sol-Gel-Synthese zur Kondensation verwendeten zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilane und Alkoxyalkylsilane können gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder verschiedene

25 dieser Reste aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes oder Alkylrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können.

Erfindungsgemäß erfolgt die wasserfreie Sol-Gel-Synthese zur Herstellung der hochviskosen Oxidmedien in Gegenwart von starken Carbonsäuren.

30 Vorzugsweise handelt es sich dabei um Säuren, ausgewählt aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure.

Für den gewünschten Zweck besonders gut geeignete hochviskose

35 Oxidmedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder -Gelen werden erhalten, wenn zu deren Herstellung Alkoholate/Ester, Acetate, Hydroxide oder Oxide

des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, oder Bleis, sowie deren Mischungen eingesetzt werden.

5 Um in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein druckbares, hochviscoses Medium herzustellen, wird das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgeliert, die anschließend, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht wird oder mit Hilfe von intensiv scherenden
10 Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand transformiert wird und durch partielle oder vollständige Strukturrückholung (Gelierung) zu einem homogenen Gel umgewandelt wird. Vorteilhafter Weise kann die Zusammensetzung als hochviskoses Oxidmedium ohne Zusatz von Verdickern formuliert werden. Weiterhin kann auf diese Weise eine stabile
15 Mischung hergestellt werden, die für eine Zeit von mindestens drei Monaten lagerstabil ist. Besonders gute Eigenschaften weisen die druckbaren hochviskosen Medien auf, wenn zur Verbesserung der Stabilität den Oxidmedien „Capping-Mittel“, ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und deren
20 Derivate zugesetzt werden.

Es werden nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren Oxidmedien erhalten, welche binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und/oder Mischungen höheren Grades enthalten, die sich durch die
25 Verwendung von Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben. Diese druckbaren hochviskosen Oxidmedien sind besonders geeignet zur Herstellung von Diffusionsbarrieren in Bearbeitungsprozessen von Siliziumwafern für photovoltaische,
30 mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen. Zu diesem Zweck lassen sich diese Medien in einfacher Weise 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-
35 Coating, Ultrasonic Spray-Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer Printing, Pad Printing oder , Rotationssiebdruck, vorzugsweise jedoch mit Screenprinting

(Siebdruck) verdrucken und können so zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen und Weiteren verwendet werden, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Rückseitenfeld und Bifacialität, aufweisen können.

Die Oxidmedien sind sehr gut geeignet zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD Technik wirken. Insbesondere sind sie geeignet zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten auf dem Deckglas eines Displays, bestehend aus dotiertem SiO_2 und/oder gemischten Oxiden, welche sich auf den zuvor genannten möglichen Hybridsolen ableiten lassen können, die die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die Flüssigkristalline Phase hinein verhindern.

In der Herstellung von griff- und abriebfesten Schichten auf Siliziumwafern, wird das auf der Oberfläche der Siliziumwafer verdruckte Oxidmedium in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 950 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 700 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 °C und 400 °C, simultan oder sequentiell, unter Anwendung von einem oder mehreren, sequentiell durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet, wodurch sich eine griff- und abriebfeste Schicht bildet mit einer Dicke von bis zu 500 nm. In diesem Zusammenhang ist von besonderer Bedeutung, dass die erfindungsgemäßen Oxidmedien auf hydrophile und/oder hydrophobe Siliziumoberflächen verdruckt und anschließend in Diffusionsbarrieren umgewandelt werden können. Zur Herstellung von Diffusionsbarrieren auf Siliziumwafern gegen Phosphor- und Bordiffusion werden Siliziumwafer mit den hochviskosen Oxidmedien bedruckt und die aufgedruckten Schichten thermisch verdichtet. Weiterhin ist es möglich, hydrophobe Siliziumwaferoberflächen nach Entfernung der aufgetragenen Oxidmedien zu erhalten, indem die erfindungsgemäßen Oxidmedien nach dem Verdrucken, Antrocknen, und Verdichten und/oder Dotieren durch Temperaturbehandlung die entstandenen Glasschichten mit einer Säuremischung, enthaltend Flusssäure und gegebenenfalls Phosphorsäure, geätzt werden, wobei die verwendete Ätzmischung als

Ätzmittel Flusssäure in einer Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-% oder 0,001 bis 10 Gew.-% Flusssäure und 0,001 bis 10 Gew.-% Phosphorsäure im Gemisch enthält.

5

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

10

Durch Versuche wurde gefunden, dass die oben beschriebenen Probleme gelöst werden können durch die Herstellung von druckbaren, hochviskosen Pasten, im folgenden auch als Oxidmedien bezeichnet, mit einer Viskosität >500 mPas und deren Verwendung in einem Verfahren zur gezielten lokalen Dotierungen und/oder zur Herstellung von lokal unterschiedlichen Dotierungen auf Siliziumwafern. Erfindungsgemäße druckbare hochviskose Oxidmedien lassen sich herstellen, indem in einer wasserfreien Sol-Gel-basierten Synthese zwei- bis vierfach substituierte Alkoxysilane mit starken Carbonsäuren kondensiert und durch kontrollierte Gelierung hochviskose Medien (Pasten) hergestellt werden.

