



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449112 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201080023477. 1

(22) 申请日 2010. 05. 12

(30) 优先权数据

09007411. 3 2009. 06. 04 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/002949 2010. 05. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/139390 EN 2010. 12. 09

(73) 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 O·多尔 E·普鲁默 M·詹姆斯

I·科勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C09K 13/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 9702958 A1, 1997. 01. 30,

CN 1950338 A, 2007. 04. 18,

EP 1295320 A2, 2003. 03. 26,

US 2003119332 A1, 2003. 06. 26,

EP 1904413 A1, 2008. 04. 02,

W0 9323493 A1, 1993. 11. 25,

TW 200819519 A, 2008. 05. 01,

US 2004188385 A1, 2004. 09. 30,

审查员 魏燕

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

双组分蚀刻

(57) 摘要

本发明的目标是一种可喷墨印刷的新型蚀刻组合物,其包含通过第二组分活化的蚀刻剂。因此,进一步的目的是该新的组合物在用于蚀刻半导体器件表面或太阳能电池器件表面的方法中的用途。

1. 可喷墨的组合物,所述组合物包含由蚀刻剂和使得蚀刻剂惰性且生成不带电配合物的第二组分组成的配合物,以及所述组合物包含由盐组成的不带电的配合物,

其中所述组合物包含 (i) 选自如下的盐:碱金属氟化物,包括氨、单,二和三烷基胺的胺的 HF 盐,以及聚合的胺的 HF 盐、氮杂环类聚合物的 HF 盐,或氟丙酮,或其混合物;或者包含 (ii) 选自如下的含氟化合物:四氟硼酸铵、四氟硼酸、选择性氟试剂 1- 氯甲基 -4- 氟 -1,4- 重氮化双环 [2.2.2] 辛烷双(四氟硼酸盐)和有机酸氟化物或其混合物;和

所述组合物包含 (iii) 选自 N- 磺酰基氧基酰亚胺、肟磺酸酯、磺酸铵、苯偶姻甲苯磺酸酯和 2- 硝基苯甲苯磺酸酯的产生质子的化合物;或者包含 (iv) 在辐照条件下释放质子的化合物,所述化合物选自羟基芳香烃;或者包含 (v) 在辐照条件下释放质子的化合物,所述化合物选自 1- 萘酚、2- 萘酚和二苯基碘鎓氟化物。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述氮杂环类聚合物的 HF 盐是聚烯丙基胺和聚乙烯基吡啶的氟化物。

3. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述有机酸氟化物是苄基氟、芳基磺酰基氟化物。

4. 根据权利要求 1 的组合物,其中所述有机酸氟化物是对甲苯磺酰氟化物。

5. 根据权利要求 1 的组合物,所述组合物包含选自如下的盐: NH_4F 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}\text{F}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}\text{F}$ 和 (异丙烯) $_3\text{NH}\text{F}$ 。

6. 根据权利要求 1 到 5 任一项的组合物,所述组合物以 5 到 25wt% 的范围包含生成氟化物的组分。

7. 根据权利要求 6 的组合物,所述组合物以 5 到 15wt% 的范围的量包含多元醇。

8. 根据权利要求 7 的组合物,所述组合物包含选自丙三醇、氯乙醇、二氧杂环己烷频哪醇或其混合物的多元醇,水以及任选的聚乙二醇、聚亚甲基二醇、乙二醇单甲醚。

9. 根据权利要求 8 的组合物,所述组合物在环境温度下是惰性的且在升高的温度下产生其蚀刻性质。

10. 根据权利要求 1-5 和 7-9 的任一项的组合物,所述组合物在包含活化剂或给质子化化合物的第二组合物的存在下是活性的。

11. 根据权利要求 8 的组合物,所述组合物在包含选自羧酸酯、有机酸、无机酸或它们的混合物的酸性组分的组合物存在下是活性的。

12. 根据权利要求 11 的组合物,其中所述有机酸是乙酸。

13. 根据权利要求 11 的组合物,其中所述无机酸是磷酸。

14. 根据权利要求 8 的组合物,所述组合物在包含选自聚苯乙烯磺酸、聚乙酸多元酸或者包含选自乙酸或其他有机酸、磷酸或其他无机酸或其混合物的酸的组合物的存在下是活性的。

15. 根据权利要求 8 的组合物作为用于蚀刻 SiO_2 或 SiN_x 层的可喷墨印刷组合物的用途。

双组分蚀刻

发明领域

[0001] 本发明的目标是一种可喷墨印刷蚀刻组合物,其包含通过第二组分活化的蚀刻剂。因此,进一步的目的是该新的组合物在用于蚀刻半导体器件表面或太阳能电池器件表面的方法中的用途。

背景技术

[0002] 在 W02004/089841 中,UNISEARCH Ltd. (The University of New South Wales) 的研究人员采用用于蚀刻 SiO_2 的双组分方法。将酸性聚合物层旋涂到衬底上。然后将要求蚀刻的图案通过采用基于中性氟化物的材料来喷墨印刷而印刷。

[0003] 本发明的目标在于用于非接触地沉积新型的蚀刻剂配制剂到半导体器件表面以及连续地蚀刻位于这些器件顶部上的功能层的方法。上述功能层可用于作为表面钝化层和 / 或抗反射涂层 (ARCs) 的目的。

[0004] 不幸的是,由 UNSW[UNISEARCH Ltd. (The University of New South Wales)] 公开的方法要求氟化物必须在相同区域通过喷墨印刷施涂多于 50 次以获得足够的材料以能蚀刻到期望的深度。

[0005] 用于半导体的表面钝化层主要包括使用二氧化硅 (SiO_2) 和氮化硅 (SiN_x) 以及由二氧化硅和氮化硅的交替层组成的叠层 (通常称作 NO- 和 ONO- 叠层)。表面钝化层可采用已知的现有技术沉积技术如化学气相沉积 (CVD)、等离子体 - 增强化学气相沉积 (PECVD)、溅射以及在暴露半导体至包含不同的气体和 / 或其混合物的气氛的过程中的热处理而被置于半导体上。热处理可包括更具体的方法如硅的“干”和“湿”的氧化以及氧化硅的氮化和反之,氮化硅的氧化。

