

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 408 158 B

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

2175/98

(51) Int. Cl.⁷: **H01L 31/18**

(22) Anmeldetag:

28.12.1998

H01L 31/042, C25D 5/02, 7/12

(42) Beginn der Patentdauer:

15.01.2001

(45) Ausgabetag:

25.09.2001

(56) Entgegenhaltungen:

DE 2262021C2 DE 2008653B2 DD 248817A1
DE 4318663C1 DE 3643898A DE 3235493C
WO 9119323A JP 05200851A JP 53078940A

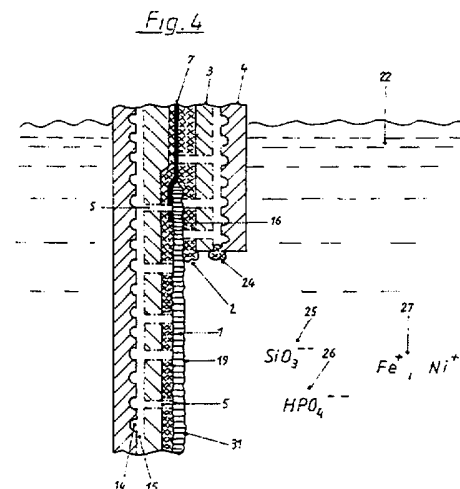
(73) Patentinhaber:

KRÖNER FRIEDRICH DR.
A-9500 VILLACH, KÄRNTEN (AT).

(54) MASKE ZUR STRUKTURIERTEN, ELEKTROCHEMISCHEN BEARBEITUNG EINES SILIZIUMPLÄTTCHENS FÜR DIE SOLARZELLENHERSTELLUNG

AT 408 158 B

(57) Eine, entsprechend einem frei wählbaren Muster, teilweise naßchemische bzw. elektrochemische Bearbeitung der Oberfläche (19) eines Siliziumplättchens (1) für die Solarzellenherstellung, wird mit einer Maske, Fig.4, erreicht, die durch die Evakuierung eines in ihrem Inneren liegenden Hohlraumsystems (14),(15), und die Ausbildung geeigneter Verbindungen zu der dem Siliziumplättchen zugewandten Seite (5) an besagtes Siliziumplättchen gepreßt wird, wobei ein oberflächlich angeordneter Kautschuk (2) für eine säure- und laugendichte Abdeckung der nicht zu bearbeitenden Flächen (16) sorgt.



Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur strukturierten, elektrochemischen bzw. naßchemischen Oberflächenbehandlung eines Siliziumplättchens für die Solarzellenherstellung.

Die strukturierte Oberflächenbehandlung, bei der nur ein Teilbereich des Siliziumplättchens entsprechend eines gewünschten Musters bearbeitet werden soll, betrifft die Prozeßschritte

- 5 - Abscheidung einer dotierstoffhaltigen Siliziumoxidschicht aus der wässrigen Phase nur auf einer Seite des Siliziumplättchens, unter Berücksichtigung eines schmalen Randausschlusses
- galvanische Abscheidung einer Metallisierungsschicht entsprechend einem gewünschten Muster zur Optimierung des Wirkungsgrades der Solarzelle
- 10 - strukturierte Abätzung einer Siliziumoxidschicht vor der Abscheidung der Metallisierung mit derselben Maske.

Die Aufgabe der Erfindung ist also die Konstruktion einer wiederverwendbaren Maske, die die nicht zu bearbeitenden Teilgebiete der Oberfläche säure- und laugendicht abzudecken vermag.

Die Erfindung zielt darauf ab, die derzeit sehr teuren Herstellungskosten von Solarzellen aus kristallinem Silizium zu reduzieren, indem weniger gefährliche und einfacher zu entsorgende Verbrauchsmaterialien zur Anwendung gelangen können. Kristallines, hochreines Silizium ist das gebräuchlichste Grundmaterial zur Herstellung von Solarzellen, und ist auch das Ausgangsmaterial für die Verfahren, die mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung möglich gemacht werden.