15

20

Besonders gute Verfahrensergebnisse werden erzielt, wenn in einer wasserfreien Sol-Gel-basierte Synthese Alkoxysilanen mit zwei- bis vierfach symmetrisch und asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanene mit starken Carbonsäuren kondensiert werden und durch kontrollierte Gelierung pastöse und hochviskose druckbare Pasten hergestellt werden, die als Diffusionsbarrieren aufgedruckt werden.

25

30

Zur Herstellung der Diffusionsbarriere kann die hochviskose Paste mittels Siebdruck auf die Oberfläche eines Wafers gedruckt, anschließend angetrocknet und danach thermisch verdichtet werden. Diese Verdichtung des auf Wafer aufgedruckten Materials, erfolgt üblicherweise in einem Temperaturbereich von 50 – 950 °C, jedoch kann unter besonderen Bedingungen, das Trocknen und Verdichten simultan bei der Einschleusung in einen konventionellen Dotierofen bei Temperaturen im Bereich von 500 – 700 °C erfolgen. Als Dotieröfen werden üblicherweise Horizontalrohröfenanlagen eingesetzt. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Trocknung und Verdichtung in einem Prozessschritt erfolgen.

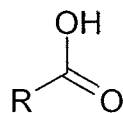
35

Bei den auf diese Weise hergestellten Diffusionsbarrieren handelt es sich um Oxidschichten, die jedoch nicht nur als Diffusionsbarrieren, sondern auch als Ätzbarriere oder auch als sogenanntes Ätzresist in der Herstellung von Solarzellen dienen können. Die gedruckte und getrocknete und gegebenenfalls verdichtete Paste wirkt dabei im Rahmen der Herstellung von Solarzellen als temporäre Ätzbarriere gegenüber flusssäurehaltigen, nasschemischen Ätzbädern, sowie gegenüber deren Dämpfen oder flusssäurehaltigen Dampfmischungen, aber auch in Plasmaätzprozessen mit fluorhaltigen Precursoren oder im reaktiven Ionenätzen.

Zur Durchführung des beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der Diffusionsbarrieren können die verwendeten zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilane, einzelne oder verschiedene gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können.

Die Kondensationsreaktion erfolgt, wie oben gesagt, in Gegenwart von starken Carbonsäuren.

Unter Carbonsäuren sind organische Säuren der allgemeinen Formel



zu verstehen, worin die chemischen und physikalischen Eigenschaften einerseits deutlich von der Carboxygruppe bestimmt werden, da die Carbonylgruppe (C=O) einen relativ starken elektronenziehenden Effekt aufweist, sodass die Bindung des Protons in der Hydroxygruppe stark polarisiert wird, was zur dessen leichten Abgabe unter Freisetzung von H^+ -Ionen in Gegenwart einer basisch wirkenden Verbindung führen kann. Die Acidität der Carbonsäuren liegt höher, wenn am alpha-C-Atom ein Substituent mit einem elektronenziehenden (-I-Effekt) vorhanden ist, wie z. B. in entsprechenden halogenierten Säuren oder in Dicarbonsäuren. Dementsprechend sind als starke Carbonsäuren Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und

Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure und 2-Oxoglutarsäure besonders gut zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

5 Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich die hochviskosen druckbaren Oxidmedien in Form von Dotiermedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder –Gelen, unter Verwendung von Alkoholaten/Estern, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Galliums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, Arsens oder Bleis, sowie deren Mischungen,
10 herstellen.

Erfindungsgemäß wird das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen Masse aufgeliert und das erhaltene Produkt wird, entweder durch Zusatz eines
15 geeigneten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs, wieder in Lösung gebracht oder mit Hilfe von intensiv scherender Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand transformiert und infolge partieller oder vollständiger Strukturrückholung (Gelierung) zu einem homogenen Gel rückholen lassen.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren hat sich insbesondere dadurch als besonders vorteilhaft erwiesen, dass die Formulierung des hochviskosen Oxidmediums ohne Zusatz von Verdickungsmitteln erfolgt. Auf diese Weise wird eine stabile Mischung hergestellt, die für eine Zeit von mindestens drei
25 Monaten lagerstabil ist. Wenn während der Herstellung den Oxidmedien „Capping-Mittel“ (capping agent), ausgewählt aus der Gruppe Acetoxytrialkylsilane, Alkoxytrialkylsilane, Halogentrialkylsilane und deren Derivate zugesetzt werden, führt dieses zu einer Verbesserung der Stabilität der erhaltenen Medien. Die zugesetzten „Capping-Mittel“ müssen nicht
30 zwangsläufig in die Kondensations- und Gelierungsreaktion eingebunden sein, sondern deren Zeitpunkt der Zugabe kann auch so gewählt sein, dass diese nach erfolgter Gelierung in die resultierende Pastenmasse eingerührt werden können, wobei das Capping-Mittel mit in dem Netzwerk enthaltenen reaktiven Endgruppen, wie beispielsweise Silanolgruppen, chemisch
35 abreagiert und diese damit weiteren unkontrolliert und unerwünscht stattfindenden Kondensationsereignissen entzieht. Die so hergestellten

5 Oxidmedien sind besonders gut geeignet zur Verwendung als druckbare Medien zur Herstellung von Diffusionsbarrieren in der Bearbeitung von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen.

