

(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
10. September 2010 (10.09.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/099862 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B23K 26/14 (2006.01) **H01L 21/268** (2006.01)
C30B 31/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000918

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2010 (15.02.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 011 308.8 2. März 2009 (02.03.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE). **ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT FREIBURG** [DE/DE]; Fahnenbergplatz, 79085 Freiburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MAYER, Kuno** [DE/DE]; Angelus-Silesius-Str. 18, 79114 Freiburg (DE). **KROSSING, Ingo** [DE/DE]; Rotermelweg 24, 79114 Freiburg (DE). **KNAPP, Carsten** [DE/DE]; Alemannensteige 5, 79117 Freiburg (DE). **GRANEK, Filip** [PL/DE]; Schlippehof 3, 79110 Freiburg (DE). **MESEC, Matthias** [DE/DE]; Karlstr. 75, 79104 Freiburg (DE). **RODOFILI, Andreas** [IT/DE]; Gorch-Fock-Str. 1, 79100 Freiburg (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER**; Theresienhöhe 13, 80339 München (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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR SIMULTANEOUSLY MICROSTRUCTURING AND DOPING SEMICONDUCTOR SUBSTRATES

(54) Bezeichnung : VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR SIMULTANEN MIKROSTRUKTURIERUNG UND DOTIERUNG VON HALBLEITERSUBSTRATEN

(57) Abstract: The invention relates to a device and to a method for simultaneously microstructuring and doping semiconductor substrates with boron, wherein the semiconductor substrate is treated by means of a laser beam coupled into a fluid stream, wherein the fluid stream comprises at least one boron compound. The method according to the invention is used in the area of solar cell technology and in other areas of semiconductor technology, in which a locally limited boron doping is significant.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur simultanen Mikrostrukturierung und Dotierung von Halbleitersubstraten mit Bor, bei dem das Halbleitersubstrat mit einem in einem Flüssigkeitsstrahl angekoppelten Laserstrahl behandelt wird, wobei der Flüssigkeitsstrahl mindestens eine Borverbindung enthält. Verwendung findet das erfindungsgemäße Verfahren im Bereich der Solarzellen-Technologie sowie in anderen Bereichen der Halbleiter-Technologie, in denen eine lokal begrenzte Bor-Dotierung eine Bedeutung hat.



WO 2010/099862 A2

Vorrichtung und Verfahren zur simultanen Mikrostrukturierung und Dotierung von Halbleitersubstraten

5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur simultanen Mikrostrukturierung und Dotierung von Halbleitersubstraten mit Bor, bei dem das Halbleitersubstrat mit einem in einem Flüssigkeitsstrahl angekoppelten Laserstrahl behandelt wird, wobei der Flüssigkeitsstrahl mindestens eine Bor-
10 Verbindung enthält. Verwendung findet das erfindungsgemäße Verfahren im Bereich der Solarzellen-Technologie sowie in anderen Bereichen der Halbleiter-Technologie, in denen eine lokal begrenzte Bor-Dotierung eine Bedeutung hat.

15 Bei der aus dem Stand der Technik bekannten Bor-Dotierung bei der Solarzellen-Herstellung wird auf den zu dotierenden Bereich der Oberfläche eine Bor-Quelle aufgebracht, bei der es sich in der Regel um

eine Bor-Sauerstoff-Verbindung, wie etwa Bor-Säure $B(OH)_3$ oder Kondensationsprodukte der ortho-Borsäure handelt, wie etwa Dinatriumtetraborat ($Na_2B_4O_7$). Das Aufbringen der Bor-Quelle erfolgt aus wässriger Lösung. Das Lösemittel wird bei anschließendem Tempern verdampft. Die Bor-Quelle verglast an der Substrat-Oberfläche unter Bildung eines Borosilicat-Glases. Bei gezieltem Aufheizen dieser Glasschicht diffundieren Bor-Atome in die Substrat-Oberfläche und rufen dort die gewünschte Dotierung hervor.

Die Bor-Quelle (das Borosilicat-Glas) wird nach dem Abschluss des Dotiervorgangs von der Substrat-Oberfläche durch einen dem Dotierprozess nachgelagerten Ätzschritt entfernt.

Um eine ganzflächige Dotierung der Substratoberfläche zu vermeiden, dann etwa, wenn nur jene Bereiche der Substratoberfläche dotiert werden sollen, auf denen anschließend Metallkontakte aufgebracht werden, ist zunächst das Aufbringen von Ätzmasken auf der Substrat-Oberfläche erforderlich, welche den Zugang der Bor-Quelle in nur jenen Bereichen ermöglichen, die dotiert werden sollen. Das Aufbringen und anschließende Entfernen dieser Ätzmasken ist mit zusätzlichen Prozessschritten verbunden.

Diese Verfahrensweise weist jedoch folgende Nachteile auf:

1. Borosilicat-Glas stellt eine extrem sauerstoffreiche Bor-Quelle dar. Die Bor-Dotierung mit Hilfe von Borosilicat-Glas besitzt den schwerwiegenden Nachteil, dass parallel zur Bor-Diffusion auch eine Sauerstoff-Diffusion in das Substrat erfolgt. Sauerstoff-Atome im Siliziumsubstrat

können die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters massiv negativ beeinflussen, insbesondere im Bereich des p/n-Übergangs der Solarzelle.