Der Stand der Technik zur Herstellung von Solarzellen leitet sich historisch zu wesentlichen Merkmalen aus den Fertigungsverfahren der Mikroelektronik ab, welche hinsichtlich ihrer Strukturweiten, ihrer exakten Gleichförmigkeit von Schichtdicken und Schichteigenschaften, und hinsichtlich ihrer Reinheitsansprüche für die Photovoltaik unnotwendig teuer sind. Ein typisches Beispiel der Herstellung von Solarzellen aus kristallinem, Bor-dotiertem Silizium, so weit die Erfindung betroffen ist, lautet wie folgt:

- 25 - Versiegelung mit einem hochtemperaturfesten Flüssiggas von einer Seite und des Randes des Siliziumplättchens, das als Ausgangsmaterial für die Solarzelle dient
- Bildung eines phosphorhaltigen Oxids bei hoher Temperatur mit Sauerstoff und einem phosphorhaltigen Gas
- Besprühung mit einem phosphorhaltigen, metallorganisch gelöstem Siliziumoxid als Alternative zu vorigen zwei Prozeßschritten, wie beispielsweise in der Patentschrift DE 2262021 C2 beschrieben ist
- 30 - Eindiffusion des Phosphors und gleichzeitige elektrische Aktivierung desselben im Silizium-Kristallgitter
- Abätzen des dabei üblicherweise entstehenden Glases in Flußsäure
- 35 - Aufbringen einer Silberpaste im Siebdruckverfahren entsprechend dem gewünschten Metallisierungsmuster, und zwar in zwei Schritten für die Vorder- und Rückseite der Solarzelle jeweils
- Einbrennen der Silberpaste
- Abscheiden einer Antireflexschicht, üblicherweise aus Titanoxid, mit einem CVD-Schritt

Einige der angegebenen Verfahrensschritte arbeiten mit Prozeßgasen oder zumindest mit aufwendig herzustellenden metallorganischen Verbrauchsmaterialien, wie zum Beispiel in der Auslegeschrift DT 2008653 B2 beschrieben ist, was besonders bei Gefahrenstoffen, wie z.B. Phosphin, einen entsprechenden Aufwand für die Sicherheit und Entsorgung nach sich zieht.

Besonders nachteilig sind die Herstellungsmethoden der Mikroelektronik dann, wenn die Oberfläche der Solarzelle mit einem Oxid passiviert werden soll. Ein solches Oxid verringert die Oberflächenrekombination der elektrischen Ladungsträger im Halbleiter Silizium, und erhöht somit den Wirkungsgrad von typisch 15% auf typisch 20%. In jenen Teilgebieten, wo die Metallisierung zur Abfuhr des elektrischen Stromes ausgebildet werden soll, muß jedoch besagtes Oxid wieder abgeätzt werden. Dazu, und zur Ausbildung der Metallisierung, bedient man sich im Laborversuch zweier aufeinander zu justierender Photolithographieschritte, die durch die Verwendung teurer Maschinen und des ebenfalls teuren, nur einmal verwendbaren photosensitiven Lackes, gekennzeichnet sind. Solche Solarzellen mit wesentlich erhöhtem Wirkungsgrad wurden in mehreren Labors nachgewiesen, sind derzeit aber noch nicht am Markt erhältlich. Während die benötigten Ortsauflösungen der Mikroelektronik größenordnungsmäßig 1 µm betragen, die der Photovoltaik jedoch typisch 2/10 mm, und außerdem ein einzelner Defekt in der Größe von weniger als 1 µm einen ganzen Mikro-Chip funktionsunfähig machen kann, die Qualität einer Solarzelle andererseits aber nur unmessbar beeinträchtigt, sind die Anforderungen der Photovoltaik betreffend Strukturie-

runzungsmethoden und Defektdichte ebenfalls deutlich geringer.

Erst teilweise sind Verfahren und Maschinen im Einsatz, die den Erfordernissen der Photovoltaik entsprechend konstruiert und optimiert sind.