10 Die erfindungsgemäß hergestellten Oxidmedien können je nach Konsistenz (abhängig von den rheologischen Eigenschaften, wie beispielsweise die der Viskosität) durch Spin- oder Dip-Coating, Drop-Casting, Curtain- oder Slot-dye Coating, Screen- oder Flexoprinting, Gravur-, Ink Jet- oder Aerosol Jet Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing, Electrohydrodynamic Dispensing, Roller- oder Spray-Coating, Ultrasonic Spray-Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer Printing, Pad Printing oder Rotationssiebdruck
15 verdruckt werden, wobei das Verdrucken vorzugsweise mittels Siebdruck erfolgt.

Entsprechend hergestellte Oxidmedien sind besonders gut geeignet zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen (BJBC oder BCBJ) und Weiterer, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emitter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back
20 Surface Field und Bifacialität aufweisen oder zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten, die infolge einer thermischen Behandlung als Natrium- und Kalium-Diffusionsbarriere in der LCD Technik wirken, insbesondere zur Herstellung zur dünner, dichter Glasschichten auf dem Deckglas eines
25 Displays, bestehend aus dotiertem SiO_2 , 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 nach dem oben
30 beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind und welche binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ enthalten und/oder Mischungen höheren Grades, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben.
35 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
5 Chelatisierungsmittel sind in den Patentanmeldungen WO 2012/119686 A, WO2012119685 A1 und WO2012119684 A enthalten. Der Inhalt dieser Schriften ist daher mit in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung einbezogen.

10 Mittels der so erhaltenen Oxidmedien ist es möglich, auf Siliziumwafern, eine griff- und abriebsfeste Schicht herzustellen. Dieses Ergebnis wird erzielt, indem das Oxidmediums auf hydrophile Wafer zur Herstellung einer Diffusionsbarriere verdruckt wird, wobei unter hydrophilen Wafern solche zu verstehen sind sind, die beispielsweise mit einem Oxidfilm
15 (nasschemisch, natives Oxid, PECVD-, APCVD- und/oder beispielsweise thermisches Oxid) versehen sind. Darüber hinaus können in gleicher Weise auf hydrophoben Siliziumwaferoberflächen entsprechende Diffusionsbarriere erzeugt werden. Unter hydrophoben Siliziumwaferoberflächen sind solche Oberflächen zu verstehen, die durch einen Reinigungsschritt mit geeigneten Ammoniumfluorid- oder HF-Lösungen von Oxiden befreit werden und
20 aufgrund von terminalem H oder F hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Es sind darunter aber auch solche Waferoberflächen zu verstehen, die durch Abscheidung von wenige Atomlagen dicken Silanschichten (Abscheidung in einer Hexamethyldisilazan (HDMS) gesättigten Atmosphäre) hydrophobe
25 Eigenschaften aufweisen.

Die Herstellung der Diffusionsbarrieren kann in einem Verfahren erfolgen, worin das auf der Oberfläche verdruckte Oxidmedium, welches
30 erfindungsgemäß hergestellt worden ist, in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 950 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 700 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 °C und 400 °C, simultan oder sequentiell, ggfs. unter Anwendung von einem oder mehreren, sequentiell durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur Verglasung verdichtet
35 wird, wodurch sich eine griff- und abriebfeste Schicht mit einer Dicke von bis zu 500 nm bildet.

Verallgemeinert lässt sich dieses Verfahren zur Herstellung von griff- und abriebfesten Schichten dadurch charakterisieren dass

