



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 017 680 A1** 2005.10.27

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 017 680.9**

(22) Anmeldetag: **10.04.2004**

(43) Offenlegungstag: **27.10.2005**

(51) Int Cl.7: **H01L 31/18**

(71) Anmelder:

Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428 Jülich, DE

(72) Erfinder:

Müller, Joachim, Dr., 52064 Aachen, DE; Schöpe, Gunnar, 52441 Linnich, DE; Siekmann, Hildegard, Kerkrade, NL; Rech, Bernd, Dr., 52070 Aachen, DE; Repmann, Tobias, 52070 Aachen, DE; Appenzeller, Wolfgang, 52445 Titz, DE; Sehrbrock, Brigitte, 52428 Jülich, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 199 62 136 A1

DE 196 00 985 A1

DE 28 28 744 A1

US 62 22 117 B1

EP 11 08 804 A2

EP 11 04 030 A2

EP 06 61 761 A2

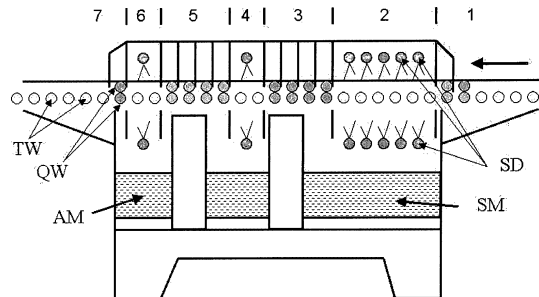
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Reinigung und Ätzung eines Substrates mit einer transparenten, leitfähigen Oxidschicht, sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein einfaches Verfahren zur Behandlung von Substraten, die auf starren oder flexiblen Trägern angeordnete und vorstrukturierte Zinkoxidschichten aufweisen, bei dem das ZnO mit einem Ätzmedium und anschließend mit einer Reinigungsflüssigkeit behandelt wird. Dabei erfolgt die Behandlung mit der Ätzflüssigkeit und der Reinigungsflüssigkeit, während das Substrat durch eine Vorrichtung transportiert wird. Das Verfahren ist prozesstechnisch wenig aufwändig und ermöglicht regelmäßig eine homogene Aufrauung und Texturierung von bis zu 1 m² großen ZnO-Schichten.

Die Vorrichtung zur Behandlung von Substraten, die auf starren oder flexiblen Trägern angeordnete vorstrukturierte Zinkoxidschichten aufweisen, weist dazu ein erstes Mittel zum Behandeln des Substrates mit einer Ätzflüssigkeit, ein zweites Mittel zum Behandeln des Substrates mit Reinigungsflüssigkeit und ein weiteres Mittel, insbesondere Transportrollen, zum Transport des Substrates von dem ersten zum zweiten Mittel auf.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung und Ätzung eines Substrates, welches eine transparente und leitfähige Oxidschicht (TCO) Schicht aufweist, insbesondere eine Zinkoxidschicht, wie sie bei der Herstellung von Solarmodulen verwendet wird. Ferner betrifft die Erfindung eine geeignete Vorrichtung zur Durchführung des vorgenannten Verfahrens.

Stand der Technik

[0002] Die Herstellung von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen auf der Basis von amorphem oder mikrokristallinem Silizium bzw. deren Legierungen macht unter anderem eine Strukturierung des vorderseitigen TCO ("transparent conductive oxide")-Kontakts erforderlich. Diese Strukturierung erfolgt in der Regel fast ausschließlich mit Hilfe der Laserablation, wodurch auf der Oberfläche Schichtreste als Rückstände zurückbleiben. Diese müssen vor der weiteren Beschichtung auf der gesamten Substratfläche entfernt werden, die für eine industrielle Modulproduktion in der Größenordnung von 1 m² liegt. Es ist somit in jedem Fall ein Reinigungsschritt notwendig. Die vollkommene Auftrennung der TCO-Schicht ist kritisch für die Funktionsweise des Bauelements und zwingend notwendig für eine hohe Ausbeute.