- 5 2. Die Bor-Sauerstoff-Bindung ist eine der stabilsten kovalenten Bindungen überhaupt, die B-O-Dissoziationsenergie ist entsprechend sehr hoch und erfordert ein Arbeiten bei relativ hohen Prozesstemperaturen. Diese wiederum fördern auch
10 das breite Eindiffundieren von Fremdstoffen in das Substrat, welche im System zugegen sind.
- 15 3. Das Arbeiten mit Ätzmasken zur Prävention einer ganzflächigen Dotierung des Substrats stellt einen erheblichen Mehraufwand bei der Solarzellenprozessierung dar, bedingt durch die Erhöhung der Anzahl der Prozessteilschritte.
- 20 4. Ätzmasken sind darüber hinaus eine weitere Kontaminationsquelle für das zu bearbeitende Substrat.

25 Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, das die besagten Nachteile des Standes der Technik beseitigt und eine einfach zu handhabende und schnelle Methode zur Dotierung von Halbleitern ermöglicht.

30 Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1, die Bor-Verbindungen mit den Merkmalen der Ansprüche 21 und 22 sowie die Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 23 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur simultanen Mikrostrukturierung und Dotierung von Halbleitersubstraten bereitgestellt, bei dem ein auf die Substratoberfläche gerichteter und mindestens eine Bor-Verbindung als Dotanden enthaltender Flüssigkeitsstrahl

über die zu strukturierenden Bereiche des Substrats geführt wird, wobei in den Flüssigkeitsstrahl ein Laserstrahl eingekoppelt wird, wodurch die Substratoberfläche durch den Laserstrahl lokal aufgeheizt und dadurch zumindest bereichsweise strukturiert wird und in den strukturierten Bereichen eine Diffusion von Boratomen in das Halbleitersubstrat erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist dabei folgende Vorteile auf:

1. Die Erfindung ermöglicht eine selektive Bor-Dotierung bei gleichzeitiger Mikrostrukturierung von Silizium-Substraten in einem einzigen Prozessschritt und eine Verkürzung der Prozesszeit für den Dotiervorgang im Subsekundenbereich.

2. Das hier beschriebene Verfahren stellt eine deutliche Vereinfachung des apparativen Aufwands zur Bor-Dotierung dar.

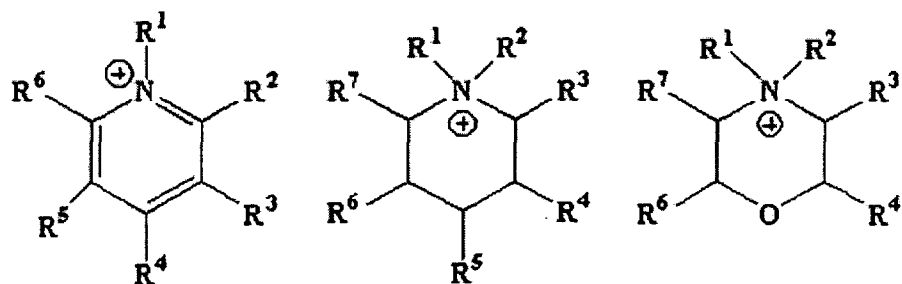
3. Der neue Dotiervorgang verzichtet dabei auf die nachteilige Bor-Quelle Borosilicat-Glas.

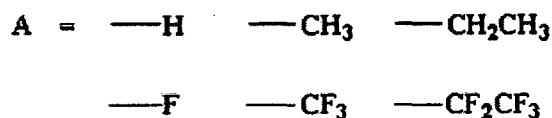
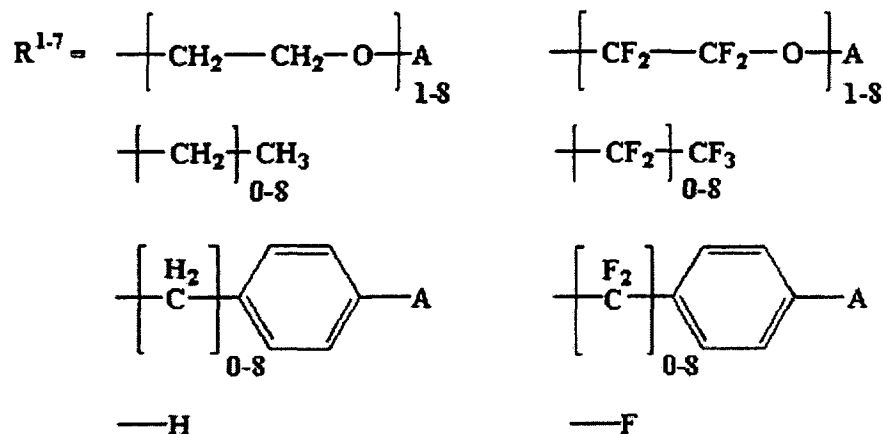
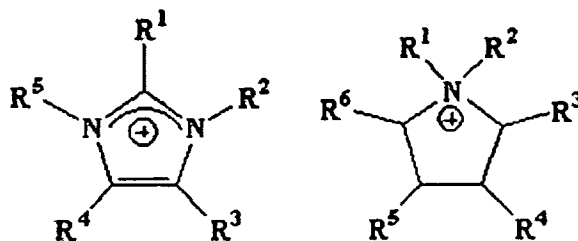
4. Das Verfahren ermöglicht erstmals die Herstellung einer n-Typ-Solarzelle auf der Basis multikristallinen Siliziums.

