

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
27. Dezember 2012 (27.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/175331 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/060580
- (22) **Internationales Anmeldedatum:** 5. Juni 2012 (05.06.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 077 833.0 20. Juni 2011 (20.06.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **GEBR. SCHMID GMBH** [DE/DE]; Robert-Bosch-Straße 32 - 34, 72250 Freudenstadt (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **SCHMID, Christian** [DE/DE]; Zeppelinstraße 18, 72250 Freudenstadt (DE). **HABERMANN, Dirk** [DE/DE]; Keltenring 110, 79199 Kirchzarten (DE). **ATTEMA, Chuck** [US/US]; 709 Lighthouse Ave., Santa Cruz, California 95060 (US). **STEWART, Tom** [US/US]; 3205 Laura Lane, Santa Cruz, California 95013 (US). **PROVANCHA, Kenneth** [—/US]; 5498 Ball Dr., Soquel, California 95013 (US).
- (74) **Anwalt:** **RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER & PARTNER**; Kronenstr. 30, 70174 Stuttgart (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR PROCESSING SUBSTRATES AND DEVICE THEREFOR

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR BEARBEITUNG VON SUBSTRATEN UND VORRICHTUNG DAZU

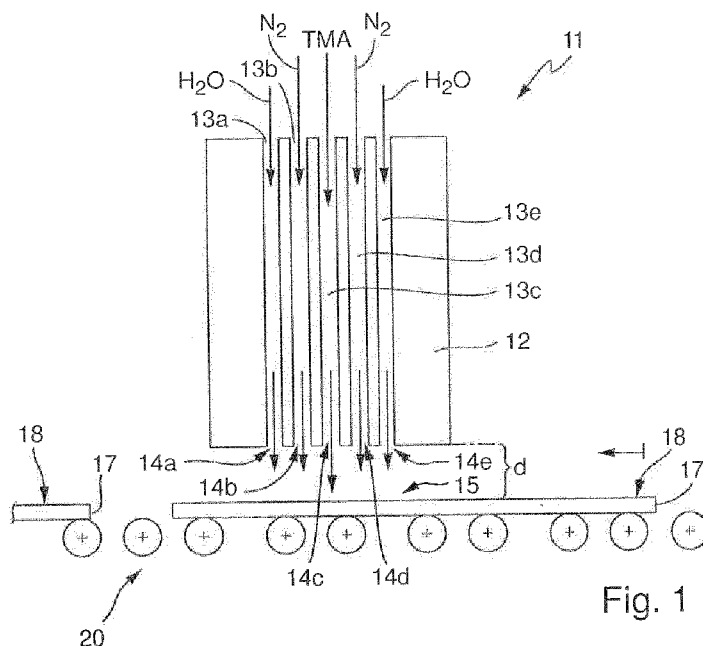


Fig. 1

(57) **Abstract:** In a method and a device for processing silicon wafers for solar cell production, an Al₂O₃ passivation layer is applied to a substrate by means of an APCVD method. Said application takes place in a gas atmosphere of an Al metal organic precursor, H₂O-containing oxidation agent and N₂. According to the method, the gases are conducted to the substrate separately from one another and only mixed with one another shortly before or as they are applied to the substrate, a first layer of oxidation agent being applied to the substrate before the precursor and then again shortly after the precursor.

(57) **Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren und einer Vorrichtung zur Bearbeitung von Siliziumwafern für die Solarzellenherstellung wird eine Al₂O₃-Passivierungsschicht durch ein APCVD-Verfahren auf ein Substrat aufgebracht. Dieses Aufbringen erfolgt in einer Gasatmosphäre von Al-metallorganischem Precursor, H₂O-haltigem Oxidationsmittel und N₂. Dabei werden die Gase getrennt voneinander an das Substrat herangeführt und erst kurz vor oder bei dem Auftreffen auf das Substrat miteinander vermischt, wobei eine erste Schicht Oxidationsmittel vor dem Precursor auf das Substrat aufgebracht wird und dann noch einmal kurz nach diesem.

WO 2012/175331 A1

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:** — *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Beschreibung

Verfahren zur Bearbeitung von Substraten und Vorrichtung dazu

Anwendungsgebiet und Stand der Technik

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bearbeitung von Substraten, insbesondere von Siliziumwafern für die Solarzellenherstellung, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Aus der EP 503 382 A1 ist es bekannt, mittels eines mehrkanaligen Injektors verschiedene Gase auf ein Siliziumsubstrat zu bringen bzw. an dieses heranzuführen, um dessen Oberfläche zu behandeln bzw. zu bearbeiten. Das Verfahren ist ein sogenanntes APCVD-Verfahren, also ein CVD-Verfahren, welches ohne Vakuum unter Atmosphärendruck durchgeführt werden kann.

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein eingangs genanntes Verfahren sowie eine eingangs genannte Vorrichtung zu schaffen, mit denen Probleme des Standes der Technik vermieden werden können und insbesondere zuverlässig und mit sehr großen Durchsatz Substrate bearbeitet bzw. deren Oberflächen behandelt werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 11. Vorteilhafte sowie bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der weiteren Ansprüche und werden im folgenden näher erläutert. Manche der Merkmale werden entweder nur für das Verfahren oder nur für die Vorrichtung genannt. Sie sollen jedoch unabhängig davon sowohl für das Verfahren als auch für die Vorrichtung gelten kön-

nen. Der Wortlaut der Ansprüche wird durch ausdrückliche Bezugnahme zum Inhalt der Beschreibung gemacht.