[0003] Bei der industriellen Modulfertigung mit Substratgrößen um 1 m² ist die Reinigung in der Regel ein notwendiger und eigenständiger Prozessschritt, der nach der Laserstrukturierung des TCO und vor Aufbringen der weiteren Schichten erfolgt. Eine der technischen Umsetzungen, die hierfür eingesetzt werden, ist beispielsweise eine Bürstenwaschanlage.

[0004] Bei Verwendung von durch Magnetronspütern hergestelltem Zinkoxid (ZnO) als TCO-Material muss in der Regel zusätzlich eine Aufrauung der Schichtoberfläche erfolgen, um eine ausreichende Streuung des einfallenden Sonnenlichts zu gewährleisten. Diese Aufrauung erfolgt am einfachsten durch nasschemisches Ätzen in verdünnter Säure oder Lauge. Texturiertes Zinkoxid als frontseitiges TCO-Material wird bisher in der Produktion von Si-Dünnschichtsolarmodulen nicht eingesetzt. Daher existiert bisher auch keine großtechnische Lösung für den nass-chemischen Ätzschritt.

[0005] Bei der kleinflächigen Solarzellen- und Solarmodulherstellung im Labormaßstab mit typischen Substratgrößen von 10 × 10 cm² wird im Institut für Photovoltaik in der Forschungszentrum Jülich GmbH durch Magnetron-Sputtern hergestelltes und nasschemisch texturiertes ZnO als frontseitiges TCO-Material eingesetzt. Bei der Herstellung von Solarmodulen auf einer Substratfläche von bis zu 10 × 10 cm² erfolgt dabei die Reinigung nach der Laserstrukturierung in Kombination mit der nasschemischen Texturierung als ein Prozessschritt. Dabei werden die mit ZnO beschichteten Substrate manuell für einige 10 Sekunden in verdünnte (ca. 0,5 %-ige) Salzsäurelösung bei Raumtemperatur eingetaucht. Die genaue Temperatur wird dabei überhaupt nicht, die Ätzzeit nur manuell kontrolliert. Die Trocknung erfolgt durch manuelles Abblasen mit sauberem, trockenem Stickstoff. Dieser vorgenannte manuelle Ätzprozess hat insbesondere folgende Nachteile:

- Die manuelle Durchführung führt zu unvermeidlichen, d. h. beispielsweise Operator-abhängigen Unreproduzierbarkeiten und Fehlern.
- Die bisherige Vorgehensweise ist nicht ohne weiteres von 10 × 10 cm² auf größere Substratflächen skalierbar, da das manuelle Eintauchen praktisch unvermeidlich zu einem inhomogenen Ätzergebnis auf großer Fläche führt.
- Die bisherige Vorgehensweise erlaubt nur einen geringen Durchsatz und lässt sich nur schwer automatisieren. Dies würde in einer industriellen Fertigung nachteilig zu hohen Kosten führen.

Aufgabenstellung

Aufgabe und Lösung

[0006] Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem ZnO-Schichten sowohl gereinigt werden können als auch die Linientrennung nach einer Strukturierung der Schicht zusammen mit der nasschemischen Aufrauung der Schicht mit möglichst geringem prozesstechnischem und zeitlichem Aufwand reproduzierbar homogen auf großer Fläche, d. h. in der Regel 1 m² oder größer realisiert werden kann. Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung ein besonders vorteilhaftes Verfahren zu schaffen, bei dem sich an die vorgenannte Ätzung und Reinigung direkt die Trocknung der geätzten Scheiben anschließen lässt.