Als Bor-Verbindung werden vorzugsweise Verbindungen

eingesetzt, bei denen die Bor-Atome nicht kovalent an Sauerstoffatome gebunden sind, sondern vorzugsweise an Wasserstoff oder an weitere Bor-Atome. Diese Verbindungen besitzen geringe Dissoziationsenergien und umgehen den Nachteil einer zum Dotierprozess parallel erfolgenden Querkontamination des Substrats durch Sauerstoffatome. Die Bor-Verbindungen sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkaliborhydriden, Di-Boranen, Poly-Boranen, Bor-Wasserstoff-Clustern, in denen kovalente (Mehrzentren-)Bindungen ausschließlich zwischen Bor-Atomen untereinander oder Bor-Atomen und Wasserstoff-Atomen vorhanden sind, wobei die Cluster entweder elektrisch neutral oder in ionischer Form als Anionen vorliegen können. Die Kationen zu den anionischen Bor-Clustern sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Alkalimetalle, sowie einiger organischer Verbindungsklassen, wie etwa der tertiären oder quartären Alkyl- oder (Alkyl-)Phenyl-Phosphoniumsalzen, tertiären Alkyl- oder (Alkyl)-Phenyl-Sulfoniumsalzen, der Pyrimidinium-Ionen, der Morpholinium-Ionen, der Piperidinium-Ionen, der Imidazolium-Ionen, der Pyrrolidinium-Ionen und weiteren heterocyclischen Derivaten der genannten Verbindungen.

Besonders bevorzugt weisen die organischen Kationen zu den Bor-Clustern folgende Strukturen auf:





Besonders bevorzugt sind die Bor-Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkaliborhydriden ($M[\text{BH}_4]$ mit M = Kation der Alkalimetalle), Alkalisalze der Dodecahydrododecaborate ($M[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$), Butyldimethylpyrrolidinium-octahydrotriborat, Butyldimethylimidazolium-octahydrotriborat und Mischungen hiervon.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Flüssigkeitsstrahl kann sowohl mindestens eine Bor-Verbindung enthalten als auch aus mindestens einer Bor-Verbindung bestehen.

Bevorzugt besteht der Flüssigkeitsstrahl aus einem

binären System, das zum einen ein Lösungsmittel, das als Träger für die Bor-Verbindung dient, und die eigentliche Bor-Verbindung enthält.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der Flüssigkeitsstrahl neben einer Borverbindung auch eine Aluminiumverbindung, bei der es sich ebenfalls um eine Wasserstoff-Verbindung des Elementes der 3. Hauptgruppe handelt, z. B.: Lithiumaluminiumhydrid
10 (LiAlH_4). Dabei sind sowohl binäre wie auch ternäre Systeme möglich.

Eine bevorzugte Variante eines binären Systems sieht als flüssiges Medium eine Bor enthaltende ionische
15 Flüssigkeit, z. B.: Butyldimethylimidazoliumoctahydrotriborat, vor, in der eine Aluminiumverbindung, z. B.: LiAlH_4 , gelöst ist.

Eine bevorzugte Variante eines ternären Systems sieht als flüssiges Medium eine Bor enthaltende, ionische
20 Flüssigkeit vor, in der sowohl eine Bor- als auch eine Aluminium-Quelle gelöst sind.

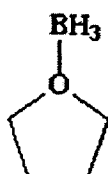
Neben Lithiumaluminiumhydrid kommen prinzipiell sämtliche Verbindungen des Aluminiums in Frage, in denen das Aluminium-Atom nicht an Sauerstoff gebunden ist. Besonders bevorzugte Aluminiumverbindungen sind jedoch Aluminium-Verbindungen, in denen das Aluminium-Atom kovalent an Wasserstoff-Atome, wie im Falle des
25 Lithiumaluminiumhydrids, weitere Aluminium-Atome, wie beim Al_2H_6 -Dimer, oder an Kohlenstoff-Atome, wie bei den Tetraalkylaluminaten, gebunden ist.
30

Ein mögliches Lösemittel für Bor-Verbindungen ist
35 Wasser, welches jedoch Sauerstoff enthält, der als nachteilig für den Dotierprozess angesehen wird. Sau-

erstofffreie Alternativen kommen aus dem Bereich der organischen Lösemittel, insbesondere der perfluorierten Kohlenstoffverbindungen. Hierzu zählen beispielsweise Perfluorhexan, Perfluorheptan, Perfluor-tert-butylamin, Perfluordecalin und verschiedene Perfluor-N-Alkylmorpholine, z.B. Perfluor-N-Propylmorpholin. Diese perfluorierten Kohlenstoffverbindungen weisen eine geringe Zersetzungsneigung auf und besitzen eine sehr hohe Gaslöslichkeit, so dass diese für gasförmige Bor-Verbindungen, z.B. Diboran, besonders geeignet sind.

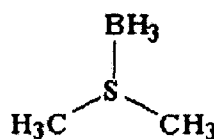
Eine weitere bevorzugte Lösemittelklasse mit einer geringen Mengen kovalent gebundenen Sauerstoffes sind schwer entflammbare Ether, z. B.: Ethyl-tert-Butylether oder Di-tert-Butylether. Sie sind als Lösemittel für ionische, Bor enthaltende Flüssigkeiten bevorzugt geeignet.