[0006] 抗反射层是现有技术的太阳能电池的典型部分,其用于提高太阳能电池的转化效率,这由实现改善的捕获在太阳能电池内的入射光 (光学限制) 的能力而导致。

[0007] 创新的太阳能电池概念常常要求表面钝化或抗反射层必须是局域开放的 (opened) 以构造某些结构特征和 / 或限定带有不同的电子或电性质的区域。通常,这样的层可通过蚀刻糊剂的局域沉积 (EP 1 276701)、通过光刻法、通过沉积通常的抗蚀剂的“正”掩模来结构化,从而在后面的情况中沉积方法可以或者是丝网印刷或者喷墨的,以及材料的激光诱发局域烧蚀。每一种上述技术提供了独特的优点,然而,它们由于特定的缺陷也遭受影响。例如,光刻法能够使得最小的特征尺寸与非常高的准确度结合。然而,这是一种耗时的加工技术,使得其因此非常昂贵,且因此其不适于工业高容量和高生产量制造的需求,特别是在晶体硅太阳能电池生产的具体需求方面。由激光烧蚀的表面结构化带有在由激光带来的热消散期间局域激光诱发表面损伤的缺陷。因此,表面通过熔融和重结晶工艺而变得有改变,这可以显著影响表面形态,例如通过局域损坏表面织构。除了后者的不受欢迎的影响,该表面必须免于激光诱发的表面损伤,这最通常地通过湿化学后激光处理来实现,例如通过以包含 KOH 和 / 或其他碱性蚀刻剂的溶液来蚀刻。另一方面,通过喷墨的材料沉积为通过第一方法强烈地局域限定的沉积技术。其分辨率略好于丝网印刷。然而,分辨率受

到由印刷头喷射的液滴直径的强烈影响。

[0008] 例如,具有 10p1 体积的液滴产生约 30 μm 的液滴直径,当通过与减速和表面润湿相关的冲击的相互作用而击中它时,其可传播到表面上。喷墨的一个显著的益处除了功能材料的非接触性沉积外还在于与工艺化学试剂的低消耗相结合的局域沉积。原则上,仅通过包括计算机辅助设计 (CAD) 和将数字化的印刷设计图分别转送到打印机和衬底,任何类型的复杂设计图可被印刷到表面上。与光刻法相比,喷墨印刷的另一个益处是减少对于表面结构化所需要的主要工艺步骤的巨大潜力。喷墨过程仅包括三个主要的工艺步骤,而光刻法提供了至少八个。该主要的三个步骤是:a) 油墨的沉积、b) 蚀刻和 c) 清洁衬底。

[0009] 本发明涉及光伏器件的局域结构化。然而,其不仅局限于该应用领域。通常,电子器件的制造一般要求任何类型的表面层的结构化。在表面上一般的层另外包含其他类型的氧化硅和氮化硅。对于通过喷墨印刷的这些层的结构化,需要合适的蚀刻组合物并且与用于蚀刻过程的化学物质相容的喷墨体系,即印刷头,必须由与一般用于蚀刻二氧化硅和 / 或氮化硅的化学物质相容的材料制得,或者油墨必须配制为在环境温度和略高(例如在 80 $^{\circ}\text{C}$) 的温度下化学惰性的,因此仅在加热的衬底上发挥其蚀刻性能。

[0010] 为了蚀刻通过硅氮化物 / 氧化物薄膜,使用可喷墨印刷的基于氟化物的蚀刻剂。

[0011] 喷墨印刷对于沉积这些材料是有利的技术,因为:

- [0012] • 其为非接触方法,并因此其对于图案化易碎的衬底是有利的。
- [0013] • 因为数字技术图像可容易控制并可将打印机用于快速印刷一系列的不同图案。
- [0014] • 其可用于提供比丝网印刷更好的分辨率并且其也是快速的方法。
- [0015] • 其在材料使用、成本和环境影响上是有效的。

[0016] 如果结构化应当通过基于酸性氟化物溶液的蚀刻剂的喷墨印刷来进行,则存在着需要克服的两个关键的障碍:

[0017] a) 准确地将油墨喷到表面上以及

[0018] b) 确保发生有效的蚀刻。

[0019] 喷墨:

[0020] 油墨必须与印刷头相容;简单的酸性氟化物蚀刻剂可能不能通过大多数可商购获得的印刷头来分配,因为其构造主要由硅和金属成分制成且它们被酸性氟化物侵蚀。

[0021] 油墨的物理性质如表面张力、粘度和粘弹性必须满足喷墨印刷的要求。

[0022] 蚀刻工艺:

[0023] • 蚀刻剂必须适于以小体积施涂,因为工艺条件如升高的温度的影响会导致蚀刻化合物的浓度提高,并且这不必定会对蚀刻工艺具有不利的影响。

[0024] • 蚀刻剂必须适于在与器件或太阳能电池的其他材料相容的条件下蚀刻(即不明显蚀刻硅)。

[0025] • 油墨必须被构成得使得其可以位于要蚀刻的表面上且其与表面物理相互作用。出于该原因,油墨的表面能和张力必须适应并与油墨粘度平衡。

[0026] • 蚀刻剂必须不含元素如金属阳离子,其将导致所处理表面的不希望有的掺杂和污染。

[0027] • 蚀刻组合物和反应产物必须在后续的漂洗步骤中容易地可去除。

[0028] 在一些应用中,蚀刻步骤必须产生横贯图案的均匀深度。

[0029] 因此本发明的目的在于提供与印刷头相适合的合适的油墨组合物。特别地，本发明的目的是提供虽然包含氟化物但适合印刷头的这样的组合物。

[0030] 理论上存在着不同的途径来获得其中 HF 是在衬底表面的活性蚀刻剂的组合物，其由可喷墨印刷的油墨形成：

[0031] 1) 单沉积方法：将蚀刻剂印刷到衬底表面上，其中其可用热方法、光化学地或者通过与包含在油墨溶液或在气相中的活化剂反应而活化。

[0032] 2) 双沉积方法：根据该方法，在第一步骤中，将非活性的蚀刻剂沉积到衬底表面上，在第二步骤中通过喷墨印刷施加活化剂如催化剂或引发剂。

[0033] 3) 使用酸 / 碱化学的双沉积方法：在第三种方法中，将酸印刷到含有氟化物的旋涂的薄膜上或者印刷到喷墨印刷的轨迹或线上。

[0034] 出乎意料地，我们的试验已经表明，这些方法适于解决由与喷墨头不相容的油墨组合物引起的问题。根据这些方法，可确保当油墨通过喷墨头时，它们有极小的或没有蚀刻能力。但当它们位于衬底上时，可将它们活化用于蚀刻步骤。