Um mit ungiftigen, anorganischen, in der wässrigen Phase gelösten Gebrauchsstoffen die für die Solarzellenherstellung benötigten Schichten herstellen bzw. abätzen zu können, und um ein Photolithographie-Verfahren zur Wegätzung eines Siliziumoxids am Ort der Metallisierung vermeiden zu können, ist es die Aufgabe der gegenständlichen Erfindung eine wiederverwendbare Maske, oder einen Satz von solchen Masken, zu konstruieren, der die selektive Bearbeitung der Oberfläche der herzustellenden Solarzelle mit naßchemischen, resp. elektrochemischen Verfahren ermöglicht.

Dies wird dadurch erreicht, daß die äußere, dem Siliziumplättchen zugekehrte Seite der Maske mit einem chemikalienbeständigen Material mit einem Elastizitätsmodul von Kautschuk beschichtet ist, eine ebene Formgebung der Maske durch zwei ebene, planparallele, feste Körper realisiert ist, in deren gemeinsamer Grenzfläche sich ein überall verbundenes System von Hohlräumen befindet, zu welchem Bohrungen von der dem Siliziumplättchen zugewandten Seite führen, und besagtes System von Hohlräumen an geeigneten Stellen an eine Vakuumpumpe angeschlossen wird, sodaß der Differenzdruck zwischen Atmosphärendruck und dem Druckniveau der Vakuumpumpe besagten Kautschuk oder kautschukartiges Material so an das Siliziumplättchen preßt, daß die nicht zu bearbeitenden Flächen unter Berücksichtigung ihrer charakteristischen, mikroskopischen Unebenheiten säure- und laugendicht abgedeckt werden.

Im entfernten Sinn werden ähnliche Ziele in der Patentschrift DD 248817 A1 angestrebt, jedoch ist die Auswahl der Muster dort beschränkter, und die Kraftübertragung zwischen Werkstück und Maske erfolgt auf grundsätzlich andere Art.

Dadurch, daß die Berührung der Maske mit dem Siliziumplättchen gewährleistet werden muß, ist es möglich, an geeigneten Stellen über besagten Kautschuk eine dünne Metallfolie anzubringen, und somit das Siliziumplättchen für eine elektrochemische Behandlung galvanisch anzuschließen.

Besagter Kautschuk oder besagtes kautschukartiges Material zur Abdichtung muß nicht unbedingt ganzflächig am Siliziumplättchen anliegen, auch eine Ausbildung derart, daß der abdichtende Kautschuk resp. kautschukartiges Material nur entlang der Konturen des Musters der Maske in Form einer Lippe ausgebildet ist, die sich ähnlich einem O-Ring bei der Anpressung des Siliziumplättchens an die Maske verkeilt, ist möglich.

Die besagten planparallelen, festen Körper können so angefertigt sein, daß das System von Hohlräumen durch Ausbildung von parallelen Nuten realisiert ist, die in den beiden planparallelen, festen Körpern jeweils im rechten Winkel zueinander angeordnet sind.

Aber auch eine Ausfertigung derart, daß zwischen den zwei planparallelen, festen Körpern ein feinmaschiges Gitter zur Erzeugung des besagten Hohlraumes angeordnet ist, ist möglich.

Die innen liegenden festen Körper der Maske gestatten Freiheiten bezüglich deren Materialwahl, und somit ist es möglich sie so auszufertigen, daß wenigstens einer der planparallelen Körper aus einem leitfähigen, resp. aus einem ferromagnetischen oder weichmagnetischen Material besteht, welches an einer geeigneten Stelle an ein unabhängiges, elektrisches Potential resp. an einen magnetischen Kreis angeschlossen werden kann. Unabhängige elektromagnetische Potentiale ermöglichen einen zusätzlichen Freiheitsgrad der chemischen Reaktionen, der prinzipiell neue Möglichkeiten in der Art der Reaktion erlauben kann, oder zumindest, besonders bei magnetischen Feldern, den Transport der Ionen und Reaktionsprodukte zur reagierenden Elektrode, also zum Siliziumplättchen, vorteilhaft beeinflussen kann.

Da in Halbleitern mittels Licht generierte elektrische Ladungsträger grundsätzlich neue, chemische Reaktionen an deren Oberfläche ermöglichen, besteht eine alternative Ausfertigung der Erfindung darin, daß wenigstens der dem Siliziumplättchen zugekehrte planparallele Körper aus einem transparenten Material ausgebildet ist, in welches an einer geeigneten Stelle Licht eingekoppelt werden kann.