Es ist vorgesehen, dass durch ein APCVD-Verfahren eine Al_2O_3 -Passivierungsschicht auf ein genanntes Substrat aufgebracht wird. Dies erfolgt in einer Gasatmosphäre von einerseits Aluminium-metallorganischem Precursor und andererseits H_2O haltigem Oxidationsmittel. Dabei werden der Precursor und das Oxidationsmittel durch Stickstoff oder ein anderes geeignetes Trenngas zumindest teilweise räumlich bzw. zeitlich voneinander getrennt. Als Substrat wird vorteilhaft ein Siliziumwafer für die Solarzellenherstellung verwendet bzw. bearbeitet und beschichtet.

Erfindungsgemäß werden die Gase, zumindest der Precursor einerseits und das Oxidationsmittel andererseits, getrennt voneinander an das Substrat herangeführt. Erst kurz vor dem Auftreffen auf das Substrat bzw. auf dessen Oberfläche oder sogar gerade bei diesem Auftreffen werden die beiden Gase miteinander vermischt. Vorteilhaft erfolgt dies so, dass zuerst das Oxidationsmittel auf das Substrat auftrifft bzw. auf dessen Oberfläche und direkt danach das der Precursor herangeführt wird bzw. aufgebracht wird, anschließend ebenfalls wieder das Oxidationsmittel und somit durch die Mischung auf der Oberfläche die Passivierungsschicht auf dem Substrat gebildet wird. Alternativ können sich der Precursor und das Oxidationsmittel im letzten Moment vor dem Auftreffen auf das Substrat zumindest teilweise miteinander vermischen und dann in diesem vermischten Zustand auf das Substrat auftreffen, wobei zu diesem Zeitpunkt die Vermischung noch nicht unbedingt vollständig bzw. gleichmäßig sein muss. Die Heranführung mittels Stickstoff, insbesondere als eine Art Trennung zwischen Precursor einerseits und Oxidationsmittel andererseits, hat den Zweck, ein zu frühes Vermischen der beiden Gase und somit eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, insbe-

sondere direkt nach dem Austritt aus den jeweiligen Kanälen eines Injektors odgl., mit dem die Gase an das Substrat herangeführt werden.

In dem genannten Injektor, der an sich aus dem vorgenannten Stand der Technik in ähnlicher Form bekannt ist und der mehrere Kanäle aufweist, ist vorteilhaft für jedes Gas ein eigener Kanal mit eigenem Kanaleingang und eigenem Kanalausgang vorgesehen. Dadurch ist es sehr gut möglich, sowohl die Menge des jeweiligen an das Substrat zu führenden Gases einzustellen als auch über Parameter wie Druck bzw. Strömungsgeschwindigkeit das Mischungsverhältnis zu bestimmen. Dabei können diese Parameter sowohl bei einerseits dem Precursor und andererseits bei dem Oxidationsmittel als auch bei Trennmittel, insbesondere in Form von Stickstoff, entsprechend variiert werden. Das getrennte Heranführen der Gase mittels jeweils eigener Kanäle in dem Injektor dient eben dazu, zu verhindern, dass der Precursor ungewünscht vorzeitig mit Sauerstoff entweder aus der Umgebungsluft oder aus dem Oxidationsmittel zusammen kommt, was zu Ausfällung des Aluminiumanteils in Pulverform führt und somit zu einem offensichtlich unerwünschten Ergebnis samt negativer Verunreinigung der Substrate.

Die Kanäle des Injektors sollten dabei relativ nahe beieinander liegen, zumindest an den Kanalausgängen, wobei dies durch unterschiedliche Geometrie bzw. Ausgestaltung auch verändert werden kann. In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung werden die Gase bis kurz vor die Substratoberfläche getrennt voneinander geführt, bevorzugt bis zu einem Abstand von weniger als 5mm. Besonders bevorzugt werden die Gase, insbesondere mittels des eingangs genannten Injektors, bis etwa 2mm vor die Substratoberfläche geführt bzw. der Injektor reicht so weit an die Substratoberfläche heran. Dadurch kann eben erreicht werden, dass sich die Gase, insbesondere der Precursor und das Oxidationsmittel, nicht unerwünscht vorzeitig vermischen bzw. eben erst auf oder ganz knapp vor der Substratoberfläche.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es möglich, dass der Stickstoff und/oder das vorgenannte Oxidationsmittel in größerer Menge bzw. mit mehr Kanälen mit dem Injektor an das Substrat herangebracht werden als der Precursor. Im Hinblick auf den Stickstoff ermöglicht dies so eine Verstärkung des Trenneffekts zwischen Precursor und Oxidationsmittel. Im Hinblick auf Ort bzw. Zeitpunkt des Vermischens von Precursor und Oxidationsmittel ist es durch eine besonders starke Beigabe des Oxidationsmittels möglich, bei einem Vermischen erst bei Auftreffen der Gase auf die Substratoberfläche dabei immer noch ausreichend viel Oxidationsmittel an den Precursor heranzuführen, damit sich auf der Substratoberfläche die gewünschte Passivierungsschicht ergibt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es möglich, das Verfahren bei einem geringen Unterdruck durchzuführen. Dies können beispielsweise bis zu 0,8bar sein. Dann kann unter Umständen noch einmal ein weiterer Gasstrom von Stickstoff außerhalb des Gasstroms des Oxidationsmittels als Trennung gegenüber der Umgebungsluft bzw. dem Luftsauerstoff vorgesehen werden. Dadurch ist es unter anderem möglich, Luftsauerstoff möglichst von dem Precursor fern zu halten bzw. von dem Auftreff- und Vermischungsbereich am Substrat, der auch als Mischzone angesehen werden kann. So ist eine genau definierte Reaktion bzw. Abscheidung und Aufbau der Passivierungsschicht möglich.

