



Abschlussbericht des Forschungsvorhabens Nasschemische Politurprozesse für hocheffiziente kristalline Siliziumsolarzellen

Akronym NaPoli

Förderkennzeichen: **0325654A**

Projektlaufzeit: 01.11.2013 – 31.10.2016

Zuwendungsempfänger: MANZ AG

Projektleiter: **Kari Raudasoja**
MANZ AG
Steigäckerstraße 5, D-72768 Reutlingen
Tel.: 07121/9000-121, Email: KRaudasoja@MANZ.com

Berichterstattung: Kari Raudasoja

Mitarbeit am Bericht: Kay Steen, Manfred Schenkl

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie unter obigem Förderkennzeichen gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt bei den Autoren.

Abschlussbericht

MANZ AG

0325654A

Steigäckerstraße 5

Nasschemische Politurprozesse für hocheffiziente kristalline Siliziumsolarzellen

Laufzeit des Vorhabens: 01.11.2013 – 31.10.2016

I. KURZE DARSTELLUNG	4
Einleitung	4
Ziele des Vorhabens	4
Vorhabensstruktur und Entwicklungsthemen	5
AP 1: Prozessentwicklung einseitiger Politurprozess	5
AP 2: Gasphasenätzen zur PSG Entfernung und Emitteroptimierung	6
AP 3: Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse	6
AP 4: Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse	7
Zeitplan und Meilensteinplan	7
II. EINGEHENDE DARSTELLUNG.....	10
Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse:	10
<u>AP 1: Prozessentwicklung einseitiger Politurprozesse</u>	10
AP 1.1 Evaluierung verschiedener Schwammrollenmaterialien (MANZ + ISE).....	10
AP 1.2 Optimierung der chemischen Zusammensetzung für die Politurätzung (ISE).....	12
AP 1.3 Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Passivierbarkeit (ISE)	19
AP 1.4 Entwicklung von in-situ Prozesskontrollmöglichkeiten (MANZ + ISE).....	24
<u>AP 2 Gasphasenätzen zur PSG-Entfernung und Emitter Optimierung</u>	31
AP 2.1 Analyse der Ätzwirkung der Gasphase (ISE).....	31
AP 2.2 Simulation der Strömungs- und Reaktionsverhältnisse (MANZ + ISE)	38
AP 2.3 Entwicklung technischer Möglichkeiten zur Homogenisierung der Gasphase (MANZ + ISE)	43

AP 2.4 Bestimmung der Emittersättigungsstromdichte nach Emitteranätzen (ISE)	44
AP 3 <u>Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse</u>	46
AP 3.1 Erzeugung einer vorderseitigen Textur nach nasschemischer Politur (MANZ + ISE)	46
AP 3.2 Einseitige Entfernung dielektrischer Schichten (MANZ+ISE).....	56
AP 4 <u>Integration der Prozesssequenzen in hocheffizienten PERC Solarzellen-prozess</u>	59
AP 4.1 Herstellung von PERC Solarzellen mit unterschiedlichen Prozesssequenzen (ISE)	59
AP 4.2 Ökonomische Evaluation der verschiedenen Prozessansätze (MANZ+ISE)	62
III. ANHANG	64
Verwertungsplan:	64
Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	65
Schutzrechte	66
Veröffentlichungen	66
Abbildungsverzeichnis	66
Literaturverzeichnis	68

I. Kurze Darstellung

Einleitung

Mit dem übergeordneten Ziel, die Stromerzeugung durch Photovoltaik rentabel zu machen (Netzparität), arbeitet die PV-Industrie kontinuierlich an der Senkung der spezifischen Herstellkosten „Euro pro Watt Peak“. Bisherige Lernkurven weisen eine Reduktion der Marktpreise um 20% je Verdopplung des Produktionsvolumens auf. Die Hebel für eine weitere Kostensenkung sind die gleichzeitige Steigerung von Zell-Effizienz und Produktivität. Mit dieser Vorgabe und im Angesicht wachsender internationaler Konkurrenz, muss die deutsche Photovoltaikindustrie ihren technologischen Vorsprung ausbauen und nachhaltig sichern. Eine Möglichkeit zur erwarteten kontinuierlichen Steigerung der Zelleffizienz stellt die industrielle Realisierung von rückseitig passivierten und lokal kontaktierten hocheffizienten Solarzellenstrukturen (engl. PERC: Passivated Emitter and Rear Cell) da [1]. Diese Entwicklung setzt die Weiterentwicklung unter anderem der bestehenden nasschemischen Prozesstechnik aber auch die Entwicklung neuartiger Zellkonzepte voraus [2]. Dabei muss der erzielte Effizienzgewinn die steigenden Produktionskosten überkompensieren. Hier liegt die größte Hürde für Zellfertiger, da der Nachweis einer ausreichenden Effizienzsteigerung erst nach der Investition in neue Prozessschritte erfolgen kann. Insbesondere zur Erzielung der niedrigen Sättigungsstromdichten an der Rückseite erfordert dies jedoch eine polierte Waferoberfläche, deren Herstellung sich bislang im Zellherstellungsprozess allerdings nur schwer bzw. mit sehr großem Aufwand realisieren ließ.

Zur Minimierung der optischen und elektrischen Verluste stellt die Erzeugung einer polierten Waferoberfläche an der Rückseite von hocheffizienten Solarzellen einen wesentlichen Prozessbaustein dar. Eine polierte Rückseite minimiert die Rekombinationsverluste bei nachfolgender Passivierung aufgrund einer reduzierten rückseitigen Oberfläche und in Verbindung mit einer geeigneten Vorderseitentextur die Transmissionsverluste aufgrund einer verbesserten internen Rückreflexion [3].

Ziele des Vorhabens

Nasschemische Ätzprozesse zur Oberflächenpolitur sind aus dem Bereich der Halbleiterfertigung seit langem bekannt [4], die dort verwendeten HF und HNO₃ haltigen Ätzlösungen sind jedoch zumeist stark exotherm womit die industrielle Umsetzung eines solchen Prozesses und damit die Integration in die Herstellungskette erschwert wird. Insbesondere die Wahrung der Einseitigkeit stellt hier ein Problem dar, da idealerweise neben der Politur auch der rückseitig während der Diffusion entstandene Emitter entfernt werden muss, der an der Zellvorderseite entstandene Emitter jedoch auf keinen Fall angegriffen werden darf. Diese Anforderung hat bislang dazu geführt, dass in bisherigen industrienahen Realisierungen zwei Einseitenätzprozesse vonnöten sind, einer zur Politur der Rückseite direkt nach der (beidseitigen) Texturierung sowie ein zweiter direkt nach der Emitterdiffusion [5]. In diesem zweiten Schritt wird die Oberflächenmorphologie nicht mehr signifikant verändert, bei einem Abtrag von maximal einem Mikrometer lediglich der parasitäre Emitter an der Rückseite entfernt. Ein wesentliches Ziel des Projektes NAPOLI wird es sein, diese beiden Prozessschritte zu vereinen.

Zur Vereinfachung der Prozesskette und damit zur Senkung der Herstellungskosten sollen im Rahmen des Projektes weitere Prozesssynergien untersucht werden. So kann der Politurprozess bei geeigneter Maskierung möglicherweise auch zur Texturierung der Vorderseite genutzt werden, oder aber die entstehenden Reaktionsgase bei der Politur zur Entfernung des Phosphorsilikatglases und zur kontrollierten Überätzung des vorderseitigen Emitters genutzt werden.

Wesentliches Ziel des Projektes NAPOLI ist die Entwicklung einer wirtschaftlichen und industriell umsetzbaren Technologie zur Erzeugung einer Waferoberflächenstruktur mit texturierter Vorder- und polierter Rückseite, wie sie für hocheffiziente Solarzellenstrukturen wünschenswert erscheint. Aufgrund der verwendeten Chemikalien und den damit verbundenen schnellen Prozesszeiten sollen die Texturierungs- und Politurprozesse dabei auf einer Durchlaufanlage entwickelt werden, womit des Weiteren die einseitige Bearbeitung nur einer Waferseite ermöglicht wird. In Abgrenzung zu bereits existierenden technologischen Realisierungen solcher Anlagen, soll mittels neuartiger Schwammrollentechnologie unter anderem ein homogener Ätzabtrag, eine geringe Chemieverschleppung und besonders wichtig, die unbedingte Einseitigkeit des Prozesses gewährleistet werden. Die geschickte Integration des erforderlichen Politurprozesses in Kombination mit der vorderseitigen Texturierung in die Herstellungskette soll eine möglichst stringente, robuste und kostengünstige Prozessfolge sowohl für mono- als auch für multikristalline Siliciumwafer ergeben. Durch die Kontrolle bzw. intelligente Steuerung der entstehenden Reaktionsgase sollen weitere Prozessschritte, wie etwa das Entfernen des Phosphorsilikatglases abgebildet werden.

Vorhabensstruktur und Entwicklungsthemen

Aus den gesteckten Zielen ergeben sich verschiedene Arbeitspakete, die innerhalb des Projektes abgearbeitet werden sollen:

AP 1: Prozessentwicklung einseitiger Politurprozess

Die einseitige Politur stellt nach wie vor eine große Herausforderung für die Umsetzung in einer industriellen Fertigungslinie dar. Durch den notwendigen starken Ätzangriff ist bislang die Integration in die Prozesskette nur vor der Emitterdiffusion realisiert, da ansonsten ein zu starker Ätz- und Gasumgriff die Homogenität des vorderseitigen Emitters beeinträchtigt. Ziel der Untersuchungen in diesem Arbeitspaket ist die Realisierung einer rückseitigen Politur nach der Emitterdiffusion unter Beibehaltung der vollständigen Einseitigkeit.

UAP 1.1: Evaluierung verschiedener Schwammrollenmaterialien

Inhalt des Arbeitspaketes ist die Evaluierung unterschiedlicher Schwammrollenmaterialien in Bezug auf deren Beständigkeit, Porosität, Absorptionsfähigkeit etc. Entscheidungsgrundlage für die Auswahl eines geeigneten Materials wird dabei insbesondere die Wechselwirkung der Rollen mit dem Politurprozess selbst, aber auch die Langzeitbeständigkeit bzw. deren Fähigkeiten zum spurtreuen und kontaminationsfreien Wafertransport sein.

UAP 1.2: Optimierung der chemischen Zusammensetzung für die Politurätzung

Da Politurätzlösungen aus HF und HNO₃ zumeist stark exotherm reagierende Mischungen darstellen, und diese aufgrund der starken nitrosen Gasentwicklung nur schwierig in industriellen Prozessanlagen zu handhaben sind, geht es bei der Weiterentwicklung der Texturlösung selbst insbesondere um eine Abmilderung der Reaktivität bei gleichzeitig verbleibender polierender Wirkung.

UAP 1.3: Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Passivierbarkeit

Im Rahmen der Untersuchungen soll der Einfluss beispielsweise der Ätztiefe sowie der resultierenden Oberflächeneigenschaften (Rauheit, Reinheit) auf die Güte unterschiedlicher, nachfolgender Oberflächenpassivierungsverfahren hin getestet werden. Als Passivierungsverfahren kommen hier insbesondere AlO_x (PECVD Verfahren) sowie die thermische Oxidation in Frage.

UAP 1.4: Entwicklung von insitu-Prozesskontrollmöglichkeiten

In diesem Arbeitspaket sollen sowohl chemische, optische als auch elektrische Charakterisierungsmöglichkeiten für eine schnelle, möglichst insitu durchführbare Prozesskontrolle des Ätzprozesses und der resultierenden Oberflächen evaluiert werden. Im Bereich der chemischen Prozesskontrolle sind hier insbesondere die Raman-Spektroskopie sowie die Ionenchromatographie interessant, mittels derer die Zusammensetzung und die Entwicklung der Badkonzentrationen ermittelt werden soll.

AP 2: Gasphasenätzen zur PSG Entfernung und Emitteroptimierung

Die bei der Politurätzung unvermeidlich entstehenden Reaktionsgase sollen in diesem Arbeitspaket für weitere Applikationen genutzt werden. Die Entfernung von oxidischen Schichten (wie etwa PSG) aus HF haltigen Gasphasen ist bereits in der Literatur bekannt und wird in separaten Anlagen für diesen Zweck auch industriell bereits teilweise angewandt. In diesem Projekt sollen die Reaktionsgase für den gleichen Zweck sowie darüber hinausgehend für das kontrollierte Überätzen des vorderseitigen Emitters genutzt werden.

UAP 2.1: Analyse der Ätzwirkung aus der Gasphase

Basierend auf der Analyse der Zusammensetzung der entstehenden Reaktionsgase sollen darauf aufbauend Ätzraten und Ätzhomogenitäten zur Entfernung des vorderseitigen Phosphorsilikatglases bzw. zur kontrollierten Überätzung des vorderseitigen Emitters ermittelt werden. Bei der Untersuchung der Gasphase ist insbesondere auch das absorbierende Schwammrollenmaterial zu berücksichtigen, welches nach derzeitigem Erkenntnisstand insbesondere die nitrosen Gase beeinflusst.

UAP 2.2: Simulation der Strömungs- und Reaktionsverhältnisse

Mittels geeigneter Softwarelösungen soll eine Simulation der Strömungsverhältnisse der entstehenden Gasphase innerhalb der Prozessanlage erfolgen. Die Ergebnisse der Simulation sollen in das Design einer optimalen Absaug- und Gaszufuhrvorrichtung einfließen.

UAP 2.3: Entwicklung technischer Möglichkeiten zur Homogenisierung der Gasatmosphäre

Anhand der Simulationsergebnisse zum Strömungsverhalten der Reaktionsgase sowie deren Ätzwirkung sollen technische Realisierungsmöglichkeiten für eine optimale Steuerung der Absaugung bzw. zusätzlichen Gaszuführung ermittelt werden.

UAP 2.4: Bestimmung der Emittersättigungsstromdichten nach Emitteranätzen

Beim kontrollierten Überätzen des Emitters aus der Gasphase kommt es zur Entfernung der obersten, sehr phosphorreichen Emitterschicht (sogenannter Dead-Layer). Der Einfluss der Ätztiefe, der Homogenität oder auch der Gaszusammensetzung auf die elektrische Qualität der Emitteroberfläche soll anhand von symmetrisch hergestellten Testwafern und der Bestimmung der Minoritätsladungsträgerlebensdauer nach Ätzen und Passivieren ermittelt werden. Aus den experimentellen Daten lässt sich dann die sogenannte Emittersättigungsstromdichte J_{0e} bestimmen, die als Qualitätsmaß für die Emittergüte herangezogen werden kann.

AP 3: Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse

In diesem Arbeitspaket soll insbesondere spezieller Prozessablauf zur Erzeugung einer sog. Honeycombstruktur untersucht werden. Dazu ist es nötig den Wafer zunächst beidseitig zu polieren und anschließend beide Waferoberflächen mit einer Ätz- und Diffusionsstabilen Passivierungsschicht zu versehen, diese wird dann vorderseitig lokal geöffnet und eine nachfolgend nasschemisch eine Honeycombstruktur erzeugt.

UAP 3.1: Erzeugung einer vorderseitigen Textur nach nasschemischer Politur

Mittels geeigneter ätzstabiler dielektrischer Schichten (die gleichzeitig auch die Rückseite passivieren (beispielsweise ein thermisches Oxid + SiNx Cappingsschicht) kann die Vorderseite des Wafers entsprechend maskiert und somit in Verbindung mit der rückseitigen Politur beispielsweise eine Honigwabenstruktur (engl. Honeycombs) erzeugt werden. Die so erzeugten Strukturen stellen eine sowohl für multi- als auch für monokristalline Siliciumsolarzellen interessante Prozessvariante dar, insbesondere durch die Option, spätere Kontaktbereiche von der Textur auszulassen.

UAP 3.2: Einseitige Entfernung dielektrischer Schichten

Im Rahmen des Arbeitspaketes werden verschiedene nasschemische Ansätze untersucht, mit dem Ziel dielektrische bzw. oxidische Restschichten einseitig von der Oberfläche zu entfernen. Die Umsetzung einer solchen einseitigen nasschemischen Oxidentfernung basiert im Wesentlichen auf der Ätzung in Flusssäurehaltigen Medien, entweder in reiner oder gepufferter HF. Wichtiges Untersuchungsziel ist hier wiederum die Wahrung der Einseitigkeit auch z.B. gegenüber auftretendem Gasphasenumgriff.

AP 4: Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse

Die in AP1 und AP3 entwickelten Prozesse und Prozesssequenzen sollen in die Prozesskette zur Herstellung von rückseitig passivierten und lokal kontaktierten Solarzellen (PERC Konzept) integriert und somit deren Potential zur Steigerung der Zelleffizienz evaluiert werden.

UAP 4.1: Herstellung von PERC Solarzellen mit unterschiedlichen Prozesssequenzen

In diesem Arbeitspaket sollen die mit den unterschiedlichen Prozesssequenzen hergestellten vorderseitig texturierten und rückseitig polierten und beidseitig passivierten mono- und multikristallinen Siliciumwafer zu vollständigen PERC Solarzellen weiterverarbeitet werden und somit der Einfluss der erzeugten Oberflächenstrukturen auf den Zellwirkungsgrad ermittelt werden.

UAP 4.2: Ökonomische Evaluation der verschiedenen Prozessansätze

Für die industrielle Umsetzung ist eine ökonomische Betrachtung der unterschiedlichen Politur- und Texturansätze unerlässlich. In bestehende Kostenkalkulationstools sollen basierend auf den experimentellen Ergebnissen relevante Daten zur Anlagentechnik und Verbrauchsmaterialien eingepflegt und mit dem derzeitigen Stand der Technik verglichen werden.

Zeitplan und Meilensteinplan

Das Projekt hatte eine Laufzeit von 36 Monaten. Es startete am 01.11.2013 und endete am 31.10.2016. Die zeitliche Abfolge der Arbeitspakete inklusive des Erfüllungszeitpunktes der Meilensteine ist Tabelle 1 zu entnehmen.

In Tabelle 2 sind die Meilensteine (MS) im Rahmen des Forschungsvorhabens beschrieben und den jeweiligen APs zugeordnet. Der geplante Erfüllungszeitpunkt ist für jeden Meilenstein in Bezug auf einen Projektstart 01.11.2013 angegeben.

Tabelle 1: Zeitliche Abfolge der Arbeitspakete.

AP	Beschreibung	Q1	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	Q11	Q12
AP 1	Prozessentwicklung einseitiger Politurprozess												
UAP 1.1	Evaluierung verschiedener Schwammrollenmaterialien	■	■*										
UAP 1.2	Optimierung der chemischen Zusammensetzung für die Politurätzung	■	■	■	■	■	■*						
UAP 1.3	Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Passivierbarkeit			■	■	■	■	■	■	■*			
UAP 1.4	Entwicklung von insitu-Prozesskontrollmöglichkeiten			■	■*				■*	■	■		
AP 2	Gasphasenätzen zur PSG Entfernung und Emitteroptimierung												
UAP 2.1	Analyse der Ätzwirkung aus der Gasphase		■	■	■*								
UAP 2.2	Simulation der Strömungs- und Reaktionsverhältnisse			■	■*	■							
UAP 2.3	Entwicklung technischer Möglichkeiten zur Homogenisierung der Gasatmosphäre			■	■	■	■	■	■*	■			
UAP 2.4	Bestimmung der Emittersättigungsstromdichten nach Emittieranätzen							■	■*	■	■*		
AP 3	Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse												
UAP 3.1	Erzeugung einer vorderseitigen Textur nach nasschemischer Politur	■	■	■	■	■	■*						
UAP 3.2	Einseitige Entfernung dielektrischer Schichten			■	■	■	■	■*					
AP 4	Integration der Prozesssequenzen in hocheffizienten PERC Solarzellenprozess												
UAP 4.1	Herstellung von PERC Solarzellen mit unterschiedlichen Prozesssequenzen			■	■*				■		■	■	■*
UAP 4.2	Ökonomische Evaluation der verschiedenen Prozessansätze				■*				■			■	■*

Tabelle 2: Meilensteinplanung mit jeweiliger Angabe des Erfüllungszeitpunktes

Meilenstein (MS)	Arbeitspaket (AP)	Beschreibung	Erfüllungszeitpunkt (Projektmonat)
MS 1.1	AP 1	Auswahl eines geeigneten Rollenmaterials zur Politur	M6
MS 1.2	AP 1	Rückseitiger Politurprozess auf Cz- und mc-Si Material entwickelt mit > 100 µm Kantenumgriff	M18
MS 1.3	AP 1	Politurprozess und Passivierung für Solarzellenrückseite mit $S_{back} < 10 \text{ cm/s}$	M27
MS 1.4	AP 1	Auswahl geeignete Analyseverfahren zur chem. Online-Badüberwachung	M12
MS 1.5	AP 1	Auswahl geeignetes Inline-Verfahren zur optischen Prüfung der polierten Oberflächen	M24

MS 2.1	AP 2	Ermittlung der gasförmigen Reaktionsprodukte abgeschlossen und Ätzraten ermittelt	M12
MS 2.2	AP 2	Modell zur Simulation der Strömungsverhältnisse innerhalb des Ätzmoduls implementiert	M10
MS 2.3	AP 2	Technische Realisierung der gezielten Gasphasensteuerung in Prototypanlage abgeschlossen und evaluiert	M24
MS 2.4	AP 2	Realisierung Emitterrückätze aus der Gasphase mit Standardabweichung $R_{sh} < 3\%$ über Zellfläche (156x156 mm ²)	M24
MS 2.5	AP 2	Emittersättigungsstromdichte J_{0e} nach Gasphasenätzen kleiner 150 fA/cm ² erreicht	M30
MS 3.1	AP 3	Vorderseitige Textur mit gewichteter Reflexion <20% auf mc-Si realisiert	M18
MS 3.2	AP 3	Realisierung einseitiger Oxidätzprozess mit Medienkontakt sowie aus der Gasphase ohne Umgriff demonstriert	M21
MS 4.1	AP 4	PERC Solarzellen mit Rückseitenpolitur und Eta > 20% auf Cz-Si hergestellt	M12
MS 4.2	AP 4	PERC Solarzellen mit Rückseitenpolitur und Emittergasphasenätzen und Eta > 21% auf Cz-Si hergestellt	M36
MS 4.3	AP 4	CoO Modell PERC Prozesslinie inklusive Politur/Gasphasenätzprozess aufgestellt	M12
MS 4.4	AP 4	Kostensenkungspotential > 4% gegenüber PERC Standardprozess demonstriert	M36

II. Eingehende Darstellung

Wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere wesentliche Ereignisse:

AP 1: Prozessentwicklung einseitiger Politurprozesse

AP 1.1 Evaluierung verschiedener Schwammrollenmaterialien (MANZ + ISE)

In der eingesetzten Chemie gibt es nur wenige Schwammmaterialien, die sich beständig zeigen. Aufgrund des hohen Preises können Fluorkunststoffe als Schaummaterial nicht eingesetzt werden. Aus diesem Grund hat sich die Materialauswahl für dieses AP im Wesentlichen auf hydrophobes und hydrophiliertes Polyolefin (PO) begrenzt. Wie sich in Versuchen gezeigt hat nimmt die Hydrophilierung des PO in der Chemie aber schnell wieder ab, so dass letztlich nur hydrophober PO-Schwamm als brauchbares Material übrig bleibt. Neben der Auswahl des verwendeten Materials ist auch eine Untersuchung der verwendeten Oberflächenstrukturierung der Rollen von entscheidender Bedeutung. Von entscheidender Bedeutung ist das Rollenmaterial bei der Ausbildung eines Flüssigkeitsumgriffs an der Hinterkante des Wafers.

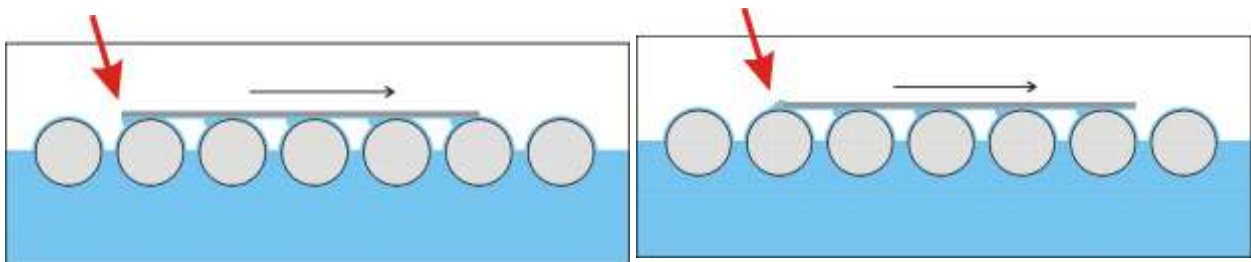


Abbildung 1: Schema zum Mechanismus des Flüssigkeitsumgriffs.

Beobachtungen zeigten, dass sich der Flüssigkeitsumgriff bevorzugt an der Hinterkante des Wafer ausbildet. Der Flüssigkeitsfilm an der Unterseite des Wafers wird durch die Rollen in Verbindung mit der Vorwärtsbewegung gestaut. Passiert die Hinterkante eines Wafers eine Rolle, so bilden sich auf der Rolle in Abhängigkeit der Hydrophilie und Struktur des Rollenmaterials Tröpfchen der Ätzflüssigkeit, welche dann die Hinterkante und – eine ausreichende Tropfengröße vorausgesetzt – auch die Oberseite des zu ätzenden Wafers benetzen. Es ist somit dafür zu sorgen, dass sich auf den Rollen keine größeren Tropfen bilden können. Dies ist einerseits durch Strukturierung als auch durch Auswahl eines sehr hydrophilen Materials möglich, auf dem sich Tropfen jeweils sofort in einen Flüssigkeitsfilm umwandeln. Die verwendeten Polyolefine können zwar durch eine spezielle Behandlung teilweise hydrophiliert werden, die Erfahrung zeigt jedoch, dass diese Hydrophilierung in flusssäurehaltigen Ätzbädern nur eine begrenzte Haltbarkeit hat. Weiterhin ist die Bildung eines dünnen Films für das Ätzen von mehreren Mikrometern kontraproduktiv. Daher wird der Fokus nun auf eine gezielte Strukturierung der Schaumstoffrollen gelegt, versuchsweise wurden zunächst Rollen mit

handelsüblichem Schleifpapier aufgeraut. Alternativ wurde auch die Verwendung von strukturierten Vollkunststoffrollen untersucht. Aus Kostengründen wurde zunächst mit Vollkunststoffrollen getestet.