Fig.1. zeigt einen Anwendungsfall zweier erfindungsgemäßer Masken im Schnitt. Es ist das Beispiel der Strukturgebung für die einseitige, elektrochemische resp. naßchemische Abscheidung einer phosphorhaltigen Siliziumoxidschicht unter Beachtung eines schmalen Randausschlusses dargestellt.

Fig.2. zeigt im Schrägriß schematisch besagte Strukturgebung für die einseitige Dotierung des Siliziumplättchens als Beispiel.

Fig.3. zeigt ein typisches Muster einer Metallisierung einer Solarzelle, der besseren Darstellbarkeit wegen vereinfacht und maßstäblich nicht korrekt.

5 Fig.4. zeigt in Form eines vergrößerten Ausschnitts von Fig. 1, die Funktion der einzelnen Bestandteile zweier Masken, je eine für die Vorderseiten- und Rückseitenstruktur der Solarzelle respektive.

10 Fig.5. zeigt eine alternative Ausführung des Kautschuks, derart, daß dieser nur in Form einer Lippe, entlang den Konturen der Struktur, in der Funktionsweise einem O-Ring gleichend, ausgebildet ist.

Fig.6. zeigt eine alternative Ausführung des evakuierbaren Hohlraumsystems, indem die zwei steifen Teile der Maske mit einem feinmaschigen Gitter voneinander abgestützt sind.

Im folgenden möge die Erfindung ihrer Zielsetzung der Solarzellenherstellung gemäß näher erläutert werden.

15 Wie in Fig. 1 gezeigt, soll der vorzugsweise mit Bor dotierte Silizium-Wafer (1) nur an seiner Vorderseite (19) unter Beachtung eines gewissen Randausschlusses (20) mit einem phosphorhaltigen Siliziumoxid belegt werden, welches als Diffusionsquelle für den eigentlichen Dotierungsprozeß bei hoher Temperatur dient, welcher in diesem Fall eben unter Vermeidung von phosphorhaltigen Prozeßgasen ablaufen kann.

20 Zur Erreichung unter anderem dieses Zieles dient die gegenständliche Maske mit ihren Bestandteilen resp. Merkmalen wie folgt und in Fig.4 dargestellt ist:

25 Eine dem Siliziumplättchen zugekehrte Schicht aus einem säure- und laugenresistentem Material mit äußerst geringem Elastizitätsmodul (2), vorzugsweise eines fluorisierten Kautschuks, hat die Aufgabe, sich unter Einwirkung eines äußeren Druckes in der Größenordnung des Atmosphärendruckes durch elastische Verformung überall an die Oberfläche des Siliziumplättchens (1) anzuschmiegen, um die nicht zu bearbeitenden Flächen (16) säure- und laugendicht abzuschließen. Auf diese Art mögen lokale Unebenheiten (31) des Silizium-Wafers ausgeglichen werden. Solche lokalen Unebenheiten können einerseits bei einem bandgezogenen Solarzellen-Silizium in Form einer schwachen Welligkeit vorliegen, es sind aber auch Methoden bekannt, eine ca. 1 µm tiefe Pyramidenlandschaft in die Oberfläche eines monokristallinen Siliziums zu ätzen, welcher 30 Kontur sich besagter Kautschuk (2) dann ebenfalls anpassen muß.

Der weitere Schichtaufbau der erfindungsgemäßen Maske besteht beispielsweise aus zwei dünnen Platten (3) und (4) eines biegeelastischen Materials, die vorzugsweise derart bemessen sind, daß einerseits die ganze, strukturierte Maske hinreichend eben ist, damit sich der Silizium-Wafer, der selbst üblicherweise einen hohen Grad an Ebenheit aufweist, ohne weitere Hilfsrichtungen mittels des nachfolgend beschriebenen Mechanismus an die Maske ansaugt. Andererseits ist es vorteilhaft, wenn die ganze Maske dünn genug ist, damit Strukturbreiten von wenigen zehntel Millimeter noch vernünftig durch spanabhebendes Bearbeiten hergestellt werden können.