[0007] Die Aufgaben der Erfindung werden gelöst durch ein Verfahren gemäß Hauptanspruch sowie durch eine Vorrichtung zur Durchführung des genannten Verfahrens gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführ-

rungsformen des Verfahrens und der Vorrichtung finden sich in den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0008] Die Erfindung erlaubt vorteilhaft eine Kombination der Reinigung und Ätzung von laserstrukturierten ZnO-Schichten auf unterschiedlichen starren oder flexiblen Trägermaterialien, wie beispielsweise Glas oder Kunststoffolie, für großflächige Substrate in einem einzigen Prozessschritt. In einer vorteilhaften Modifikation/Erweiterung der Erfindung schließt sich eine zusätzliche Trocknung der Substrate derart an, dass die gesamte in folgenden Prozessschritten zu beschichtende Oberfläche des Substrates während des Trocknungsprozesses mit keinerlei Materialien wie z. B. Transportrollen in Berührung kommt.

[0009] Die Erfindung betrifft ein Verfahren, bei dem das Reinigen und das notwendige Ätzen vorteilhaft in einem einzigen Prozessschritt durchgeführt werden kann, indem eine Vorrichtung zum Reinigen/Ätzen in Form einer Durchlauf-Sprühätzanlage eingesetzt wird. Die Substratgröße unterliegt dabei keiner grundsätzlichen Beschränkung. Das auf einem Träger angeordnete ZnO kann auf der gesamten Substratfläche homogen und mit genau einstellbarer Ätzzeit aufgeraut, gespült und somit auch gereinigt und vorteilhaft auch sofort getrocknet werden.

[0010] Bei der zur Durchführung des Verfahrens geeigneten erfindungsgemäßen Vorrichtung handelt es sich um eine Durchlaufätzanlage, bei der ein großflächiges ZnO-beschichtetes Substrat von einem Einlaufbereich durch Ätz-, Spül- und Trockenkammern hindurch zu einem Auslaufbereich transportiert wird. Die Ätz- bzw. Spüllösung wird dabei insbesondere durch Sprühdüsen aufgebracht. Der Transport kann vorteilhaft mittels eines Systems aus säure- und laugebeständigen Transportrollen erfolgen.

[0011] Im folgenden wird der erfindungsgemäße Prozessablauf systematisch beschrieben.

Prozessschritt 1.	Benetzung des TCO beschichteten Substrats mit hochreinem Wasser.
Zweck:	Sofortige Verdünnung von möglicherweise ungewollt nach unten tropfendem Ätzmittel im dem nachfolgenden Ätzschritt.
Prozessschritt 2.	Aufsprühen der Ätzlösung.
Zweck:	Homogenes Aufbringen des Ätzmittels auf die gesamte Substratfläche.
Prozessschritt 3.	Spülen des Substrats mit Wasser oder einer Spüllösung.
Zweck:	Rasches Entfernen des Ätzmittels zum sofortigen Beenden des Ätzprozesses.
Prozessschritt 4.	Gegebenenfalls ein- oder mehrmalige Wiederholung von Prozessschritt 3.
Zweck:	Verbessertes Spülergebnis. Bemerkung zu Prozessschritten 3 und 4: Für eine rückstandsfreie Substratoberfläche ist es von Vorteil, das gespülte Substrat bis direkt vor Beginn des Trockenprozesses mit Spüllösung benetzt zu halten, um nachteilige Eintrocknung von Spüllösungsresten zu vermeiden.

[0012] Eine vorteilhafte Erweiterung/Modifikation der Erfindung sieht darüber hinaus noch einen weiteren Prozessschritt 5 vor, in dem das Substrat getrocknet wird. Das Ziel ist eine homogene, rückstandsfreie Entfernung sämtlicher Reste des Spülmediums für eine ggfs. sich direkt an diesen Prozessschritt anschließende Beschichtung.