Vollkunststoffrollen und Schwammrollen

An der Ätzanlage wurden fein geriffelte Vollkunststoffrollen eingebaut, um zu testen, ob damit ein einseitiger Ätzprozess mit weniger Flüssigkeitsumgriff gefahren werden kann (Abbildung 2). Die Rollen weisen eine Riffelung parallel zur Transportrichtung auf, die Periodizität der Struktur beträgt 150 µm. Der Umgriff konnte mit diesen Vollkunststoffrollen jedoch nicht verringert werden (Abbildung 3). In Abbildung 2 ist der Flüssigkeitsumgriff an der hinteren Kante links als dunkler Streifen zu sehen.

Dafür konnte der Prozess auf rauen PO-Schwamm Rollen wesentlich verbessert werden (Abbildung 3). Die Variation des Poren Durchmessers der Schwammrollen zeigte keinen ersichtlichen Einfluss auf den Kantenumgriff. Wird der einseitige Ätzprozess ohne hydrophiles Phosphorsilikatglas (PSG) auf der Oberfläche durchgeführt, entsteht kein Flüssigkeitsumgriff. Für den industriellen Einsatz ist diese Vorgehensweise zwar nicht ideal aber machbar. Innerhalb der Anlage müsste zunächst das PSG entfernt werden und die eigentliche Politur nach kurzer Trocknung des Wafers in einem zweiten Schritt erfolgen.



Abbildung 2: PSG Wafer auf geriffelten Kunststoffrollen (links) und auf Schwammrollen (rechts)

Schwammrollen mit 60 µm Porendurchmesser. Umwälzung 25% (64 l/min).

Der Flüssigkeitsumgriff ist an der hinteren Kante links zu sehen, nur auf rauen Rollen konnte ohne diesen Umgriff prozessiert werden.

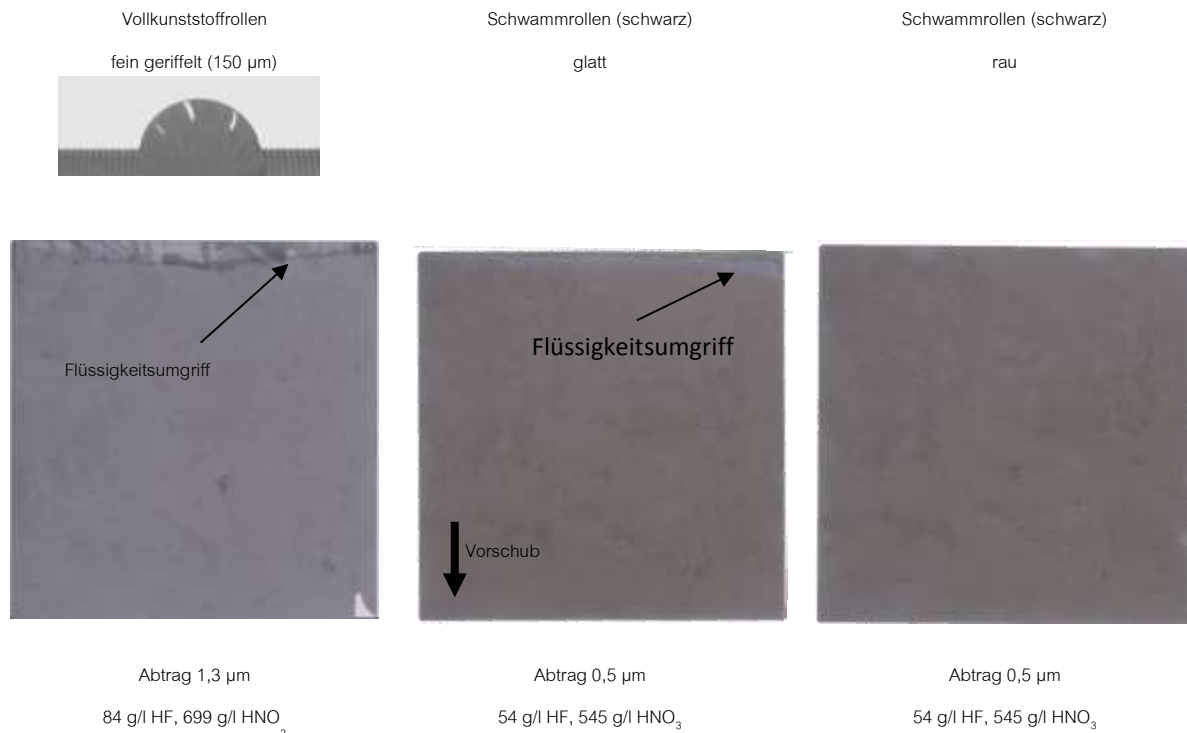


Abbildung 3: Flüssigkeitsumgriff nach CKI an der Wafer Hinterkante.

Größerer Flüssigkeitsumgriff an der Hinterkante (oben) auf Wafern mit einer CKI auf Vollkunststoffrollen (links) als bei Schwammrollen (rechts). Ätzprozess mit PSG, beim linken Wafer wurde mehr PSG abgeätzt (heller). 1 m/min, ohne Abluft. Rollen wie in Abbildung 2.

Der Meilenstein 1.1 „Auswahl eines geeigneten Rollenmaterials zur Politur“ wurde hiermit erreicht, ideale Prozessergebnisse können mit aufgerauten Schwammrollen aus Polyolefinmaterial erzielt werden, eine Hydrophilierung ist nicht erforderlich.

AP 1.2 Optimierung der chemischen Zusammensetzung für die Politurätzung (ISE)

Ziel der Optimierungsarbeiten ist es, einen Politurprozess zur Verfügung zu stellen, der den bereits auf der Solarzelle befindlichen Emitter möglichst erhält, bzw. in Kombination mit den Ergebnissen aus AP 2 den Emitter durch ein leichtes Ätzen der Oberfläche verbessert. Hierdurch kann der Prozessschritt „gesonderte Politur“ direkt nach der Textur entfallen.

Für monokristallines Material wurden am ISE Arbeiten durchgeführt, um in einem ersten Screening eine Prozesslösung zu finden, welche bei möglichst

- hoher Ätzrate
- stark polierender Wirkung und
- Entwicklung einer Gasatmosphäre mit geringer Ätzwirkung (auf der Vorderseite)

anwendbar ist.

Zunächst wurde die polierende Wirkung des aktuell verwendeten CKI-Prozesses untersucht. Anschließend erfolgten Experimente zum besseren Verständnis verschiedener Einflüsse der Ätzlösung auf das Politurergebnis. Hierbei wurden durch theoretische Überlegungen Limitierungen erarbeitet,

welche die hohe Anzahl an Freiheitsgraden bei dieser Optimierung wieder auf ein überschaubares Maß senkt.

Politurwirkung des CKI-Prozesses (Ausgangssituation)

Die Reflexion nach Textur und PSG-Ätze lag bei $11,5 \pm 0,1\%$. Die Standardabweichung war über den Wafer sehr gering, dies spricht für eine homogene Textur (Vorderseiten). Wurde nun eine chemische Kantenisolation auf der Rückseite durchgeführt, erhöhte sich die Reflexion auf im Mittel 15% (, Rückseiten). Die Standardabweichung wurde höher und damit die Homogenität der Textur bzw. Politur geringer. Ohne Abluft wurde die Standardabweichung über den Wafer sogar über 1% abs gemessen.

Tabelle 3: Reflexion der Rückseiten bei 600 nm vor (ohne PSG) und nach CKI mit 1 µm Abtrag. Die Rückseiten wurden bei der CKI geglättet. Fett = Mittelwert und Standardabweichung 4 Wafer. Spalten: Mittelwert und Standardabweichung, n= 5 Messpunkte auf einem Wafer: Mitte, oben links, oben rechts, unten links und unten rechts.

Wafer ID und Messparameter Abtrag überall ca. 1 µm, ohne PSG	Nach Textur und PSG-Ätze				Nach CKI			
	Mittelwert Gesamtreflexion 600 nm (%)	Standardabweichung Gesamtreflexion (%)	Mittelwert Direkte Reflexion 600 nm (%)	Standardabweichung direkte Reflexion (%)	Mittelwert Gesamtreflexion 600 nm (%)	Standardabweichung Gesamtreflexion (%)	Mittelwert Direkte Reflexion 600 nm (%)	Standardabweichung direkte Reflexion (%)
Cz Mittelwert	11,5	0,1	-0,2	0,0	15,2	1,2	0,2	0,2
150079PTQ1011, rau, ohne Abluft	11,5	0,0	-0,2	0,0	15,2	1,3	0,1	0,3
150079PTQ1012, glatt, ohne Abluft	11,5	0,1	-0,2	0,0	15,8	1,8	0,3	0,3
150079PTQ1013, rau, mit Abluft	11,5	0,1	-0,2	0,1	15,1	0,9	0,1	0,1
150079PTQ1014, glatt, mit Abluft	11,5	0,1	-0,2	0,1	14,9	0,7	0,1	0,1
mc Mittelwert	29,5	1,1	0,9	0,2	29,2	0,9	1,2	0,4
MUT 01 291, rau, mit Abluft	29,7	1,1	0,9	0,2	29,4	0,8	1,2	0,3
MUT 01 301, glatt, mit Abluft	29,4	1,2	0,8	0,2	29,1	1,0	1,3	0,4

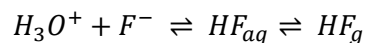


Abbildung 4: Cz-Wafer Scans nach CKI.

Scans der Cz-Wafer nach CKI der Vorderseiten (oben) und der Rückseiten (unten). Die Schwammrollen waren glatt/unverändert (zwei links) und aufgeraut (zwei rechts). 1 m/min, ohne Wasser, gerade, 80 g/l HF, g/l 483 HNO₃. Abtrag 1,1 µm. Ohne Abluft. 2.6.15. Der Umgriff ist ohne PSG nicht zu sehen. Der beste Prozess konnte auf rauhen Rollen mit PSG erreicht werden. Beschriftung oben.

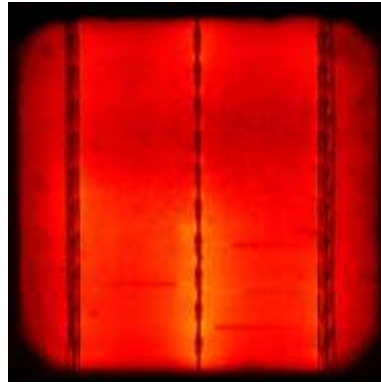
Dieser einseitige Ätzprozess glättet also die Rückseiten. Nun sollen die Versuche weiter Richtung einer konzentrierteren chemischen Zusammensetzung der Ätzlösung getrieben werden, um den Abtrag und die polierende Wirkung des HF/HNO₃-Ansatzes zu erhöhen.

Konzentrationen HF und HNO₃: Die Konzentrationen von HF und HNO₃ können prinzipiell frei gewählt werden. Prinzipiell können die vorgegebenen Ätzraten sowohl im HF-reichen als auch im HNO₃-dominierten Bereich möglicher Mischungen aus HF und HNO₃ realisiert werden. Es ist jedoch bereits bekannt, dass eine Mischung aus HF und Stickoxiden in der Gasphase den Wafer auf der Vorderseite angreifen kann. Es wurde bereits gezeigt, dass sowohl die Konzentration gasförmigen HF als auch der Stickoxide einen Einfluss auf die Ätzrate auf der Vorderseite hat. Um diese Ätzrate zu begrenzen ist es nötig, mindestens eine der beiden Komponenten kontrollieren zu können. Die Entstehung von Stickoxiden ist durch die Stöchiometrie der Reaktionsgleichung vorgegeben. Zwar kann die Löslichkeit der Stickoxide in der Prozesslösung durch beispielsweise die Temperatur beeinflusst werden, in der großtechnischen Produktion ist jedoch damit zu rechnen, dass in der Lösung früher oder später eine Sättigung auftritt, welche dazu führt, dass weitere Stickoxide ungehindert in die Gasatmosphäre über den Wafern entweichen können. Die Konzentration von Flusssäuregas in der Atmosphäre ist dagegen in erster Linie vom pH-Wert und der Flusssäurekonzentration in der Lösung abhängig, Hierbei gilt folgende Gleichgewichtsbedingung:



Da die Dissoziation von HF (linker Teil der Gleichung) in stark sauren Lösungen mit Salpetersäure bereits nur noch von untergeordneter Bedeutung ist, ist die HF-Konzentration als allein bestimmender Parameter anzusehen. Daher werden nur HNO₃-reiche Gemische als Prozesslösung in Betracht gezogen.

Abtrag: Der Silizium-Abtrag während des einseitigen Ätzprozesses wird maßgeblich über die chemische Zusammensetzung beeinflusst. Wird der Ansatz für das Ätzbecken mit verdünnter HF und HNO₃ gemacht, ist bei 1 m/min Vorschub ein Abtrag von 0,9 µm zu erreichen. In diesem Fall bleibt auf der vorausfahrenden Kante ein Rest des Emitters stehen, welcher einen *Shunt* bildet und den j_{rev} von 0,04 mA/cm² einer guten Zelle auf 5 mA/cm² erhöhte. j_{rev} ist der Strom, der bei -12 V durch die Zelle fließt. Wird das Becken ohne zusätzliches Wasser mit 27 l HF (40%) und 133 l HNO₃ (69%) angesetzt, kann bei 1 m/min Vorschub ein Abtrag von 2,3 µm erreicht und der Emitter an der Kante weggeätzt werden.



1003 CKI mit PSG

0,9 μm Abtrag

80 g/l HF
483 g/l HNO_3

Voc 627,8mV

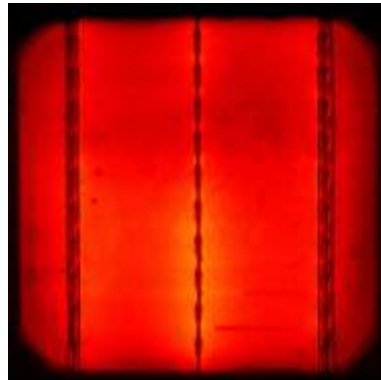
18,46% eta

Jsc 37,6 mA/cm²

78,1% FF

Jrev 5,1 mA/cm²

IRmax Modul 88°C



1035 CKI mit PSG

Gute Zelle, 2,3 μm Abtrag

70 g/l HF
770 g/l HNO_3

Voc 626,9 mV

18,88% eta

Jsc 37,5 mA/cm²

78,9% FF

Jrev 0,04 mA/cm²

IRmax Modul 58°C

Abbildung 5 EL-Bilder (links) und IR-Bilder (rechts) für Zellen mit Shunt an der Vorderkante (1003 oben) und eine gute Zelle (1035 unten).

Ätzrate: Die Durchführung eines Prozesses im Inline-Verfahren setzt voraus, dass der Prozess in maximal 2 Minuten durchführbar ist. Bei einer in der Produktionstechnologie üblichen Vorschubgeschwindigkeit von 2-3 m/min würde hierbei ein Ätzbecken mit einer Länge von 4 – 6 m erforderlich sein. Eine Isolation der Vorder- von der Rückseite ist mit einem Abtrag von min. 1 – 1,5 µm verbunden, somit beträgt die benötigte minimale Ätzrate 0,5 µm/min. Bei der Politur wurden in der Vergangenheit Abträge bis maximal 20 µm realisiert. Die Steuerung eines Prozesses von weniger 30 Sekunden ist in der Realität kaum noch durchführbar, somit ergibt sich eine maximale Ätzrate von 40 µm/min. Diese wird jedoch durch weitere (insbesondere ökonomisch) Limitierungen noch weiter unterboten.

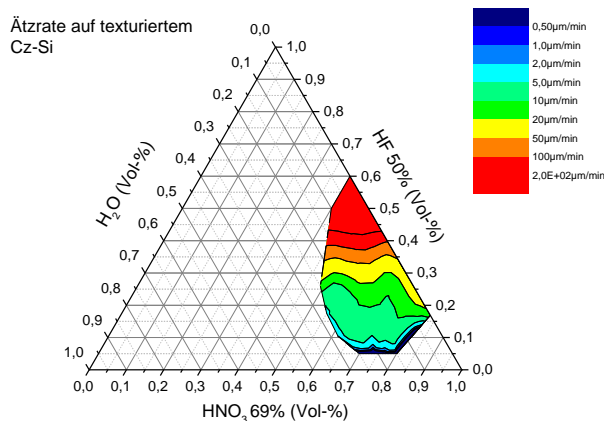


Abbildung 6: Ätzraten für texturiertes Cz-Silizium in Abhängigkeit der Konzentrationen von HF und HNO₃.

Die Abhängigkeit der Ätzrate von den eingesetzten Konzentrationen der Hauptkomponenten HF und HNO₃ ist in dargestellt. Hierzu wurden kleine Proben alkalisch texturierten Cz-Siliziums im Becherglas jeweils eine Minute (Für Proben mit extrem hoher Ätzrate wurden nur jeweils 10 Sekunden Ätzzeit verwendet) geätzt und Abtrag sowie die resultierende Rauheit der Probe gemessen. Es ist ersichtlich, dass die HF-Konzentration 35 Vol-% nicht über-, 5 Vol-% aber nicht unterschreiten darf.

Temperatur: In Ätzanlagen werden die stark exotherm reagierenden Lösungen aus HF und HNO₃ in der Regel gekühlt, Heizvorrichtungen sind normalerweise nicht integriert. Somit ist die Temperatur auf maximal Raumtemperatur limitiert. Ein Abkühlen der Lösung ermöglicht zwar eine verbesserte Löslichkeit entstehender Gase in der Ätzmischung und somit einen verminderten Angriff der Vorderseite. Gleichzeitig wird jedoch die Ätzrate erniedrigt, was zu einer längeren Ätzzeit und somit einer verlängerten Exposition der Vorderseite in der angriffslustigen Gasphase führt. Da die Effizienz der verbauten Wärmetauscher bei einer möglichst hohen Temperaturdifferenz am höchsten ist, erscheint ein Abkühlen der Lösung nicht als sinnvoll.

Polierende Wirkung: Im Gegensatz zur reinen CKI ist an die Prozesslösung auch die Anforderung einer polierenden Wirkung zu stellen. Die Rauheit der Oberfläche nach Textur muss signifikant gesenkt werden (Siehe AP 1.3), um eine optimal passivierende Wirkung der rückseitig aufgebracht

dielektrischen Schicht zu gewährleisten. Für eine ursprünglich alkalisch texturierte Oberfläche ist eine Restrauheit von $0,4 \mu\text{m}$ einzuhalten. Die polierende Wirkung der verwendeten Lösungen ist in dargestellt. Im linken Diagramm ist die nach der Ätzzeit erreichte Rauheit der Oberfläche dargestellt. Da bereits ein Abtrag von $2 \mu\text{m}$ ausreichend ist, um den Emitter zu entfernen, ist es aus wirtschaftlichen Gründen wünschenswert, mit einem möglichst niedrigen Abtrag eine möglichst hohe Glättung der Oberfläche zu erzeugen. Im rechten Diagramm ist daher die Änderung der Rauheit pro abgetragenen Mikrometer über die Konzentrationen aufgetragen. Hierin findet sich ein Maximum im Bereich von $55 - 65 \text{ Vol-\%}$ Salpetersäure und einem Anteil von bis zu 20% Wasser in der Lösung. Dabei wird pro Mikrometer abgetragenen Silizium eine Glättung von $0,05 \mu\text{m}$ erreicht. Soll eine Glättung von $S_q = 0,85$ auf $S_q = 0,4 \mu\text{m}$ erreicht werden, ist mit diesen Lösungen ein Abtrag von ca. $9 \mu\text{m}$ für eine alkalische Textur nötig.

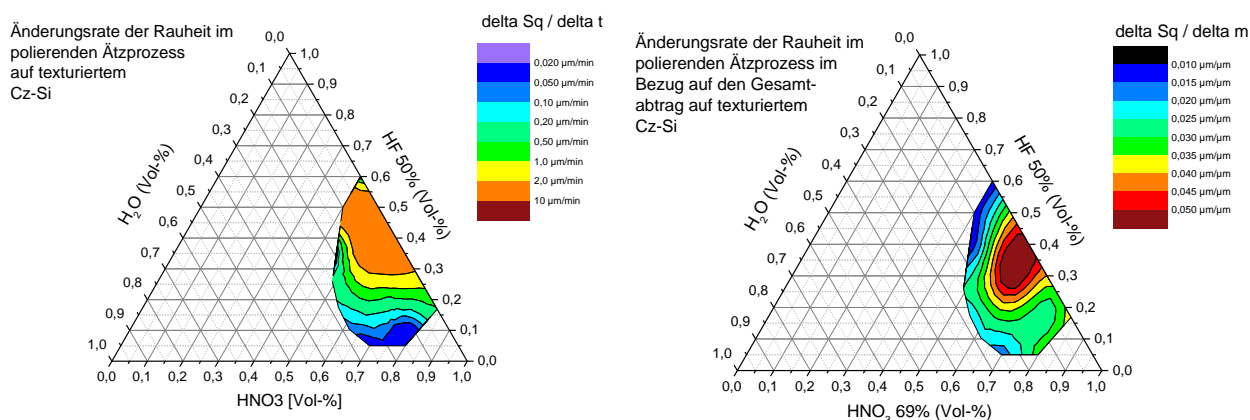


Abbildung 7: Polierende Wirkung verschiedener Ätzlösungen in Abhängigkeit der Komponenten HF und HNO_3

Additive: Mit Additiven wie zum Beispiel Schwefelsäure kann die chemische Zusammensetzung insofern verändert werden, dass die Wafer besser benetzt werden. Jedoch ist im Hinblick auf die Anlagenkonstruktion zu beachten, dass diese wesentlich aufwändiger wird, weil für Schwefelsäure ein hoher Sicherheitsaufwand betrieben werden muss. So muss im Betrieb etwa die Vermischung von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser auch im Fall eines Defekts (z.B. Ventil) immer ausgeschlossen werden, da die bei der Mischung von Wasser und Schwefelsäure auftretenden Temperaturen nicht beherrschbar sind. Nasschemische Anlagen sind so günstig geworden, dass dieser Aufwand nur schwer vertretbar ist.

Die optimale Prozesslösung: Fazit der Untersuchungen und Überlegungen in diesem Kapitel ist, dass eine allumfassend optimale Prozesslösung nicht gefunden werden kann, vielmehr sind verschiedene Rahmenbedingungen zu berücksichtigen. Wird ein hoher Durchsatz für eine Inline-Anlage angestrebt, so ist eine höhere Ätzrate zu bevorzugen, was aber aufgrund der konzentrierter vorliegenden Säuren in der Ätzlösung mit höheren Kosten für die Chemikalien sowohl beim Badansatz als auch bei der Nachdosierung im laufenden Prozess erfordert. Weiterhin ist bei einer hohen Ätzrate die Reaktion

i.d.R. sehr heftig, sodass je nach verwendeter Anlagenkonstellation Probleme mit aufsteigenden oder an der Wafer-Hinterkante zerplatzenden Gasblasen und einem damit verbundenen Umgriff zu rechnen ist.

Neben der Ätzrate und somit der Konzentrationen der Säuren ist auch der Abtrag, welcher benötigt wird um eine bestimmte Glättung der Oberfläche zu erzielen von Bedeutung. Ziel muss es sein, mit möglichst niedrigem Abtrag und somit möglichst niedrigem Verbrauch an Säuren die gewünschte Glättung herzustellen. Hierfür konnte ein Optimum bei ca. 60 Vol-% Salpetersäure (69% w/w) und einem maximalen Wasseranteil in der Lösung von 20 Vol-% ermittelt werden.

Für eine rückseitige Politur nach Diffusion konnte mit diesen Ergebnissen ein Prozess entwickelt werden, welcher bei 60 g/l HF und 700 g/l HNO₃ zu einer Shunt-freien Kantenisolation mit einem Abtrag von ca. 3 µm führt, und auf der Rückseite bereits eine direkte Reflexion von ca. 3% aufweist. Hiermit wurde Meilenstein 1.2 „Rückseitiger Politurprozess auf Cz- und mc-Si Material entwickelt mit > 100 µm Kantenumgriff“ erfüllt.

AP 1.3 Einfluss der Oberflächenmorphologie auf die Passivierbarkeit (ISE)

Zur Untersuchung der Korrelation zwischen Rückseitenpassivierungsqualität und Oberflächenmorphologie wurden in mehreren Schritten vorgegangen:

Bislang wurde in Veröffentlichungen die Morphologie der Rückseite über den Abtrag der Politur selbiger Rückseite in Beziehung gesetzt, was das Problem mit sich bringt, dass es eine starke Abhängigkeit von der verwendeten Ausgangstextur gibt. Bereits in früheren Untersuchungen [Richter 2014] konnte gezeigt werden, dass verschiedenen Rauheitsparameter zur eindeutigen Charakterisierung der Oberflächenmorphologie eingesetzt werden können. Dazu wurden verschiedenste Parameter aus Standardnormen miteinander verglichen. Im Sinne der Prozesskontrolle wurde weiterhin eine Korrelation mit einem Inline-messbaren Wert gesucht. Dabei erwies sich die direkte und gesamte Reflexion als ein guter Parameter. Im Paper [Richter 2014] sind die verschiedenen Rauheitsparameter und der Zusammenhang mit der Reflexion dargestellt. Weiterhin wurden Lebensdauerproben hergestellt, die darauf hinweisen, dass die Passivierungsqualität in der Anwesenheit von Tälern (dargestellt durch den Parameter Sv) sinkt. Aus diesem Grund werden neue Strukturen zur Untersuchung dieses Effektes hergestellt.