[0035] 发明详述：

[0036] 根据在该过程中的第 1) 项的特征在于，有效的蚀刻剂通过热和 / 或光化学步骤或者通过整体 (bulk) 暴露于活化剂的溶液而产生。

[0037] 不幸地，该过程与由蒸发导致的碱性组分一定量的损失相联系。

[0038] 碱性 HF 盐如 NH_4F 和 R^3NHF 仅仅具有弱的蚀刻能力。具有低分子量的胺阳离子以其酸碱组分（例如： NH_4F 与 NH_3 和 HF）平衡。通过喷墨和接着加热将油墨施加到衬底上导致碱性组分的蒸气压升高并且其蒸发。该步骤导致随后蚀刻的衬底表面上的酸性氟化物环境。可施用具有有着高蒸气压的部分如胺的碱性氟化物盐包括 NH_4F 、 Me_3NHF 、 Et_3NHF 、 $i\text{-Pr}_2\text{NH}_2\text{F}$ 以及类似物。这些化合物的特征在于通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{NHF}$ ，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 可以是包含质子的任何烃基。此外，以通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{NR}^4\text{F}$ 表征的化合物是合适的，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以是任何烃基，只要碱性化合物显示出合适的蒸气压。

[0039] 通常，可喷墨印刷的组合物包含在约 5 到 25wt% 浓度范围的产生氟化物离子的化合物。

[0040] 对于合适的和可喷墨印刷的组合物实例是包含在水中的 20wt% 的 Et_3NHF 和 10wt% 的 PEG 的油墨。

[0041] 另一种方法是在高温下以无酸的氟化物化合物蚀刻。

[0042] 可将高温（100℃直至 400℃）用于促进氮化硅或氧化硅与无酸的氟化物源的蚀刻反应。氟化物源如 KF 是在润湿剂如丙三醇存在下有效的蚀刻剂（其中钾可以被任何金属氟化物代替）。

[0043] 可喷墨印刷的一般的油墨包含约 20wt% 的 KF 和丙三醇和水，具有在可喷墨印刷水平的比浓粘度。可将多元醇加入以提高组合物的粘度，其在衬底上是有效的。合适的多元醇选自丙三醇、氯乙醇、二氧杂环己烷频哪醇或乙二醇单甲醚。可照原样或作为其混合物包含这些醇。当合适时，还可将聚乙二醇和聚亚甲基二醇加入以调节粘度。通常，醇显示出高于 100℃的沸点。在室温下是固体的醇显示出小于 200℃到 300℃的熔点且在沸点或熔点下均为化学稳定的。

[0044] 含非酸性氟化物的化合物在热处理期间释放出氟化物。

[0045] 尤其是,如果这些来源保持在升高的温度下于热解条件的酸性环境中,则氟化物离子被释放,其为 HF、活性蚀刻剂的来源。适用于该方法的优选的含氟的化合物选自四氟硼酸铵、四氟硼酸、选择性氟试剂 (Selectafluor) (1-氯甲基-4-氟-1,4-重氮化双环 (diazoniabicyclo) [2.2.2] 辛烷双 (四氟硼酸盐)) 和有机酸氟化物如苄基氟。

[0046] 所述通过喷墨印刷施加的一般的油墨包含例如在水中用量在约 20wt% 范围的 HBF_4 与例如热惰性粘结剂如聚乙二醇 (其降低了油墨在衬底上的迁移性) 的结合。在升高的温度下 HBF_4 的处理导致其分解并且 HF 释放,其为活性的蚀刻剂。

[0047] 也为本发明目的的另一种方法特征在于质子的热释放。释放的质子诱发了 HF 的生成。

[0048] 化合物如 N-磺酰基氧基酰亚胺、肟磺酸酯、磺酸铵和苯偶姻甲苯磺酸酯能在升高的温度下释放质子。包含选自这组的化合物与不带电的化合物 (其可作为氟化物离子来源) 的组合的油墨组合物可热被活化,释放出 HF,活性蚀刻剂。

[0049] 可喷墨印刷的一般的油墨由在二甘醇二甲醚中的约 15 重量百分数的 2-硝基苯甲苯磺酸酯和约 10 重量百分数的氟化锂组成。该组合物通过加入水以调节粘度低于 20cP 来完善。

[0050] 在本发明的进一步的具体实施方案中,该组合物可包含在光化反应中离解并释放质子的化合物。

[0051] 化合物如二苯基碘鎓盐在用光的辐射下释放出质子。这意味着包含与中性氟化物离子源结合的所谓的“光酸 (photoacids)”的油墨由辐射产生有效的蚀刻剂。

[0052] 光酸是处于其电子接地状态的弱布朗斯特德酸。光激发下,光酸变成强布朗斯特德酸且在水溶液中容易离解。羟基芳香烃是研究最为成熟的光酸。在羟基芳香烃 (hydroxyarenes) 中,1-萘酚和 2-萘酚已经广泛地在过去六十年中进行了研究。

[0053] 属于包含光酸的一组的一般的油墨组合物可由约 20 重量百分数的二苯基碘鎓氟化物和 5 重量百分数的 PVP 和水组成。

[0054] 在本发明的另一个具体实施方案中,氟化物可光化学地被释放。

[0055] 将紫外光用于包含非电离地共价键合氟化物的前体在酸性介质中的直接光解作用是本领域熟练技术人员已知的。氟化物离子被释放入酸性环境,产生 HF,然后其可用于衬底表面的蚀刻。