[0013] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist die Temperatur des Ätzmittels einstell- und regelbar. Für reproduzierbare Ätzergebnisse kann zusätzlich vor der Ätzung die Leitfähigkeit des Ätzmediums bestimmt und bei Abweichung vom Sollwert neu eingestellt werden. Die Art des Ätzmediums ist im Rahmen der Beständigkeit der verwendeten Materialien von einem Fachmann frei wählbar und kann an die Anforderungen des Prozesses angepasst werden. Die gesamte Anlage ist säuren- und laugenbeständig ausgeführt und sollte über mindestens eine Absaugöffnung zur Absaugung von Dämpfen verfügen. Die Transportgeschwindigkeit des Substrats ist in einer vorteilhaften Ausführung der Vorrichtung stufenlos einstellbar und dient somit zur genauen Kontrolle der Ätzzeit. Die Schichteigenschaften werden direkt vor und direkt nach dem Prozess be-

stimmt. Das Ergebnis der Schichtcharakterisierung wirkt über eine Regelschleife automatisch auf die Ätzbedingungen, insbesondere die Substratgeschwindigkeit (d. h. Ätzzeit), zurück, so dass ein gleichbleibendes Ätzergebnis garantiert werden kann.

[0014] Die optionale Trocknung des Substrates kann ebenfalls in einer Durchlaufanlage beispielsweise mittels jeweils eines oben und unten in geringem Abstand zum Substrat angebrachten Luftmessers erfolgen. Ein entsprechend eingestellter Anblaswinkel und Luftdruck oberhalb und unterhalb des Substrates sorgen dafür, dass die gesamte zu beschichtende Oberfläche während des Trocknungsprozesses mit keinerlei Materialien wie beispielsweise den Transportrollen in Berührung kommt, aber ein störungsfreier Weitertransport gewährleistet bleibt.

Ausführungsbeispiel

Spezieller Beschreibungsteil

[0015] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird. Als Ausführungsbeispiel wurde eine bestehende Ätzapparatur aus dem Bereich der Leiterplattenfertigung für den erfindungsgemäßen Zweck (Ätzen von mit ZnO beschichteten großflächigen Substraten) modifiziert. In der in der Forschungszentrum Jülich GmbH vorhandenen Demonstrationsanlage können Substrate mit einer Fläche bis zu $40 \times 40 \text{ cm}^2$ verwendet werden. In dem vorgenannten Ausführungsbeispiel sehen diese Modifikationen folgendermaßen aus:

- Die Anlage ist als Horizontalanlage mit waagrechter Lage der Transportrollen und horizontalem Substrattransport ausgeführt.
- Die Benetzung (Prozessschritt 1) erfolgt manuell außerhalb der Apparatur. Als Ätzmittel wird 0,5 %-ige Salzsäure (HCl) verwendet.
- Das Ätzmittel befindet sich vor und nach dem Gebrauch der Anlage in einem vollkommen geschlossenen Behälter. So wird ein Verdampfen des Ätzmittels verhindert, solange kein Prozess läuft.
- Die Geschwindigkeit lässt sich mit großer Genauigkeit und Reproduzierbarkeit mittels eines digitalen Reglers einstellen.
- Im ersten Spülschritt (erste Spülkammer) wird vollentsalztes Wasser, in der zweiten Spülkammer deionisiertes Wasser aufgesprüht.
- Sämtliche Teile, die mit der Ätzlösung in Kontakt kommen, einschließlich der Trockenvorrichtung sind aus säurebeständigem Kunststoff oder aus Titan gefertigt.
- Titanschienen an den Seiten verhindern ein Steckenbleiben von scharfkantigen Glasscheiben.
- Durch Verwendung entsprechender Keile sind Substratdicken variabel zwischen 1 und 4 mm wählbar.

[0016] **Fig. 1:** Skizze des im Forschungszentrum Jülich GmbH vorhandenen Ausführungsbeispiels einer Durchlaufätzanlage mit

Bezugszeichenliste

1	Einlaufzone;
2	Ätzzone;
3, 5	Abquetschzonen;
4, 6	Spülzonen;
7	Auslaufzone
AM	Ätzmittel
SM	Spülmittel
SD	Sprühdüsen
TW	Transportwalzen
Qw	Quetschwalzen

Ausführungsbeispiel

[0017] Die derzeitige Demonstrationsanlage ist recht flexibel, und kann Substratgrößen von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ bis $40 \times 40 \text{ cm}^2$ aufnehmen. Eine Anpassung an weitere Größen ist problemlos möglich. Bei dem Einsatz fester Substratgröße ist denkbar, dass schmale Transportrollen nur am Rand der Kammern angebracht sind und somit auch nur am Rand des ZnO/Glas-Substrats mit diesem in Berührung kommen.