Zur Untersuchung des Einflusses von Tälern und Spitzen auf eine AlOx Passivierung wurden S_{pass} Proben mit Zufallspyramiden und invertierten Pyramiden hergestellt. Zufallspyramiden repräsentieren dabei viele Täler, invertierte Pyramiden wenige Täler. Zwei float zone (fz) Wafer wurden beidseitig mit Random Pyramids, zwei weitere fz-Wafer beidseitig mit invertierten Pyramiden zwei fz Wafer einseitig mit invertierten Pyramiden und einseitig mit glanzgeätzter Oberfläche sowie zwei fz Wafer mit beidseitig glanzgeätzter Oberfläche versehen. Die Herstellung der invertierten Pyramiden erfolgte im Reinraum mittels Lithographie. Die Random Pyramids wurden an einer Batch-Prozessanlage hergestellt. Die Reflexionen der Proben wurde am x-Rite vermessen und Aufnahmen der Oberflächen mit einem konfokalen Lasermikroskop aufgenommen.

Die beidseitige Passivierung erfolgte mit vorheriger SC1/SC2 Reinigung mittels PECVD mit 10 nm AlOx und 100 nm SiNx. Die Proben wurden anschließend mittels QSSPC vermessen und bei 450°C für 5 Minuten auf einer Heizplatte aktiviert. Darauffolgend erfolgte eine erneute QSSPC Messung sowie eine PL Messung zur Untersuchung der Homogenität der Proben.

Zur Untersuchung des Querschnittes der Proben (Anschmiegung des AlOx an die Oberflächenstrukturen) am REM wurden die Proben mit einer Chipsäge zerkleinert, um einen glatten Schnitt zu erhalten. Dieser Schnitt ist jedoch nicht glatt genug, weswegen noch einmal mit Ionenpolitur nachgearbeitet wurde, bevor weitere REM-Messungen durchgeführt wurden. Die Reflexion der texturierten Oberflächen wurden gemessen, die Reflexion der alkalisch texturierten Proben beträgt 11,4% während diejenige der invertierten Pyramiden mit 13,6 - 13,9 % etwas höher liegt, hier wurde auch eine direkte Reflexion von 3,5 - 3,8 % gemessen. Diese direkte Reflexion ist auf die flachen Stege zwischen den invertierten Pyramidenstrukturen zurückzuführen.

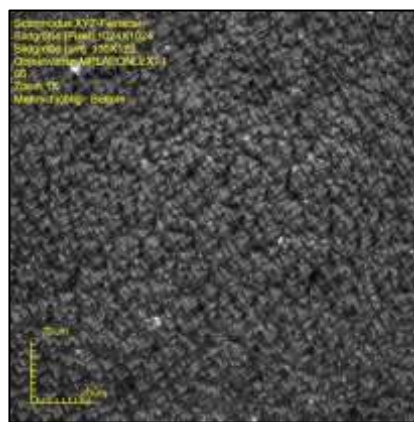
Textur	Gesamte Reflexion [%]	Standardabweichung ges. Reflexion [%]	Direkte Reflexion [%]	Standardabweichung direkte Reflexion [%]
Random 1	11,406	0,06107	-0,322	0,11946
Random 2	11,348	0,0531	-0,256	0,0498
IP 1	13,624	0,15694	3,5	0,21024
IP 2	13,908	0,19058	3,888	0,20572

In Abbildung 8 sind für alle drei Proben Konfokale Lasermikroskopiebilder gezeigt. Glanzgeätzte Proben sind so eben, dass auf einem Bild nur die Reflektion des scheinbar ganzen Lichtspektrums zu sehen ist. Invertierte Pyramiden sind so tief, dass dies den maximal messbaren Höhenbereich einer 3D-Messung überragt. Eine Analyse der Rauigkeiten ist nur für die glanzgeätzten Oberflächen und die Zufallspyramiden möglich. Aus diesem Grund ist diese Betrachtung nicht sinnvoll, da der Vergleich zu den invertierten Pyramiden fehlt.

Glanzgeätzt



Zufallspyramiden



Invertierte Pyramiden

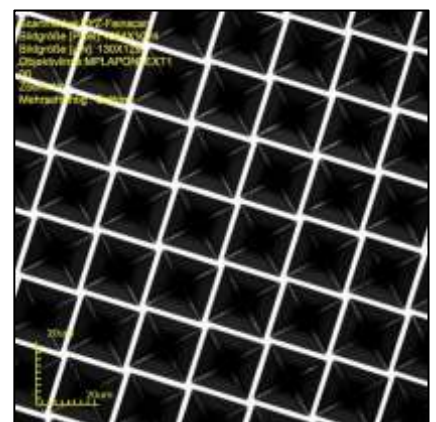


Abbildung 8: Konfokale Lasermikroskopieaufnahmen verschiedener Ätzproben. Glanzgeätzten Probe (links), Alkalisch texturierten Probe (mitte) und Probe mit invertierten Pyramiden (rechts)

Nach der Textur wurden die Proben erneut auf den Basiswiderstand untersucht. Dieser ergab für alle Proben im Mittel 1,82 Ohm*cm. Die Dicke betrug für die Proben mit Zufallspyramiden 245 µm und für alle anderen 255 µm. Die QSSPC Messungen vor und nach der thermischen Behandlung auf der Hotplate zeigen, dass glanzgeätzte Proben die höchsten Lebensdauern haben und Proben mit beidseitigen Invertierten Pyramiden die niedrigsten.

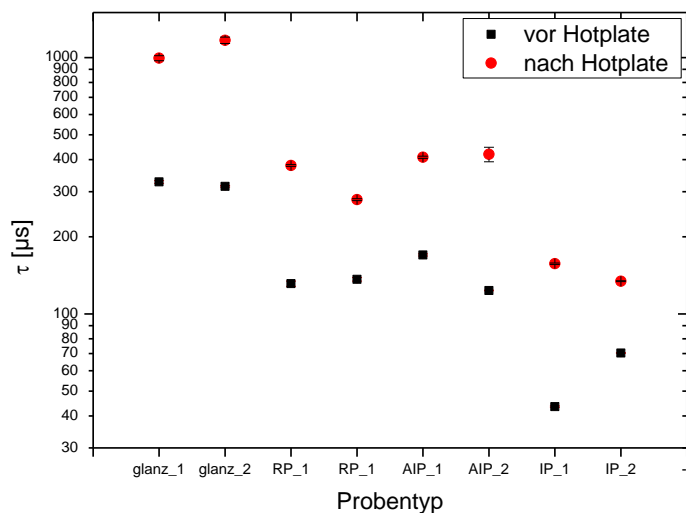


Abbildung 9: Lebensdauerermessung der verschiedenen strukturierten Proben vor und nach thermischer Aktivierung der Passivierung (Hotplate)

Bereits vor der Aktivierung der Passivierung durch den Hochtemperaturschritt zeigt sich, dass die glanzgeätzten Wafer die höchsten Lebensdauern aufzeigen (Abbildung 9). Der Anstieg der Lebensdauern durch die Aktivierung für diese Proben ist ebenso der nominell höchste (600-800µs). Die Zufallspyramiden liegen vor der Aktivierung bei 150 µs und nach der Aktivierung bei 300- 400 µs. Die invertierten Pyramiden liegen mit 40-70 µs vor und 150 µs nach Aktivierung auf dem niedrigsten Niveau. Aus den Lebensdauerergebnissen lässt sich ableiten, dass glatte Proben die am besten zu passivierenden Oberflächen sind. Weiterhin sind Zufallspyramiden mit wenigen Spitzen und dafür einem großen Gesamtaufkommen an Tälern besser zu passivieren als dies bei invertierten Pyramiden mit einer großen Anzahl an spitzwinkligen, konvexen Kanten und wenigen konkaven „invertierten Spitzen“¹ der Fall ist. Hieraus lässt sich ableiten, dass im Falle einer AlOx-Passivierung nicht die spitz zulaufenden konkaven Geometrielemente eine Minderung der Passivierqualität nach sich ziehen, sondern vielmehr die spitzwinkligen Erhöhungen die Oberflächenrekombination begünstigen.

Es wurde im Anschluss der Versuch unternommen, die These mittels einer Rasterelektronenmikroskop (REM)-Studie zu stützen. Hierzu wurden Querschliffe der Proben angefertigt. Es gelang jedoch nicht, die konvexen Kanten oder die invertierten Spitzen der invertierten Pyramiden zu untersuchen, die Proben konnten nicht mit ausreichender Qualität fokussiert werden. Abbildung 10 zeigt einen

¹ invertierten Spitze: Bezeichnung für ein lokales Minimum des Höhenprofils mit nichtstetiger erster Ableitung.

Querschliff einer Wandung einer invertierten Pyramide, welche mit 10 nm Aluminiumoxid sowie 75 nm Siliziumnitrid beschichtet ist.

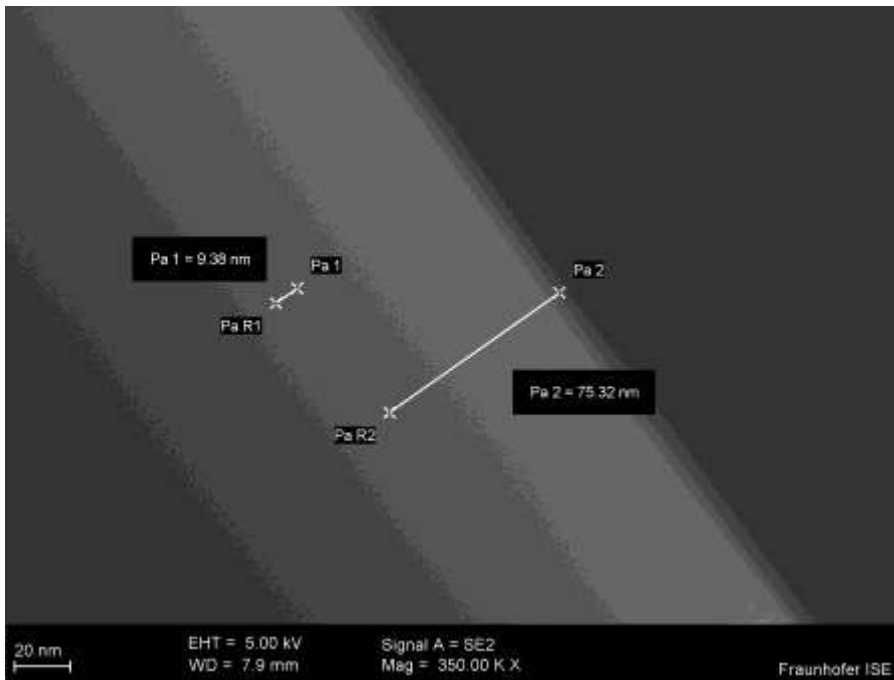


Abbildung 10: Seitenaufsicht (Querschliff) auf Wandung einer invertierten Pyramide mit 10 nm Aluminiumoxid und 75 nm Siliziumnitrid.

Abbildung 11 zeigt die leicht defokussierten Aufnahmen einer Valley- und einer Peak Region einer invertierten Pyramide. Zu erkennen ist, dass die Schichten in ihrer Gesamtstärke in der Valley-Region (invertierte Spitze) etwas stärker ausgebildet zu sein scheinen (eine Differenzierung der einzelnen Schichten ist nicht möglich), als dies auf der konvexen Peak Region der Fall ist.

In Abbildung 12 ist die Talregion sowie die Spitze einer Zufallspyramide als Querschliff gezeigt. Hier ist sowohl die Aluminiumoxidschicht als auch die Siliziumnitridschicht sehr gut zu erkennen. Aus der Aufnahme ergeben sich keine Hinweise auf evtl. vorhandene Lücken in der Passivierschicht. Somit konnte zwar mit Hilfe von Lebendauerproben gezeigt werden, dass a) glatte Flächen die beste Passivierung ermöglichen und b) unter strukturierten Oberflächen die Zufallspyramiden mit einem geringen Anteil spitzwinkliger Strukturelemente (Pyramidenspitzen) eine bessere Passivierung erlauben, als dies bei invertierten Pyramiden mit einem größeren Anteil spitzwinkliger Geometrien der Fall ist. Aufgrund der Tatsache, dass beide Strukturen sowohl den gleichen Oberflächenvergrößerungsfaktor als auch die gleichen (111)-Flächen besitzen, scheiden diese Parameter als Einflussgrößen aus. Somit ist für eine ideal zu passivierende Rückseite die These aufzustellen, dass eine vollständig glatte Rückseite optimal passivierbar ist, wenn diese Rückseite – beispielsweise über einen alkalischen Sägeschadenätzprozess zugänglich – nicht erreichbar ist, ist darauf zu achten, dass konvexe spitzwinklige Konturen vor der Passivierung soweit als möglich entfernt werden.

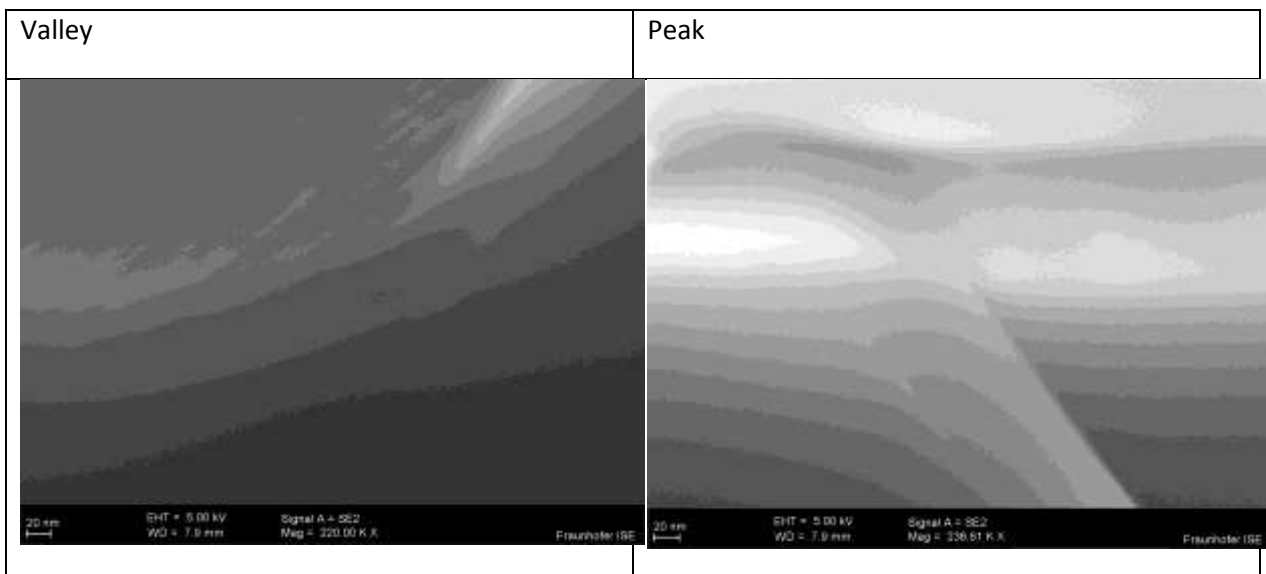


Abbildung 11: Querschnitt einer invertierten Spitze (links) sowie eines Stegs zwischen zwei invertierten Pyramiden (rechts).

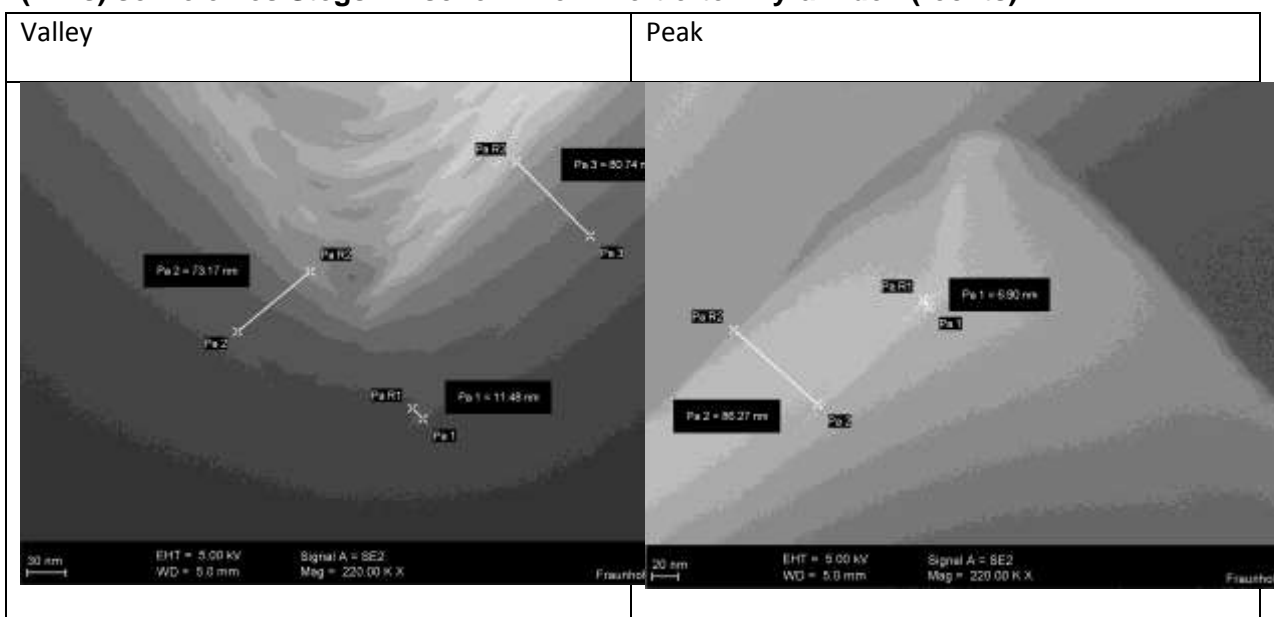


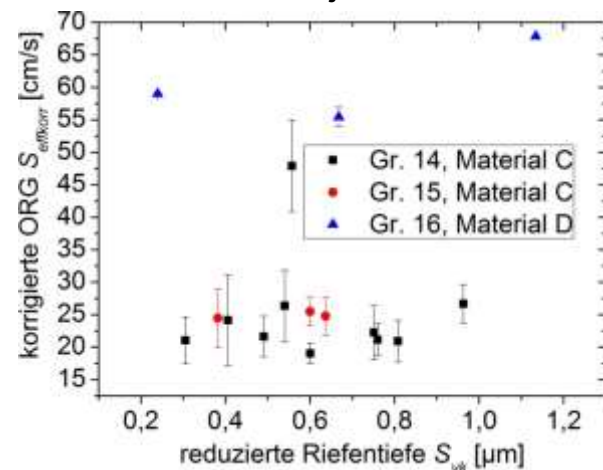
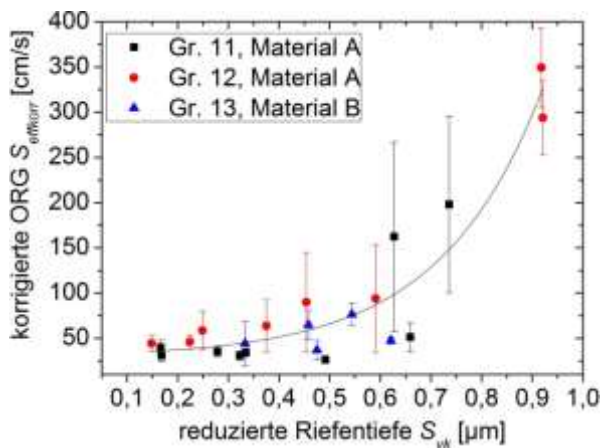
Abbildung 12: Querschnitt eines Tals einer Zufallspyramide (li) sowie einer Pyramidenspitze (re).

Zur Stützung dieser These wurden Solarzellen und Lebensdauerproben mit unterschiedlich rauen Rückseiten hergestellt (und Zellergebnisse in AP 4.1). Die reduzierte Riefentiefe (S_{vk}) wird hier als Maß für die Rauheit der Oberfläche verwendet. Mit sinkender Rauheit, also geringerem S_{vk} stieg die effektive Lebensdauer und sank somit die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit für die alkalisch texturierten FZ Lebensdauerstrukturen in einem Rauheitsbereich von 1,0 bis 0,4 μm . Dieser Effekt flachte mit weiter sinkender Rauheit ab. Für monokristallines Material (FZ) lag dieser bei etwa Schwellenwert bei $S_{vk} = 0,4 \mu\text{m}$. Im ersten Politurschritt wurden die Strukturen abgerundet und in den folgenden weiter eingeebnet.

Ein positiver Effekt durch die Politur, wie er bei den alkalisch texturierten Proben sichtbar ist, konnte für die sauer texturierten Proben nicht festgestellt werden. Die sauer texturierten Proben wiesen allesamt bereits geringere Rekombinationsgeschwindigkeiten auf, als dies bei den alkalisch texturierten Proben der Fall war.

Gr. 2	Gr. 3	Gr. 11	Gr. 12	Gr. 13	Gr. 14	Gr. 4	Gr. 15	Gr. 16	Gr. 17
CZ		FZ			mc		FZ		
Mat A		Mat B	Mat C		Mat D	Mat E	Mat F	Mat G	Mat H
SDE	Verschiedene alkalische Texturen				Verschiedene saure Texturen				
Politur 0-20 µm Siliziumabtragsvariation									
CKI									
Reinigung (HF-Dip, HNO ₃ -HF, SC1/SC2)									
6 nm ALD AlO ₂					10 nm PECVD AlO ₂				
SiN _x Deckschicht (80-100 nm) PECVD									
Ausgasen									
QSSPC									
Tempern (Hotplate, FFO)									
QSSPC									

Abbildung 13: Prozesssequenz zur Herstellung der Lebensdauerstrukturen (links oben) und korrigierte Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten der monokristallinen, alkalisch texturierten (unten links) und sauer texturierten (unten rechts) Ausgangsstrukturen. Die Variation der reduzierten Riefentiefen S_{vk} wurde durch verschiedene Silizium-Abträge bei der Politur erreicht. Basiswiderstände: Mat B = 1,1 Ohm cm, Mat C = 0,5 Ohm cm. Txt. klein = Pyramidenhöhe etwa 5 µm. Mittelwerte ± Standardabweichung, n = zwei bis drei Wafer an je fünf Punkten.



Der Meilenstein 1.4 „Politurprozess und Passivierung für Solarzellenrückseite mit $S_{back} < 10$ cm/s, konnte allein durch Politur der Rückseite nicht erreicht werden. Vielmehr ist zu sehen, dass auch eine perfekte Politur der Rückseite ausgehend von der alkalischen Textur und in Kombination mit der verwendeten Passivierung keine Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit < 25 cm/s zulassen wird.

Durch die Anwendung der Online-Badüberwachung als Maß für die rückseitige Politur wurde der Meilenstein 1.5 „Auswahl geeignetes Inline-Verfahren zur optischen Prüfung der polierten Oberflächen“ erfüllt.

AP 1.4 Entwicklung von in-situ Prozesskontrollmöglichkeiten (MANZ + ISE)

Es gab bereits mehrere Versuche in-situ Analysesysteme für saure Prozesslösungen (z.B. NIR, Titration) auf den Markt zu bringen, die aber bisher alle nicht zufriedenstellend arbeiten. Für die Entwicklung der in-situ-Kontrolle sollen diese Techniken mit aufgenommen werden und zusätzlich die

Möglichkeiten neuer Messtechniken (Raman und Ionenchromatographie) als mögliche Messtechniken untersucht werden.

Aus diesem Grund sollte dieses Arbeitspaket auch noch mal ganz neu angegangen werden und versucht werden mit Hilfe mehrerer, vergleichsweise billigen Messtechniken, Messwerte zu erlangen, die eine insitu Kontrolle ermöglichen. Als mögliche Messtechniken sollen u.a. Die Leitfähigkeit, Dichtemessung, Refraktometrie oder einfache spektrometrische Messungen getestet werden.

Raman-Spektroskopie

Für die Entwicklung von in-situ Prozesskontrolle wird zunächst versucht, ein stabiles Analytikmodell mit Hilfe der Raman-Spektroskopie zu erstellen. Hierzu sind bereits Vorversuche durchgeführt worden.