- 5 a) Siliziumwafer mit den Oxidmedien zur Herstellung der gewünschten Diffusionsbarrieren bedruckt werden, die aufgedruckte Schicht angetrocknet, und ggfs. verdichtet, und die dergestalt beschichteten Wafer einer nachgelagerten Diffusion mit Dotiermedien ausgesetzt werden, wobei letztere druckbare Sol-Gel-basierende oxidische Dotiermaterialien, sonstige druckbare Dotiertinten und/oder -pasten sein können oder mit Dotierstoffen versehene APCVD- und/oder
- 10 PECVD-Gläser als auch Dotierstoffe aus der herkömmlichen Gasphasendiffusion mit Phosphorylchlorid oder Bortribromid oder Bortrichlorid-dotierungen, wodurch auf der ungeschützten Waferseite eine Dotierung des Wafers erfolgt, während die geschützte Seite nicht dotiert wird,
- 15 oder dass
- b) nach der unter a) beschriebenen Dotierung die behandelten Wafer mittels Ätzung von den Resten der Dotierstoffe und der einseitigen Diffusionsbarriere befreit werden und anschließend daran die
- 20 druckbaren Oxidmedien als Diffusionsbarriere ganzflächig einseitig auf der zu der im Schritt a) gegenüber liegenden Waferseite aufgedruckt, angetrocknet und ggfs. verdichtet werden, und die der nun mit der Diffusionsbarriere ungeschützt gegenüber liegenden Waferseite einer weiteren Diffusion unterworfen wird, wobei die zur Anwendung gelangenden Dotiermedien den in a) genannten Kriterien genügen,
- 25 oder
- c) Siliziumwafer mit den druckbaren Oxidmedien ganzflächig einseitig bedruckt werden, das Oxidmedium angetrocknet und ggfs. verdichtet, und die gegenüberliegende Waferseite mit dem gleichen druckbaren Oxidmedium unter Anwendung eines strukturierten Druckmusters
- 30 beschichtet, das Oxidmedium angetrocknet und/oder verdichtet wird, und die dergestalt beschichteten Wafer einer nachgelagerten Diffusion mit Dotiermedien unterzogen werden, wobei die zur Anwendung gelangenden Dotiermedien den in a) genannten Kriterien genügen, wodurch sich in den ungeschützten Bereichen des Wafers eine
- 35 Dotierung einstellt, während die mit druckbaren Oxidmedium

geschützten Bereiche nicht dotiert werden,
oder

5 d) dass die Durchführung des unter Punkt c) genannten Prozesses erfolgt, wobei die behandelten Wafer im Anschluss an die skizzierte Prozessführung mittels Ätzung von den Resten der Dotierstoffe und der einseitigen Diffusionsbarriere befreit werden, und daran anschließend die druckbaren Oxidmedien auf der strukturiert dotierten Waferseite in einem komplementären negativem Druckmuster zu dem, welches unter Punkt c) Anwendung fand, verdruckt, angetrocknet und ggfs. verdichtet werden und im Anschluss daran einer nachgelagerten Diffusion mit Dotiermedien erfolgt, wobei die zur Anwendung gelangenden Dotiermedien den in a) genannten Kriterien genügen, wodurch sich in den ungeschützten Bereichen des Wafers eine Dotierung einstellt, während die mit druckbaren Oxidmedium geschützten Bereiche nicht dotiert werden,
10
15 oder

e) dass die Durchführung des erfindungsgemäßen Prozesses wie unter d) erfolgt, bevor die unter Punkt c) beschriebene Prozessführung angewandt wird,
20 oder

f) dass Siliciumwafer mit unter Punkt a) genannten Dotiermedien ganzflächig und/oder strukturiert belegt werden, wobei die Strukturierung genannter Dotiermedien durch die Verwendung der erfindungsgemäßen druckbaren, angetrockneten und ggfs. verdichteten Oxidmedien erreicht wird, und im Anschluss das deponierte Dotiermedium mittels der druckbaren Oxidmedien ganzflächig und/oder strukturiert bedeckt und nach Antrocknung und ggfs. Verdichtung des Oxidmediums vollständig eingeschlossen wird
25
30 oder

g) dass Siliciumwafer mit den druckbaren Oxidmedien ganzflächig und/oder strukturiert dergestalt bedruckt werden, dass infolge kontrolliertem Nassfilmauftrages und dessen anschließender Trocknung und ggfs. Verdichtung eine Schichtdicke der Diffusionsbarriere resultiert, die diffusionshemmend auf nachfolgend deponierte Dotiermedien wirkt, wobei die zur Anwendung gelangenden Dotiermedien den in a) genannten Kriterien genügen, und somit die
35

Dosis des Dotierstoffes, welcher an das Substrat abgegeben wird, gesteuert wird.

5 Als besonders vorteilhaft hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäß hergestellten Schichten, die durch Aufbringen der hochviskosen Sol-Gel-Oxidmedien auf Siliziumwafer und nach deren thermischer Verdichtung erhalten werden, als Diffusionsbarriere gegen Phosphor- und Bordiffusion wirken.

10 In dem so charakterisierten Prozess versteht es sich von selbst, dass die erwähnten Dotiermedien thermisch aktiviert und zur Diffusion gebracht werden müssen. Die Aktivierung kann auf verschiedene Weisen erfolgen, wie beispielsweise durch Erhitzen in Öfen, deren Beladung chargenweise oder kontinuierlich mit Substraten erfolgt, durch Bestrahlung des Substrates
15 mit Laserstrahlung oder mit hochenergetischen Lampen, vorzugsweise Halogenlampen.