[0018] Dies wäre von Vorteil, da dadurch das Glas auch auf der Unterseite keinerlei Kontakt mit einem Trans-

portsystem hat und damit ideal wenig potentiell verunreinigt bzw. beeinflusst wird.

[0019] Für einen Einsatz von flexiblen Substraten ist auch ein sogenannten Roll-to-Roll-Prozess vorstellbar, bei dem statt Glassubstraten eine flexible mit ZnO beschichtete Folie (Metall, Kunststoff) verwendet wird, die auf der Eingangsseite der Vorrichtung von einer Rolle abgewickelt, und am Ausgang wieder aufgewickelt wird. Dazu sollte aber die Folie vorteilhaft bereits getrocknet sein.

[0020] Die horizontale Lage des Substrates in der Anlage ist dabei keine zwingende Voraussetzung. Eine vertikale Anordnung kann sogar vorteilhaft sein, da dann z. B. herabtropfendes Ätzmittel nicht direkt auf das ZnO/Glass-Substrat treffen würde. Auf der anderen Seite hat die vertikale Lage den Nachteil, dass das Ätz- und Spülmittel einfach aufgrund der Schwerkraft auf dem Substrat nach unten laufen wird und daher möglicherweise die Homogenität des Ätzprozesses beeinträchtigt. Bei der horizontalen Lage verteilt sich das Ätzmittel in der Regel gleichmäßig und wird auch gleichmäßig abgespült.

[0021] Auch das vorgenannte Aufsprühen der Lösungen auf das Substrat ist nicht zwingend erforderlich. Sprühdüsen sind aber in der Regel sehr effizient, einfach und kostengünstig. Denkbar und geeignet im Sinne der Erfindung sind aber auch die folgenden beiden Alternativen.

A: Das Substrat durchläuft ein großflächiges Ätz- und Spülbad, in dem sich das Ätz- bzw.- Spülmittel befindet. Als Nachteile könnten dabei genannte werden, dass der Prozess von der Ätzzeit her schwerer zu kontrollieren ist. Kürzere Ätzzeiten in einem Bereich von weniger als 20 – 40 s sind regelmäßig schwieriger einzustellen. Ferner ist eine solche Halterung mechanisch aufwändiger, da das Substrat beim Ein- und Ausfahren aus den Becken auch vertikale Höhenunterschiede überwinden muss.

B: Man lässt einen Säurefilm auf der gesamten Breite von oben auf das Substrat laufen. Auch hier ist mit einer schwierigeren technische Umsetzung, Kontrolle und Reproduzierbarkeit zu rechnen.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Behandlung von Substraten, die auf starren oder flexiblen Trägern angeordnete vorstrukturierte Zinkoxidschichten aufweisen, mit einem ersten Mittel zum Behandeln des Substrates mit einer Ätzflüssigkeit, einem zweiten Mittel zum Behandeln des Substrates mit Reinigungsflüssigkeit, und einem weiteren Mittel zum Transport des Substrates von dem ersten zum zweiten Mittel.

2. Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch 1, mit Transportrollen als einem weiteren Mittel.

3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 2, mit einem Antrieb, der die Transportrollen anzutreiben vermag.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, welches Substrate mit einer Zinkoxidfläche von mehr als 0,16 m², insbesondere von mehr als 0,5 m² zu behandeln vermag.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, bei dem die Transportrollen derart angeordnet sind, dass sie ein Substrat horizontal zu transportieren vermögen.

6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, mit einer oder mehrerer Sprühdüsen als ein erstes oder ein zweites Mittel.

7. Vorrichtung nach vorhergehendem Anspruch 6, bei der die Sprühdüse oberhalb der Transportrollen angeordnet ist.

8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, mit wenigstens einer temperierbaren Sprühdüse als erstes oder zweites Mittel.