In alternativer Ausgestaltung der Erfindung kann das Verfahren auch unter Atmosphärendruck durchgeführt werden. Dann kann unter Umständen noch einmal ein weiterer Gasstrom von Stickstoff außerhalb des Gasstroms des Oxidationsmittels als Trennung gegenüber der Umgebungsluft bzw. des Luftsauerstoffs vorgesehen werden.

Eine Prozesstemperatur kann vorteilhaft im üblichen Bereich liegen, bevorzugt bei 100°C bis 400°C. Besonders vorteilhaft kann eine Prozesstemperatur bei 200°C bis 300°C liegen.

Bevorzugt werden die Substrate kontinuierlich während der Beschichtung transportiert. So ist sowohl eine gleichmäßige Beschichtung möglich als auch ein hoher Durchsatz an zu beschichtenden Substraten gewährleistet. Dabei steht der Injektor vorteilhaft fest. Bevorzugt werden die Substrate im Inline-Verfahren beschichtet bzw. eine gesamte Anlage kann als Inline-Anlage ausgebildet sein, insbesondere auch bzgl. eines Transports der Substrate.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es von Vorteil, wenn die Substrate entlang einer horizontalen Bahn transportiert werden, insbesondere liegend, vorteilhaft auf einer vorgenannten Inline-Anlage.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung sind die Gasströme bzw. der Injektor senkrecht zu der Transportbahn ausgerichtet, was für die Gasströme insbesondere bezüglich ihrer Auftreffrichtung auf das Substrat gilt. Besonders vorteilhaft werden die Gase von oben an die Substrate herangebracht bzw. der Injektor ist über dem Substrat angeordnet. Dabei kann vorgesehen sein, dass während der Durchlaufbahn der Substrate mehrere Injektoren hintereinander vorgesehen sind bzw. mehrere Gasströme zumindest des Precursor auf das Substrat gerichtet sind bzw. auf dieses auftreffen. Dabei gilt dann natürlich, dass wiederum jeder Gasstrom von Precursor von einem Gasstrom von Stickstoff umgeben aus dem Injektor austritt und auf das Substrat auftrifft zur Trennung vom Oxidationsmittels bis kurz vor das Auftreffen auf das Substrat oder direkt bis zum Auftreffen auf das Substrat, wie es zuvor beschrieben worden ist.

Dort, wo sich der Precursor mit dem Oxidationsmittel mischt, wird eine Mischzone gebildet. Diese Mischzone ist vorteilhaft zumindest in Richtung weg vom Injektor durch das Substrat bzw. die Oberfläche begrenzt, kann aber auch 1mm oder 2mm über die Substratoberfläche reichen. Die Abscheidung des Precursor auf dem Substrat bzw. die durch das

Al_2O_3 erreichte Passivierung findet dann in dieser Mischzone bzw. Gasmischungsregion statt.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist es möglich, dass ein Kanal in dem Injektor bzw. die Gasführung nicht ein einzelner im wesentlichen runder Kanal ist, sondern eine Erstreckung quer zur Durchlaufrichtung der Substrate aufweist. Somit kann quasi über einen Streifen hinweg, vorteilhaft über die gesamte Breite eines Substrats, die Abscheidung auf dem Substrat bzw. die Passivierung durchgeführt werden. Die Kanalausgänge können dann die Form von Schlitzdüsen aufweisen oder schlitzartig ausgebildet sein mit der entsprechenden Schlitzbreite.

In nochmals weiterer Ausgestaltung der Erfindung kann das Oxidationsmittel in Form von H_2O in einer Atmosphäre von Stickstoff oder O_2 gelöst sein.

Diese und weitere Merkmale gehen außer aus den Ansprüchen auch aus der Beschreibung und den Zeichnungen hervor, wobei die einzelnen Merkmale jeweils für sich allein oder zu mehreren in Form von Unterkombination bei einer Ausführungsform der Erfindung und auf anderen Gebieten verwirklicht sein und vorteilhafte sowie für sich schutzfähige Ausführungen darstellen können, für die hier Schutz beansprucht wird. Die Unterteilung der Anmeldung in einzelne Abschnitte sowie Zwischenüberschriften beschränken die unter diesen gemachten Aussagen nicht in ihrer Allgemeingültigkeit.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Zeichnungen schematisch dargestellt und wird im folgendem näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

- Fig. 1 eine Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einem Injektor mit mehreren Kanälen und
- Fig. 2 eine Draufsicht auf eine Vorrichtung entsprechend Fig. 1 zur Darstellung der seitlich über die Substrate reichenden, schlitzartigen Kanäle im Injektor.

Detaillierte Beschreibung des Ausführungsbeispiels

In Fig. 1 ist für eine erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt, die einen Injektor 11 aufweist, wie er dem Fachmann an sich vom Grundprinzip her bekannt ist. Der Injektor 11 weist einen Grundkörper 12 auf, in dem in vertikaler Richtung mehrere Kanäle 13a bis 13e verlaufen. Dabei weisen die Kanäle 13a bis 13e oben nicht näher dargestellte Gasanschlüsse bzw. Fluidanschlüsse auf, die hier der Einfachheit halber nicht dargestellt sind, dem Fachmann aber klar und verständlich sind.