Zur Ausbildung von hydrophoben Siliziumwaferoberflächen werden die in diesem Verfahren nach dem Verdrucken der erfindungsgemäßen
20 Oxidmedien, deren Antrocknung, und Verdichtung und/oder der Dotierung durch Temperaturbehandlung entstandenen Glasschichten mit einer Säuremischung, enthaltend Flusssäure und gegebenenfalls Phosphorsäure, geätzt, wobei die verwendete Ätzmischung als Ätzmittel Flusssäure in einer
25 Konzentration von 0,001 bis 10 Gew.-% enthält oder 0,001 bis 10 Gew.-% Flusssäure und 0,001 bis 10 Gew.-% Phosphorsäure im Gemisch enthalten kann.

Die angetrockneten und verdichteten Dotiergläser können des Weiteren von der Waferoberfläche mit folgenden Ätzmischungen entfernt werden:
30 gepufferte Flusssäuremischungen (BHF), gepufferte Oxidätz-Mischungen, 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.

35 Die zur Formulierung von Pasten hinzuzufügenden Bindemittel sind in der Regel nur 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 Diffusionsbarriere für Siliziumwafer. Damit stellen diese Hilfsstoffe bisher eine beständige unumgängliche Kontaminationsquelle dar, durch die unerwünschte Kontaminationen der behandelten Substrate durch in den Druckmedien enthaltene Verunreinigungen in Form von an metallischen Spezies stark begünstigt werden.

Überraschender Weise können diese Probleme durch die vorliegende, beschriebene Erfindung gelöst werden, und zwar durch erfindungsgemäße druckbare, viskose Oxidmedien, die durch ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können diese Oxidmedien durch entsprechende Zusätze auch als druckbare Dotiermedien hergestellt werden. Durch ein entsprechend angepasstes Verfahren und durch optimierte Syntheseansätze wird die Herstellung von druckbaren Oxidmedien ermöglicht,

- die über eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit verfügen,
- die eine ausgezeichnete Druckleistung unter Ausschluss von Verklebungen, Verklumpungen auf dem Sieb zeigen,
- die über eine äußerst geringfügige intrinsische Kontaminationsfracht an metallischen Spezies verfügen und somit die Lebensdauer der behandelten Siliziumwafer nicht negativ beeinflussen,
- deren Reste sich nach der thermischen Behandlung sehr leicht von der Oberfläche behandelter Wafer entfernen lassen, und
- die dadurch ebenfalls bedingt, keinen Gebrauch von der Anwendung konventionell bekannter Verdicker macht, sondern vielmehr auf deren Anwendung ganz verzichten kann.

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

Die Synthese des Sols und/oder Gels kann durch Zugabe von Kondensationsinitiatoren, wie z.B. von einer starken Carbonsäure, unter Ausschluss von Wasser gezielt gesteuert werden. Dadurch ist die Viskosität über die Stöchiometrie der Zugabe, beispielsweise der Carbonsäure, steuerbar. Durch eine überstöchiometrische Zugabe kann auf diese Weise der Vernetzungsgrad der Silicapartikel eingestellt werden, wodurch ein stark gequollenes und druckbares Netzwerk, also ein pastöses Gel, entstehen kann, welches mittels verschiedener Druckverfahren auf Oberflächen, vorzugsweise auf Siliziumwaferoberflächen, aufgebracht werden kann.

Geeignete Druckverfahren können folgende sein:
Spin- oder Dip-Coating, Drop Casting, Curtain oder Slot-dye Coating, Screen oder Flexo Printing, Gravure oder Ink Jet oder Aerosol Jet Printing, Offset Printing, Micro Contact Printing, Electrohydrodynamic Dispensing, Roller oder Spray Coating, Ultrasonic Spray Coating, Pipe Jetting, Laser Transfer Printing, Pad Printing und Rotationssiebdruck. Vorzugsweise erfolgt das Verdrucken mit Hilfe des Siebdrucks.
Die hier gegebene Aufzählung ist nicht abschließend, und es können auch andere Druckverfahren geeignet sein.

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

- Tenside, tensioaktive Verbindungen zur Beeinflussung der Benetzungs- und Trocknungsverhaltens,
- Entschäumer und Entlüfter zur Beeinflussung des Trocknungsverhaltens,
- weitere hoch und niedrig siedende polare protische und aprotische Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des

Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- sowie Druckverhaltens,

- 5 • weitere hoch und niedrig siedende unpolare Lösungsmittel zur Beeinflussung der Partikelgrößenverteilung, des Präkondensationsgrades, Kondensations-, Benetzungs- und Trocknungs- sowie Druckverhaltens,
- partikuläre Zuschlagsstoffe zur Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften,
- 10 • partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der nach Trocknung resultierenden Trockenfilmdicken sowie deren Morphologie,
- partikuläre Zuschlagsstoffe (z. B. Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxide, Siliziumdioxid) zur Beeinflussung der Kratzbeständigkeit der getrockneten Filme,
- 15 • Oxide, Hydroxide, basische Oxide, Acetate, Alkoxide, präkondensierte Alkoxide von Bor, Gallium, Silizium, Germanium, Zink, Zinn, Phosphor, Titan, Zirkonium, Yttrium, Nickel, Cobalt, Eisen, Cer, Niob, Arsen, Blei und Weitere zur Formulierung von Hybridsolen.