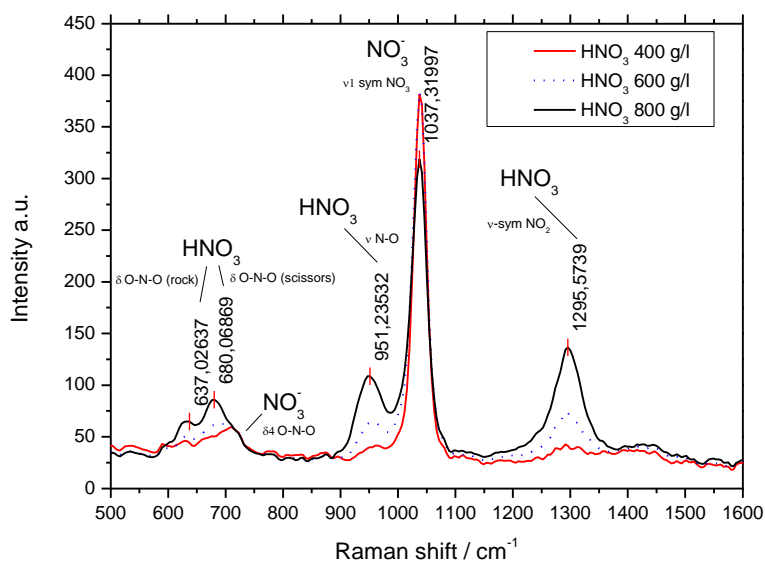


Abbildung 14: Ramanspektren von HNO3 Lösungen mit Konzentrationen von 400, 600 und 800 g/L

Die ramanspektroskopischen Untersuchungen wurden mit größtenteils mit Borosilikatglas-Küvetten (die Beständigkeit gegenüber den verdünnten Flusssäurelösungen wurde zuvor geprüft und für ausreichend befunden) sowie einem Raman-Spektroskop vom Ryp „R-3000“ der Firma Ocean-Optics bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Vortests wurden mit einer von MANZ gefertigten Inline-Messzelle mit Saphierglasfenster durchgeführt. Im Laufe der ramanspektroskopischen Untersuchungen von sauren Ätzlösungen wurden zunächst HNO₃ Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen analysiert (

Abbildung 14: Ramanspektren von HNO3 Lösungen mit Konzentrationen von 400, 600 und 800 g/L

) . Hier lässt sich zunächst deutlich die Hauptschwingungsbande für dissoziierte HNO₃, die symmetrische Valenzschwingung erster Ordnung bei einem Ramanshift von ca. 1037 cm⁻¹ erkennen. Diese Bande flacht im Konzentrationsbereich saurer Politurlösungen zunehmend ab, da durch intermolekulare Wechselwirkungen ein zunehmender Teil der HNO₃ in nicht dissoziierter Form

vorliegt, welcher sich je nach Schwingungstyp bei Ramanverschiebungen von ca. 1295, 951, 680 und 637 cm^{-1} detektieren lässt. Diese Ergebnisse liegen in guter Übereinstimmung mit der Literatur [Ratcliffe 1985].

In einem weiteren Versuch wurde ein $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (10%w/w) Gemisch analysiert (Abbildung 16). Hierbei lässt sich deutlich ein zusätzlicher Peak bei ca. 435 cm^{-1} erkennen. Diese Bande ist ebenfalls schon seit langem aus der Literatur bekannt [Bell 1935]. Ein weiterer lag bei ca. 601 cm^{-1} , wobei jedoch hier bei hohen HNO_3 Konzentrationen die Gefahr einer Peaküberlagerung gegeben ist. In einem Weiteren Versuch wurde angestrebt, HF Konzentrationen in HNO_3 -HF-Gemischen ramanspektroskopisch zu erfassen (Abbildung 16). Wie erwartet zeigen sich im Einklang mit [Rissom 2013] keine direkten Schwingungsbanden für HF. Allerdings zeigt sich bei gleichbleibend hoher HNO_3 Konzentration und steigender HF-Konzentration ein Abfallen des Peaks für Dissoziierte HNO_3 . Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass sich über diesen Zusammenhang – die Banden für nicht dissoziierte HNO_3 sowie die Veränderung der OH-Bande bei veränderter HF-Konzentration – ein langzeitstabiles Modell zur ramanspektroskopischen Inline-Prozesskontrolle erstellen lässt. Des Weiteren steht eine Untersuchung der Eignung von Ramanspektroskopie zur Bestimmung von H_2SiF_6 (welche in [Rissom 2013] bereits mit der Information über die Problematik der Überlagerung von SiF_6 Banden durch HNO_3 Banden behandelt wurde) sowie eine Analyse von NO_2 -Konzentrationen die ggf. über ein Lösen von KNO_2 in H_2O erfolgen könnte, aus.

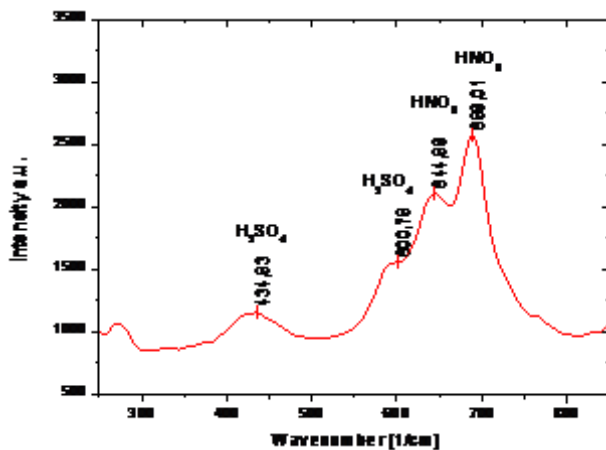


Abbildung 15: Ramanspektrum eines 10%(w/w) H_2SO_4 und HNO_3 - Gemisches

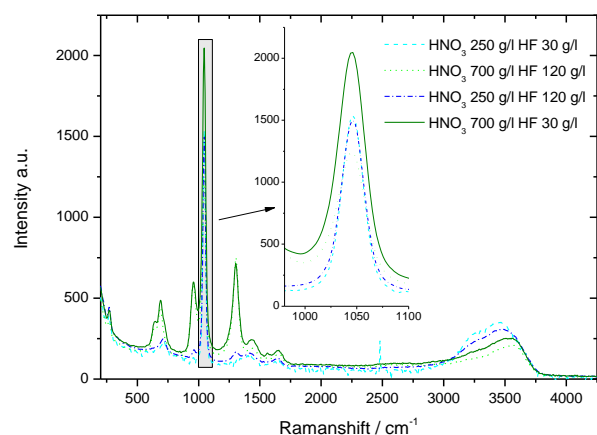


Abbildung 16: Ramanspektren von HF/ HNO_3 -Gemischen

„Low-cost Analytik“

Die Erstellung einer kostengünstigen in-situ Prozesskontrolle für saure Ätzmischungen mit Hilfe der RAMAN-Spektroskopie erwies sich als schwierig, da für HF keine auszuwertenden Schwingungsbanden gefunden werden konnten. Weiterhin ist zu berücksichtigen ist, dass aufgrund der geänderten Marktsituation und stetig sinkender Erlöse aus Anlagenverkäufen der Einsatz kostspieliger Spektrometer nur in Betracht kommt, wenn ein direkter Mehrwert für potentielle Kunden eindeutig darstellbar ist. Dies führt zu einem neuen Ansatz, anstatt einer exakten Bestimmung der einzelnen Komponenten mit technologisch anspruchsvollen Methoden zunächst den Mehrwert einzelner „Low-Cost“-Messtechnologien zu evaluieren. Durch sukzessive Kombination von solchen Messmethoden kann eine immer detailliertere Information über die Zusammensetzung eines Ätzbades gewonnen werden, insbesondere wenn die Methoden gegenüber einzelnen Komponenten des Ätzbades eine besondere Sensitivität besitzen.

Diese Methoden sind z.B.

- a) Messung des Leitwerts
- b) Messung des Leitwerts einer zuvor verdünnten Probe
- c) Messung der Ultraschallgeschwindigkeit
- d) Messung des Brechungsindex der Lösung
- e) Messung der Oberflächenspannung der Ätzlösung
- f) Messung des HF-Gehalts in der Gasphase
- g) Messung des Farbwerts der Ätzlösung mittels einfacher Filterphotometrie

Zum Einsatz kamen eine Messzelle für die Schallgeschwindigkeit, eine Leitfähigkeitsmesszelle, ein inline-Refraktometer zur Bestimmung des Brechungsindex einer Lösung, ein Tensionmeter zur Bestimmung der Oberflächenspannung sowie ein Temperatursensor. Die zu überwachenden Spezies sind Flusssäure bei ca. 5 mol/l, Salpetersäure bei ca. 10 mol/l sowie Hexafluorokieselsäure in veränderlichen Anteilen. Zunächst wurde untersucht, wie sich die Einzelsignale in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Einzelkomponenten verhalten. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 17 dargestellt.

Salpetersäure zeigt mit zunehmender Konzentration einen Anstieg der Schallgeschwindigkeit, der Leitfähigkeit und des Brechungsindex. Die Schallgeschwindigkeit erreicht bei ca. 45 % (w/w) ein Maximum, die Leitfähigkeit erreicht ein Maximum bei einer Konzentration von ca. 30 % (w/w). Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmender Salpetersäurekonzentration ab.

Eine Zunahme der **Flusssäure**konzentration korreliert mit einer Abnahme der Schallgeschwindigkeit, der Oberflächenspannung sowie des Brechungsindex. Die Leitfähigkeit der Lösung nimmt dagegen mit steigender Flusssäurekonzentration zu.

Die Zugabe von **Hexafluorokieselsäure** bewirkt einen Anstieg der Schallgeschwindigkeit, der Leitfähigkeit sowie (sehr schwach ausgeprägt) des Brechungsindex. Die Oberflächenspannung fällt auch mit zunehmender Hexafluorokieselsäurekonzentration ab.

Um eine erste Aussage über die Qualität der Messwerte machen zu können, wurden einige Messungen mehrfach wiederholt (offene rote Symbole in den Graphen). Die Schallgeschwindigkeit und der Brechungsindex zeigen hierbei eine hohe Reproduzierbarkeit. Die Messung der Leitfähigkeit ist ebenfalls gut reproduzierbar, zeigt jedoch bei Messungen im hohen Konzentrationsbereich starke Schwankungen. Die Messung der Oberflächenspannung ist dagegen von recht bescheidener Qualität.

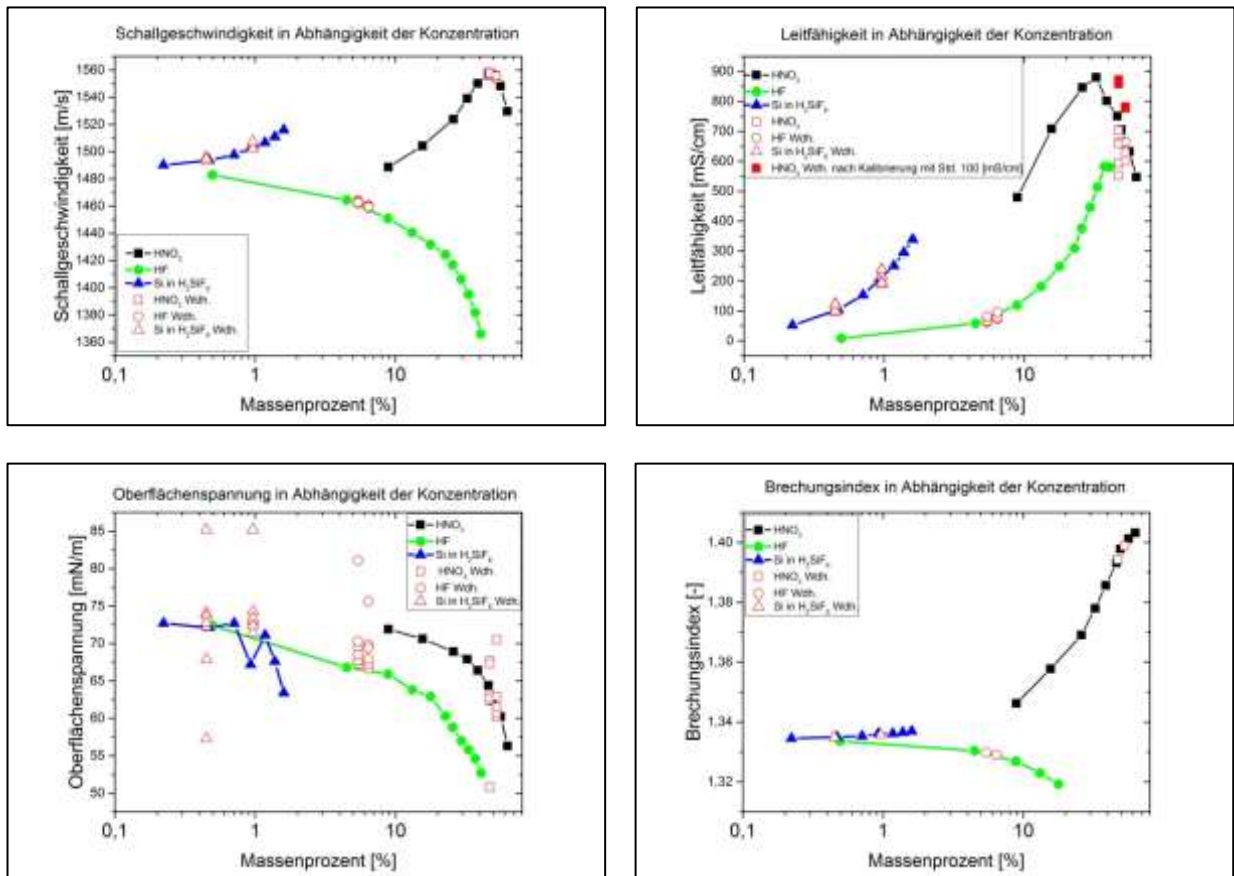


Abbildung 17: Messreihen einzelner Säuren mit verschiedenen physikalischen Messgeräten (HNO₃ 100-900 g/L, HF 5-500 g/L, Si in H₂SiF₆ 2,5-17,5 g/L; genaue Konzentrationsbestimmung mittels Titration). Mehrfachmessung von je zwei Lösungen.

Die qualitativen Korrelationen sind in folgender Tabelle nochmals aufgelistet.

	Schallgeschwindigkeit	Leitfähigkeit	Oberflächenspannung	Brechungsindex
HNO ₃	+(-)	+(-)	-	+
HF	-	+	-	-
H ₂ SiF ₆	+	+	-	+

In einem weiteren Versuch wurde den Lösungen noch eine geringe Menge Natriumnitrit hinzugefügt, welches die Anreicherung von nitrosen Gasen in der Ätzlösung simulieren sollte. Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass die Messgrößen nicht durch das Auftreten dieser Stickoxide beeinflusst werden.

Um eine quantitative Aussage über die vorherrschenden Konzentrationen machen zu können, wurde ein statistischer Versuchsplan aufgestellt und insgesamt 36 Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen präpariert und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Hierbei ist zu beachten, dass der Versuchsplan zunächst mit den Konzentrationen bzw. der Temperatur als unabhängige

Variable und den Messwerten als abhängige Variable ausgewertet wird. Die Auswertung des Versuchsplans zeigt zunächst die signifikanten Einflussfaktoren in Paretodiagrammen (Abbildung 18)

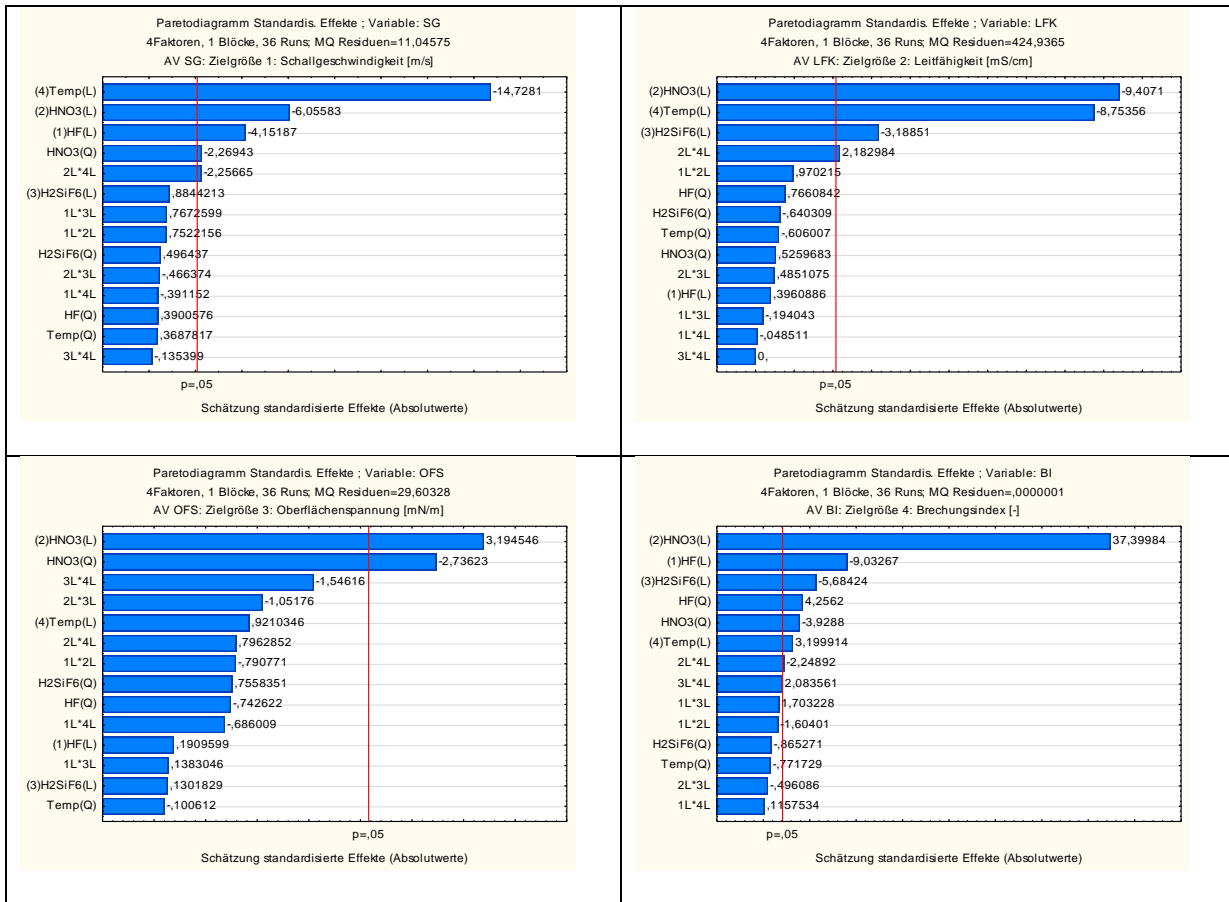


Abbildung 18: Paretochart der einzelnen Zielgrößen: Schallgeschwindigkeit, Leitfähigkeit, Oberflächenspannung und Brechungsindex. Zeigt lineare (L), quadratische (Q) und wechselwirkende (*) Effekte der Faktoren

Im nächsten Schritt wird nun versucht, aus den Ergebnissen ein Gleichungsmodell für die Vorhersage der Konzentrationen aus den Messwerten zu erhalten. Hierfür wird zunächst eine lineare Regression angesetzt:

(Eq. 1)	$c_{HF} = \beta_{10} + \beta_{11} x_1 + \beta_{12} x_2 + \beta_{13} x_4 + \beta_{14} x_1 x_3 + \beta_{15} x_1 x_4 + \beta_{16} x_2 x_3 + \beta_{14} x_1 x_3 + \beta_{17} x_2 x_4$ $R^2=0,66706$	c_i = Konzentration β_{ik} = Regressions-Koeffizient x_1 = Temperatur x_2 = Schallgeschw. x_3 = Leitfähigkeit x_4 = Brechungsindex
(Eq. 2)	$c_{HNO_3} = \beta_{20} + \beta_{21} x_1 + \beta_{22} x_4 + \beta_{23} x_1 x_3 + \beta_{24} x_1 x_4 + \beta_{25} x_2 x_3 + \beta_{26} x_2 x_4$ $R^2=0,82697$	
(Eq. 3)	$c_{SiH_2SiF_6} = \beta_{30} + \beta_{31} x_1 + \beta_{32} x_3 + \beta_{33} x_1 x_4 + \beta_{34} x_2 x_3 + \beta_{35} x_3^2$ $R^2=0,44169$	

Mit den ersten erhaltenen Gleichungen wurde ein Vergleich der mit dem Modell berechneten Konzentrationen mit den Ist-Konzentrationen durchgeführt. Die entsprechenden Graphen zeigen zwar durchaus einen Zusammenhang der vorhergesagten und der Ist-Konzentrationen, die Genauigkeit ist

aber noch sehr unbefriedigend. Eine Verbesserung der Modelle wird durch folgende Maßnahmen erwartet:

- Verwendung einer besseren Leitfähigkeitsmesszelle
- Erweiterung des Kalibrierdatensatzes
- Test von verbesserten statistischen Auswerteverfahren

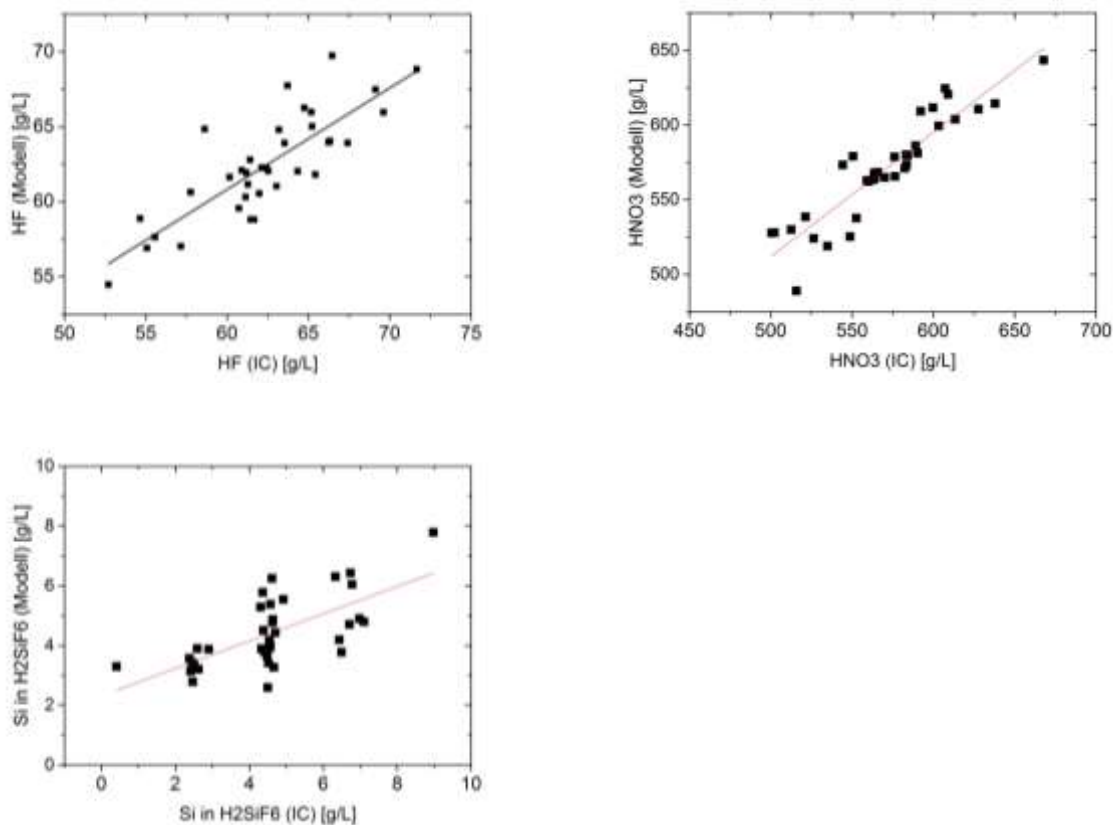


Abbildung 19: Vergleich der berechneten Säurekonzentrationen mit den Ist-Konzentrationen.

Im Zuge dieser Untersuchungen hat sich abgezeichnet, dass die Messung der Leitfähigkeit des Ätzmediums ein wesentlicher Messwert für eine erfolgreiche in situ Prozesskontrolle ist. Dies sollte auch in der Testanlage überprüft werden. Aus diesem Grund wurde in einer größeren Umbauaktion eine säurebeständige Leitwertsonde in die Verrohrung des Ätzbades eingebaut.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit die Prinzipielle Anwendbarkeit der neuen in-situ-Prozesskontrolle zwar gezeigt werden konnte, die erhaltenen Modelle jedoch noch einer weiteren Verbesserung bedürfen. Hiermit wurde Meilenstein 1.4 „Auswahl geeignete Analyseverfahren zur chem. Online-Badüberwachung“ erfüllt.

AP 2 Gasphasenätzen zur PSG-Entfernung und Emitter Optimierung

AP 2.1 Analyse der Ätzwirkung der Gasphase (ISE)

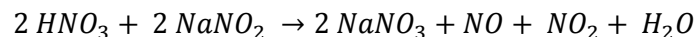
Prinzipielle Untersuchungen der Ätzwirkung von HF und NO_x auf Silizium



Abbildung 20:
Versuchsaufbau
Gasphasenätzen

Im Bereich der Analyse der Ätzwirkung der Gasphase auf die Siliziumoberfläche konnte ein großer Fortschritt erzielt werden. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde der Mechanismus des Gasphasenätzens eingehend untersucht. Hierzu wurde ein Versuchsaufbau (Abbildung 20) realisiert, welcher es erlaubt eine mit HF- und NO_x-Gas angereicherte Atmosphäre zu erzeugen und Siliziumproben dieser Atmosphäre auszusetzen. Die HF- und NO_x-Atmosphäre wird mittels eines Luftstroms erzeugt, welcher zunächst aufgeteilt, dann durch je eine Gaswaschflasche mit Flusssäure und eine Flasche mit verdünnter Salpetersäure geleitet wird.

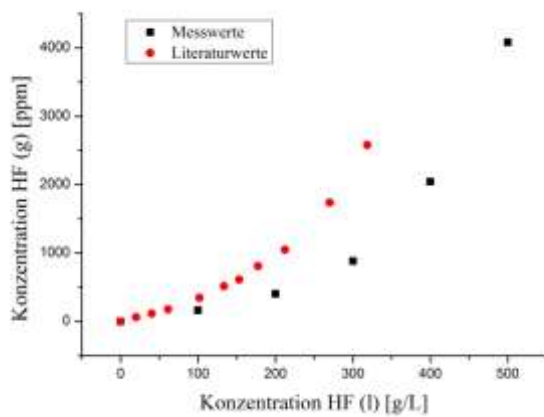
Die Herstellung von NO_x erfolgt durch Zugabe einer definierten Menge von Natriumnitrit gemäß der Gleichung:



Beide Gasströme werden im Anschluss wieder zusammen geleitet und in eine Reaktionskammer geführt, wo sie mit der Siliziumprobe in Berührung kommen. Überschüssiges Gas wird aus der Reaktionskammer zur Neutralisation in eine verdünnte KOH-Lösung eingeleitet.