Unterhalb des Injektors 11 bildet sich für die aus den Kanälen 13a bis 13e an Kanalausgängen 14a bis 14e austretenden Gase eine Gasmischzone 15. Diese wird nachfolgend noch näher erläutert.

Unter dem Injektor 11 laufen Substrate 17 vorbei, die bearbeitet werden sollen, wobei es sich hier um Siliziumwafer für die Solarzellenherstellung handelt, die mit einer Al_2O_3 -Passivierungsschicht versehen sein sollen auf einer Substratoberseite 18. Dabei laufen die Substrate 17 auf einer Rollenbahn 20 unter dem Injektor 11 und seinen Kanalausgängen 14a bis 14e bzw. an der Gasmischzone 15 vorbei. Der Abstand des Injektors 11 bzw. seiner Unterseite oder der Kanalausgänge 14a bis 14e zu der Substratoberseite 18, der mit d gekennzeichnet ist, kann eben vorteilhaft weniger als 5 mm betragen. Besonders vorteilhaft beträgt er etwa 2mm, ist also relativ gering.

In der Draufsicht aus Fig. 2 wird deutlich, dass der Injektor 11 seitlich über die Substrate 17 übersteht. Des Weiteren sind die Kanäle 13a bis 13e zumindest bezüglich der in Fig. 2 dargestellten unteren Kanalausgänge 14a bis 14e als Schlitze bzw. als Längsschlitze ausgebildet. Diese Längsschlitze ragen ebenfalls seitlich über die Substrate 17 über, so dass daraus klar wird, dass eine Begasung einerseits und eine Beschichtung als Resultat davon andererseits über die gesamte Breite der Substrate 17 gleichzeitig und im Wesentlichen gleichmäßig stattfindet. Dies bedeutet also auch, dass sich die Gasmischzone 15 über die volle Breite der Substrate 17 erstreckt, was eben auch bedeutsam ist für eine über die Breite der Substrate 17 gesehene Gleichmäßigkeit der Passivierung bzw. Beschichtung mit einer Passivierungsschicht.

Wie aus den Figuren zu erkennen ist, wird am Kanaleingang für den Kanal 13c ein Al-metallorganischer Precursor eingeleitet, vorzugsweise als sogenanntes TMA bzw. Trimethyl-Aluminium. Dies Precursor ist allgemein bekannt und muss nicht näher erläutert werden. Weitere geeignete Precursor sind Trialkylaluminium, Triethylaluminium und Aluminium 2,4 Pentaedionate.

In den beiden direkt benachbarten Kanälen 13b und 13d wird Stickstoff als eine Art Trennmittel bzw. als Separator eingeleitet und an den entsprechenden Kanalausgängen 14b und 14d ausgebracht in die Gasmischzone 15.

In die seitlich äußersten Kanäle 13a und 13e wird an ihren Kanaleingängen ein Oxidationsmittel in Form von H_2O eingeleitet, welches an den entsprechenden Kanalausgängen 14a und 14e in die Gasmischzone 15 eintritt. Dieses H_2O kann in einer Atmosphäre von N_2 gelöst sein, alternativ auch in einer Atmosphäre von O_2 .

Die bevorzugte Prozesstemperatur liegt bei etwa $200^{\circ}C$ bis $300^{\circ}C$.

In der Gasmischzone 15 trifft nun sozusagen im mittleren Bereich unter dem Injektor 11 der Precursor auf die Substratoberseite 18 auf. Dabei trifft der Precursor auf Oxidationsmittel, das durch die Bewegung des Substrats 17 bereits kurz davor aufgebracht worden ist und sich noch auf der Substratoberseite 18 befindet. So findet ein erster Kontakt bzw. eine erste Vermischung des Precursors mit dem Oxidationsmittel statt und somit ein erstes beginnendes Aufbauen der Passivierungsschicht.

Der Precursor wird dabei nach links und rechts durch den Separator-Stickstoff während der Überbrückung der Distanz d vor dem direkten Kontakt mit dem seitlich davon strömenden Oxidationsmittel geschützt, so dass kein Oxidieren des Precursor quasi mitten in der Luft stattfindet. Dieses hätte nämlich zur Folge, dass aus dem Precursor nur weißes Pulver ausgefällt wird und keine gewünschte Reaktion mehr auf der Substratoberseite 18 stattfindet. Das vorbeschriebene Vermischen des Precursors mit dem auf dem Substrat 17 befindlichen Oxidationsmittel findet ja auf der Substratoberfläche 18 statt und ist also erwünscht.

An der Substratoberseite 18 selbst dagegen verwirbeln die nun als zweites ausgebrachten Gase sozusagen, und durch die Gasschicht des Separators hindurch kann das Oxidationsmittel den Precursor auf der Substratoberseite 18 weiter oxidieren. So ergibt sich dann auf der Substratoberseite 18 die Reaktion und baut die Al_2O_3 -Passivierungsschicht auf der Substratoberseite 18 weiter auf.

Durch die Ausgestaltung der Kanäle 13a bis 13e bzw. der Kanalausgänge 14a bis 14e als Längskanäle bzw. Schlitzdüsen, die sich über mehr als die Breite der Substrate 17 erstrecken, kann diese Reaktion bei kontinuierlich durchlaufenden Substraten 17 eben auch kontinuierlich stattfinden. So kann eine gleichmäßige Passivierungsschicht auf der Substratoberseite 18 erzeugt werden.