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

Die druckbaren Medien können neben deren Anwendung zur Herstellung von Diffusionsbarrieren als Kratzschutz- und Korrosionsschutzschichten, z.
30 B. bei der Herstellung von Bauteilen in der Metallindustrie, vorzugsweise in der Elektronikindustrie, und hierbei insbesondere bei der Fertigung mikroelektronischer, photovoltaischer und mikroelektromechanischer (MEMS) Bauteile, Anwendung finden. Unter photovoltaischen Bauteilen sind in diesem Zusammenhang insbesondere Solarzellen und -module zu
35 verstehen. Weiterhin sind Anwendungen in der Elektronikindustrie durch die Verwendung der genannten Pasten in den beispielhaft erwähnten, jedoch nicht umfassend aufgezählten Bereichen gekennzeichnet: Fertigung von

5 Dünnschicht-Solarzellen aus Dünnschicht-Solarmodulen, Herstellung organischer Solarzellen, Herstellung gedruckter Schaltungen und organischer Elektronik, Herstellung von Anzeigeelementen auf Basis der Technologien von Dünnschichttransistoren (TFT), Flüssigkristalldisplays (LCD), organische lichtemittierende Dioden (OLED) und berührungsempfindlichen kapazitiven und resistiven Sensoren.

10 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.

15 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.

20 Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im Folgenden Beispiele gegeben, die im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung liegen. Diese Beispiele dienen auch zur Veranschaulichung möglicher Varianten. Aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips sind die Beispiele jedoch nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

25

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

30

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

Beispiele zu niederviskosen Dotiermedien

Beispiel 1:

5 In einem Rundkolben werden 51,4 g L(+)-Weinsäure eingewogen und mit
154 g Dipropylenglycolmonomethylether sowie 25 g Tetraethylorthosilicat
versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 90 h bei 90 °C gerührt. Während
des Erwärms löst sich die Weinsäure innerhalb von zwei Stunden
10 vollständig auf und es entsteht eine farblose und vollständig transparente
Lösung. Am Ende der Reaktionsdauer geliert die Mischung vollständig,
wobei ein transparentes Gel entsteht. Das Gel wird anschließend in einen
Mischwerk unter hoher Schereinwirkung homogenisiert, einen Tag ruhen
gelassen und anschließend mit Hilfe eines Siebdruckers auf einseitig polierte
15 monokristalline Wafer verdruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und
Druckparameter angewandt: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke (Edelstahl),
Bespannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der
Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout
entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden
20 die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet. Es
entsteht eine griff- und abriebfeste, Interferenzfarben aufweisende Schicht.
Die Schicht läßt sich mit verdünnter Flusssäure (5 %) leicht ätzen und
entfernen. Nach der Ätzung ist die zuvor bedruckte Oberfläche hydrophil.

Beispiel 2:

25 In einem Rundkolben werden 49,2 g DL(+)-Äpfelsäure eingewogen, mit 80 g
Dipropylenglycolmonomethylether, 80 g Terpeneol sowie 25,5 g
Tetraethylorthosilicat versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 24 h bei 140
30 °C gerührt. Während des Erwärms löst sich die Äpfelsäure vollständig auf
und es entsteht eine leicht gelbliche, geringfügig opake Mischung, die
vollständig geliert. Das Gel wird anschließend in einen Mischwerk unter
hoher Schereinwirkung homogenisiert, einen Tag ruhen gelassen und
anschließend mit Hilfe eines Siebdruckers auf einseitig polierte
35 monokristalline Wafer verdruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und
Druckparameter angewandt: 280 mesh, 25 µm Fadenstärke (Edelstahl),
Bespannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der

Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet. Es entsteht eine griff- und abriebfeste, Interferenzfarben aufweisende Schicht.
5 Die Schicht läßt sich mit verdünnter Flusssäure (5 %) leicht ätzen und entfernen. Nach der Ätzung ist die zuvor bedruckte Oberfläche hydrophil.

Beispiel 3:

10 In einem Rundkolben werden 80 g Dipropylenglycomonomethylether, 40 g Diethylenglycolmonoethylether, 40 g Terpeneol, 23,5 g Tetraethylorthosilicat und 19,2 g Brenztraubensäure eingewogen und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Die Mischung wird für 72 h bei dieser Temperatur belassen und
15 anschließend für 140 h bei 140 °C erwärmt. Während der Reaktion verfärbt sich die Mischung orange-gelb und es treten leichte Trübungen auf, deren Intensität sich jedoch nicht weiter intensiviert. Die Mischung geliert vollständig und wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung homogenisiert und einen Tag ruhen gelassen.