Zunächst wurde die Korrelation zwischen der eingesetzten Säure / Natriumnitritmenge und der in der Gasphase vorherrschenden Gaskonzentration untersucht. Für HF wurde eine exponentiell ansteigende Gasphasenkonzentration gefunden, welche etwas unterhalb der Literaturwerte für den Dampfdruck von Flusssäurelösungen (a, rote Punkte) liegt. Für die NO_x-Konzentration (gemessen als NO₂) ist ein für niedrige Konzentrationen nahezu linearer Anstieg zu beobachten, bei sehr hohen Zugaben von Natriumnitrit kommt es zu einer Verringerung der Steigung. Mit diesen Ergebnissen können den Experimenten konkrete Gasphasenkonzentrationen für HF und NO_x zugewiesen werden.

a) HF



b) NO₂

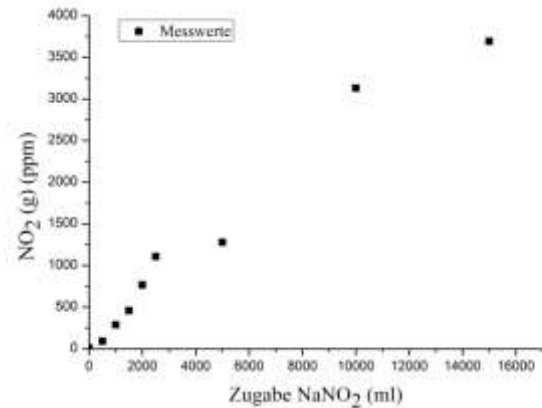


Abbildung 21: Korrelation zwischen HF-Konzentration bzw. Natriumnitritzugabe und HF-bzw. NO_x-Gasphasenkonzentration.

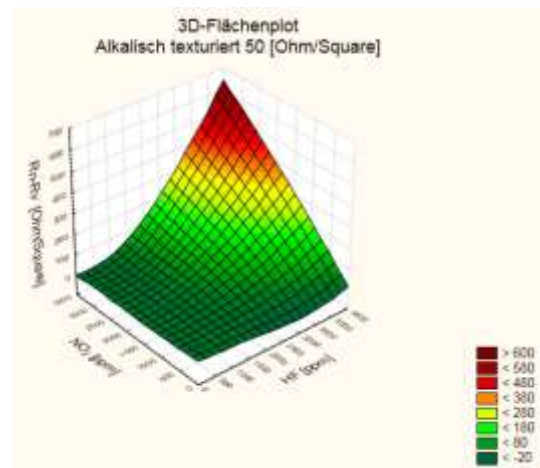
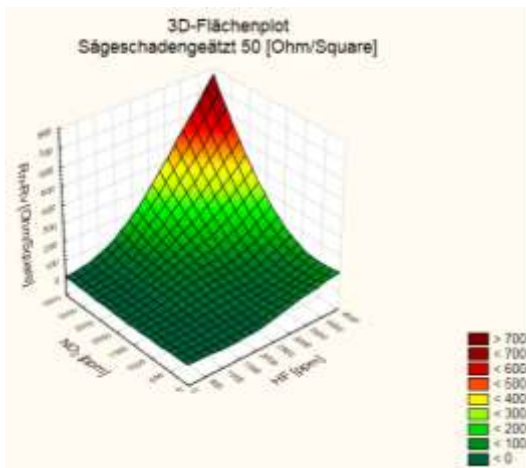
Untersuchung der Reaktionskinetik

Für die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden Waferstücke im Format 3x3 cm² hergestellt. Es wurden Wafer mit einem Emitter von 50 Ohm/sq. und 100 Ohm/sq. verwendet, die Oberflächen sind entweder durch eine alkalische Sägeschadenätze geglättet oder mittels einer alkalischen Texturierung versehen, welche eine Oberfläche aus zufällig angeordneten Pyramiden hinterlässt. Durch diese Variation können Effekte der Oberflächendotierung sowie der Kristallorientierung der Oberfläche isoliert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird über den mit fortschreitendem Ätzen sich verändernden Schichtwiderstand der Siliziumoberflächen charakterisiert. Als Maß für die Ätztiefe wird die Differenz des Schichtwiderstands vor und nach dem Ätzen herangezogen. Die erhaltenen Differenzen sind in dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmenden Konzentrationen für beide Komponenten eine Zunahme der Ätztiefe erreicht werden kann. Da jedoch bei hohen Ätztiefen ein geringer zusätzlicher Ätzabtrag zu einer starken Änderung des Schichtwiderstands führt, ist die Lage des höchsten Abtrags (z.B. 1.200 Ohm/sq. bei der sägeschadengeätzten Probe mit 100 Ohm/sq. Emitter) nicht mehr aussagekräftig. Eine eindeutige Aussage, welche Komponente die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion beeinflusst, kann über eine Aufspaltung der Einzelreaktionen in den oxidierenden Anteil und den abtragenden Anteil erfolgen. Hierzu wurden Kontaktwinkel zeitaufgelöst für beide Teilreaktionen gemessen (Abb. 23). Es ist deutlich zu beobachten, dass die Hydrophobierung in HF-Gas wesentlich schneller abläuft als die Oxidation in NO_x-Gas. Während unter Einfluss von HF-Gas bereits nach 30 Sekunden der für eine hydrophobe Siliziumprobe charakteristische Kontaktwinkel von ca. 70° erreicht wurde, ist die Reaktion in NO_x wesentlich langsamer und endet erst nach 10 min bei einem Kontaktwinkel von ca. 25°.

Nach alkalischer Sägeschadenätze

Alkalisch Texturiert

50 Ohm/sq.



100 Ohm/sq.

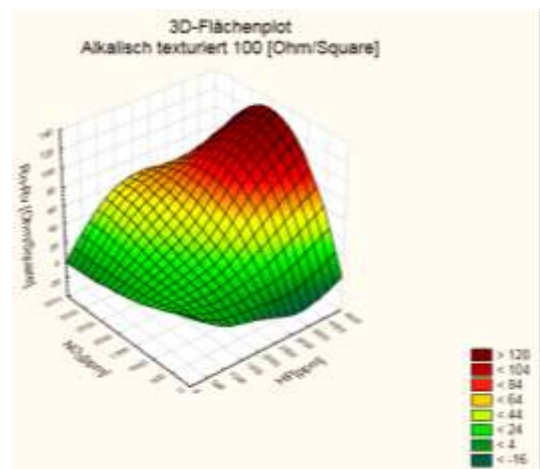
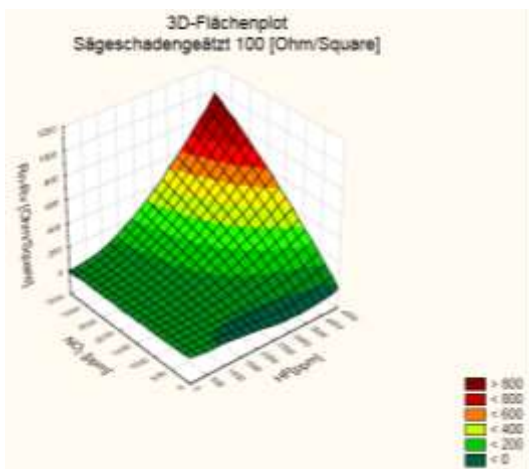


Abbildung 22: Schichtwiderstandsdifferenz als Maß für die Ätztiefe nach 2 Minuten Ätzeit mit unterschiedlichen HF/NO_x-Konzentrationen für einen 50 Ohm/sq (oben) und einen 100 Ohm/sq (unten) Ausgangsemitter für glatte (links) und texturierte (rechts) Oberflächen.

a)

b)

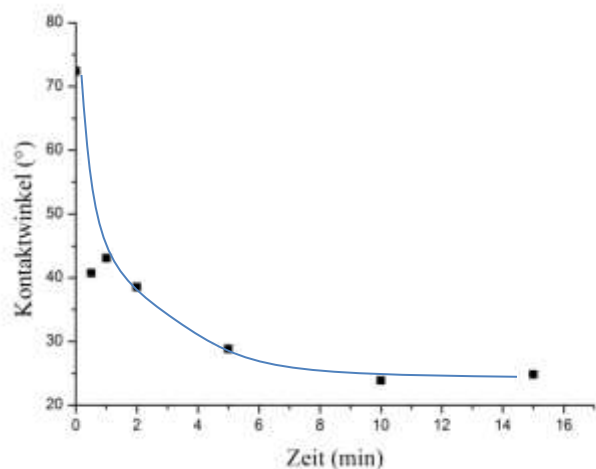
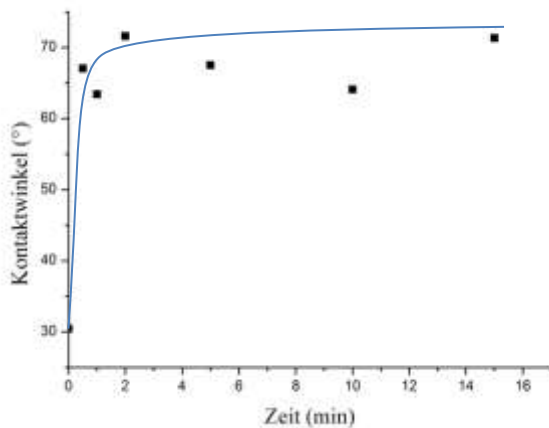


Abbildung 23: Änderung des Kontaktwinkels bei Exposition (a) eines in verdünnter Salpeter-säure oxidierten Wafers in HF-Gas und (b) eines in HF hydrophobierten Wafers in NO_x-Gas

REM-Studie

Eine eingehende Charakterisierung der Ätzergebnisse erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie. Es wurden von allen Probensorten bei einer Ätzdauer von 2 min in einer Gasatmosphäre aus 4000 ppm HF und 3100 ppm NO_x Ätzversuche durchgeführt.

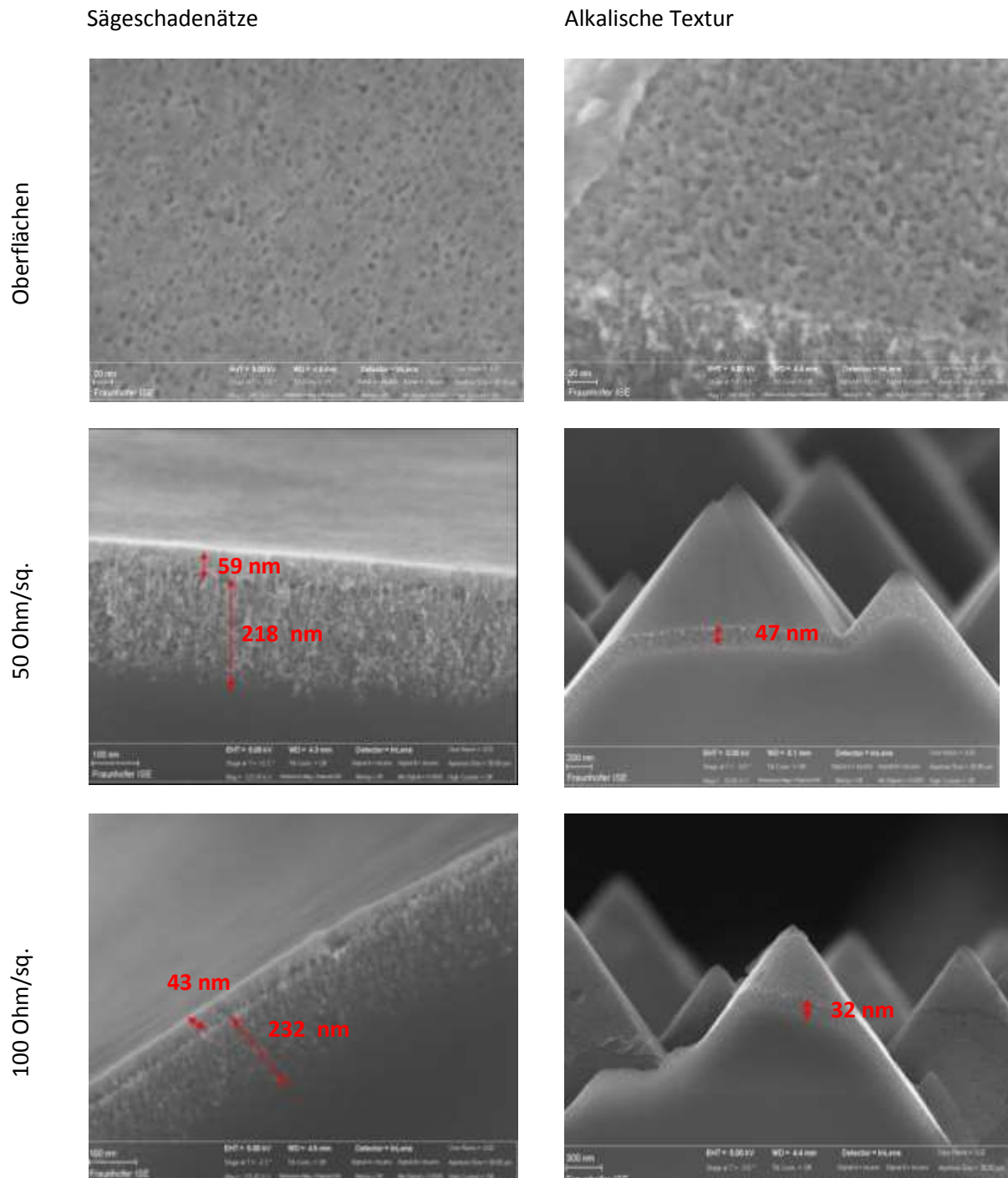


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Oberflächen nach dem Gasphasenätzprozess.

Alle Proben wurden 2 min einer Konzentration von ca. 4000 ppm HF und 3100 ppm NO_x ausgesetzt.

Die Ergebnisse sind in Abb.24 dargestellt. Die Darstellung der Oberflächen zeigt, dass die ursprünglich glatte, sägeschadengeätzte Oberfläche erhalten bleibt, aber von vielen Löchern mit ca. 5 nm durchsetzt ist. Die alkalisch texturierte Oberfläche weist dagegen eine sehr raue Oberfläche auf, welche offenbar nicht mehr der ursprünglichen 111-Oberfläche zuzuordnen ist. Am linken oberen Bildrand ist eine Art Haut zu erkennen, eine sehr dünne Siliziumschicht, welche möglicherweise durch den Ätzprozess abgelöst wurde.

Die Querschnitte offenbaren sehr unterschiedliche Ätztiefen für die 100-Oberflächen der sägeschadengeätzten Wafer und den 111-Oberflächen der Pyramiden aus der alkalischen Textur. Die gesamte Ätztiefe der sägeschadengeätzten Wafer beträgt ca. 300 nm, während die 111-Flächen der Pyramiden eine Ätztiefe von ca. 40 nm aufweisen. Dies könnte entweder auf eine Abhängigkeit des Ätzens von der Oberflächenmorphologie hinweisen, oder aber ein Effekt der Oberflächenorientierung sein, wie es beispielsweise beim alkalischen Ätzen von Silizium der Fall ist. Weiterhin fällt auf, dass die sägeschadengeätzten Oberflächen in einer Tiefe von ca. 50 nm eine Art Zwischenschicht aufweisen. Möglicherweise ist diese Zwischenschicht auf eine Änderung des Dotierprofils in dieser Tiefe zurückzuführen, was eine Abhängigkeit des Ätzens von der Dotierung nahelegt. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass die Unterschiede der Ätztiefen kaum vom verwendeten Emitter und somit von der Dotierkonzentration der Oberfläche abhängt. Um den Effekt der Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration weiter zu untersuchen wurde ein n-dotierter Wafer mit einer Basiskonzentration von $10^{19+/-1}$ ebenfalls der Gasatmosphäre für zwei Minuten ausgesetzt, in diesem Fall wurde eine Ätztiefe von 685 nm gefunden. Diese Ätztiefe wurde auch bei 20minütigem Ätzen auf den p-dotierten Wafern mit Emitter nicht erreicht. Somit kann gesagt werden, dass es eine Abhängigkeit der Ätzrate von der Dotierung gibt. Für eine genauere Aussage müssten weitere Wafer mit unterschiedlichen Basisdotierungen für Experimente herangezogen werden.

Modell zur Simulation der Strömungsverhältnisse innerhalb des Ätzmoduls implementiert
Charakterisierung der Gasphase

Für die Charakterisierung der Gasphase direkt über den horizontal über das Ätzbad transportierten Wafern wurden Analysen in einer Ätzanlage durchgeführt. Hierzu wurde zunächst ein Wafer mit einer hydro- und oleophoben Substanz beschichtet. In der Beschichtung wurden 4x4 Aussparungen freigelassen, welche jeweils mit einer definierten Menge einer 30 mM KOH belegt wurden, um eine Ortsauflösung zu ermöglichen. Weiterhin wurde eine Kunststoffplatte mit äquivalent eingefrästen Vertiefungen hergestellt, die Vertiefungen wurden ebenfalls mit 30 mM KOH belegt. Wafer und Kunststoffplatte wurden anschließend zweimal durch ein Ätzbad gefahren, einmal durch ein frisches Ätzbad ohne gasförmige Reaktionsprodukte, zum anderen durch ein aktiviertes Ätzbad, welches zuvor

von 50 Wafern durchfahren wurde, um eine gewisse Menge an Ätzprodukten in der Ätzlösung zu lösen.

Die KOH-Proben wurden anschließend mittels Ionenchromatographie untersucht, es wurden Fluorid, Nitrit und Nitrat als Anionen identifiziert. Zunächst fällt auf, dass auf allen Proben Fluorid nachgewiesen werden konnte. Bei den zwei Durchfahrten des beschichteten Wafers unterscheiden sich die Konzentrationen kaum, die



Abbildung 25: Gasphasentestwafer 4x4 Positionen, mit definierte Menge KOH-Lösung.

Verteilung über den Wafer hinweg ist recht homogen. Auf der Kunststoffplatte wurden geringere Mengen gefunden, unter Volllast ist die Konzentration in der Gasphase höher als im frischen Bad. Nitrat wurde ebenfalls in allen Proben gefunden, die Konzentration steigerte sich in der Reihenfolge Kunststoffplatte/Ruhezustand -> Kunststoffplatte/Volllast -> Wafer/Ruhezustand -> Wafer/Volllast, das bedeutet, dass sowohl die Reaktion des Wafers als auch die Reaktion der Vorgängerwafer zu einer Erhöhung dieser Konzentration beitragen. Nitrit wurde nur in den Proben unter Volllast gefunden, Proben im Ruhezustand zeigen (nahezu) kein Nitrit. Auffallend an diesem Befund ist, dass unter Realbedingungen direkt auf den zu bearbeitenden Wafers hohe Konzentrationen an Nitrat gefunden wurden. Würde das Nitrat durch Disproportionierung aus NO_2 entstehen, müssten die Nitrit- und Nitratkonzentrationen korrelieren. Dies ist nicht der Fall, vielmehr ist eine Grundkonzentration an Nitrat immer nachweisbar. Da Nitrat nicht aus einer gasförmigen Stickoxidspezies entstehen kann, ohne dass gleichzeitig Nitrit entsteht, wird als Ursache für diese Nitratvorkommen ein Salpetersäure-Aerosol direkt über dem Ätzbecken vermutet. Nitrit entsteht dagegen aus den im Prozess erzeugten Stickoxiden und wird nur in einem Prozessbecken unter Volllast angetroffen.

Tabelle 4: Fluorid-, Nitrat- und Nitritkonzentrationen in der KOH auf dem Wafer und der Kunststoffplatte nach Durchfahrt durch die Anlage im Ruhezustand und unter Volllast.

	Beschichteter Wafer	Kunststoffplatte
Ruhezustand	mg/l in der KOH-Lösung	
F^-	0,154 ± 0,015	0,061 ± 0,223
NO_3^-	0,106 ± 0,022	0,034 ± 0,122
NO_2^-	0,001 ± 0,001	0,001 ± 0,005
Volllast		
F^-	0,147 ± 0,021	0,107 ± 0,009
NO_3^-	0,174 ± 0,035	0,074 ± 0,008
NO_2^-	0,015 ± 0,015	0,010 ± 0,004

Ätzwirkung der Gasphase im Prozess

Um die Ätzwirkung der Gasphase über einem HF/HNO_3 -Bad zu untersuchen, wurden Proben mit beidseitigem Emitter hergestellt und anschließend mit / ohne PSG einem einseitigen Ätzprozess ausgesetzt. Der Schichtwiderstand wurde zunächst nach Diffusion gemessen und betrug im Mittel, gemessen mit dem 4-Spitzenmessgerät, 77,1 Ohm/sq und die relative Standardabweichung (RSD) 7% (Abbildung 26).

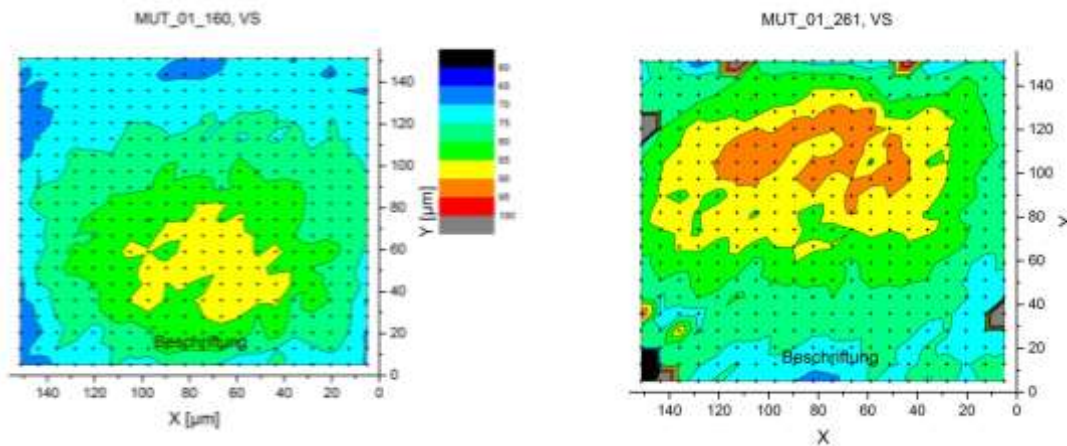


Abbildung 26: Schichtwiderstände von PSG-Wafern nach Diffusion vor dem CKI-Prozess (links) und nach CKI ohne PSG auf Schwammrollten (rechts). 20x20 Messpunkte, 4-Spitzenmessung. Mit Beschriftung voraus in die Anlage.

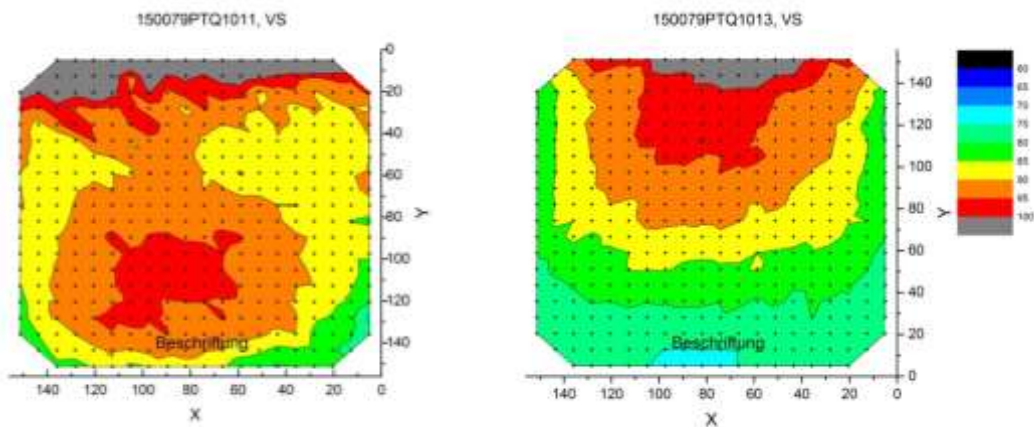
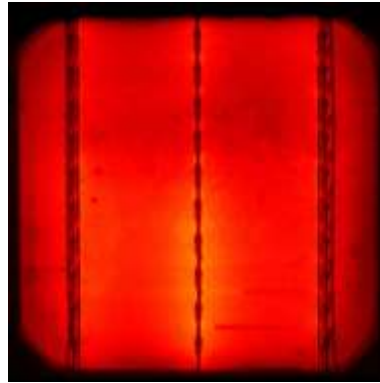
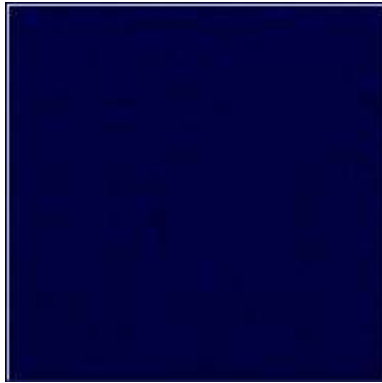


Abbildung 27: Schichtwiderstände von Wafern ohne PSG Maskierung ohne Abluft (links) und mit Abluft (rechts) beim einseitigen Ätzprozess. 20x20 Messpunkte, 4-Spitzenmessung. Mit Beschriftung voraus in die Anlage.