Durch den sehr geringen Abstand d zwischen Unterseite des Injektors 11 bzw. Kanalausgängen 14a bis 14e und Substratoberseite 18 kann allgemein erreicht werden, dass möglicherweise eine gewisse bzw. geringe Vermischung des Precursor mit dem seitlich davon und gleichzeitig ausgebrachten Oxidationsmittel kurz vor dem Auftreffen des entsprechenden Gasgemischs auf die Substratoberseite 18 erfolgen kann. Dieses Auftreffen erfolgt dann aber derart schnell bzw. unmittelbar nach dem ersten Vermischen, dass quasi die Oxidation bzw. Abscheidung auf der Substratoberseite 18 erfolgt und nicht bereits in der Luftatmosphäre.

Des Weiteren wird durch die beiderseitige Ausbringung des Separator-Stickstoffs eine Trennung des Precursor von Umgebungsluft bzw. Luft-sauerstoff erreicht. Diese könnte in vielen Fällen nämlich auch schon eine unerwünschte Oxidation im Precursor hervorrufen. Des weiteren kann an den Außenseiten des Kanalausgangs 14c für den Precursor vorgesehen sein, dass hier zur verbesserten Abschirmung die Kanalausgänge 14b und 14d des Separators noch weiter zur Seite gezogen sind für eine bessere Abschirmung des Precursor. Unter Umständen können sie sogar bogenförmig geschlossen sein und so in der Draufsicht gemäß Fig. 2 den mittleren Kanalausgang 14c tatsächlich voll umschließen.

Die Substrate 17 werden vorteilhaft kontinuierlich unter dem Injektor 11 durchgeführt. Dabei kann ihr Abstand zueinander auch erheblich geringer sein als dargestellt, beispielsweise gerade so viel betragen, dass sichergestellt ist, dass die gegenüberliegenden Kanten der Substrate 17 nicht aneinander anstoßen wegen Bruchgefahr.

Das Ausströmen von Gasen aus dem Injektor 11 kann dabei kontinuierlich erfolgen, wodurch auch erreicht werden kann, dass in der Gas-mischzone 15 sozusagen stabile und ausgeglichene bzw. eingependelte Verhältnisse herrschen und eine optimale Abscheidung von Passivierungsschichten auf der Substratoberseite 18 erreicht werden kann.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren beim p-Typ und n-Typ von kristallinen Solarzellen angewandt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bearbeitung von Substraten, insbesondere von Siliziumwafern für die Solarzellenherstellung, wobei eine Al₂O₃-Passivierungsschicht durch ein APCVD-Verfahren auf ein Substrat aufgebracht wird, wobei dieses Aufbringen in einer Gasatmosphäre von Al-metallorganischem Precursor, H₂O-haltigem Oxidationsmittel und N₂ erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase getrennt voneinander an das Substrat herangeführt werden, wobei die Gase erst kurz vor oder bei dem Auftreffen auf das Substrat miteinander vermischt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase mittels eines Injektors mit mehreren Kanälen an das Substrat herangeführt werden, wobei vorzugsweise für jedes Gas ein eigener Kanaleingang in dem Injektor vorgesehen ist, insbesondere auch ein eigener Kanalausgang.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase bis zum Austritt aus dem Injektor bzw. bis zum Vermischen mittels der Kanäle im Injektor getrennt voneinander geführt werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gase bis kurz vor die Substratoberfläche getrennt voneinander geführt werden, vorzugsweise mit einem Abstand von weniger als 5mm, insbesondere etwa 2mm.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst das Oxidationsmittel auf das Substrat bzw. auf die Substratoberfläche auftrifft und direkt danach

der Precursor herangeführt wird, insbesondere unter beginnende Bildung einer Passivierungsschicht, wobei anschließend wieder das Oxidationsmittel herangeführt wird, wobei durch die Mischung auf der Oberfläche die Passivierungsschicht auf dem Substrat gebildet bzw. verstärkt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass N_2 und/oder das H_2O -haltige Oxidationsmittel in größerer Menge bzw. mit mehr Kanälen durch den Injektor an das Substrat herangebracht wird als der Precursor.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter geringem Unterdruck durchgeführt wird, vorzugsweise bis zu 0,8 bar.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren unter Atmosphärendruck durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Prozesstemperatur bei $100^\circ C$ bis $400^\circ C$ liegt, vorzugsweise bei $200^\circ C$ bis $300^\circ C$.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate kontinuierlich transportiert werden während der Beschichtung, vorzugsweise als Inline-Verfahren, insbesondere bei feststehendem Injektor, wobei vorzugsweise die Substrate entlang einer horizontalen Bahn transportiert werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Gasströme bzw. der Injektor senkrecht zu der Transportbahn der

Substrate ausgerichtet sind, wobei vorzugsweise die Gase von oben an die Substrate herangebracht werden bzw. der Injektor über dem Substrat angeordnet ist.

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Injektor mit mehreren Kanälen vorgesehen ist zur getrennten Heranführung der Gase an die Substrate, wobei der Injektor bis kurz vor die Substrate geführt ist und die Gase getrennt voneinander in den Injektor geleitet sind und getrennt voneinander austreten zur Vermischung in einer Mischzone direkt am Substrat.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Injektor bis kurz vor die Substratoberfläche reicht, vorzugsweise mit einem Abstand von weniger als 5mm, insbesondere etwa 2mm.
14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Kanal in dem Injektor bzw. die Gasführung eine Erstreckung quer zur Durchlaufrichtung der Substrate aufweist, vorzugsweise als Schlitzdüse am Kanalausgang.