Ein weiteres System sieht als Lösemittel eine organische Verbindung vor, die über ein oder mehrere Hetero-Atome verfügt, wie etwa Sauerstoff oder Schwefel, welche freie Elektronenpaare besitzen. Die Moleküle des Lösemittels bilden mit der Bor-Quelle, bei der es sich um Monoboran handelt, ein Lewis-Säure-Base-Addukt. Derlei Systeme sind etwa der Boran-Tetrahydrofuran-Komplex und der Boran-Dimethylsulfid-Komplex:



I

Boran-Tetrahydrofuran-Komplex



II

Boran-Dimethylsulfid-Komplex

Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich eines in einem Flüssigkeitsstrahl eingekoppelten Laserstrahls, der vorzugsweise durch Totalreflexion an der Innenwand des Flüssigkeitsstrahls auf die Substratoberfläche geleitet wird, wo er ein lokal begrenztes Aufheizen der Oberfläche hervorruft. Der Flüssigkeitsstrahl dient dabei als flüssiger Lichtleiter variabler Länge für den Laserstrahl, der so lange fokussiert bleibt, wie der Flüssigkeitsstrahl seine kompakte Strahllänge und seine Laminarität beibehält. Ebenso übernimmt der Flüssigkeitsstrahl die Aufgabe des Ätzmedientransports an den Prozessherd auf der Substratoberfläche.

Der Laserstrahl besitzt eine doppelte Aufgabe: Einerseits sorgt er für die thermische Abtrag des Substrats, sofern diese erwünscht ist, andererseits ermöglicht er durch seinen thermischen Effekt eine Zersetzung der Bor-Quelle im Bereich des Laserspots.

Der Flüssigkeitsstrahl besitzt in der Regel einen Durchmesser von 10 bis 500 μm , bevorzugt jedoch von 20 bis 100 μm . Das Aufheizen der Substrat-Oberfläche mit Hilfe des Laserstrahls bleibt vorzugsweise auf den Strahldurchmesser des Flüssigkeitsstrahls begrenzt. Jenseits des Strahlfokus besitzt die Substratoberfläche eine Umgebungstemperatur von i.d.R. 25 °C. Auf diese Weise wird die lokal hoch selektive Prozessierung der Substrat-Oberfläche erst möglich.

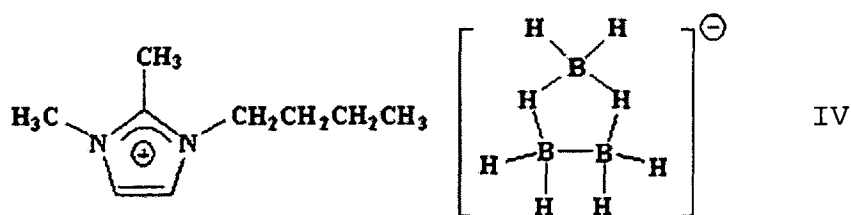
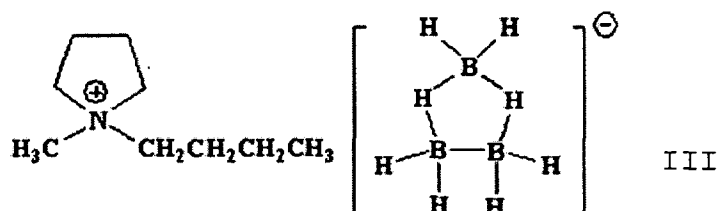
Im heißen Fokusbereich des Laser-/Flüssigkeitsstrahls kann hingegen die Schmelztemperatur des Siliziums überschritten werden. Unter diesen Bedingungen zersetzen sich die vom Flüssigkeitsstrahl auf die Substratoberfläche aufgebrachten Substanzen in ihre Atome, welche dann in das Substrat eindiffundieren.

Der Flüssigkeitsstrahl besitzt eine hohe Fließgeschwindigkeit, in der Regel zwischen 20 und 500 m/s und entfaltet dabei einen bedeutenden mechanischen Impuls, der die Abfallprodukte des Prozesses zügig vom Reaktionsherd abtransportiert.

Die Reinigung der Substratoberfläche übernehmen zwei Düsen, welche direkt auf die Substratoberfläche gerichtet sind. Eine Düse umspült den Reaktionsherd radial mit deionisiertem Wasser, die andere, bei der es sich um ein Druckluftgebläse handelt, entfernt den Flüssigkeitsfilm von der Oberfläche.

Die maximale Verfahrensgeschwindigkeit des Substrathalters relativ zum Laser-Flüssigkeitsstrahl beträgt bis zu 1000 mm/s.

Erfindungsgemäß werden ebenso Bor-Verbindungen gemäß den Formeln III und IV



bereitgestellt. Diese Verbindungen ermöglichen eine besonders effiziente und schnelle Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Erfindungsgemäß wird ebenso eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, wie es zuvor beschrieben wurde, bereitgestellt, das eine Düseneinheit mit
5 einem Fenster zum Einkoppeln eines Laserstrahls, eine Laserstrahlquelle, eine Flüssigkeitszufuhr für mindestens eine Bor-Verbindung als Dotanden und eine auf eine Oberfläche des Substrats gerichtete Düsenöffnung aufweist.