[0056] 可喷墨印刷的合适的油墨可由约 20 重量百分数的氟丙酮组成,其在酸如磷酸存在下起氟化物源的作用。然后将该材料印刷到要蚀刻的表面上并用紫外光辐射以释放氟化物并产生 HF,然后其蚀刻该表面。

[0057] 本发明的进一步的具体实施方案是将大部分印刷的油墨暴露于包含活化剂的第二溶液。

[0058] 通常根据本发明,包含含中性或碱性氟化物的化合物和合适的粘结剂的组合物必须被喷墨印刷到要蚀刻的衬底上。在第二步中,显示了被印刷的蚀刻组合物的表面必须暴露于酸蒸气或气体或酸性溶液以在衬底表面产生作为活性蚀刻剂的 HF。因此,蚀刻仅发生在其中例如包含 KF 的混合物已经沉积的区域。

[0059] 可喷墨印刷的合适的油墨组合物由在 PVP 水溶液 (5%) 中的约 10 重量百分数的 KF 组成。在喷墨步骤中将表面图案化并干燥之后,使衬底暴露于 HCl 的气氛以在衬底表面

产生 HF。

[0060] 在替代的工艺中,配制油墨包含与外来反应物如水反应产生酸的组分、氟化物源如 NaF 或别的氟化物盐类、酸酐和任选地合适的无水溶剂。在酸酐水解时释放出质子,产生可蚀刻衬底的 HF 的来源。

[0061] 可喷墨印刷的一般的油墨由在干的丙三醇中的约 5 重量百分数的 KF 以及约 5 重量百分数的低分子聚乙酸酐组成。然后将该组合物喷墨印刷到衬底表面上并暴露于潮湿的气氛。在酸酐组分水解时,形成羧酸官能团,其与自由的氟化物离子组合导致生成蚀刻衬底的 HF。

[0062] 通常根据本发明以及尤其是单沉积方法,油墨的沉积通过所谓的触排结构 (bank structures) 的构思来促进。触排结构是表面上的特征,其形成通道状的排列,其中油墨可容易地沉积。油墨沉积由表面能相互作用来促进,其提供油墨和触排材料相对相斥的特征,使得油墨受迫充满由触排材料限定的通道,而不润湿触排本身。如果合乎需要,触排材料可具有高于对于蚀刻过程本身而言所需要的那些更高的沸点。在完成蚀刻过程之后,触排可通过合适的清洁剂容易地漂洗或者替代地将衬底加热直到触排完全蒸发。典型的触排材料选自以下化合物和 / 或混合物:壬基酚、薄荷醇、 α -萜烯醇 (terpeniol)、辛酸、硬脂酸、安息香酸、二十二烷、五甲基苯、四氢化 -1- 萘酚、十二烷醇等以及光刻抗蚀剂、聚合物如聚烯烃例如 $(CH_2CH_2)_n$ -、聚苯乙烯等,以及其他类型的聚合物。

[0063] 除此以外,双沉积也是获得有效的蚀刻剂的选择。在优选的具体实施方案中,该方法特征在于氟化物离子的催化释放。

[0064] 化合物如苯磺酰氟化物可被催化以通过羧酸酯释放出氟化物离子。在第一工艺步骤中,可将磺酰氟化物喷墨印刷或旋涂到衬底表面。接着可采用喷墨印刷施加包含羧酸酯的组合物。当两个组分在表面上遇到一起,结合氟化物的释放引发为游离的氟化物离子以及在酸性环境中 HF 可获得并将充当蚀刻剂。

[0065] 可喷墨印刷的典型的油墨由在包含约 5 重量百分数的低分子聚乙二醇的水溶液中的约 10 重量百分数的甲苯磺酰氟化物组成。用于形成活性蚀刻剂的包含油墨的合适的可喷墨印刷催化剂是约 20 重量百分数的乙酸钾的水溶液。

[0066] 在进一步的具体实施方案中,用于产生活性蚀刻剂的互补组合物的双沉积的方法可由酸 / 碱化学来实现。

[0067] 非酸性的氟化物源可在衬底表面上与充当酸的来源的化合物结合。这可或者通过连续的喷墨施加或者通过经由旋涂的第一组分施加并且然后采用喷墨印刷工艺以第二组分图案化来实现。

[0068] 优选对于旋涂,使用含氟化物的材料,然后在喷墨印刷步骤中施用酸。

[0069] 用于制备旋涂层的合适的可旋涂的氟化物源可包括具有碱金属氟化物,包括氨、三烷基胺、四烷基氟化铵和聚合胺和氮杂环如聚烯丙基胺和聚乙烯基吡啶的胺的 HF 盐的电解质携带聚合物。

[0070] 在替代的工艺程序中,例如可将例如包括聚丙烯基和 / 或聚苯乙烯磺酸的酸性聚合物旋涂、柔版印刷、缝隙涂覆或辊涂到晶片的表面,将其干燥并接着用氟化物固体源如 NaF、KF、 NH_4F 、 NH_4HF_2 等接种 (seeded)。氟化物的纹道 (track) 或其他几何特性的接种可例如容易地以及预有准备地由气溶胶印刷实现。在进行的步骤中,将水和其他质子溶剂或其

混合物喷射到氟化物纹道中以引发蚀刻反应发生。

[0071] 在酸性组分的以下喷墨印刷步骤中,可喷墨印刷的酸可选自或者以纯净形式或其混合物形式的乙酸和其他有机酸、无机酸如磷酸(85%)和其他。根据本发明的组合物可以高浓度施加并以高密度喷墨印刷。

[0072] 其中将包含氟化物的材料以高浓度旋涂并然后将酸喷墨印刷到顶部以图案化衬底的方法导致完全蚀刻至预定深度所要求的印刷行程(passes)的数目的大量缩减。该益处源于可将相对于氟化物离子的较高摩尔含量的质子喷墨印刷。这也减少了所要求的且必须喷墨印刷以能蚀刻至预定深度的材料的量。