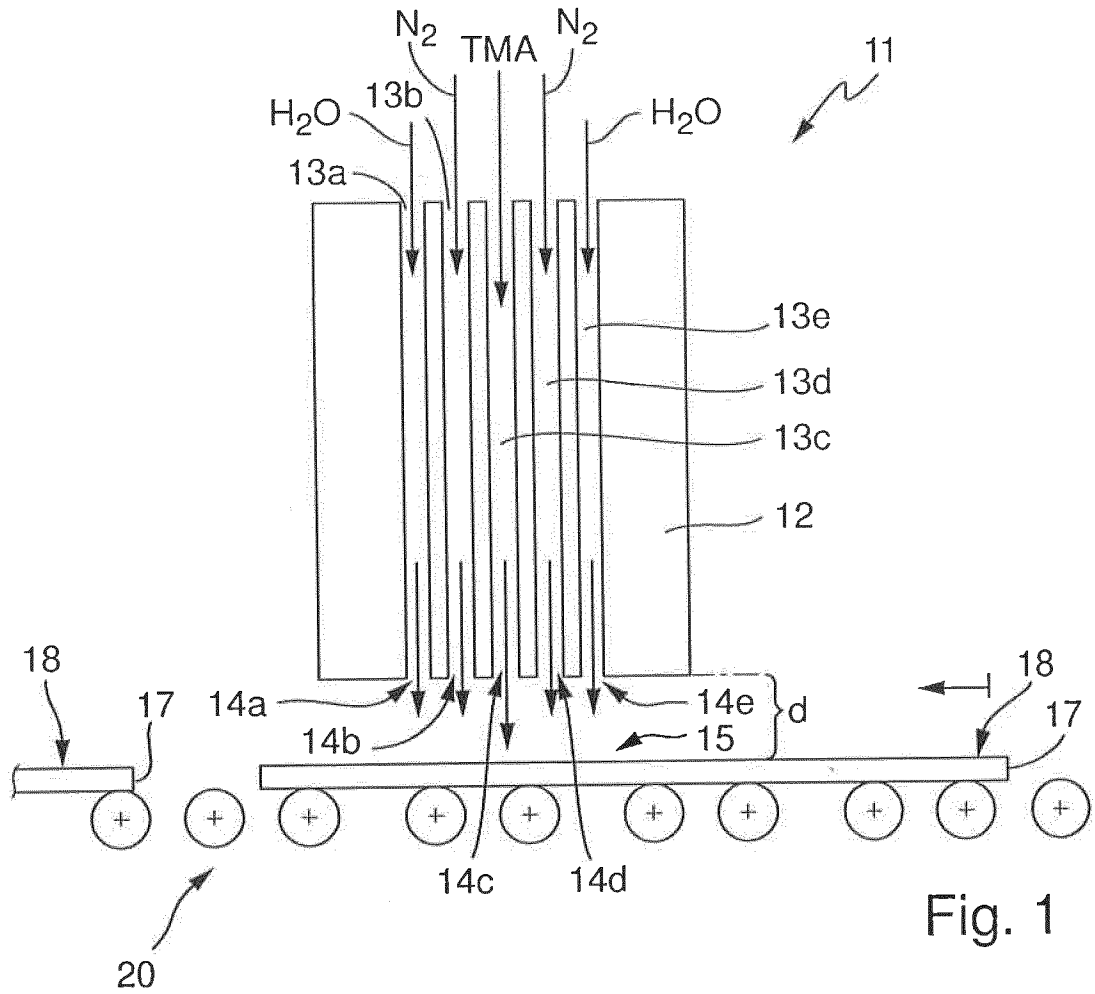


Fig. 1

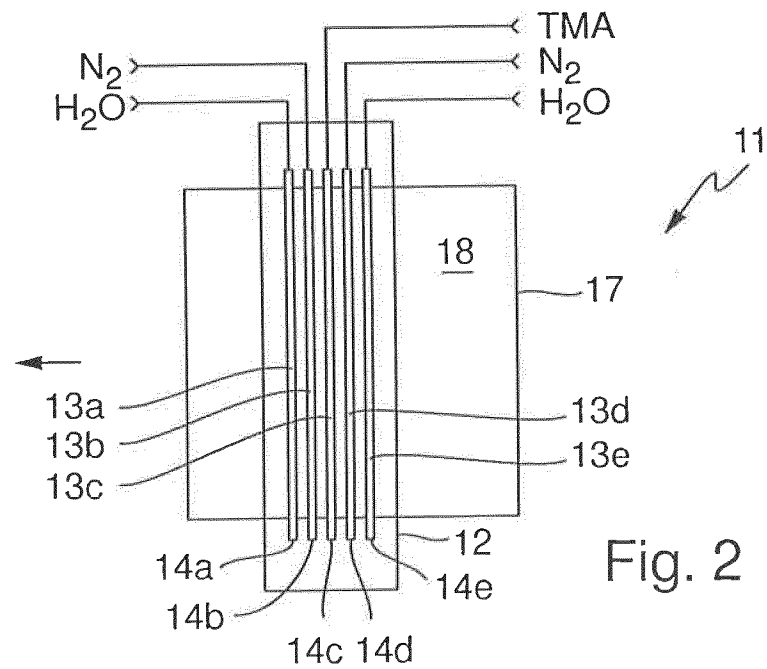


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C23C16/455 C23C16/40
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | WO 2009/042052 A2 (EASTMAN KODAK CO [US]; FEDOROVSKAYA ELENA A [US]; BOROSON MICHAEL LOUI) 2 April 2009 (2009-04-02) page 10, line 23 - page 11, line 10 page 17, line 17 - page 19, line 24 page 22, lines 4-14 page 28, lines 18-31 page 37, line 5 - page 38, line 27 page 41 - page 42; examples 1,2 ----- | 1-14 |
| X | US 7 887 884 B2 (MIENO FUMITAKE [CN]) 15 February 2011 (2011-02-15) figure 2 column 3, lines 25-58 column 4, lines 4-54 column 5, lines 4-6 ----- -/-- | 1-14 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 27 September 2012 | Date of mailing of the international search report 04/10/2012 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Joffreau, P |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060580