10 In einer ersten Variante sind die Düseneinheit und die Laserstrahlquelle mit einer Führungsvorrichtung zum gesteuerten Führen der Düseneinheit über die zu strukturierende Oberfläche gekoppelt.

15 In einer weiteren Alternative sind die Düseneinheit und die Laserstrahlquelle stationär und das Substrat ist mit einer Führungsvorrichtung zum gesteuerten Führen des Substrats im Verhältnis zur Düseneinheit
20 und der Laserstrahlquelle gekoppelt.

Verwendung findet das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere bei der Herstellung von Solarzellen oder bei anderen Be- bzw. Verarbeitungsverfahren für Halbleiter.
25

Anhand der nachfolgenden Beispiele und Figuren soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigten speziellen
30 Ausführungsformen einschränken zu wollen.

Fig. 1 zeigt ein Tiefenprofil der Bor-Atom-Konzentration in einem dotierten Bereich anhand einer SIMS-Messung in einem Diagramm.
35

Fig. 2 zeigt anhand eines Diagramms eine Vier-
spitzenmessung eines 30x30 mm²-Feldes,
das aus 1500 mit Bor dotierten LCP-Linien
mit 20 µm Abstand besteht. Die Durch-
schnittslaserleistung betrug hier 0,6 W,
die Geschwindigkeit 50 mm/s und die La-
serfrequenz 35 kHz.

Beispiel 1

Eine Ausführung der Erfindung sieht als Lösemittel
hochreines Wasser vor, in dem als Bor-Quelle Natrium-
oder Kaliumborhydrid (NaBH₄ oder KBH₄) gelöst ist. Die
Lösung besitzt einen pH-Wert von 14. In diesem Zu-
stand sind beide Substanzen in wässriger Lösung sta-
bil. Die Konzentration beider Spezies beträgt bei-
spielsweise 12 Gew.-%. Als Laserlichtquelle dient da-
bei ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser der Wellen-
länge 532 nm und der Leistung von 2 Watt. Die Fließ-
geschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahls beträgt bei-
spielsweise 150 m/s. Die Fahrgeschwindigkeit des Sub-
strats relativ zum Flüssigkeitsstrahl beträgt
200 mm/s.

Eine derartig prozessierte Oberfläche mit einem
Flächenwiderstand von 520 Ohm/Square vor der Prozes-
sierung besitzt nach der Prozessierung eine Oberflä-
chendotierkonzentration von über 10²⁰ Bor-Atomen/cm³
und einen Oberflächenwiderstand von 60 Ohm/Square bei
einem Spurabstand von 20µm. Flächenwiderstandsmessung
des prozessierten Bereichs (Breite: 30 mm) und Tiefen-
Dotierprofil einer prozessierten Spur sind in Fig. 1
und Fig. 2 dargestellt.

Beispiel 2

Eine weitere Ausführung der Erfindung sieht als Löse-
mittel ebenfalls hochreines Wasser vor. Als Bor-
Quelle dient hier Kaliumdodecahydrododecaborat
($K_2B_{12}H_{12}$). Die Lösung besitzt einen pH-Wert von 12.
Die Konzentration der Bor-Quelle in Lösung beträgt
auch hier 10 Gew.-%. Als Laserlichtquelle dient dabei
ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser der Wellenlänge
532 nm und der Leistung von 4 Watt. Die Fließge-
schwindigkeit des Flüssigkeitsstrahls beträgt bei-
spielsweise 100 m/s. Die Fahrgeschwindigkeit des Sub-
strats relativ zum Flüssigkeitsstrahl beträgt
50 mm/s.

Beispiel 3a

Ein weiteres Ausführungsbeispiel sieht als Lösungs-
mittel für die Bor-Quelle Methylenchlorid vor. Als
Bor-Quelle dient hier Butyldimethylimidazolium-
octahydrotriborat ($BDMIM^+ B_3H_8^-$). Die Konzentration
der Bor-Quelle beträgt 1 mol/L. Alternativ kann als
Bor-Quelle auch Butylmethylpyrrolidiniumoctahydrotri-
borat verwendet werden ($BMP^+ B_3H_8^-$). Als Laserlicht-
quelle dient dabei ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-
Laser der Wellenlänge 532 nm und der Leistung von 2
Watt. Die Fließgeschwindigkeit des Flüssigkeits-
strahls beträgt beispielsweise 100 m/s. Die Fahrge-
schwindigkeit des Substrats relativ zum Flüssigkeits-
strahl beträgt 50 mm/s.

Beispiel 3b

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird vollstän-
dig auf ein Lösungsmittel verzichtet, da die in Bei-
spiel 3a erwähnten Bor-Quellen unter Standardbedin-

gungen Flüssigkeiten sind. Sie können daher auch direkt ohne weitere Zusätze als Strahlmedium dienen.

Die Experimentparameter sind in diesem Fall gleich
5 jenen aus Beispiel 3a.

Beispiel 3c

10 In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird als Lösungsmittel Butyldimethylimidazolium-octahydrotriborat ($\text{BDMIM}^+ \text{B}_3\text{H}_8^-$) verwendet. Das Lösungsmittel ist gleichzeitig auch eine Bor-Quelle. Als zusätzliche Bor-Quelle befindet sich in Lösung noch NaBH_4 gelöst.
15 Die Konzentration an NaBH_4 in der Lösung beträgt 0,5 mol/L.