Nach dem einseitigen Ätzprozess der Wafer mit Phosphorsilikatglas (PSG) als Schutz erhöhte sich der Mittelwert auf 82 Ohm/sq und die relative Standardabweichung auf 12%. Wie in Abbildung 26 dargestellt ist die Erhöhung des Mittelwerts sowohl einem direkten Ätzangriff der Prozesslösung an der Waferkante geschuldet, aber auch im Bereich der Wafermitte ist eine Zunahme des Schichtwiderstands zu beobachten. Wird der einseitige Ätzprozess ohne hydrophiles PSG auf der Oberfläche durchgeführt, entstand kein Flüssigkeitsumgriff und der Emitter wurde stärker angeätzt als mit PSG, der Schichtwiderstand wurde um ca. 15 Ohm/sq. erhöhte. (92,3 Ohm/sq, RSD 8%, Abbildung 27). Dieser Ätzprozess könnte gezielt für einen selektiven Emitter angewendet werden. Für die Verwendung als homogener Emitter wurde der Emitter von der Gasphase zu stark angegriffen (Abbildung 28). Gegenüber einer Solarzelle, welche während des einseitigen Ätzprozesses durch das vorhandene PSG geschützt wurde, konnte eine Einbuße im Füllfaktor sowie in der Leerlaufspannung festgestellt werden, was schlussendlich zu einem Zellwirkungsgrad von nur noch 17,3% im Vergleich zu 18,9 % bei geschütztem Emitter führte.



1035 CKI mit PSG

Gute Zelle, 2,3 µm Abtrag

70 g/l HF
770 g/l HNO₃

Voc 626,9 mV

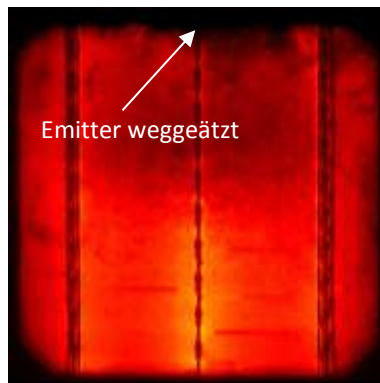
Eta: 18,9%

Jsc 37,5 mA/cm²

78,9% FF

Jrev 0,04 mA/cm²

IRmax Modul 58°C



1013 CKI ohne PSG

70 g/l HF
770 g/l HNO₃

Voc 624,3 mV

Eta: 17,3%

Jsc 37,6 mA/cm²

73,8% FF

Jrev 11,5 mA/cm²

IRmax Modul 164°C

Abbildung 28: IR-Bilder (links) und EL-Bilder (rechts) für eine gute Zelle (1035, oben) und eine Zelle mit einem stark durch die Gasphase angegriffenen Emitter (schwarz im EL-Bild) und mit Shunt an der Vorderkante (1013).

Der Meilenstein 2.1 „Ermittlung der gasförmigen Reaktionsprodukte abgeschlossen und Ätzraten ermittelt“ konnte somit erreicht werden.

AP 2.2 Simulation der Strömungs- und Reaktionsverhältnisse (MANZ + ISE)

Die Simulation der Strömungs- und Reaktionsverhältnisse in der Anlage gestaltete sich wesentlich komplexer als dies zur Antragsstellung angenommen wurde. Es sind hierbei nicht nur die Strömungen der Abgase zu berücksichtigen, sondern vielfältige Wechselwirkungen. Der Versuch, den Aufbau eines Simulationsmodells zu skizzieren ist in Abbildung 29 wiedergegeben. Die Transportrollen sind vollständig mit einem Film aus Ätzlösung bedeckt. Am Kontaktpunkt zwischen den Rollen und dem NAPOLI - Abschlussbericht

darunter liegenden Flüssigkeitsreservoir kommt es zum diffusionsbedingten Austausch der verbrauchten Ätzlösung auf der Rolle und frischer Ätzlösung im Reservoir. Die aufgefrischte Lösung wird über die Rolle an den Wafer transportiert und bildet an der Waferunterseite ebenfalls einen Film aus. An der Grenzfläche zur Waferoberfläche kommt es zur Ätzreaktion, wobei die Edukte (teilweise) in die Ätzprodukte sowie Reaktionswärme umgewandelt werden. Die Reaktionswärme sorgt für eine Erwärmung des Wafers und des Ätzfilms, was wiederum die Ätzreaktion beeinflusst. Hexafluorokieselsäure löst sich üblicherweise vollständig in der Ätzlösung, die entstehenden Stickoxide dagegen entweichen zumindest teilweise in die Umgebungsluft. Weiterhin reichert sich die Gasphase mit HF-Gas an, welches aus der Prozesslösung entweicht. Hierbei ist zu erwarten, dass aufgrund der Strömungsverhältnisse in der Gasphase kein Gleichgewicht zwischen gelöstem und gasförmigem HF erreicht wird, der HF-Partialdruck also nicht dem Dampfdruck der Prozesslösung entspricht, vielmehr wird sich eine Strömungsabhängigkeit der Verteilung von HF-Gas in der Umgebungsluft zeigen.

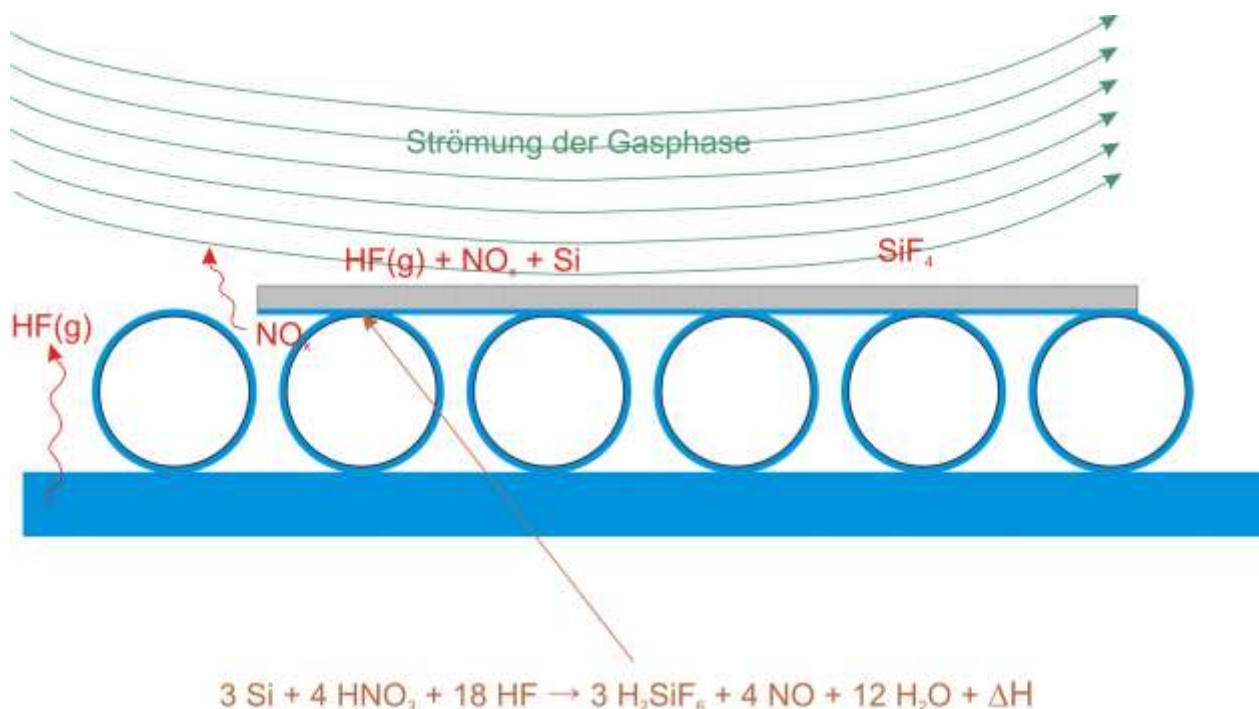


Abbildung 29: Simulationsmodell zum einseitigen Ätzen in der in diesem Projekt verwendeten Anlage

Die Simulation des Ätzprozesses erfolgt in mehreren Stufen, zunächst werden die Strömungsverhältnisse innerhalb der Anlage simuliert. Es ist davon auszugehen, dass diese Strömungsverhältnisse NICHT von weiteren Effekten wie Reaktionswärme oder entstehende Gase beeinflusst wird und somit beim weiteren Fortschritt der Simulation als konstant angesehen werden kann.

Zunächst wurde daher die Abluftverrohrung in der Anlage simuliert, hierzu wurde ein kε-Modell für turbulente Strömungen verwendet. Die Absaugeinheit ist spiegelsymmetrisch aufgebaut, sodass nur eine Hälfte für die Strömungssimulation modelliert werden muss. Das entsprechende Symmetrieelement ist in Abbildung 30 dargestellt, die Absaugung erfolgt an Bohrungen an der

Unterseite, die Abluft wird in den einzelnen Rohren zusammengeführt und schließlich über das senkrecht nach oben stehende Rohr abgezogen. Die Absaugleistung am oberen Rohr wurde mit 3,05 m/s vorgegeben.

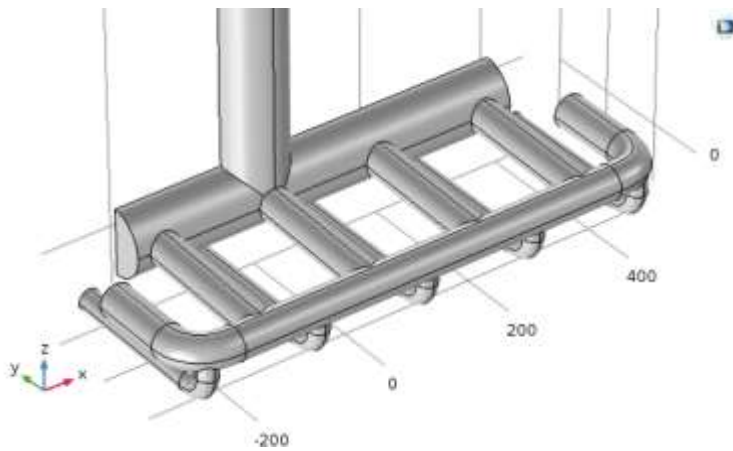


Abbildung 30: Symmetrieelement der Absaugvorrichtung in der Inline-Ätzanlage

In Abbildung 31 ist die Abluftverteilung innerhalb der Abluftkonstruktion zu sehen.

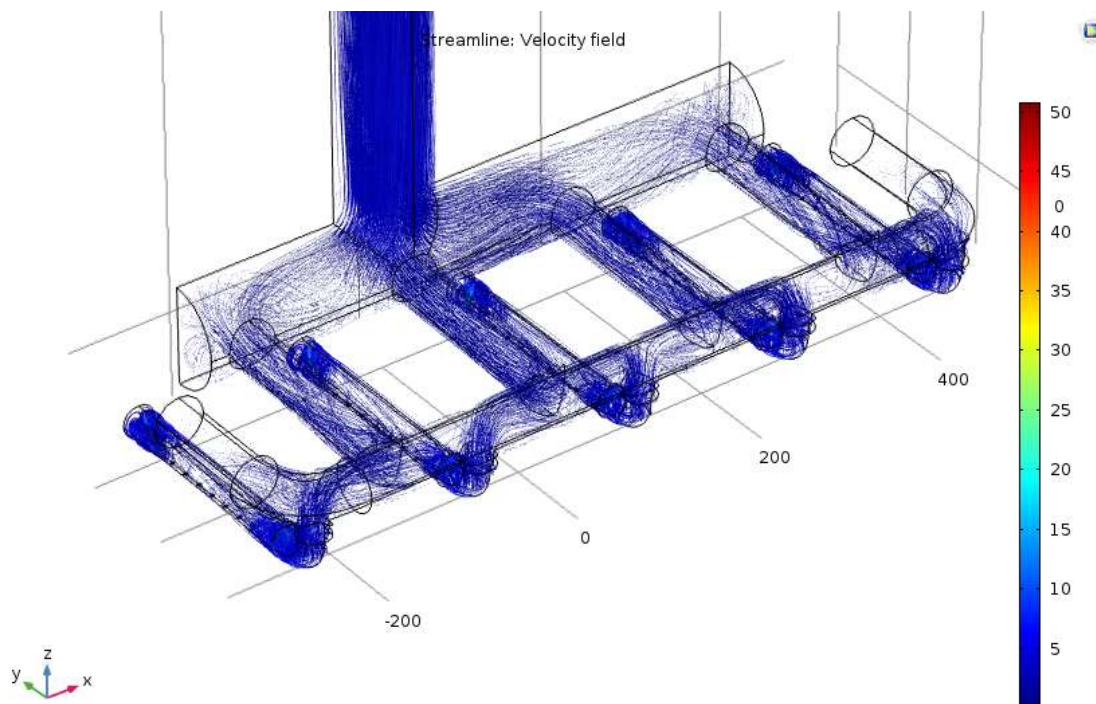


Abbildung 31: Strömungsverteilung innerhalb der Abluftkonstruktion

Für die technische Homogenisierung der Gasphase wurde eine zweidimensionale Rechnung durchgeführt, um zu ermitteln, wie eine kombinierte Belüftung und Absaugung die Strömung innerhalb der Anlage beeinflussen würde. In der Anlage befinden sich parallel zur Vorschubrichtung der Wafer jeweils rechts und links einer Waferbahn Absaugrohre, welche in regelmäßigen Abständen Löcher haben, durch die seitlich der Wafer die Prozessgase abgesaugt werden sollen. Betrachtet wird NAPOLI - Abschlussbericht

ein Querschnitt durch das Gasvolumen senkrecht zur Vorschubrichtung sind die Absaugrohre angebracht. Im Modell wurde mittig über dem Wafer ein weiteres Rohr angebracht, welches es erlaubt, ein definiertes Luftvolumen in die Anlage einzubringen (Abbildung 32). Die Frage ist nun, wie hoch der Volumenstrom der Zuluft im Verhältnis zum Abluftvolumen liegen muss, sodass sich eine optimale Strömung über dem Wafer ergibt und die Oberseite vor der Prozessluft geschützt wird.

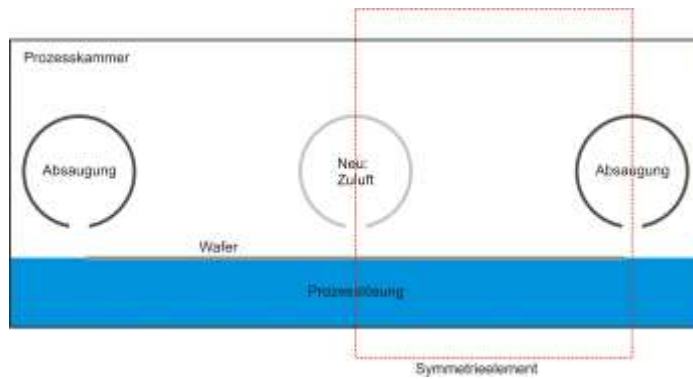


Abbildung 32: Modell eines Querschnitts durch die Ätzanlage

Für die Simulation wurde der Teil der Gasphase innerhalb des Symmetrieelements herangezogen, die seitlichen Elemente wurden als Spiegelachsen deklariert. Aus der Öffnung des Zuluftrohrs tritt ein Luftstrom aus, welcher min. 0, max 100% des Abluftstroms entspricht. Zusätzlich wurde die Oberkante als Zuluft Element mit einem konstanten (relativen) Druck vom 0 Pa deklariert, hierdurch kann verhindert werden, dass die Simulation ein Vakuum im Gasvolumen berechnet, sobald der Zu- und Abluftstrom nicht gleich sind. Die Simulationsergebnisse sind in (Abbildung 33) gezeigt.

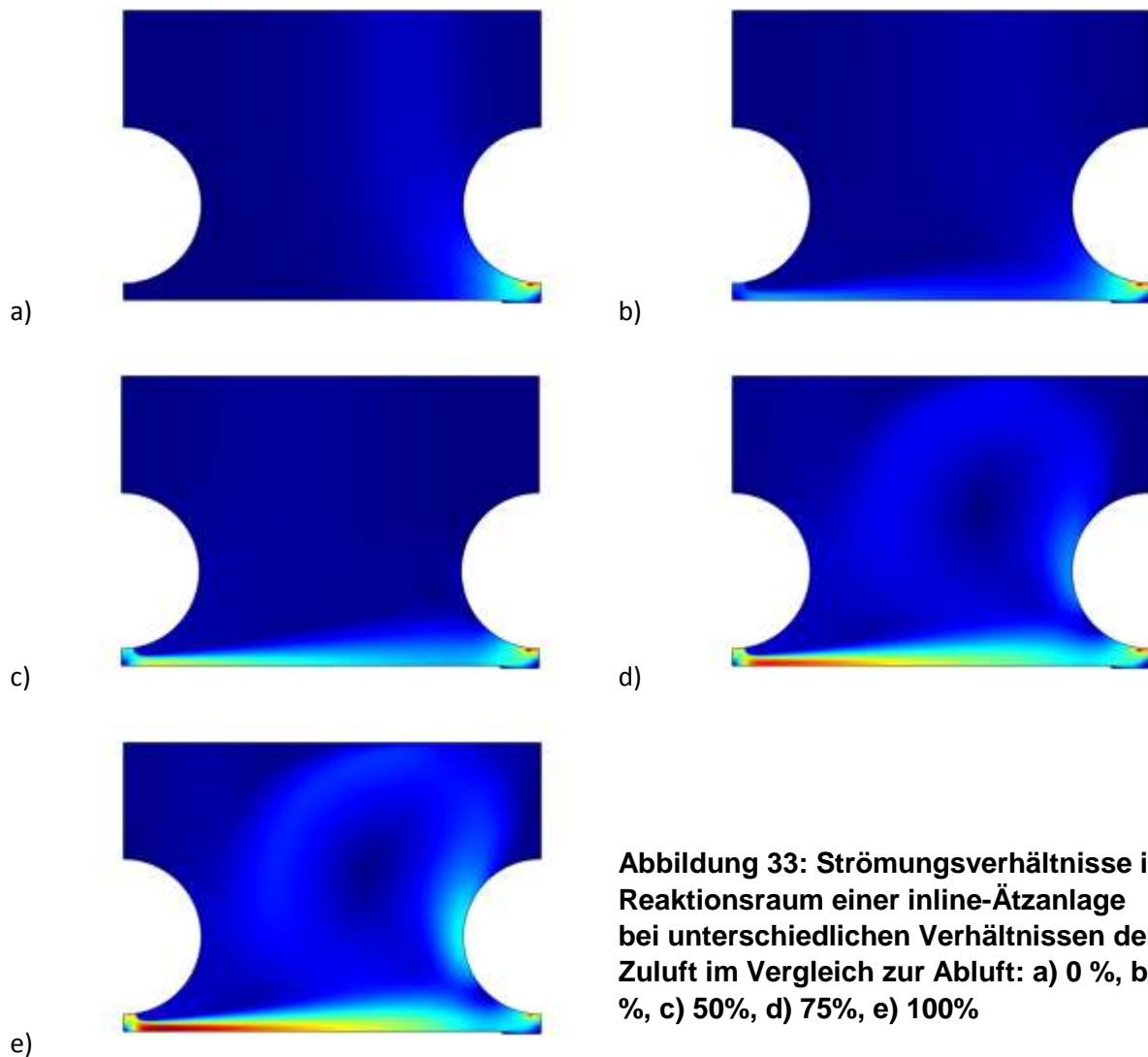


Abbildung 33: Strömungsverhältnisse im Reaktionsraum einer inline-Ätzanlage bei unterschiedlichen Verhältnissen der Zuluft im Vergleich zur Abluft: a) 0 %, b) 25 %, c) 50%, d) 75%, e) 100%

Es ist ersichtlich, dass ohne externe Luftzufuhr eine nur leichte Luftströmung von der Oberkante zum Abluftrohr existiert. Eine effektive Absaugung der Waferoberfläche findet nicht statt. Bei 25% Zuluft ist bereits eine Strömung über dem Wafer zu erkennen, welche bei 50 % Zuluft noch ausgeprägter wird. Ab 75 % Luftzufuhr wird jedoch noch ein weiterer Effekt erkennbar: Neben der homogenen Strömung über der Waferoberfläche entwickelt sich eine weitere Luftströmung über das Absaugrohr hinweg und bildet eine Art Luftwalze. Hierdurch können abgesaugte Gase von der Seite wieder auf Umwegen auf die Waferoberfläche kommen. Fazit: Um die Waferoberfläche optimal vor Reaktionsgasen zu schützen – und das wird als Voraussetzung für ein kontrolliertes Umströmen mit reaktiven Gasen angenommen – ist neben einer gut durchdachten Absaugung auch eine kontrollierte Zufuhr von Frischluft nötig, erst durch das Zusammenspiel von Zu- und Abluft kann eine kontrollierte Gasführung erreicht werden.

Weiterhin wurde für die Herstellung von J_{0e} -Proben zunächst ein Reaktionsgefäß benötigt, in dem ein Wafer der Größe $156 \times 156 \text{ mm}^2$ untergebracht werden kann. Innerhalb des Gefäßes sollte eine möglichst homogene Strömungsverteilung vorhanden sein, um Inhomogenitäten während des Ätzprozesses zu vermeiden. Hierzu wurde eine Kunststoffdose verwendet, welche mit 8 Einlass- und 9 Auslassöffnungen versehen ist. Die Dose hat die Abmessung $290 \text{ mm} \times 180 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ und wird in der Simulation als rechteckig angenommen. Die Ein- und Auslassöffnungen/-schläuche haben einen Radius von 3 mm. Der gesamte Durchfluss beträgt $1,6 \text{ l/min}$, woraus sich eine Einströmgeschwindigkeit von $0,12 \text{ m/s}$ ergibt. Als Randbedingung für die Auslassöffnungen wurde ein

Druck von 0 Pa definiert. Die Strömungssimulation (Abbildung 34) zeigt, dass die Strömung innerhalb der Box nicht vollständig laminar ist, sondern eine turbulente Bewegung vollführt. Dennoch konnte auf einem Niveau von 20 mm unterhalb der horizontalen Symmetrieebene eine recht homogene Geschwindigkeitsverteilung gefunden werden, welche eine homogene Bearbeitung eines in dieser Ebene befindlichen Wafers erwarten lässt.

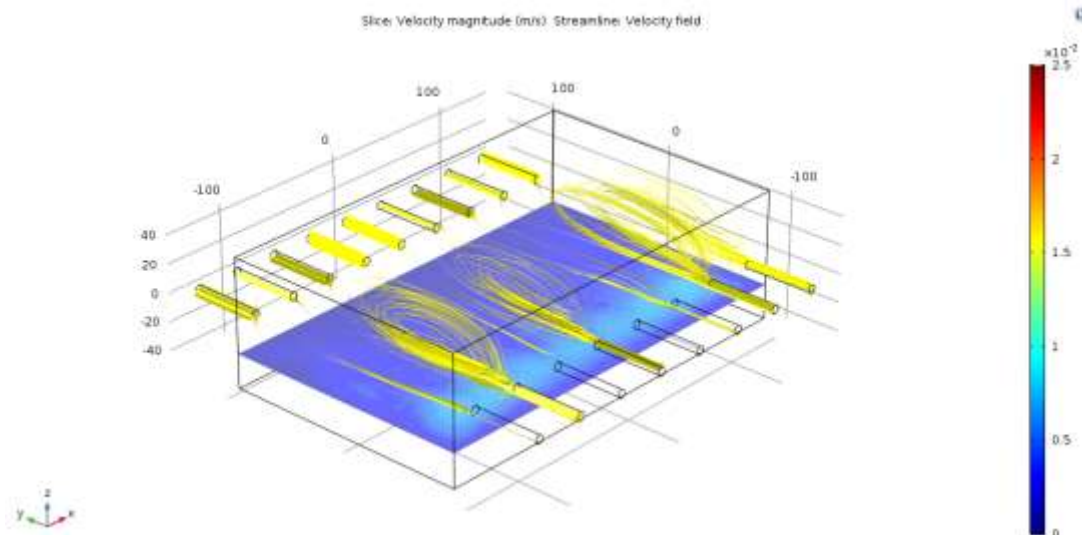


Abbildung 34: Strömungsverhältnisse in der J_{0e} -Ätzbox.

Der Meilenstein 2.2 „Modell zur Simulation der Strömungsverhältnisse innerhalb des Ätzmoduls implementiert“ konnte nur rudimentär erreicht werden. Die Simulation von Strömungsverhältnissen sowie die Kopplung dieser Strömungen mit weiteren Effekten ist ein extrem komplexes Arbeitsfeld, dessen hohes Potential in diesem Projekt erkannt wurden und welches im Rahmen weiterer Projekte künftig am ISE ausgebaut wird.

AP 2.3 Entwicklung technischer Möglichkeiten zur Homogenisierung der Gasphase (MANZ + ISE)

Die Homogenisierung der Gasphase innerhalb der Anlage setzt einen Eingriff in die Lüftungsverhältnisse voraus, hierzu gibt es dreierlei Möglichkeiten:

- a) Zugabe von z.B. einem Inertgas oder Druckluft
- b) Aktive Absaugung von Reaktionsgasen
- c) Umwälzung der Luft innerhalb der Anlage

Sowohl a) als auch b) stellen einen massiven Eingriff in den Zu- und Ablufthaushalt der Anlage dar und können somit im Falle einer Fehlauslegung oder Fehlbedienung zu einer Einschränkung der sicherheitsrelevanten Abluftsysteme führen. Somit ist mit einer potentiellen Gefährdungssituation zu rechnen, weshalb die Entscheidung getroffen wurde, zunächst nur innerhalb der Anlage eine Veränderung der Strömungsverhältnisse zu erzeugen. Hierzu soll eine Abdeckung entwickelt werden, welche eine gleichmäßige Verwirbelung der Gasphase aktiv durchführt. Es sollte ein Feld aus Lüftern in die Abdeckung integriert, welche abwechselnd die darunter liegende Luft absaugen bzw. frische Luft zuführen.