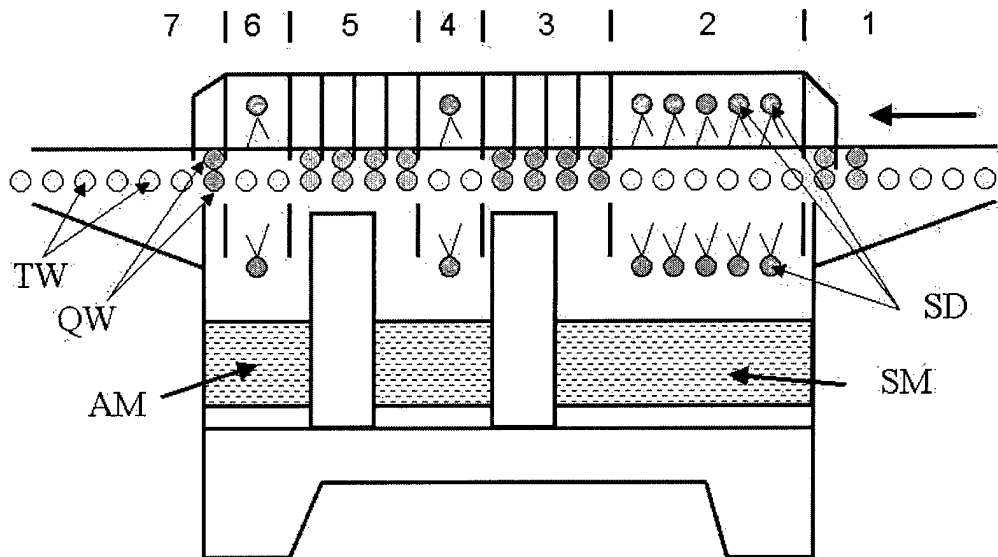
9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, mit einem Mittel zu Trocknen des Substrates nach der Reinigungsbehandlung.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, bei dem zwischen dem Mittel zum Behandeln des Substrates mit einer Ätzflüssigkeit und dem zweiten Mittel zum Behandeln des Substrates mit Reinigungsflüssigkeit Walzen derart angeordnet sind, dass sie Flüssigkeiten auf der Oberfläche des Substrates abzustreifen vermögen.

11. Verfahren zur Behandlung von Substraten, die auf starren oder flexiblen Trägern angeordnete vorstrukturierte Zinkoxidschichten aufweisen, bei dem das ZnO mit einem Ätzmedium behandelt, und anschließend mit einer Reinigungsflüssigkeit behandelt wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit der Ätzflüssigkeit und der Reinigungsflüssigkeit erfolgen, während das Substrat durch eine Vorrichtung transportiert wird.
12. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 11, bei dem mehrere Substrate nacheinander behandelt werden.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 11 bis 12, bei dem das Substrat mit Hilfe von Transportrollen durch die Vorrichtung transportiert wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 11 bis 13, bei dem ein Substrat mit einer vorstrukturierte Zinkoxidoberfläche von mehr als $0,16 \text{ m}^2$, insbesondere von mehr als $0,5 \text{ m}^2$ behandelt wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 11 bis 14, bei dem mehrere Substrate nacheinander behandelt werden.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 11 bis 15, bei dem die Behandlung des Substrates mit einem Ätzmedium und einer Reinigungsflüssigkeit mit Hilfe von Sprühdüsen erfolgt.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 11 bis 16, bei dem das Substrat horizontal mit der TCO-Schicht nach oben durch die Vorrichtung transportiert wird, und die Behandlung mit einem Ätzmedium und einer Reinigungsflüssigkeit mit Hilfe von Sprühdüsen von oben auf die Oberfläche erfolgt.
18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 11 bis 17, bei dem das Ätzmedium und/oder die Reinigungsflüssigkeit temperiert wird bzw. werden.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1