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2009/053482 A1 (BAKER JULIE [GB] ET AL) 26 February 2009 (2009-02-26) page 2, paragraphs 25-27,30; figures 2-4 page 3, paragraph 33; table 1 ----- | 1-14 |
| X | WO 2007/126582 A2 (EASTMAN KODAK CO [US]; LEVY DAVID HOWARD [US]) 8 November 2007 (2007-11-08) page 9, line 25 - page 10, line 25 page 13, line 10 - page 14, line 6 page 14, line 29 - page 15, line 10 figures 1-3 page 22, lines 28-33 page 24, line 9 - page 25, line 22 page 28; example 2 ----- | 1-14 |
| X | WO 2007/126585 A2 (EASTMAN KODAK CO [US]; LEVY DAVID HOWARD [US]) 8 November 2007 (2007-11-08) page 10, lines 1-28 page 13, line 14 - page 14, line 34 page 16, line 14 - page 18, line 27 page 26, lines 5-10 page 28, line 18 - page 29, line 25 page 32; example 2 page 35; example 5 ----- | 1-14 |
| X | US 5 545 436 A (SAITO MASAKI [JP]) 13 August 1996 (1996-08-13) column 4, lines 8-59; figure 3 ----- | 12,14 |
| X | WO 99/04059 A1 (WATKINS JOHNSON CO [US]) 28 January 1999 (1999-01-28) the whole document ----- | 12-14 |
| X | US 5 944 900 A (TRAN DON VAN [TW]) 31 August 1999 (1999-08-31) column 2, line 57 - column 3, line 25; figure 1 column 1, lines 39-41 ----- | 12-14 |
| X | US 2003/226502 A1 (JANG SHI SHENG [TW] ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11) figures 1-3 page 3, paragraphs 32,34-36 ----- | 12 |
| X | US 5 304 398 A (KRUSELL WILBUR C [US] ET AL) 19 April 1994 (1994-04-19) figures 2-4 column 3, line 50 ----- | 12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060580

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| WO 2009042052 | A2 | 02-04-2009 | CN 101809188 A | 18-08-2010 |
| | | | EP 2193219 A2 | 09-06-2010 |
| | | | JP 2010541159 A | 24-12-2010 |
| | | | US 2009081356 A1 | 26-03-2009 |
| | | | US 2012070942 A1 | 22-03-2012 |
| | | | WO 2009042052 A2 | 02-04-2009 |
| US 7887884 | B2 | 15-02-2011 | CN 1937175 A | 28-03-2007 |
| | | | US 2007077356 A1 | 05-04-2007 |
| US 2009053482 | A1 | 26-02-2009 | NONE | |
| WO 2007126582 | A2 | 08-11-2007 | CN 101415862 A | 22-04-2009 |
| | | | EP 1999296 A2 | 10-12-2008 |
| | | | JP 2009531548 A | 03-09-2009 |
| | | | KR 20080106563 A | 08-12-2008 |
| | | | TW 200808998 A | 16-02-2008 |
| | | | US 2007228470 A1 | 04-10-2007 |
| | | | WO 2007126582 A2 | 08-11-2007 |
| WO 2007126585 | A2 | 08-11-2007 | CN 101415860 A | 22-04-2009 |
| | | | EP 1999295 A2 | 10-12-2008 |
| | | | JP 2009531549 A | 03-09-2009 |
| | | | KR 20080109002 A | 16-12-2008 |
| | | | TW 200808997 A | 16-02-2008 |
| | | | US 2007238311 A1 | 11-10-2007 |
| | | | WO 2007126585 A2 | 08-11-2007 |
| US 5545436 | A | 13-08-1996 | JP 7142394 A | 02-06-1995 |
| | | | US 5545436 A | 13-08-1996 |
| WO 9904059 | A1 | 28-01-1999 | AT 472615 T | 15-07-2010 |
| | | | AU 8299398 A | 10-02-1999 |
| | | | CN 1265163 A | 30-08-2000 |
| | | | EP 1017873 A1 | 12-07-2000 |
| | | | EP 1889817 A2 | 20-02-2008 |
| | | | JP 3607198 B2 | 05-01-2005 |
| | | | JP 4216212 B2 | 28-01-2009 |
| | | | JP 2001510242 A | 31-07-2001 |
| | | | JP 2004235660 A | 19-08-2004 |
| | | | TW 412597 B | 21-11-2000 |
| | | | US 6022414 A | 08-02-2000 |
| | | | WO 9904059 A1 | 28-01-1999 |
| US 5944900 | A | 31-08-1999 | NONE | |
| US 2003226502 | A1 | 11-12-2003 | NONE | |
| US 5304398 | A | 19-04-1994 | NONE | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C23C16/455 C23C16/40
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | WO 2009/042052 A2 (EASTMAN KODAK CO [US]; FEDOROVSKAYA ELENA A [US]; BOROSON MICHAEL LOUI) 2. April 2009 (2009-04-02) Seite 10, Zeile 23 - Seite 11, Zeile 10 Seite 17, Zeile 17 - Seite 19, Zeile 24 Seite 22, Zeilen 4-14 Seite 28, Zeilen 18-31 Seite 37, Zeile 5 - Seite 38, Zeile 27 Seite 41 - Seite 42; Beispiele 1,2 ----- | 1-14 |
| X | US 7 887 884 B2 (MIENO FUMITAKE [CN]) 15. Februar 2011 (2011-02-15) Abbildung 2 Spalte 3, Zeilen 25-58 Spalte 4, Zeilen 4-54 Spalte 5, Zeilen 4-6 ----- -/-- | 1-14 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Joffreau, P