[0073] 在本发明另外的具体实施方案中,将酸性结构喷墨印刷并接着将氟化物源通过进一步的喷墨印刷施加。

[0074] 该步骤的一个合乎需要的特征在于使第一印刷的图案‘捕获’第二油墨施用。这能通过在用大的咖啡着色效果印刷之后使第一图案固化以保持接下来的油墨而实现,其由于保持结构而可在液态施加。在这种情况下,将粘结剂结合到包含活性组分的用于第一图案的油墨中使得其获得限定的物理形式是合乎需要的。

[0075] 通常,为了根据该方法进行结构化,可喷墨印刷的酸优选选自多元酸如聚苯乙烯磺酸、聚乙酸,但也可选自浓缩的乙酸或其他有机酸、磷酸和其他无机酸。这些酸或者可以以纯净形式或作为其混合物加入。可将酸与其他非酸的电解质载体聚合物如 PEG、PVP 混合以保持印刷的结构。极性溶剂如醚、醇和水是合适的载体溶剂。

[0076] 包含氟化物的组分可包含碱金属氟化物,包括氨、三烷基胺、四烷基胺氟化物、二和单烷基胺以及聚合胺和氮杂环如聚烯丙基胺和聚乙烯基吡啶的胺的 HF 盐本身或其混合物。极性溶剂如醚、醇和水是合适的载体溶剂。

[0077] 在本发明的进一步的具体实施方案中,将氟化物源喷墨印刷并印刷含酸的油墨。

[0078] 该构思非常类似于将含酸的油墨印刷到含氟化物源的第一层,但变化配制剂以确保起始沉积的氟化物源保持固定,即使当将酸印刷到上面时。

[0079] 在这种情况下合适的氟化物组分选自碱金属氟化物,包括氨、三烷基胺、二和单烷基胺和聚合的胺、氮杂环的聚合物如聚烯丙基胺和聚乙烯基吡啶的胺的 HF 盐。可适用的组合物将包括粘结剂以调整提高的粘度或者通过蒸发所含的载体溶剂而诱发印刷的组合物固化,从而将印刷的图案固定。极性溶剂如醚、醇和水是合适的载体溶剂。

[0080] 如同之前描述的组合物,这些组合物可包含进一步的酸组分。可以包含并通过喷墨印刷施加的合适的酸选自纯净形式或其混合物的浓缩的乙酸或类似的有机酸、磷酸及其他无机酸。此外,该组合物可包含选自醚、醇和水本身或其混合物的极性溶剂作为溶剂。

[0081] 无论本发明的这些具体实施方案的哪一个用于实施,所有的油墨必须具有优化组成,其中不同的化合物依照要求彼此相互作用但也与要蚀刻和结构化的表面相互作用。

[0082] 就此而言,可将溶剂和溶剂混合物用于调节油墨的物理性质如粘度和表面张力。用于溶解离子蚀刻剂的合适的溶剂是醇和高沸点醚、聚醚、其他极性溶剂如 DMSO、DMF。优选极性溶剂,因为它们适于改善极性蚀刻产物的溶解并作为保持促进蚀刻反应的水的湿润剂反应。

[0083] 如上所述,油墨组合物必须与喷墨印刷头的材料相容且印刷的油墨必须由对印刷头不腐蚀的混合物组成。因此,优选选择这样的蚀刻组合物,其在印刷期间是非活性的且当

它们通过印刷头时不具有蚀刻性质。例如,如果根据本发明使用单组分油墨,则其包含中性(不带电的)或碱性氟化物。

[0084] 但是反过来印刷头也必须与所用的油墨组合物相容。

[0085] 如果施用一种组分或中性(不带电)或碱性氟化物组合物,则印刷可连续地或者以需要时的液滴(drop on demand) (DOD) 的模式进行。对于这些印刷模式,优选对于 DOD 模式,印刷头可选择作为热、压电、静电、MEM 喷墨头。优选对于 DOD 模式使用压电或静电印刷头。合适的头例如是 FujiFilm Dimatix SX3 头、SE 和 SE3 头、DMP 1 或 10p1IJ 头、Xaar Onmidot、HSS、Trident 256 jet 等。最优选的是高精度类型,其针对高精度微沉积进行设计,其可通过喷嘴技术结合驱动如 FujiFilm Dimatix SX3 和 SE3 头以及 Konica Minolta DPN 头。

[0086] 对于印刷,具有即时蚀刻能力的油墨可以用聚合物 Konica Minolta DPN 头、256 或 512 头印刷。

[0087] 影响所期望的蚀刻结果的最重要的参数之一是印刷油墨和要图案化的衬底之间的相互作用。

[0088] 通过控制油墨和衬底之间的相互作用确定蚀刻的图案的精度。就沉积蚀刻剂的情况,这种相互作用随时间而变化,因为衬底被蚀刻过程改变了。因此,在整个过程中能控制该相互作用是至关重要的。因而这能由不同的方法实现。

[0089] 实验已经表明,控制和调节衬底表面和施加的油墨之间的相互作用是可能的。许多方法描述并列在下文中。

[0090] 为了产生适当的图案,所施加油墨的物理性质在其他影响的变量中是最为决定性的。

[0091] • 采用显示优选在 $> 20\text{dyne/cm}$ 以及 $< 60\text{dyne/cm}$ 范围,更优选在 $> 25\text{dyne/cm}$ 和 $< 50\text{dyne/cm}$ 范围以及最优选 $> 28\text{dyne/cm}$ 和 $< 40\text{dyne/cm}$ 范围内的表面张力的油墨组合物实现良好的蚀刻结果。