Beispiel 4:

In einem Rundkolben werden 40 g Diethylenglycolmonoethylether, 40 g Diethylenglycolmonobutylether, 40 g Terpeneol, 12 g Tetraethylorthosilicat und 20 g Glycolsäure eingewogen und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Die
25 Mischung wird für 48 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit 0.8 g Salicylsäure, 0.8 g Ethylacetylaceton und 1 g Brenzkatechin versetzt. Nachdem die Maskierungsmittel vollständig gelöst worden sind, werden in die Reaktionsmischung unter intensivem Rühren 16,7 g
30 Aluminiumtriisopropylat eingebracht. Die Mischung wird weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen, leicht abkühlen lassen und anschließend an einem Rotationsverdampfer bei 60 °C nachbehandelt, wodurch ein Massenverlust von 18.5 g auftritt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abkühlen lassen, wobei die Gelierung der Mischung einsetzt. Die Mischung wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher
35 Schereinwirkung homogenisiert und einen Tag ruhen gelassen. Mit Hilfe eines Siebdruckers wird die Paste auf einseitig polierte Siliciumwafer

aufgedruckt (p-Typ, 525 µm dick). Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: Meshzahl 165 cm⁻¹, 27 µm Fadenstärke (Polyester), Spannungswinkel 22,5 °, 8 - 12 µm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300 °C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend mit einer Sol-Gel-basierten phosphorhaltigen Dotiertinte mittels Sprühen aus einer Zerstäuberflasche und anschließender Schleuderbeschichtung bei 2000 U/min für 30 s beschichtet. Die Schicht der Dotiertinte wird ebenfalls bei 300 °C für 2 Minuten auf einer Hotplate angetrocknet. Der beschichtete Wafer wird nun bei 900 °C für 10 Minuten in einem Muffelofen behandelt und anschließend durch Ätzen mit verdünnter Flusssäure von den verglasten Schichten befreit. In den von der Diffusionsbarriere ungeschützten Bereichen des Wafers wird mit dem Vierspitzenmessplatz ein Schichtwiderstand von im Mittel von 67 Ohm/sqr bestimmt, während der Schichtwiderstand im geschützten Bereich 145 Ohm/sqr beträgt. Der Bestimmung der Schichtwiderstände der zuvor beschriebenen Beschichtungen auf der gegenüber liegenden Waferoberfläche beträgt im Mittel 142 Ohm/sqr.

Beispiel 5:

In einem Rundkolben werden 40 g Diethylenglycolmonoethylether, 40 g Diethylenglycolmonobutylether, 40 g Terpeneol, 8 g Tetraethylorthosilicat und 20 g Glycolsäure eingewogen und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Die Mischung wird für 48 h bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit 0.8 g Salicylsäure, 0.8 g Ethylacetylaceton und 1 g Brenzkatechin versetzt. Nachdem die Maskierungsmittel vollständig gelöst sind, werden in die Reaktionsmischung unter intensivem Rühren 16,7 g Aluminiumtriisopropylat eingebracht. Die Mischung wird weitere 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen, leicht abkühlen lassen und anschließend an einem Rotationsverdampfer bei 60 °C nachbehandelt, wodurch ein Massenverlust von 17 g auftrat. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen, wobei die Gelierung der Mischung einsetzt. Die Mischung wird anschließend in einen Mischwerk unter hoher Schereinwirkung homogenisiert und einen Tag ruhen lassen. Mit Hilfe eines

5 Siebdruckers wird die Paste auf einseitig polierte Siliciumwafer (p-Typ, 525 μm dick) aufgedruckt. Dazu werden die folgenden Sieb- und Druckparameter angewandt: Meshzahl 165 cm^{-1} , 27 μm Fadenstärke (Polyester),
10 Bespannungswinkel $22,5^\circ$, 8 - 12 μm Emulsionsdicke über Gewebe. Der Absprung beträgt 1,1 mm und der Rakeldruck 1 bar. Das Drucklayout entspricht einem Quadrat mit 2 cm Kantenlänge. Nach dem Drucken werden die Wafer auf einer Heizplatte bei 300°C für 2 Minuten getrocknet (griff- und abriebsfest) und anschließend mit einer Sol-Gel-basierten phosphorhaltigen
15 Dotiertinte mittels Sprühens aus einer Zerstäuberflasche und anschließender Schleuderbeschichtung bei 2000 U/min für 30 s beschichtet. Die Schicht der Dotiertinte wird ebenfalls bei 300°C für 2 Minuten auf einer Hotplate angetrocknet. Der beschichtete Wafer wird bei 900°C für 10 Minuten in einem Muffelofen behandelt und anschließend durch Ätzen mit verdünnter
20 Flusssäure von den verglasten Schichten befreit. In den von der Diffusionsbarriere ungeschützten Bereichen des Wafers wird mit dem Vierspitzenmessplatz ein Schichtwiderstand von im Mittel von 70 Ohm/sqr bestimmt, während der Schichtwiderstand im geschützten Bereich 143 Ohm/sqr beträgt. Der Bestimmung der Schichtwiderstände der zuvor beschriebenen Beschichtungen auf der gegenüber liegenden
25 Waferoberfläche beträgt im Mittel 139 Ohm/sqr .