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | US 2009/053482 A1 (BAKER JULIE [GB] ET AL) 26. Februar 2009 (2009-02-26) Seite 2, Absätze 25-27,30; Abbildungen 2-4 Seite 3, Absatz 33; Tabelle 1 ----- | 1-14 |
| X | WO 2007/126582 A2 (EASTMAN KODAK CO [US]; LEVY DAVID HOWARD [US]) 8. November 2007 (2007-11-08) Seite 9, Zeile 25 - Seite 10, Zeile 25 Seite 13, Zeile 10 - Seite 14, Zeile 6 Seite 14, Zeile 29 - Seite 15, Zeile 10 Abbildungen 1-3 Seite 22, Zeilen 28-33 Seite 24, Zeile 9 - Seite 25, Zeile 22 Seite 28; Beispiel 2 ----- | 1-14 |
| X | WO 2007/126585 A2 (EASTMAN KODAK CO [US]; LEVY DAVID HOWARD [US]) 8. November 2007 (2007-11-08) Seite 10, Zeilen 1-28 Seite 13, Zeile 14 - Seite 14, Zeile 34 Seite 16, Zeile 14 - Seite 18, Zeile 27 Seite 26, Zeilen 5-10 Seite 28, Zeile 18 - Seite 29, Zeile 25 Seite 32; Beispiel 2 Seite 35; Beispiel 5 ----- | 1-14 |
| X | US 5 545 436 A (SAITO MASAKI [JP]) 13. August 1996 (1996-08-13) Spalte 4, Zeilen 8-59; Abbildung 3 ----- | 12,14 |
| X | WO 99/04059 A1 (WATKINS JOHNSON CO [US]) 28. Januar 1999 (1999-01-28) das ganze Dokument ----- | 12-14 |
| X | US 5 944 900 A (TRAN DON VAN [TW]) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 2, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 25; Abbildung 1 Spalte 1, Zeilen 39-41 ----- | 12-14 |
| X | US 2003/226502 A1 (JANG SHI SHENG [TW] ET AL) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) Abbildungen 1-3 Seite 3, Absätze 32,34-36 ----- | 12 |
| X | US 5 304 398 A (KRUSELL WILBUR C [US] ET AL) 19. April 1994 (1994-04-19) Abbildungen 2-4 Spalte 3, Zeile 50 ----- | 12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060580

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung | |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------|
| WO 2009042052 | A2 | 02-04-2009 | CN 101809188 A | 18-08-2010 |
| | | | EP 2193219 A2 | 09-06-2010 |
| | | | JP 2010541159 A | 24-12-2010 |
| | | | US 2009081356 A1 | 26-03-2009 |
| | | | US 2012070942 A1 | 22-03-2012 |
| | | | WO 2009042052 A2 | 02-04-2009 |
| US 7887884 | B2 | 15-02-2011 | CN 1937175 A | 28-03-2007 |
| | | | US 2007077356 A1 | 05-04-2007 |
| US 2009053482 | A1 | 26-02-2009 | KEINE | |
| WO 2007126582 | A2 | 08-11-2007 | CN 101415862 A | 22-04-2009 |
| | | | EP 1999296 A2 | 10-12-2008 |
| | | | JP 2009531548 A | 03-09-2009 |
| | | | KR 20080106563 A | 08-12-2008 |
| | | | TW 200808998 A | 16-02-2008 |
| | | | US 2007228470 A1 | 04-10-2007 |
| | | | WO 2007126582 A2 | 08-11-2007 |
| WO 2007126585 | A2 | 08-11-2007 | CN 101415860 A | 22-04-2009 |
| | | | EP 1999295 A2 | 10-12-2008 |
| | | | JP 2009531549 A | 03-09-2009 |
| | | | KR 20080109002 A | 16-12-2008 |
| | | | TW 200808997 A | 16-02-2008 |
| | | | US 2007238311 A1 | 11-10-2007 |
| | | | WO 2007126585 A2 | 08-11-2007 |
| US 5545436 | A | 13-08-1996 | JP 7142394 A | 02-06-1995 |
| | | | US 5545436 A | 13-08-1996 |
| WO 9904059 | A1 | 28-01-1999 | AT 472615 T | 15-07-2010 |
| | | | AU 8299398 A | 10-02-1999 |
| | | | CN 1265163 A | 30-08-2000 |
| | | | EP 1017873 A1 | 12-07-2000 |
| | | | EP 1889817 A2 | 20-02-2008 |
| | | | JP 3607198 B2 | 05-01-2005 |
| | | | JP 4216212 B2 | 28-01-2009 |
| | | | JP 2001510242 A | 31-07-2001 |
| | | | JP 2004235660 A | 19-08-2004 |
| | | | TW 412597 B | 21-11-2000 |
| | | | US 6022414 A | 08-02-2000 |
| | | | WO 9904059 A1 | 28-01-1999 |
| US 5944900 | A | 31-08-1999 | KEINE | |
| US 2003226502 | A1 | 11-12-2003 | KEINE | |
| US 5304398 | A | 19-04-1994 | KEINE | |