[0092] • 为了能印刷非常窄的线和小图案且避免印刷头堵塞,优选将合适的油墨过滤至小于 1 微米以及更优选小于 0.5 微米。

[0093] • 油墨配制剂的粘度在喷射温度下必须在 $> 2\text{cps}$ 和 $< 20\text{cps}$ 的范围内。

[0094] • 油墨的喷射可在室温至约 300°C 下进行,优选其在室温到约 150°C 的范围的温度下进行以及最优选在室温到约 70°C 的范围内。

[0095] • 所施加的油墨的表面张力能受到影响以及如果需要通过加入组分如表面活性剂或者例如低表面张力共溶剂以及包括氟化溶剂来减少。

[0096] • 为了在干燥期间固定蚀刻剂并更精确地限定蚀刻的区域,加入粘结剂是可行的。

[0097] • 因此,可将热可交联及光化可交联的粘结剂加入以在衬底上固定油墨。

[0098] • 油墨可以是“热熔”型,其例如在喷射温度下为液体但在室温下为固体。将热熔油墨用于将蚀刻剂固定到表面上并更精确地限定蚀刻的区域。

[0099] • 可将不同的载体溶剂或溶剂的混合物用于构成油墨配制剂,由此影响干燥的动力学以及粘度变化,并从而影响印刷结构的形状使得具有高度咖啡着色的特征可以被编程以及可以避免油墨的二次沉积的效果。

[0100] 除了影响所处理的表面和所施加的油墨之间相互作用的这些方法外,还可以改变

衬底本身的物理特性。

[0101] • 因此,通过可制备施加触排材料的预限定结构(例如通过采用光刻的疏水聚合物的 IJ)以及可将疏水/亲水区域施加到衬底上(例如光刻)。

[0102] • 进一步的选择是例如通过等离子处理或施加表面活性剂或其他表面处理来改变总的表面能(或者疏水或者亲水的)。

[0103] • 如果印刷发生在经加热的或冷却的衬底表面上,则相互作用也能改变。同时,油墨的干燥或蚀刻特征变化且蚀刻的结果可根据需要改变。

[0104] • 在本发明的特别的具体实施方案中,可将湿喷射薄膜在升高的温度下干燥从而固定蚀刻剂。

[0105] 目标材料

[0106] 除本发明的上述目标外,特别地其不应当仅仅目标在于 SiN_x - 层的结构,以下层的结构也是目标:

[0107] • 用于抗反射层特别是用于太阳能电池的 SiN_x ,但不局限于此

[0108] • 用于半导体材料表面钝化目的的 SiN_x ,但不局限于此

[0109] • 用于半导体材料表面钝化目的的 SiO_x ,但不局限于此

[0110] • 作为用于制造和结构化半导体例如特别是太阳能电池的掩模材料的 SiO_x ,但不局限于此

[0111] • 作为用于制造太阳能电池的防反射涂层的 TiO_x ,但不局限于此

[0112] • Al_xO_y 和 / 或通过例如 ALD- 沉积的氧化铝的半导体材料低于化学计量量的低温表面钝化,但不局限于此

[0113] • 用于扩散屏障目的的 TaN 和 TiN,但不局限于此

[0114] • 用于器件金属化目的的金属例如 Al,但不局限于此。

[0115] 这些层的结构化不仅在太阳能电池制造领域受到越来越多的关注,也在其中描述出现薄膜且例如在显示器生产期间,特别是任何类型的触屏面板制造,以及也在电子-、微电子和 / 或 MEMS- 器件制造的过程中其必须被结构化的其他技术领域受到越来越多的关注。

[0116] 目标器件工艺

[0117] 在前面的段落中描述的材料以及层堆叠体(然而不局限于在这里明确地叙述的那些)可在标准或常规的太阳能电池的制造期间应用以及用于高级的所谓高效率器件。术语“标准太阳能电池”器件指的是包括图 1 中所示的特征。

[0118] 图 1 显示了说明用于制造高级的太阳能电池器件的介电层结构化的必需性的简化流程图。

[0119] • 组织化的前侧和背侧;在某些环境下,平坦的和经抛光的背侧,因此特意地来自特定的组织形态的表面可能是有益的。

[0120] • 发射极位于前侧上 / 中,其主要包裹环绕太阳能电池的边缘

[0121] • 发射极主要来源于 PECVD- 沉积的 SiN_x - 层封闭,该层除了导致器件的反射减少 (ARC) 外,还起表面钝化作用。

[0122] • 在 ARC 的顶部上,实际上,金属触点以某种方式主要通过厚膜沉积形成以使得电荷载流子能在它们渗透通过 ARC 层之后离开用于横穿外部 (exterior) 的器件。

[0123] • 背侧主要特征在于残余的 n- 掺杂层以及不太精确限定的铝 - 合金硅、硅 - 合金铝以及烧结铝薄片的层叠体,从而后者的层的叠层起到所谓的后表面电场(完全的 BSF)以及后电极的作用。

[0124] • 太阳能电池器件通过称作边缘隔离的某物完成,其起到取消(wipe out of)电阻分流(ohmic shunt)使前侧暴露的发射极与背侧携带的电极断开的作用。该分流消除可通过对上述的太阳能电池结构的一般说明有直接影响的不同的方法技术来实现,由此前面概述的器件描述易于进行变化。

[0125] 现有技术或刚才上述的“标准”太阳能电池的制造省去了对(表面)结构化的二维方法的需求。然而,对于在太阳能器件转换效率方面获得显著益处的进步表明了通常对于结构化工艺的急迫需求。其中太阳能电池的结构对于结构化步骤而言是固有的太阳能电池的方式是(但不局限于随后描述的那些):

[0126] 1. 选择性的发射极太阳能电池,其包括

[0127] a) 一步选择性发射极或

[0128] b) 两步选择性发射极

[0129] 2. 通过“直接金属方法”或“直接金属化”来金属化的太阳能电池

[0130] 3. 具有局域背表面场的太阳能电池

[0131] 4. PERL- 太阳能电池(钝化发射极背面局域扩散)

[0132] 5. PERC- 太阳能电池(钝化发射极背面接触)

[0133] 6. PERT(钝化发射极背侧全部扩散)