25

30

35

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von druckbaren, hochviskosen Oxidmedien, dadurch gekennzeichnet, dass eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von
- a. zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanen mit
- 10 b. starken Carbonsäuren durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung pastöse, hochviskose Medien (Pasten) hergestellt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von druckbaren Oxidmedien, dadurch gekennzeichnet, dass eine wasserfreie Sol-Gel-basierte Synthese durch Kondensation von
- 15 a. zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilanen und Alkoxyalkylsilanen mit
- b. starken Carbonsäuren durchgeführt wird und durch kontrollierte Gelierung pastöse, hochviskose druckbare Medien (Pasten) hergestellt werden, welche sich nach dem Verdrucken in Diffusionsbarrieren umwandeln lassen.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die verwendeten zwei- bis vierfach symmetrisch und/oder asymmetrisch substituierten Alkoxysilane und Alkoxyalkylsilane gesättigte, ungesättigte verzweigte, unverzweigte aliphatische, alicyclische und aromatische Reste einzeln oder verschiedene dieser aufweisen, die wiederum an beliebiger Position des Alkoxidrestes oder Alkylrestes durch Heteroatome, ausgewählt aus der
- 25 Gruppe O, N, S, Cl, Br funktionalisiert sein können.
- 30 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet dass als starke Carbonsäuren Säuren aus der Gruppe Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Trifluoressigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Glyoxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure,
- 35

Malonsäure, Brenztraubensäure, Apfelsäure, 2-Oxoglutarsäure verwendet werden.

- 5
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die druckbaren Oxidmedien auf Basis von Hybrid-Solen und oder –Gelen, unter Verwendung von Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums, oder Bleis, sowie deren Mischungen, hergestellt werden.
- 10
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidmedium bis zu einer hochviskosen, annähernd glasartigen Masse aufgelieft wird und das erhaltene Produkt, entweder durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels oder
- 15
- Lösungsmittelgemischs wieder in Lösung gebracht wird oder mit Hilfe von intensiv scherenden Mischungsvorrichtungen in einen Solzustand transformiert wird und durch partielle oder vollständige
- 20
- Strukturrückholung (Gelierung) zu einem homogenen Gel umgewandelt wird.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung des hochviskosen Oxidmediums ohne Zusatz von Verdickungsmitteln erfolgt.
- 25
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine stabile Mischung hergestellt wird, die für eine Zeit von mindestens drei Monaten lagerstabil ist.
- 30
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.
- 35

- 5 10. Oxidmedien, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9, welche binäre oder ternäre Systeme aus der Gruppe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und/oder Mischungen höheren Grades enthalten, die sich durch die Verwendung von Alkoholaten/Estern, Acetaten, Hydroxiden oder Oxiden des Aluminiums, Germaniums, Zinks, Zinns, Titans, Zirkoniums oder Bleis während der Herstellung ergeben.
- 10 11. Verwendung eines druckbaren Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 zur Herstellung von Diffusionsbarrieren in Bearbeitungsprozessen von Siliziumwafern für photovoltaische, mikroelektronische, mikromechanische und mikrooptische Applikationen.
- 15 12. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 zur Herstellung von PERC-, PERL-, PERT-, IBC-Solarzellen, wobei die Solarzellen weitere Architekturmerkmale, wie MWT, EWT, Selektiver Emittter, Selektives Front Surface Field, Selektives Back Surface Field und Bifacialität, aufweisen.
- 20 13. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 zur Herstellung dünner, dichter Glasschichten auf dem Deckglas eines Displays, bestehend aus dotiertem SiO_2 , welche die Diffusion von Ionen aus dem Deckglas in die Flüssigkristalline Phase hinein verhindern.
- 25 14. Verwendung eines Oxidmediums, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 – 9 in einem Verfahren zur Herstellung einer griff- und abriebfesten Schicht auf Siliziumwafern, dadurch gekennzeichnet, dass das auf der Oberfläche der Siliziumwafer verdruckte Oxidmedium in einem Temperaturbereich zwischen 50 °C und 950 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 700 °C, besonders bevorzugt zwischen 50 °C und 400 °C, mit einem oder mehreren, sequentiell
- 30 durchzuführenden Temperschritten (Temperung mittels einer Stufenfunktion) und/oder einer Temper-Rampe, angetrocknet und zur
- 35

Verglasung verdichtet wird, wodurch sich eine griff- und abriebsfeste Schicht bildet mit einer Dicke von bis zu 500 nm.

- 5 15. Verwendung gemäß Anspruch 14 in einem Verfahren zur Herstellung von Diffusionsbarrieren auf Siliziumwafern gegen Phosphor- und Bordiffusion, dadurch gekennzeichnet, dass Siliziumwafer mit den hochviskosen Oxidmedien bedruckt werden und die aufgedruckten Schichten thermisch verdichtet werden.

10

15

20

25

30

35