Die Experimentparameter sind auch in diesem Fall gleich jenen aus Beispiel 3a.

20 Optional kann als zusätzliche Bor-Quelle an Stelle von NaBH_4 auch Diboran B_2H_6 verwendet werden, das in der ionischen Flüssigkeit ebenfalls in begrenztem Umfang löslich ist, z.B. in einer Konzentration von 0,01 mol/L.

25

Beispiel 4

Ein weiteres Ausführungsbeispiel sieht als Lösungsmittel ein Gemisch aus Perfluor-tri-Tertbutylamin und
30 Perfluordecalin vor. Als Bor-Quelle dient hier Diboran, das gasförmig in dem besagten Flüssigkeitsgemisch in der Konzentration 0,05 mol/L gelöst ist. Als Laserlichtquelle dient dabei ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 532 nm und der Leistung
35 von 2 Watt. Die Fließgeschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahls beträgt beispielsweise 100 m/s. Die

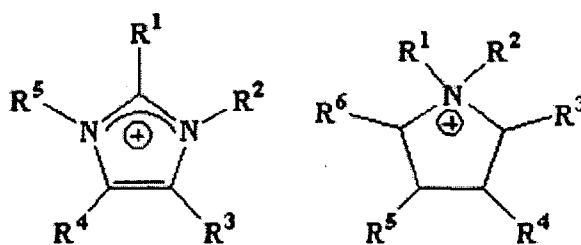
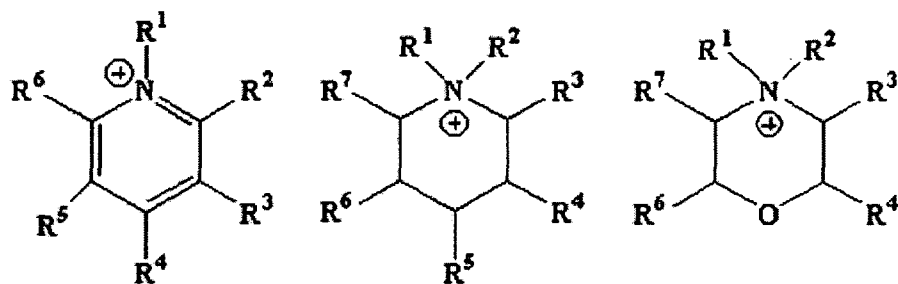
Fahrgeschwindigkeit des Substrats relativ zum Flüssigkeitsstrahl beträgt 50 mm/s.

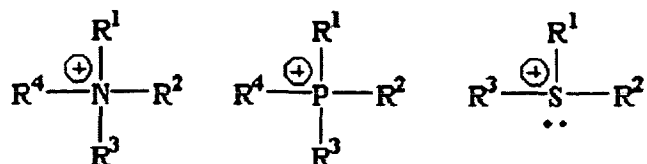
5 Patentansprüche

1. Verfahren zur simultanen Mikrostrukturierung und Dotierung von Halbleitersubstraten, bei dem ein auf die Substratoberfläche gerichteter und mindestens eine Bor-Verbindung als Dotanden enthaltender Flüssigkeitsstrahl über die zu strukturierenden Bereiche des Substrats geführt wird, wobei in den Flüssigkeitsstrahl ein Laserstrahl eingekoppelt wird, wodurch die Substratoberfläche durch den Laserstrahl lokal aufgeheizt und dadurch zumindest bereichsweise strukturiert wird und in den strukturierten Bereichen eine Diffusion von Boratomen in das Halbleitersubstrat erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bor-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkaliborhydriden, Di-Boranen, Poly-Boranen, Bor-Wasserstoff-Clustern, in denen kovalente (Mehrzentren-) Bindungen ausschließlich zwischen Bor-Atomen untereinander oder Bor-Atomen und Wasserstoff-Atomen vorhanden sind, wobei die Cluster entweder elektrisch neutral oder in ionischer Form als Anionen vorliegen können.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kationen zu den anionischen Bor-Clustern ausgewählt sind aus der

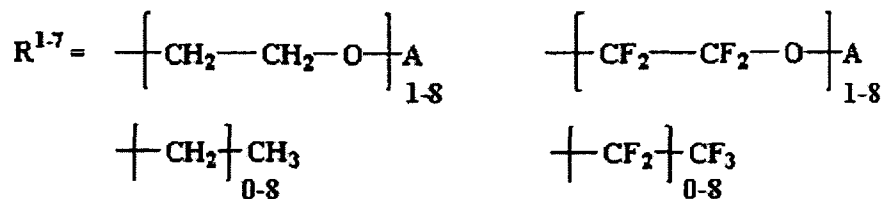
Gruppe der tertiären oder quartären Alkyl- oder (Alkyl-)Phenyl-Ammoniumsalze, der tertiären oder quartären Alkyl- oder (Alkyl-)Phenyl-Phosphoniumsalze, der tertiären Alkyl- oder (Alkyl-)Phenyl-Sulfoniumsalze, der Pyrimidinium-Ionen, der Morpholinium-Ionen, der Piperidinium-Ionen, der Imidazolium-Ionen, der Pyrrolidinium-Ionen und weiteren heterocyclischen Derivaten der besagten Verbindungen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kationen zu den Bor-Clustern folgende Strukturgerüste aufweisen:

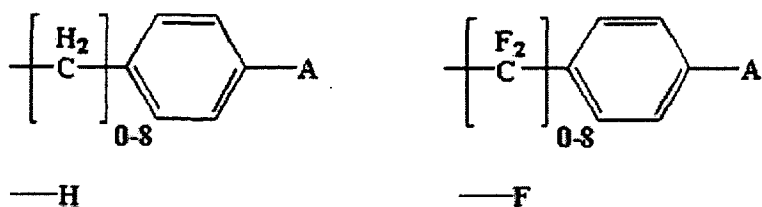




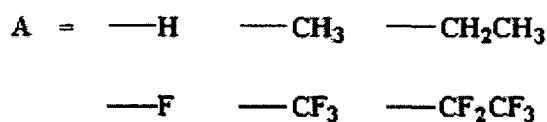
5



10



15



20

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Bor-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkaliborhydriden, Alkalidodecahydrododecaboraten, Butyldimethylpyrrolidinium-octahydrotriborat, Butyldimethylimidazolium-octahydrotriborat und Mischungen hiervon.

25

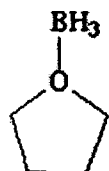
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Bor-Verbindung in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel gelöst wird.

30

7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel im
Wesentlichen frei von gebundenem Sauerstoff-
Atomen ist, bevorzugt perfluorierte Kohlenstoff-
verbindungen und besonders bevorzugt Perfluorhe-
xan, Perfluorheptan, Perfluor-tri-tertbutylamin,
Perfluordecalin und Perfluor-N-propylmorpholin.

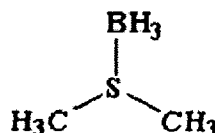
8. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass das Lösemittel aus-
gewählt ist aus der Reihe der schwer entflamm-
baren Ether, bevorzugt Di-tert-Butylether und
Ethyl-tert-Butylether

9. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel
eine organische Verbindung ist, die mit der Bor-
Verbindung Lewis-Säure-Base-Addukte, insbesonde-
re gemäß der Formeln I und II bildet.



I

Boran-Tetrahydrofuran-Komplex



II

Boran-Dimethylsulfid-Komplex

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigkeits-
strahl zusätzlich eine Aluminiumverbindung ent-
hält.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumver-
bindung ausgewählt ist aus der Gruppe der Alumi-
nium-Verbindungen, in denen das Aluminium-Atom

ausschließlich an Wasserstoff-Atome, weitere Aluminium-Atome oder Kohlenstoff-Atome kovalent gebunden ist.

- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminium-
verbindung Natriumaluminiumhydrid, Al_2H_6 oder
ein Tetraalkylaluminat ist.
- 10 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
dadurch gekennzeichnet, dass der Laserstrahl
durch Totalreflexion im Flüssigkeitsstrahl ge-
führt wird und der Flüssigkeitsstrahl bevorzugt
laminar ist.
- 15 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssig-
keitsstrahl einen Durchmesser im Bereich von 10
bis 500 μm , insbesondere von 20 bis 100 μm auf-
weist.
- 20 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
dadurch gekennzeichnet, dass die lokale Aufhei-
zung der Substratoberfläche auf den durch den
Flüssigkeitsstrahl definierten Bereich auf der
Substratoberfläche begrenzt ist.
- 25 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,
dadurch gekennzeichnet, dass eine lokale Aufhei-
zung der Substratoberfläche derart erfolgt, dass
eine Dissoziation der mindestens einen Bor-
30 Verbindung erfolgt.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprü-
che,

dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Glas, siliziumhaltige Keramiken und deren Verbunden.

5

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturierung eine Kantenisolation einer Silicium-Solarzelle, insbesondere für eine rückseitenkontaktierte oder nachträglich metallisierte Solarzelle ist.

10

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die hervorgerufene Dotierung die Schaffung eines hoch positiv (p^+) dotierten Emitters in einem Halbleiterbauelement, insbesondere einer Solarzelle, vorsieht.

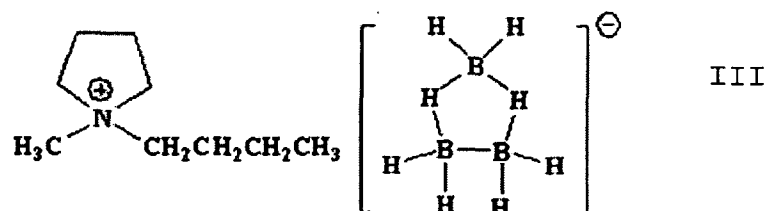
15

20. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der hoch p^+ -dotierte Emitter als Diffusionsbarriere für ein darauf aufgetragenes Kontaktmetall dient.