[0134] 7. 交叉指形后触点电池

[0135] 8. 双面太阳能电池

[0136] 在下面内容中,仅给出关于上述太阳能电池结构的技术特征的简单说明以阐明对于结构化工艺的需求。对于所属技术领域技术人员可容易地找到其他参考书目。

[0137] 选择性发射极太阳能电池的构思利用了来源于不同的发射极掺杂水平的调节的有益效果。原则上,常规制造的太阳能电池要求在该表面面积下可比较的高发射极掺杂水平,其中后者的金属化接触将会形成以实现好的电阻性接触而不是关于肖特基的金属接触,以及由此的接触电阻。这能通过低发射极方块电阻(带有高含量的掺杂剂)实现。另一方面,要求相对低的低掺杂水平(高表面电阻)来提高太阳能电池的光谱响应以及用于改善在发射极内少数载流子的寿命。两种需求基本上相互排斥,总是要求在光谱响应成本下在优化接触电极之间妥协,反之亦然。随着在器件制造的工艺链内结构化工艺的实施,形成带有高和低方块电阻的区域将容易地借助于掩蔽的通常已知的技术来实现(例如通过 SiO_x 、 SiN_x 、 TiO_x 等)。然而,掩蔽技术以结构化的掩模沉积或沉积的掩模的结构化的可能性为先决条件,这涉及本发明。

[0138] “直接金属化”的构思指的是金属化方法的时机,其将在例如发射极掺杂的硅上直接进行。现在,金属接触点的常规产生由厚膜技术实现,即主要通过丝网印刷,其中将含金属的糊印刷到 ARC- 封闭的硅晶片表面。接触点由热处理即烧结法形成,在其中强迫金属糊渗透前表面封闭层。实际上,前以及后表面金属化,或者更准确地说接触点形成通常在称作‘共烧(co-firing)’的一个工艺步骤中进行。特别是,在前面接触点形成的能力主要可归因于糊剂构成(玻璃料),其一方面是重要的,然而另一方面降低了糊的金属填充密度,由此

除了其他影响因素外产生比例如通过电镀沉积的接触点更低的导电率。由于制造的太阳能电池的前表面通常缺少用于先进的前侧金属化的选择性开放的窗口 (window), 所以糊烧结工艺不能省略。接着参考本发明: 前侧覆盖介电层的局域开放可以是容易地和多功能地获得的, 由此使得“直接金属化”方法在工艺技术上容易实现。这些方法可包括主题如金属籽晶 (metal seed) 层的无电沉积, 其在退火后形成金属硅化物作为主要触点和接着通过电镀或类似的印刷没有玻璃料的金属糊剂进入结构化的介电层的开孔而增强。

[0139] 局域后表面场的构思利用了使得在背侧上的高度掺杂的基极接触的其他几何特征的点、条纹能够以其他方式嵌入半导体表面钝化层例如 SiO_2 中的益处。钝化层导致合适的表面封闭, 否则表面将能作为电荷载流子消灭剂 (annihilator)。在该钝化层内, 必须产生接触窗口以实现电荷载流子横越至外部电路。由于这样的窗口需要与 (金属) 导体连接, 然而另一方面, 金属接触点已知是强烈地再组合活性的 (电荷载流子的消灭), 所以尽可能少的硅表面应当被直接金属化, 而不会在另一方面影响整体导电率。已知在 5% 或以下范围的接触面积对于太阳能电池连接是足够的。为了实现好的电阻接触而不是与肖特基相关的接触, 在接触点下的基区掺杂剂 (base dopant) 的掺杂水平 (方块电阻) 应当尽可能高。另外, 提高的基区掺杂剂的掺杂水平作用就像少数电荷载流子的镜子 (后表面场) 一样, 将它们从基极接触点反射并由此显著降低了在半导体表面或者尤其是基区金属接触点处的再组合活性。为了实现局域后表面场, 在后表面顶部上的钝化层必须是局域开放的, 这转而涉及本发明的主题。

[0140] PERC-、PERL- 和 PERT- 太阳能电池的构思均包含选择性发射极、局域后表面场以及 ‘直接金属化’ 的各个上述构思。所有这些构思结合在一起获得致力于达到最高转换效率的太阳能电池的构造。那些子构思的结合度可根据电池类型以及根据能由工业大规模生产制造的比例而变化。这同样适用于交叉指形的后触点太阳能电池的构思。

[0141] 双面太阳能电池是能在半导体的两面上收集入射光的太阳能电池。这样的太阳能电池可采用 ‘标准’ 太阳能电池构思来生产。性能增益方面的进展也将利用上面所述的必需的构思。

[0142] 所述的具体实施方案 (一个或多个) 以及在本说明书中所称的 “一个具体实施方案”、“具体实施方案”、“实施例具体实施方案” 等指的是所述的具体实施方案 (一个或多个) 能包括特定的特征、结构或特性, 但每个具体实施方案可不必包含特定的特征、结构或特性。此外, 这样的短语不必参照相同的具体实施方案。进一步地, 当与具体实施方案相关地描述特定的特征、结构或特性时, 当理解的是无论是否明确描述, 与其他具体实施方案相关地实现这样的特征、结构或特性是在本领域技术人员知识范围内的。

[0143] 总而言之, 根据本发明用于以如公开的可喷墨印刷的油墨蚀刻衬底的方法因此能够使大量的部件廉价地以工业规模以合适的自动化方法蚀刻。

[0144] 即使没有进一步说明, 假定所属领域的技术人员能够以最宽泛的范围利用上述说明。因此优选的具体实施方案和实施例仅看作是描述性的但绝不限制公开的内容。

[0145] 为了更好地理解和用于说明, 下面给出在本发明保护范围内的实施例。这些实施例也用于说明可能的变型。

[0146] 如上下文所述的所有申请、专利和出版物的全部公开内容在本申请中引入作为参考且应当在有疑义的情况下用于澄清。

[0147] 不言而喻,在给出的实施例和也在说明书中剩余部分中,存在于组合物中的组分的引用的百分比数据总是总和为直至总共 100% 而不更多。给定的温度以℃测量。

实施例

[0148] 实施例 1

[0149] 挥发性碱性组分的热蒸发。

[0150] 将包含在水中的 10 重量百分数的 ($2\text{Et}_3\text{N}:1\text{HF}$) 的混合物、5 重量百分数 PVP 的油墨喷墨印刷到氮化硅衬底的表面上,然后将其加热到 80℃ 的温度,在蒸发掉包含在施加的油墨中的水之后,留下薄膜。在保持温度在 80℃ 时,通过蒸发而释放并除去 Et_3N 并且由留下的 HF 导致蚀刻发生。10 分钟之后,将蚀刻产物通过用温热的 DI 水 (去离子水) 漂洗而除去。