40 Außerdem darf das Verhältnis von schmalen Strukturen, also Schlitzen, zu der gesamten Dicke der Maske nicht so ungünstig sein, daß der Transport von Ionen im Elektrolyten (22) zur Oberfläche des Siliziumplättchens, und der Abtransport von Reaktionsprodukten, insbesondere von sich bildenden Gasbläschen, beeinträchtigt ist.

50 Besagter Mechanismus zum Ansaugen des Siliziumplättchens möge bewerkstelligt werden, indem in der Mitte der besagten planparallelen Körper (3) und (4) ein überall verbundenes System von Hohlräumen (14), (15), oder (21), geschaffen wird, und von diesem Bohrungen (5) zu der dem Silizium-Wafer zugewandten Seite führen, und sodann besagtes, überall verbundenes System von Hohlräumen an geeigneten Stellen, (9) und (10) in Fig. 2, mit einer Vakuumpumpe verbunden wird, damit schließlich das Werkstück an seinen nicht zu bearbeitenden Flächen (16) mit dem Differenzdruck zwischen Atmosphärendruck und dem Druckniveau der Vakuumpumpe an die Maske gepreßt wird.

Selbstverständlich muß gewährleistet werden, daß das Hohlraumsystem entlang der Kanten der Konturen des Musters (24) ebenfalls versiegelt ist, und auch die übrige Oberfläche der Maske chemikalienbeständig ist.

55 Der Vorgang des Anpressens des Silizium-Wafers möge vor einer elektrochemischen Behandlung, außerhalb des Bades, stattfinden.

Damit der Silizium-Wafer im elektrochemischen Bad als reaktive Elektrode fungieren kann, wird eine dünne Metallfolie, (7), (8) in Fig. 4 und 2 respektive, auf einen Teil des Kautschuks (2) aufgebracht, entlang der die Verbindung zum Stromkreis erfolgt.

Soll beispielsweise eine phosphorhaltige Schicht, die sich als Diffusionsquelle eignet, einseitig, unter Beachtung eines gewissen Randausschlusses (16), abgeschieden werden, so ist in die vordere Maske im Bereiche (11) in Fig. 2 mittels spanabhebender Fertigung eine Öffnung geschaffen, und die hintere Maske weist in diesem Fall keine Öffnung auf. Es sind aus der Literatur Methoden bekannt, Silizium-Oxid-Ionen, (25) in Fig. 4, mit ungiftigen Chemikalien herzustellen, und auch Möglichkeiten, diesen Ionen Phosphationen (26) beizumengen, um besagte Siliziumoxidschicht mit Phosphor zu dotieren, sind hinreichend bekannt.

Eine anodische Abscheidung bietet überdies den Vorteil, daß im Silizium störende Metallionen (27), die als Kontaminationen im Bad vorliegen können, vorzugsweise zur Kathode wandern, und somit mit weniger gereinigten, billigeren Rohstoffen das Auslangen gefunden werden kann.

Soll hingegen ein typisches Metallisierungsmuster auf die Oberfläche der Solarzelle aufgebracht werden, so erfolgt die galvanische Abscheidung des Metalls an der Vorderseite durch die Öffnungen (12) in Fig. 3, und an der Rückseite ganzflächig durch die Öffnung (13), wobei wiederum der Rand zur Vermeidung von Kurzschlüssen an der fertigen Solarzelle von der Bearbeitung ausgespart bleibt.

Ein eventuelles, den Wirkungsgrad erhöhendes Oxid läßt sich mit derselben Maske vor der Metallisierung strukturiert abätzen, wozu sich zum Beispiel verdünnte Flußsäure anbietet.

Besagtes System von Hohlräumen kann in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung realisiert werden, indem in den einen der beiden planparallelen Körper, (3) und (4) in Fig. 4, parallele Nuten in der einen Raumrichtung eingefräst sind, und im anderen der beiden Körper die Nuten sich im rechten Winkel dazu befinden. Eine alternative Ausgestaltung der Erfindung ist die Verbindung zweier steifer, dünner Platten über ein zwischen ihnen liegendes, feinmaschiges Gitter, (21) in Fig. 6.