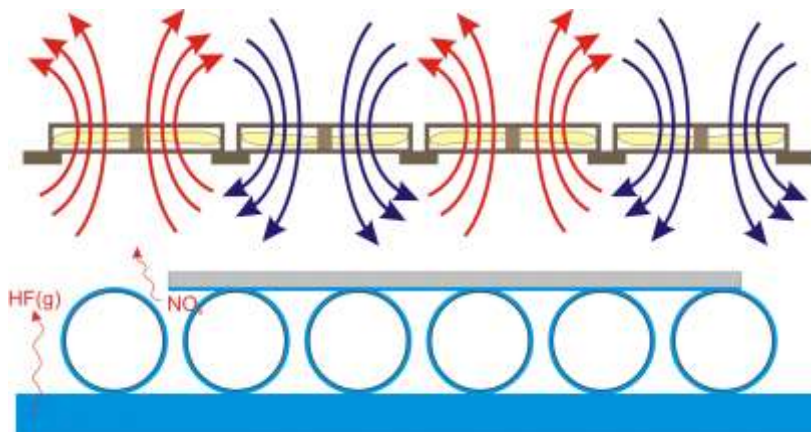


Abbildung 35: Geplante Vorrichtung zur Homogenisierung der Gasphase bei Einseitenätzprozess.

Bei der technischen Umsetzung stellt sich jedoch das Problem, dass die im Prozessraum zu verbauenden Ventilatoren nicht ausreichend chemiefest sind oder, wenn Chemiebeständigkeit gegeben ist, in großer Zahl Partikel generieren, die den Prozess stören würden. Somit wäre die Zugabe von Druckluft oder Inertgas zwar eine technisch umsetzbare Lösung, ist aber aus sicherheitstechnischen Bedenken im PVTEC nicht umgesetzt worden. Die konstruktiven Arbeiten für die notwendige Zuführung der Druckgase sind abgeschlossen worden. Somit konnte in diesem Arbeitspaket keine zufriedenstellende technische Lösung realisiert werden.

Die in MS 2.3 vorgesehene „Technische Realisierung der gezielten Gasphasensteuerung in Prototypanlage ...“ wurde nur bis zum Stadium der Konstruktion durchgeführt und aus o.g. Gründen nicht umgesetzt.

Für Machbarkeitsanalysen zum Einbau von Druckgasleitungen und Verteilerdüsen fielen an der Testanlage seitens der MANZ AG einige Konstruktions- und Umbauarbeiten an.

AP 2.4 Bestimmung der Emittersättigungsstromdichte nach Emitteranätzen (ISE)

Die Erzeugung eines selektiven Emitters mit einer hohen Dotierung unterhalb der Kontakte für PERC-Solarzellen ist nach wie vor eine Herausforderung. Waren in vergangenen Jahren selektive Emmitter mit dem Ziel produziert worden, zwischen den Fingern möglichst hohe – zu dieser Zeit mittels Siebdruck nicht kontaktierbare – Schichtwiderstände zu ermöglichen, hat sich die Situation in den letzten Jahren geändert: Mittlerweile sind durch Verbesserungen bei den Siebdruckpasten auch Emmitter mit Schichtwiderständen im Bereich von 100 Ohm/sq. kontaktierbar. Ein homogener Emmitter mit derart hohen Schichtwiderständen ist in seiner Performance jedoch durch die mangelhafte Passivierung der

Bereiche unterhalb der Metallkontakte beschränkt. Daher müssen nun zur weiteren Steigerung der Zelleffizienz selektive Emittter mit hohen Dotierstoffkonzentrationen im Bereich der Kontaktfinger entwickelt werden.

Zur Herstellung von J_{0e} -Proben wurde ein n-dotiertes Wafermaterial verwendet, sodass die fertige Probe aus einer n-typ Basis und einer hochdotierten n-typ Emitterschicht besteht. Der verwendete Emittter mit einem Ausgangsschichtwiderstand von ungefähr 100 Ohm/ Square sollte zur Verbesserung der Emittersättigungsstromdichte zurück geätzt werden. Die verwendeten Konzentrationen für das Rückätzen des Emitters waren 884 ppm HF und 1280 ppm NO_x . Mit dem Rückätzen über die Gasphase sollten Schichtwiderstände von ca. 120, 140 und 160 Ohm/sq. erzielt werden. Um diese Schichtwiderstände zu erreichen, wurden drei Ätzzeiten gewählt 7 min, 8 min und 10 min. Da auf den J_{0e} -Proben keine Schichtwiderstände gemessen werden können (sowohl die Basis als auch der untersuchte Emittter sind n-dotiert), wurde von jeder Ätzzeit ein Referenzwafer geätzt an dem der Emittter-Schichtwiderstand gemessen werden kann. Für jede Zeit wurden drei Waferproben geätzt. In Abbildung 36 sind orts aufgelöste Schichtwiderstände einer Probe mit 8 min Ätzzeit vor und nach dem Ätzprozess dargestellt. Auf der geätzten Probe sind links Inhomogenitäten von der Einströmung zu erkennen, ansonsten ist der Schichtwiderstand auf dem Wafer mit ausreichender Homogenität erhöht.

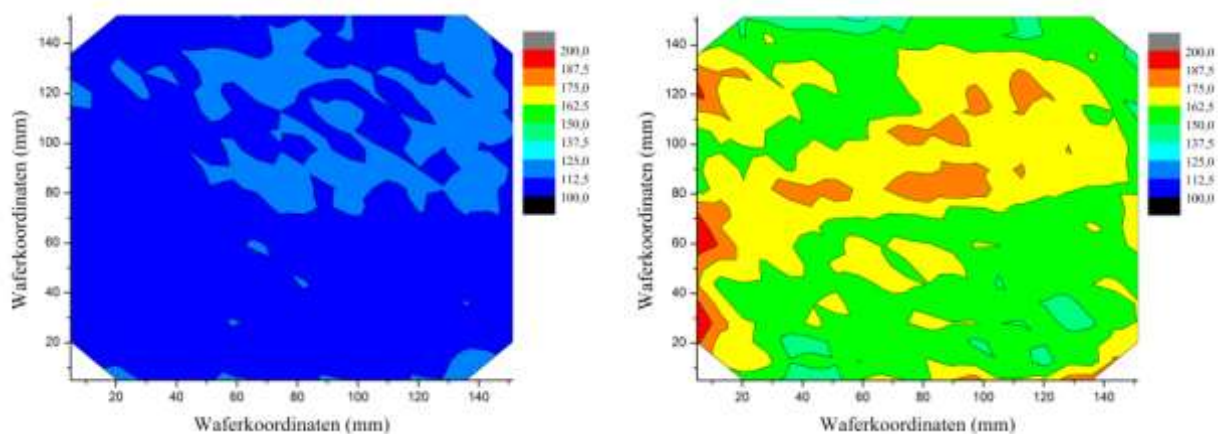


Abbildung 36: Schichtwiderstandsverteilung vor (li) und nach (re) 8-min. Gasphasenätzprozess.

Das während des Ätzprozesses entstandene poröse Silizium wurde in verdünnter Kalilauge entfernt, die Wafer wurden anschließend gereinigt und mittels eines UV-Oxids und SiN_x -Deckschicht passiviert. Lebensdauermessungen erfolgten nach Aktivierung der Passivierung im Feuerprozess. Die gemessenen J_{0e} -Werte sind in Abbildung 37 über den erzielten Schichtwiderstand der Proben aufgetragen. Der J_{0e} -Wert der Ausgangsproben beträgt ca. 60 fA/cm^2 , dieser Wert repräsentiert die aktuell im PVTEC verwendeten Emittter und konnte durch das Rückätzen in drei Fällen auf unter 50 fA/cm^2 abgesenkt werden. Zwei Drittel der Proben zeigen jedoch einen Anstieg des J_{0e} -Werts. Es wird vermutet, dass in diesen Fällen der Abtrag des porösen Siliziums (por-Si) - welcher nur optisch kontrolliert wurde - noch nicht vollständig erfolgt war, was beim Verbleib einer dünnen por-Si-Schicht zu einer drastischen Verschlechterung der Passivierqualität der Emittteroberfläche führen würde. In

künftigen Arbeiten muss daher die vollständige Entfernung der por-Si-Schicht durch Verlängerung der Ätzzeit in KOH sichergestellt werden.

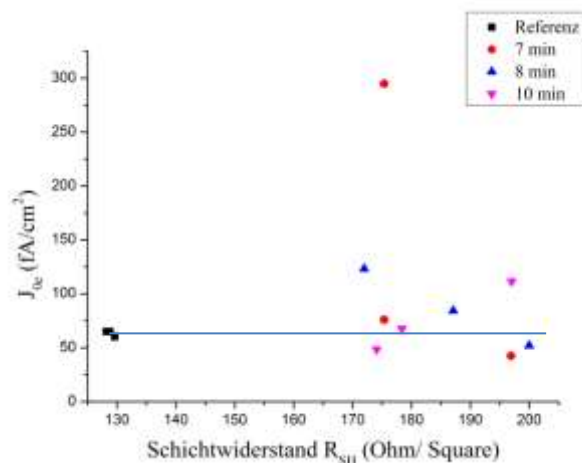


Abbildung 37: J_{0e} -Werte der zurückgeätzten Proben, aufgetragen über den Schichtwiderstand. Die Referenz bezeichnet eine Probe, deren Emitter nicht verändert wurde.

Der MS 2.4 „Realisierung Emitterrückätze aus der Gasphase mit Standardabweichung $R_{sh} < 3\%$ über Zellfläche (156x156 mm²)“ konnte nicht erreicht werden. Die Kontrolle der Ätzraten ist bereits in Modellaufbauten sehr schwierig. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Ätzrate von Kristallorientierung und Dotierung sowie der jeweils lokal vorhandenen Eduktkonzentrationen lassen eine gezielte und homogene Reaktion auf der Oberfläche in technischem Maßstab unrealistisch erscheinen.

Die in MS 2.5 vorgegebene „Emittersättigungsstromdichte J_{0e} nach Gasphasenätze < 150 fA/cm² konnte bereits vor der Gasphasenätze mit den derzeit üblichen Verfahren erreicht werden. Eine weitere Verbesserung durch die Gasphasenätze erscheint noch möglich, allerdings ist zu bedenken, dass die zunehmende Inhomogenität des angeätzten Emitters zu einer Verschlechterung der Kontaktierbarkeit der Zelle führt.

AP 3 Entwicklung einseitiger Texturierungs- und Oxidätzprozesse

AP 3.1 Erzeugung einer vorderseitigen Textur nach nasschemischer Politur (MANZ + ISE)

Die Entwicklung von Prozessen zur einseitigen Texturierung wurde sehr intensiv betrieben, für multikristallines Material konnte ein völlig neuartiger Prozess zur gleichzeitigen Texturierung der Vorderseite und Politur der Rückseite entwickelt werden. Für monokristallines Silizium liegt die Messlatte mit der alkalischen Textur und einer Reflexion von ca. 11% sehr hoch. Hier wurden Arbeiten zur Entwicklung eines industrie-tauglichen Honeycomb-Texturprozesses durchgeführt.

Der asymmetrische Texturprozess für multikristallines Silizium

Im Rahmen der Untersuchungen verschiedener Ätzlösungen konnte ein neuartiger Prozess entwickelt werden, der es erlaubt, auf multikristallinen Siliziumwafern eine asymmetrische Textur derart zu generieren, dass eine Seite eine reflexionsmindernde Oberflächenstruktur äquivalent der sauren

Texturierung aufweist, während gleichzeitig die Rückseite poliert wird. Es handelt sich also streng genommen nicht um einen Prozess zur Erzeugung einer vorderseitigen Textur *nach* nasschemischer Politur, sondern um eine gleichzeitige Erzeugung beider Oberflächen. Diese Bearbeitung erfolgt in einem einzigen Arbeitsschritt im sauren Ätzbecken der Anlage. Durch Aufsprühen einer konzentrierten Ätzlösung auf die Waferoberfläche wird diese poliert und im Politurprozess erwärmt. Gleichzeitig wird die Waferunterseite durch den auf den Transportrollen befindlichen Film angegriffen. Dieser Ätzangriff erfolgt jedoch unter gesonderten Bedingungen: Die Ätzlösung ist auf ein sehr geringes Volumen beschränkt, was einen Austausch von Produkten und Edukten verhindert. Hierdurch sinken die ursprünglich hohen Konzentrationen in der Ätzlösung schnell ab, was dann zu einer (gewünscht) geänderten Oberflächenmorphologie führt.

Für eine genaue mechanistische Untersuchung wurde der Konzentrationsverlauf auf der Wafer Ober- und Unterseite simuliert und auch durch chemische Analysen untersucht. Ziel war hierbei ein besseres Verständnis der in diesem Prozess auftretenden Reaktionen. In weiteren Arbeiten wurde dieser Prozess weiter optimiert, für den optimierten Prozess wurde die für eine Kostenbewertung benötigten Verbrauchswerte ermittelt. Diese Kostenbewertung kann Grundlage für eine wirtschaftliche Verwertung darstellen. Weiterhin wurde für diesen Prozess eine Patentierung angestrebt.

Das Ziel der Untersuchungen bestand darin den bisher unerforschten Mechanismus des neuartigen sauren asymmetrischen Texturprozesses und dessen Abhängigkeit von den Prozessparametern zu untersuchen, um eine industrielle Anwendbarkeit des Prozesses zur PERC-Zellherstellung zu entwickeln. Zur Untersuchung wurden multikristalline Siliziumwafer im „as-cut“-Zustand verwendet. Diese wurden im Inline-Prozess aus Sprühleisten oberhalb der Wafer mit einer sauren HF/HNO₃-Ätzlösung besprüht und mithilfe der Transportrollen, die das Ätzgemisch in Form eines Ätzlösungsfilms auf die Waferrückseite auftragen, asymmetrisch geätzt. Während die Konzentration an Fluorwasserstoffsäure im Ätzgemisch ionenchromatographisch zu $c(\text{HF}) = 3,38 \text{ mol/l}$ bestimmt wurde, liegt der Wert der Salpetersäure bei $c(\text{HNO}_3) = 11,35 \text{ mol/l}$. Dies entspricht in etwa einem HF:HNO₃-Konzentrationsverhältnis von 1:4. Bei konstant gehaltenem Konzentrationsverhältnis wurden die Prozessparameter wie die Ätzlösungstemperatur (T_{etch}) und die Ätzzeit (t_{etch}) in einer Versuchsreihe variiert, und deren Einfluss auf das Prozessergebnis untersucht. Bei einer Ätzlösungstemperatur von $T_{\text{etch}} = 20 \text{ °C}$ und einer Ätzzeit von $t_{\text{etch}} = 1,15 \text{ min}$ konnte eine homogen polierte Waferoberseite (spätere Rückseite) und weitgehend homogene texturierte Waferunterseite (Vorderseite) erzeugt werden. Mittels konfokalen Mikroskop- und REM-Aufnahmen wurde für die polierte Waferseite eine schuppenförmige und glatte Oberflächenmorphologie bestimmt. Auf den texturierten Waferseiten hingegen wurden für sauer texturierte multikristalline Siliziumoberflächen typische, wurmförmige Ätzkavitäten erzeugt.

Die gewichtete Reflexion der polierten Waferseite wurde bei $T_{\text{etch}} = 20 \text{ °C}$ und $t_{\text{etch}} = 1,15 \text{ min}$ zu $R_w = 35,8 \%$ und die der texturierten Waferseite zu $R_w = 28,3 \%$ bestimmt. Die ermittelten Werte liegen mit einer minimalen Abweichung auf der polierten Seite im Bereich der Literaturwerte von $R_w = 36 \%$ für eine polierte Fläche bzw. $R_w = 28\text{--}29 \%$ im Fall einer texturierten Oberfläche [Richter 2014, Zimmer 2011]. Zusätzlich wurde auf der polierten Waferseite eine direkte Reflexion von $R_d = 3,30 \%$ erhalten.

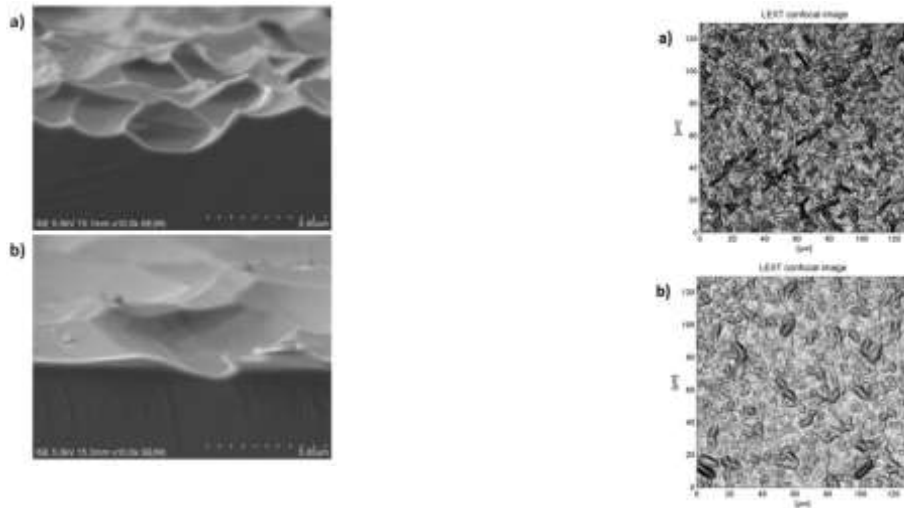


Abbildung 38: Querschnitts-REM-Aufnahmen einer Probe mit einer asymmetrischen Oberflächenstruktur (links, 10.000-fache Vergrößerung); und konfokale LEXT-Mikroskop-Aufnahmen (rechts, 100-fache Vergrößerung)
a) sauer texturierter multikristalliner Siliziumwafer bei $t_{\text{etch}} = 1,15$ min und $T_{\text{etch}} = 20$ °C
b) sauer polierter multikristalliner Siliziumwafer bei $t_{\text{etch}} = 1,15$ min und $T_{\text{etch}} = 20$ °C.

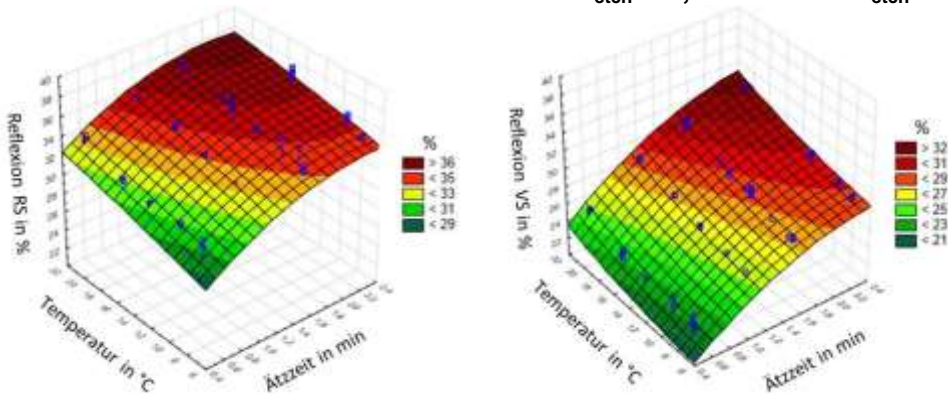


Abbildung 39: 3D-Flächenplot der gewichteten Reflexion R_w ($\lambda = 600$ nm) auf der polierten Wafervorder- (rechts) und texturierten Rückseite (links) in Abhängigkeit der Ätzlösungstemperatur T_{etch} und der Ätzzeit t_{etch} . Die Werte in der abgebildeten Farbkodierung sind in % angegeben.

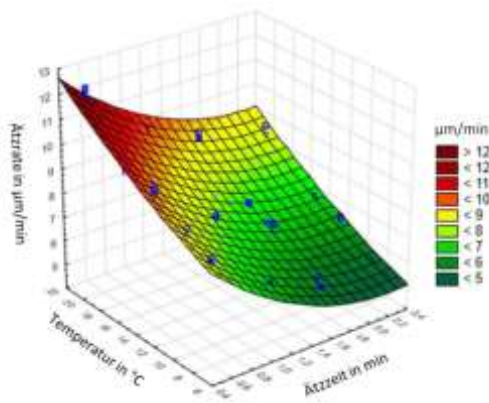


Abbildung 40: 3D-Flächenplot der ermittelten Ätzzraten aus Variationsversuchsreihe, in Abhängigkeit der Ätzlösungstemperatur und der Ätzzeit. Die Werte in der abgebildeten Farbkodierung sind in $\mu\text{m}/\text{min}$ angegeben.

Bei $T_{\text{etch}} = 20\text{ °C}$ und $t_{\text{etch}} = 1,15\text{ min}$ konnte die Ätzzrate von $r = 9,9\ \mu\text{m}/\text{min}$ bestimmt werden. Unter diesen Prozessbedingungen wurde ein beidseitiger Gesamt-Siliziumabtrag von $d = 11,3\ \mu\text{m}$ erhalten. Um den Ätzabtrag auf der jeweiligen Waferseite erfassen zu können, wurde sowohl einseitig als auch beidseitig dielektrische Schichten, wie Siliziumnitrid und Siliziumcarbid, strukturiert als Ätzbarriere auf die Wafermitte abgeschieden. Bei einer Ätzlösungstemperatur von $T_{\text{etch}} = 20\text{ °C}$ und einer Ätzzeit von $t_{\text{etch}} = 1,15\text{ min}$ hielt unabhängig von der Abscheidungsart (PECVD bzw. PVD) keine der dielektrischen Schichten der aufgespritzten Politurätzlösung auf der Wafervorderseite stand, und wurden komplett von der Oberfläche abgeätzt. Auf der Waferrückseite hingegen blieb die sowohl nach dem PECVD- als auch nach dem PVD-Verfahren abgeschiedene wasserstoffreiche Siliziumnitrid ($\text{H}:\text{SiN}_x$)-Schicht als Barriere erhalten. Durch konfokale Mikroskop-Aufnahmen an der Grenzfläche zwischen der Ätzbarriere und der erzeugten Textur auf der Rückseite konnte mittels Höhendifferenzmessungen der Abtrag an Silizium zu $d = 3\ \mu\text{m}$ bestimmt werden. Durch Wägung konnte ein beidseitiger Gesamtabtrag an Silizium von $d = 11,3\ \mu\text{m}$ ermittelt und somit der Abtrag an Silizium auf der polierten Waferseite zu $d = 8\ \mu\text{m}$ berechnet werden.

Als Mechanismus für die Entstehung der asymmetrischen Texturierung wurde folgendes Modell vorgeschlagen: Die eingesetzte Politurlösung führt auf der Waferoberseite wie erwartet zu einer polierten Oberfläche. Die Waferunterseite kommt jedoch nur mit einem sehr dünnen Flüssigkeitsfilm in Kontakt, wodurch beim Ätzen der Unterseite die Konzentration der Edukte durch die Reaktion schnell abfällt. Es konnte über eine gravimetrische Messung die Schichtdicke des Flüssigkeitsfilms abgeschätzt werden, diese beträgt ca. $50\ \mu\text{m}$. Daraus lässt sich das verfügbare Volumen und somit die mittlere Konzentration der Ätzkomponenten über die Ätzdauer hinweg berechnen.

In einer Becherglas-Versuchsreihe wurden nun zum einen die Ausgangslösung sowie die zuvor abgeschätzten mittleren Konzentrationen der Ätzkomponenten in im Flüssigkeitsfilm ($c(\text{HF}) = 30\ \text{g/l}$ und $c(\text{HNO}_3) = 690\ \text{g/l}$) angesetzt. In einem anschließenden Ätzprozess bei $T_{\text{etch}} = 20\text{ °C}$ und $t_{\text{etch}} = 1,15\text{ min}$ wurde der Siliziumabtrag in der Ausgangslösung zu $d = 8\ \mu\text{m}$ und in der Lösung mit verminderter Konzentration zu $d = 3\ \mu\text{m}$ bestimmt. Die hierbei erzeugten Oberflächenmorphologien sind mit den Oberflächenmorphologien der asymmetrischen Texturierung unter denselben Ätzbedingungen vergleichbar. Im Becherglas wurde für die Ausgangslösung eine gewichtete Reflexion

von 35,8 % erhalten, was derjenigen der polierten Seite einer asymmetrischen Textur entspricht. Die Lösung mit verminderter Konzentration führte zu einer gewichteten Reflexion von $R_w = 28,4 \%$, was mit der Reflexion der texturierten Seite (28,3 %) gut übereinstimmt. Mittels der Becherglas-Versuchsreihe konnte somit die aufgestellte Hypothese zum asymmetrischen Ätzmechanismus gestützt werden.

Zur Ermittlung der Verbrauchsdaten wurden zunächst die minimalen Konzentrationen für eine erfolgreiche Durchführung des Prozesses ermittelt. Hierfür ist die Politurwirkung der Prozesslösung ausschlaggebend. Beim Ätzen von einem Siliziumatom werden $4/3$ HNO_3 -Moleküle sowie 4 HF-Moleküle verbraucht (sowie zwei weitere HF-Moleküle zur Auflösung des entstehenden Siliziumtetrafluorid). In der Ätzlösung beträgt die HF-Konzentration 3 mol/l, die HNO_3 -Konzentration liegt bei 11 mol/l. Bereits im letzten Zwischenbericht wurde darauf hingewiesen, dass die HF-Konzentrationserniedrigung im Ätzfilm für die texturierende Wirkung auf der Vorderseite maßgeblich ist. Somit stellt sich nun die Frage, bis zu welcher HNO_3 -Konzentration noch eine polierende Wirkung erzielt werden kann.