20

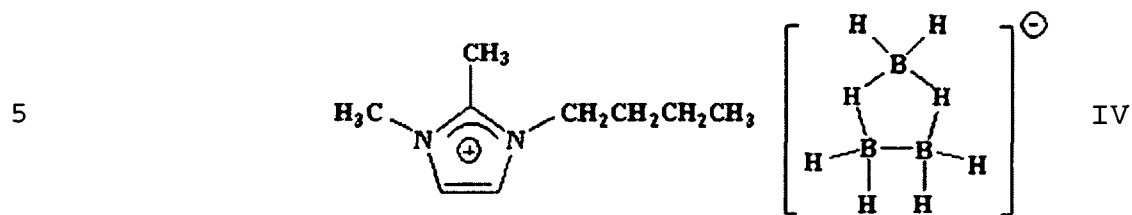
21. Bor-Verbindung der Formel III:

25

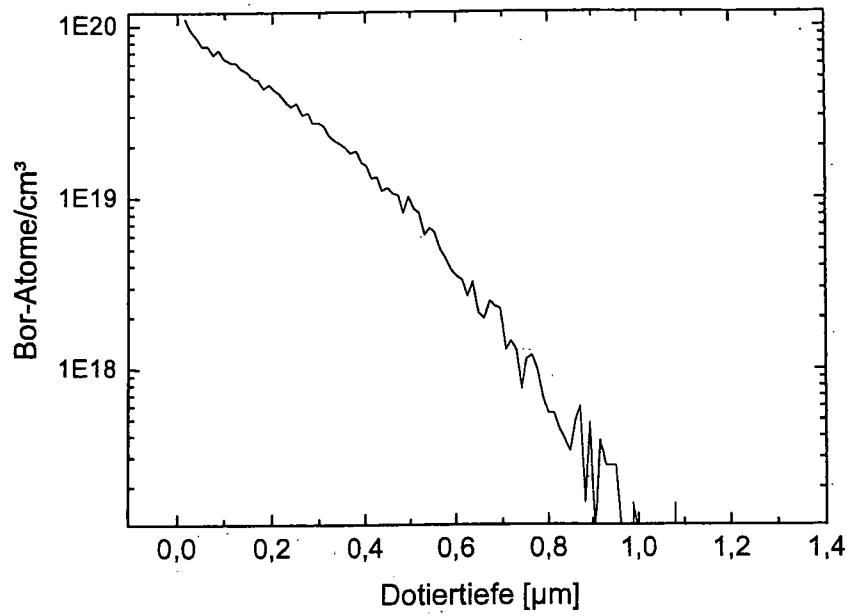


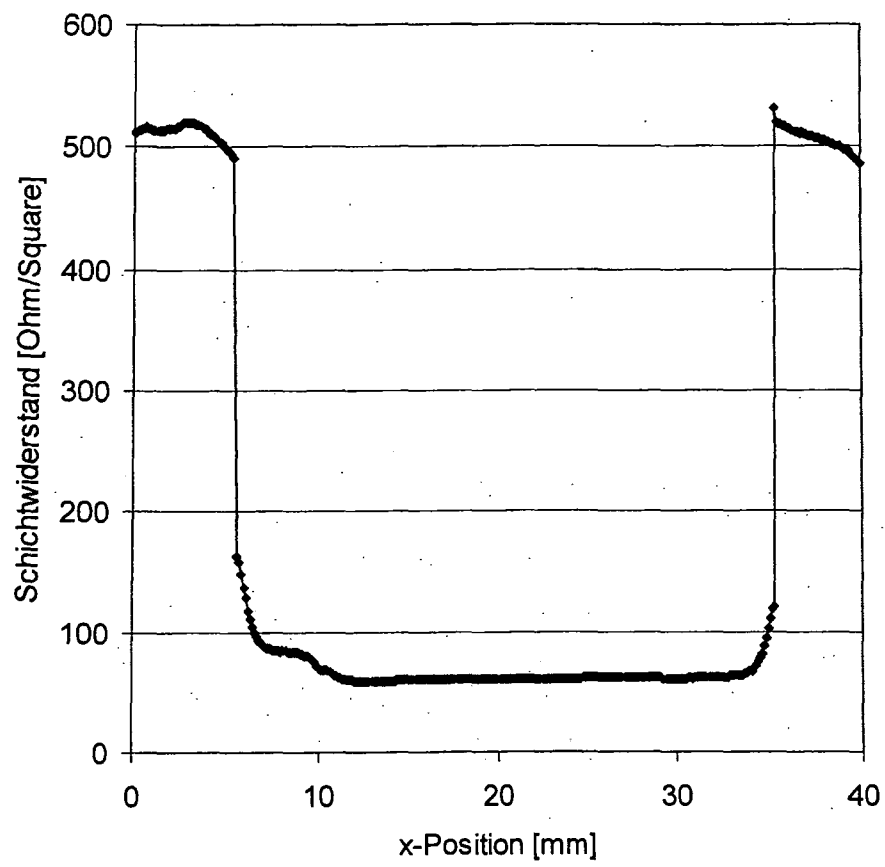
30

22. Bor-Verbindung der Formel IV:



- 10 23. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 umfassend eine Düsen-
seneinheit mit einem Fenster zum Einkoppeln eines Laserstrahls, eine Laserstrahlquelle, eine Flüssigkeitszufuhr für mindestens eine Bor-
15 Verbindung als Dotanden und eine auf eine Oberfläche des Substrats gerichtete Düsenöffnung.
24. Vorrichtung nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, dass die Düsen-
einheit und die Laserstrahlquelle mit einer Führungsvor-
richtung zum gesteuerten Führen der Düsen-
20 einheit über die zu strukturierende Oberfläche gekoppelt ist.
25. Vorrichtung nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, dass die Düsen-
einheit und die Laserstrahlquelle stationär sind und das
25 Substrat mit einer Führungsvorrichtung zum ge-
steuerten Führen des Substrats im Verhältnis zur
Düsen-
einheit und der Laserstrahlquelle gekoppelt ist.

**Fig. 1**

**Fig. 2**