Anstelle der ganzflächigen Kautschukschicht (2) ist eine alternative Ausgestaltung der Erfindung eine Maske, bei der besagter Kautschuk oder kautschukartiges Material wie eine Lippe (17) nur entlang der Konturen des gewünschten Musters angefertigt wird, und bei Kontakt mit dem Siliziumplättchen sich ähnlich wie ein O-Ring entlang der Kontur verkeilt (18), sh. Fig. 5 und 6.

Durch die geeignete Materialwahl kann an die planparallelen Körper (3) und (4) ein unabhängiges Potential angelegt werden, oder die Einkoppelung in einen magnetischen Kreis bewerkstelligt werden, oder die Zufuhr von Licht erzielt werden, was insbesondere elektrochemischen Prozessen auf Halbleiteroberflächen zusätzliche Freiheitsgrade ermöglichen kann.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Mehrschichtig aufgebaute, mit einem frei wählbaren Muster mittels spanabhebender Bearbeitung strukturierbare, säure- und laugenfeste Maske, deren Gesamtdicke die kleinsten Strukturbreiten des besagten frei wählbaren Musters nicht wesentlich überschreitet, zum Zwecke der elektrochemischen oder naßchemischen Bearbeitung von Siliziumplättchen für die Solarzellenherstellung, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere, dem Siliziumplättchen (1) zugekehrte Seite der Maske mit einem chemikalienbeständigen Material mit einem Elastizitätsmodul von Kautschuk (2) beschichtet ist, eine ebene Formgebung der Maske durch zwei planparallele, feste Körper (3, 4, Fig. 1 und 4) realisiert ist, in deren gemeinsamer Grenzfläche sich ein überall verbundenes System von Hohlräumen (14), (15) befindet, zu welchem Bohrungen (5) von der dem Siliziumplättchen zugewandten Seite führen, und besagtes System von Hohlräumen an geeigneten Stellen (9, 10, Fig. 2) an eine Vakuumpumpe angeschlossen wird, sodaß der Differenzdruck zwischen Atmosphärendruck und dem Druckniveau der Vakuumpumpe besagten Kautschuk oder kautschukartiges Material (2) so an das Siliziumplättchen preßt, daß die nicht zu bearbeitenden Flächen (16) unter Berücksichtigung ihrer charakteristischen, mikroskopischen Unebenheiten, säure- und laugendicht abgedeckt werden.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der abdichtende Kautschuk

resp. kautschukartiges Material (2) nur entlang der Konturen des Musters der Maske in Form einer Lippe (17, Fig. 5) ausgebildet ist, die sich ähnlich einem O-Ring bei der Anpressung des Siliziumplättchens an die Maske verkeilt (18, Fig. 6).

- 5
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das System von Hohlräumen durch Ausbildung von parallelen Nuten (14), (15) realisiert ist, die in den beiden planparallelen, festen Körpern (3), (4) jeweils im rechten Winkel zueinander angeordnet sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den zwei planparallelen, festen Körpern ein feinmaschiges Gitter (21) zur Erzeugung des besagten Hohlraumes angeordnet ist.
- 10
5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der planparallelen Körper aus einem leitfähigen Material besteht, welches an ein unabhängiges, elektrisches Potential angeschlossen werden kann.
6. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der planparallelen Körper aus einem ferromagnetischen oder weichmagnetischen Material besteht, und an einer geeigneten Stelle an einen magnetischen Kreis angeschlossen werden kann.
- 15
7. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens der dem Siliziumplättchen zugekehrte der beiden planparallelen Körper aus einem transparenten Material ausgebildet ist, in welches an einer geeigneten Stelle Licht eingekoppelt werden kann.