[0151] 实施例 2

[0152] 蚀刻剂的热活化

[0153] 将由乙二醇、40 重量百分数的水和 10 重量百分数的 KF 组成的油墨喷墨印刷到氮化硅涂覆的硅晶片上。将该图案化的衬底加热到 300℃ 的温度 1 分钟使得活化所包含的 KF 以蚀刻氮化物表面。在该反应之后,将晶片以声波辐照下浸入 0.1% KOH 溶液 5 分钟以除去蚀刻产物。

[0154] 实施例 3

[0155] 氟化物的催化释放

[0156] 包括二乙二醇单乙醚、10 重量百分数的甲苯磺酰氟化物和 5 重量百分数的 PVP 的油墨在 100℃ 的温度下喷墨印刷到氮化物涂覆的衬底上 (该提高的温度将诱发咖啡着色,这将辅助接下来的油墨的限制,其将沉积到磺酰基氟化物层上),留下甲苯磺酰基氟化物和 PVP 的干膜。

[0157] 将包含催化剂的下一油墨采用与用于上述层相同的模式沉积。该第二油墨包含 10 重量百分数的乙酸钾和水。在该沉积之后,反应开始并持续十分钟,从而将衬底加热到 90℃ 的温度以促进反应。之后,将衬底用 DI 水漂洗以除去蚀刻产物和残留的 PVP。

[0158] 实施例 4

[0159] 将磷酸印刷到 PEG/KF 的薄膜上

[0160] 从由水、20 重量百分数的 PEG 和 20 重量百分数的 KF 组成的溶液旋涂氟化物的薄膜。旋涂导致具有层厚度约 700nm 的薄膜。

[0161] 在第二喷墨印刷步骤中,将接下来的层施加到该第一层上。第二组合物是包含含水磷酸 (85%) 的油墨。然后将衬底加热到 90℃ 的温度十分钟。之后,将衬底完全浸入温热的 DI (去离子) 水中 10 分钟以除去蚀刻产物和在蚀刻反应中未消耗的过量 KF/PEG。

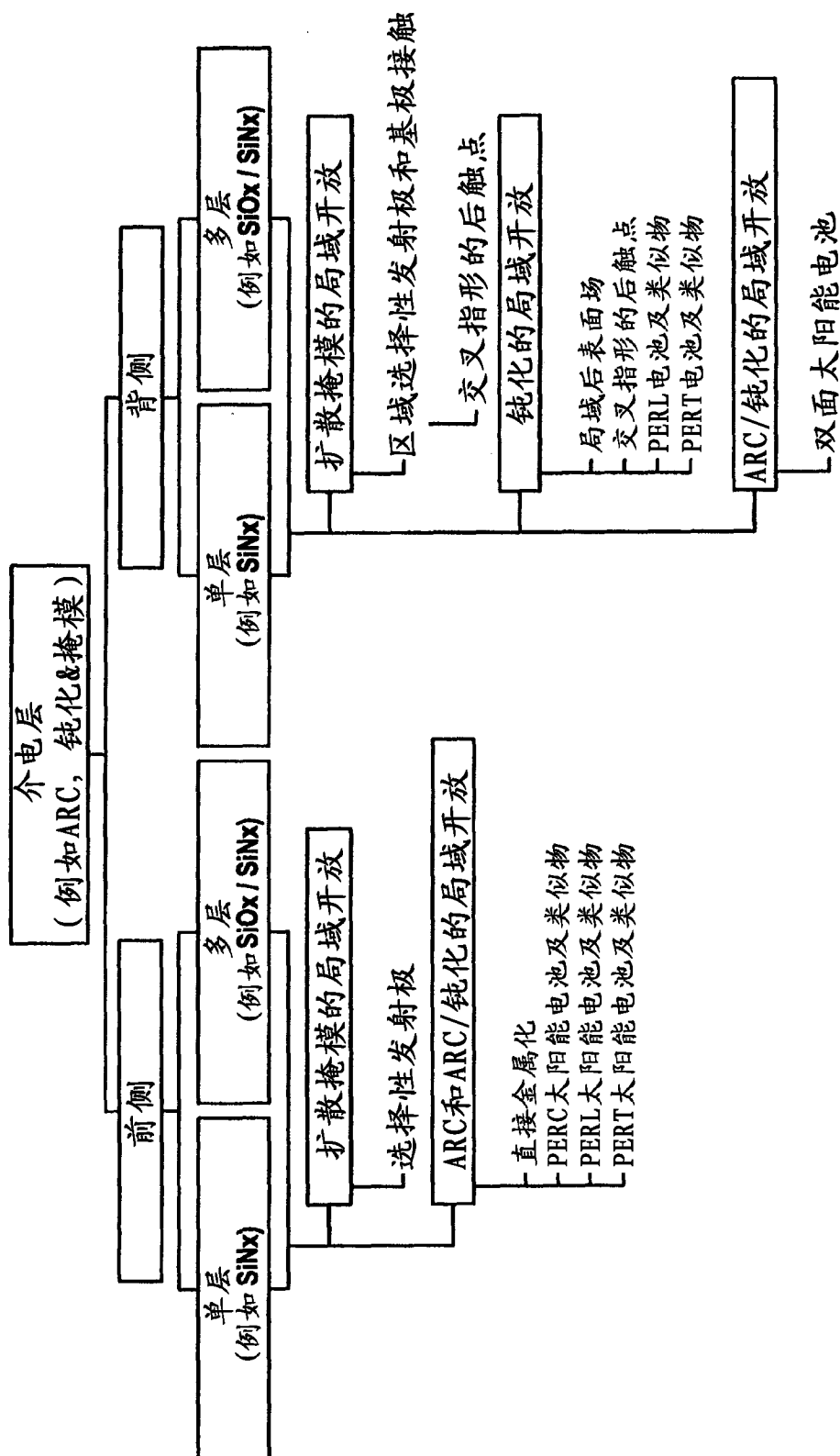


图 1