20

HIEZU 4 BLATT ZEICHNUNGEN

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

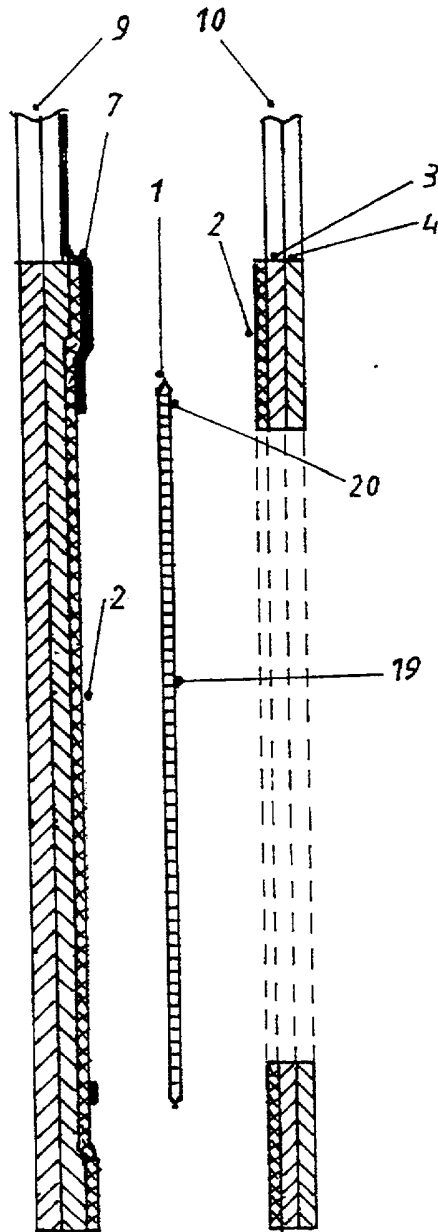


Fig. 2

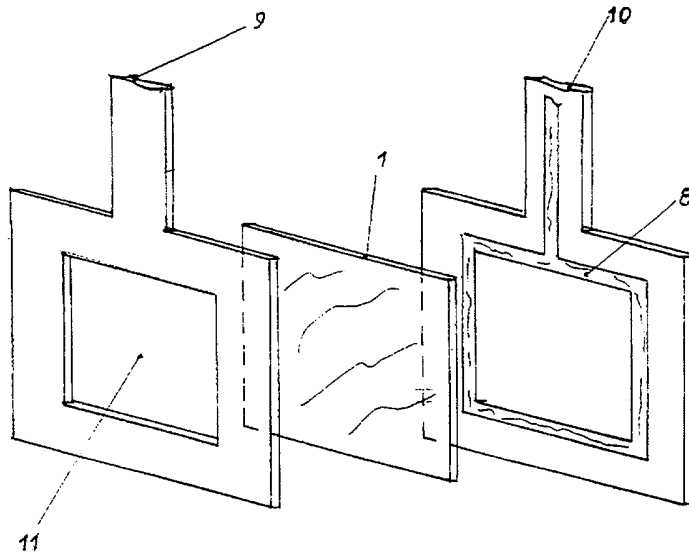


Fig. 3

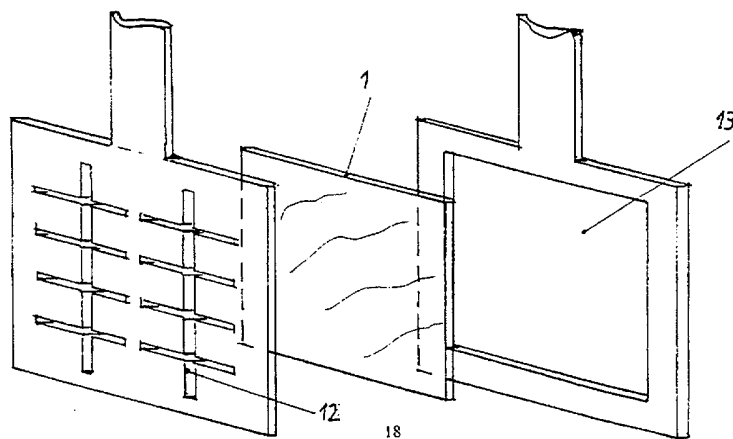


Fig. 4

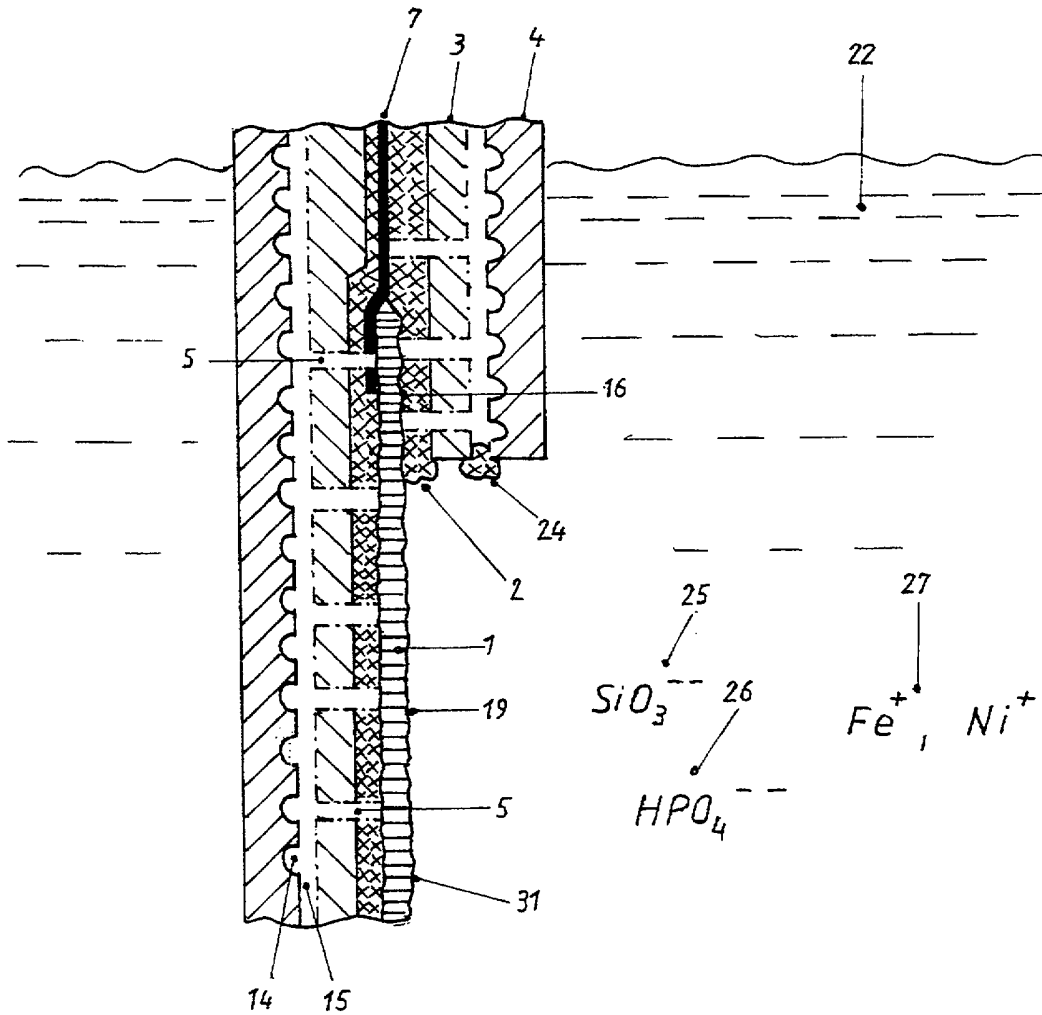


Fig.5

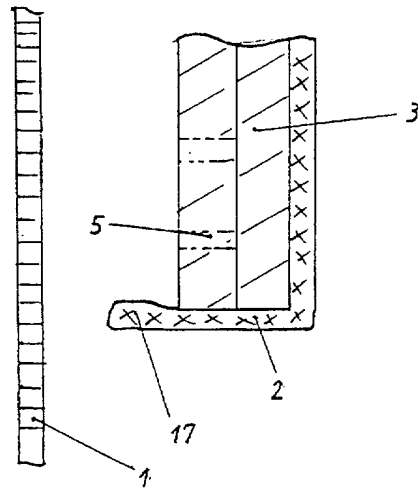


Fig.6