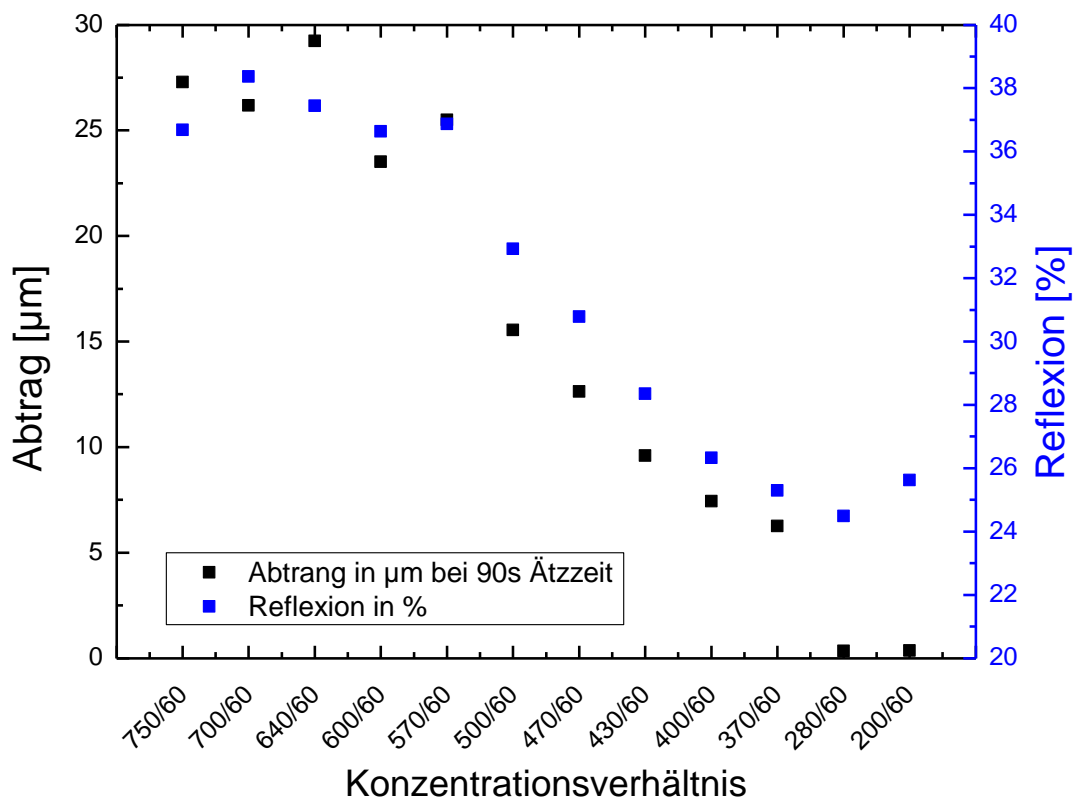


Abbildung 41: Abtrag und Reflexion einer Probe nach 90 s in einer Lösung aus HNO_3 und HF.

In Abbildung 41 ist die Reflexion sowie der Gesamtabtrag einer für 90 s in eine Lösung aus HF und HNO_3 getauchten Siliziumprobe für verschiedene Zusammensetzungen der HF/ HNO_3 -Lösung gezeigt. Eine HNO_3 -Konzentrationsveränderung von 750 g/l bis 570 g/l hat keine Auswirkung auf die Ätzrate sowie die Reflexion als Maß für die Restrauheit der Oberfläche. Unterhalb der Konzentration von 570

g/l geht die Ätzrate – und in gleichem Maße die Reflexion - bis zu einer Konzentration von 370 g/l kontinuierlich zurück, bei einer Konzentration von 280 g/l wird überhaupt kein Ätzabtrag mehr erreicht. Somit wird als Startkonzentration für eine asymmetrische Texturierung eine HNO₃-Konzentration von 600 g/l bei einer HF-Konzentration von 60 g/l gewählt.

Eine Prozessierung im industriellen Maßstab ist lediglich möglich, wenn die verbrauchte Chemie im Laufe des Prozesses nachdosiert werden kann (feed-and-bleed). Für die Ermittlung der benötigten Chemiemengen kann bereits eine obere und eine untere Grenze abgeschätzt werden:

Maximal muss die verbrauchte Chemie vollständig nachdosiert werden. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der Verdünnung durch die Nachdosierung die Mengen entsprechend angepasst werden müssen (wird beispielsweise HF nachdosiert verdünnt das in der HF enthaltene Wasser auch wiederum die HNO₃). Bei einem Gesamtabtrag von 11 µm pro Wafer mit 156 mm Kantenlänge entspricht dies einem Abtrag von 0,626 g Silizium pro Wafer. Die nötige Nachdosierung sowie der daraus resultierende Konzentrationsverlauf können numerisch simuliert werden. Bei einer Nachdosierung von 6,8 ml HF (50% w/w) sowie 14,0 ml HNO₃ bleiben die Ursprungskonzentrationen erhalten (Abbildung 42 links). Im Laufe der Prozessierung von 50.000 Wafern reichert sich die entstehende Hexafluorokieselsäure (H₂SiF₆ auf 374 g/l an.

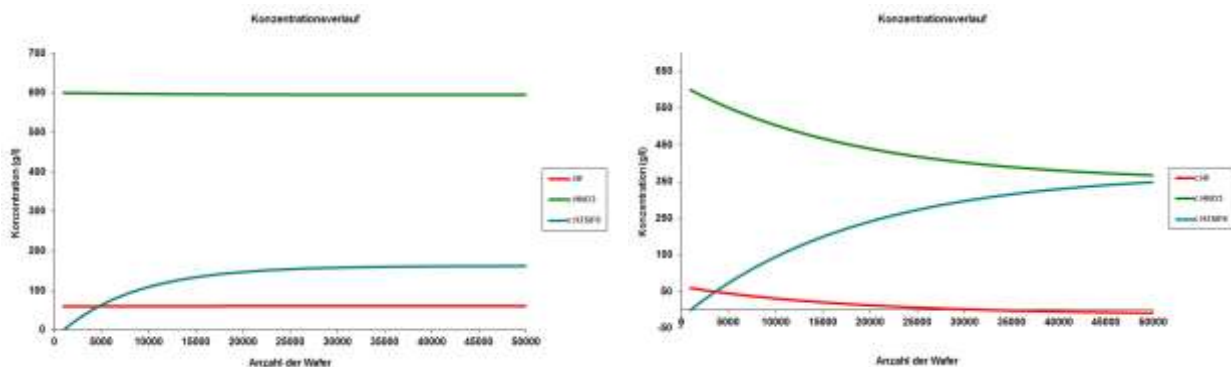


Abbildung 42: Konzentrationsverlauf HF/HNO₃ bei einer Nachdosierung zur Aufrechterhaltung der ursprünglichen Konzentrationen mit 6,8 ml HF und 14,0 ml HNO₃ (links) sowie bei einer Dosierung unter Berücksichtigung der Ätzratenbeschleunigung durch H₂SiF₆ von 4,5 ml HF sowie 5,0 ml HNO₃ (rechts)

Wird nun berücksichtigt, dass auch die entstehende Hexafluorokieselsäure am Ätzprozess teilnimmt, kann eine untere Grenze für die benötigten Chemikalien abgeschätzt werden. Für ein Gramm pro Liter als Hexafluorokieselsäure gelöstes Silizium kann die HF-Konzentration um 1,03 g/l sowie die HNO₃-Konzentration um 3,43 g/l abgesenkt werden [Zimmer 2011]. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache könnte eine konstante Ätzrate durch Dosierung von 0,45 ml HF sowie 0,50 ml HNO₃ erzielt werden. Hierbei sinkt die HNO₃-Konzentration bei Ätzen von 50.000 Wafern auf 350 g/l ab, die HF-Konzentration erreicht einen Wert von -13 g/l. Die (formal) negative HF-Konzentration ist dem Sachverhalt geschuldet, dass mehr Silizium gelöst wurde, als es nach der Gleichung $6 \text{ HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ zu erwarten wäre. Chemisch ist davon auszugehen, dass das Silizium in Form von nichtstöchiometrisch in HF komplexiertem Siliziumtetrafluorid vorliegt.

Zur empirischen Ermittlung der tatsächlich benötigten Chemievolumina wurde zunächst durch Auflösen von Silizium in HF/HNO₃ eine Lösung mit 350 g/l HNO₃ (formal) -13 g/l HF sowie 374 g/l H₂SiF₆ hergestellt. Durch sukzessives Erhöhen der HF- und HNO₃-Konzentration wurde die Ätzrate auf den erwünschten Wert von 15-16 µm/min eingestellt. Die hierbei erhaltene Oberfläche war glatt poliert, die Gesamtreflexion beträgt 35%, die direkte Reflexion ist mit 1,3% bereits nachweisbar. Die erwünschte Ätzwirkung wurde bei einer Konzentration von 430 g/l HNO₃ sowie 37 g/l HF erreicht. Mittels Berechnungen konnte dieser (Gleichgewichts-)Konzentration ein Nachdosiervolumen von 6,1 ml HF und 8,0 ml HNO₃ zugeordnet werden. Im nächsten Schritt soll dieses Ergebnis als Nachdosierparameter in einem großen Ätzversuch reproduziert werden.

Al-BSF Zellen mit asymmetrischer Textur

Der im letzten Zwischenbericht vorgestellte asymmetrische Texturprozess mit einer texturierten Vorderseite und einer polierten Rückseite wurde genutzt, um Al-BSF Solarzellen zu fertigen. Die fertigen Zellen sollten zeigen, dass die asymmetrische Textur keine Nachteile gegenüber der Standardtextur hat. Dafür wurden drei verschiedene Oberflächen durch Variation des Silicium-Abtrags der asymmetrischen Textur bzw. des Vorschubs durch die Anlage erzeugt (Abbildung 43). Je höher der Abtrag war, desto glatter wird die Rückseite, aber auch die Vorderseite. Die Reflexion der Vorderseite betrug bei einem Gesamtabtrag von 9,3 µm 27,7 % und steigerte sich auf 29,4 % bei einem Abtrag von 12,2 µm. Die Reflexion der Referenzgruppe betrug 28,4 %. Das Reflexionsverhältnis der Rückseite zur Vorderseite der asymmetrischen Textur betrug 1,2, das der Standardtextur 1,1. Die direkte Reflexion, ein Maß für die Glätte, war nur auf der Rückseite positiv messbar.

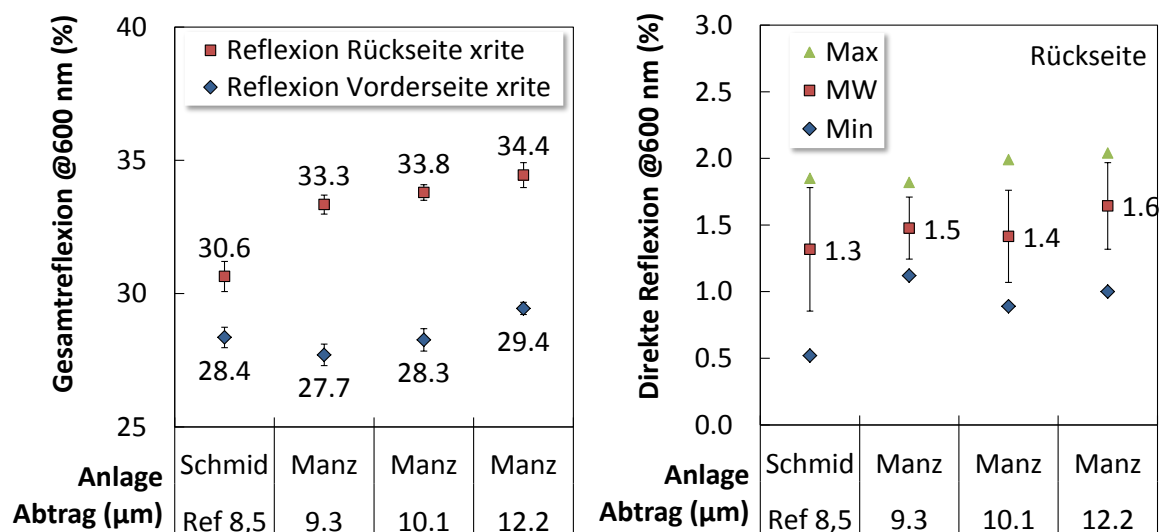


Abbildung 43: Reflexion bei 600 nm für die asymmetrische Textur (MANZ) und die Standardtextur (Schmid) für die texturierten Vorder- und die polierten Rückseiten. Mittelwert ± Standardabweichung, n = 10 Wafer. 68 g/l HF und 572 g/l HNO₃.

Die Zellparameter der asymmetrischen Textur waren alle mit denen der Standardtextur vergleichbar (Abbildung 45). Der Wirkungsgrad der hergestellten multikristallinen Solarzellen betrug in der Referenzgruppe 17,3 %, ebenso jener der asymmetrisch texturierten Wafer mit einem Abtrag von 9,3 μm . Mit steigendem Abtrag sinkt der Wirkungsgrad leicht auf 17,2 % ab, was mit leichten Verlusten im Füllfaktor sowie im Kurzschlussstrom zu erklären ist. Angesichts der geringen Anzahl an hergestellten Zellen und der geringen Ausprägung der Effekte soll an dieser Stelle keine tiefgreifende Interpretation der Ergebnisse und ihrer Ursachen erfolgen, es kann lediglich festgestellt werden, dass die asymmetrische Textur der herkömmlichen sauren Textur wie erwartet in keinerlei Weise unterlegen ist. Der Vorteil der asymmetrischen Textur, nämlich die glatt polierte Rückseite kann nun im weiteren Projektverlauf auf PERC-Zellen ausgearbeitet werden.

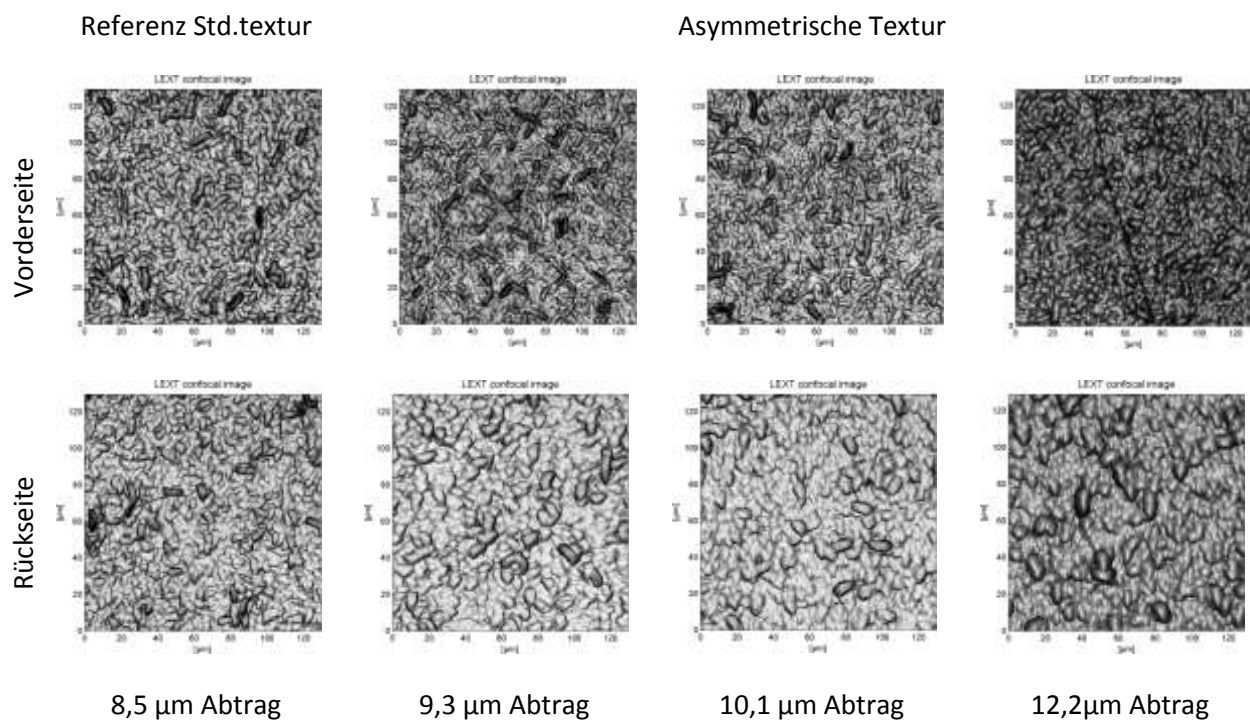


Abbildung 44: Konfokalmikroskopbilder der texturierten Vorderseiten (oben) und polierten Rückseiten (unten) für die Standardtextur und für asymmetrische Textur mit verschiedenen Siliziumabträgen während der Textur. Je höher der Abtrag, desto glatter die Rückseite.

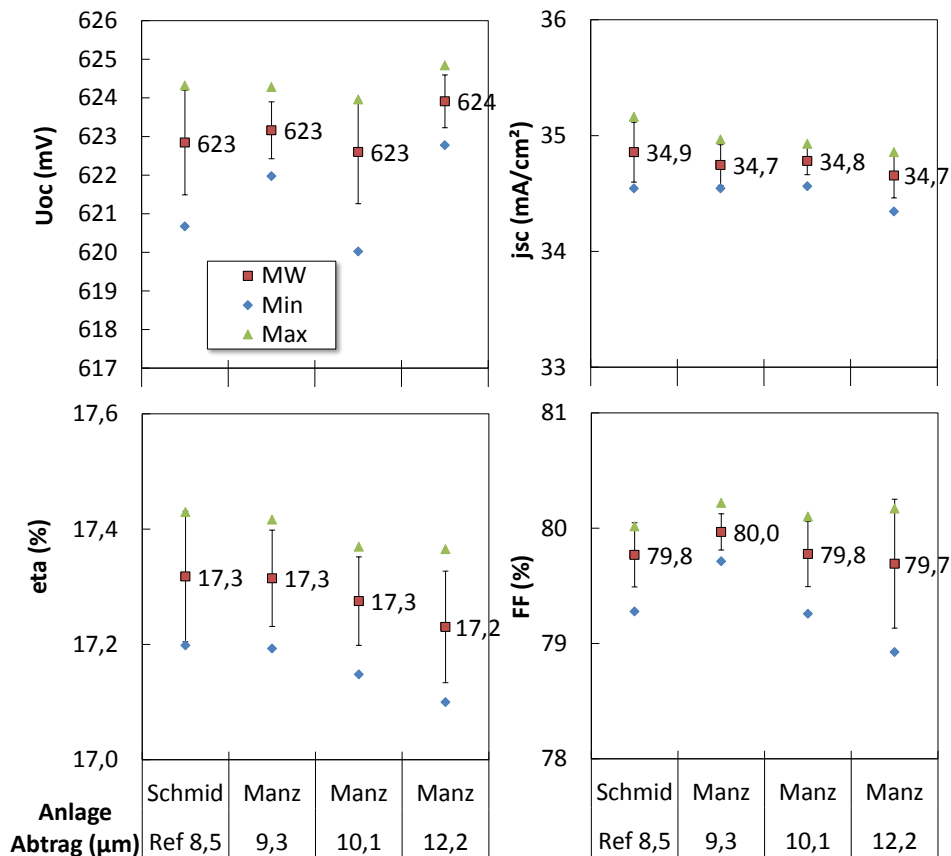


Abbildung 45: Zellergebnisse für die Gruppen der asymmetrischen Textur (MANZ) und für die Standardtextur Referenzgruppe (Schmid). Min, MW±s, Max, n = 7 Zellen. 9,3 μm Abtrag ergeben gleich gute Zellen wie die Referenzgruppe.

Industriell anwendbarer Prozess zur Herstellung einer Honeycomb-Struktur

Die Erzeugung einer hochwertigen vorderseitigen Textur nach nasschemischer Politur sollte durch eine Honeycomb-Strukturierung erfolgen. Hierzu sollte eine möglichst preiswerte und einfach aufzubringende Maskierungsschicht auf die Polierte (oder optimaler Weise sauer texturierte) Oberfläche aufgebracht werden. Dieser Schicht musste im Rahmen des Projekts identifiziert werden, vielversprechend sind organische Lackschichten, an die aber folgende Anforderungen zu stellen sind:

- Die Schicht muss auch bei geringen Schichtdicken resistent gegen die verwendete Ätzlösung aus Fluss- und Salpetersäure sein
- Die Schicht muss sich in einem einfachen und preiswerten Verfahren homogen und mit hoher Materialausbeute auf die Oberfläche aufbringen lassen
- Die Schicht muss gut mittels Laser strukturierbar sein (Ziel: Öffnung < 5 μm; Raster ca. 10-15 μm)
- Die Schicht muss nach dem Ätzschritt einfach und rückstandsfrei entfernbar sein.

Es sind bereits Lackbeschichtungen bekannt, die zumindest die benötigte chemische Beständigkeit aufweisen. Für die Evaluierung ist die Wahl letztlich auf die Maramask Beschichtung der Firma Marabu NAPOLI - Abschlussbericht

gefallen. Hierbei handelt es sich um einen Lack, der industriell relativ leicht mittels Siebdruck auf die Wafer aufgetragen werden kann. Diese Technik erlaubt auch die Schichtdicke des Lackes ausreichend homogen zu halten, was den Laserprozess vereinfachen sollte. Gleichzeitig werden die Schichten nicht zu dünn, so dass die Chemiebeständigkeit erhalten bleibt.

Leider zeigten die durchgeführten Versuche auch, dass diese Schichtdicke die Laserablation erschwert. Als Ziel waren Löcher vorgegeben in der Größenordnung von 5 μm im Durchmesser.

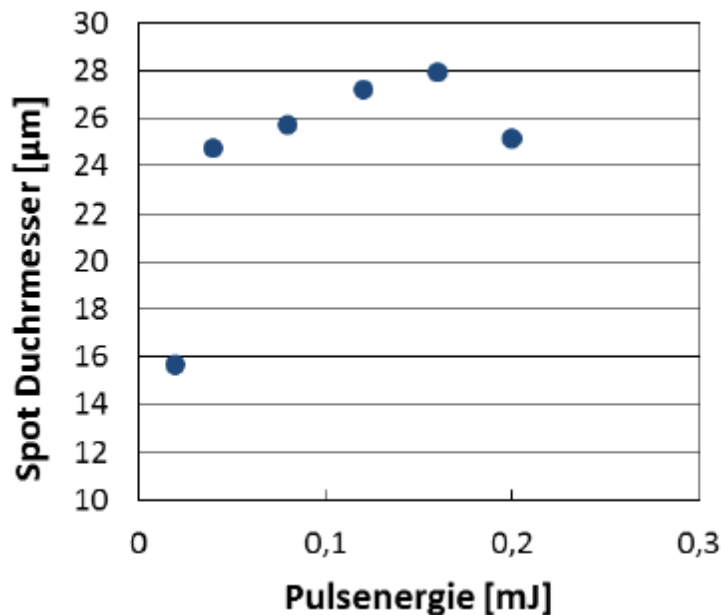


Abbildung 46: Spotdurchmesser bei der Laseröffnung eines mit Maramask beschichteten Wafers in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsenergie.

Selbst beim niedrigsten Energieeintrag wurden aber minimal 15 μm Löcher erreicht. Um die gewünschten Lochdurchmesser von 5 μm oder kleiner zu erreichen müsste man auf ein völlig anderes Lasersystem zurück greifen, welches allerdings sehr viel teurer wäre und den gesamten Prozess unwirtschaftlich werden ließe. Aus diesem Grunde wurden weitere Arbeiten zu diesem Thema eingestellt.

Aufgrund der dargestellten Ergebnisse wurde die Honeycomb-Texturierung mittels Laserablation von Lackschichten nicht weiter verfolgt. Um das Potential von Honeycomb-Strukturen dennoch zu demonstrieren wurden am ISE mittels Nanoimprintlithographie, Plasmaätzen und nasschemischem Nachätzen eine Honeycombstruktur erzeugt und in Al-BSF-Solarzellen verbaut. Die erzeugte Honeycombstruktur zeigte eine sehr niedrige Reflexion von 6%, als Referenz wurden ebenfalls Wafer mit einer sauren und einer alkalischen Textur versehen, welche eine Reflexion von 29% bzw. 12% erreichten. Somit ist die Reflexion der Honeycombstruktur sogar noch deutlich besser als diejenige der alkalischen Textur. Die Herstellung von Solarzellen erbrachte für multikristalline Solarzellen einen Wirkungsgrad von 17,6% (17,8% für die leistungsstärkste Zelle), im Vergleich zu Referenzzellen mit einer sauren Texturierung mit 17,3% Wirkungsgrad ergibt dies eine Steigerung im Wirkungsgrad von 0,5% abs. Die elektrischen Daten der jeweils besten Zelle sind in folgender Tabelle dargestellt, deutlich

sichtbar ist der Effizienzgewinn durch den höheren Kurzschlussstrom, während Füllfaktor und Leerlaufspannung für beide Zellen nahezu gleich sind.

Tabelle 5: Elektrische Kenndaten der besten Solarzellen aus einem Vergleich zwischen Zellen mit saurer Textur und einer Honeycomb-Struktur.

	Voc [mV]	Jsc [mA/cm ²]	Eta [%]	FF [%]
Honeycomb	618,4	36,3	17,8	79,5
Saure Textur	618,3	35,0	17,3	79,3

MS 3.1 „Vorderseitige Textur mit gewichteter Reflexion < 20% auf mc-Si realisiert“ konnte erreicht werden.

AP 3.2 Einseitige Entfernung dielektrischer Schichten (MANZ+ISE)

Ätzen von Glassubstraten

In diesem Arbeitspaket soll ein Prozess entwickelt werden in dem oxidische dielektrische Schichten einseitig entfernt werden können. Der wesentliche Problempunkt ist auch hier die vollständige Einseitigkeit des Prozesses. D.h., dass auch hier weder durch Flüssigkeits- noch durch Gasphasenätzung ein Angriff auf der Rückseite des Substrats erfolgen darf. Aus Kostengründen wurden als Substrat für diese Versuche zunächst nicht Siliziumwafer gewählt sondern Glas, was im Wesentlichen eine einzige oxidische, dielektrische Schicht darstellt. Auf Glassubstraten lässt sich dann eine Ätzung der Rückseite schnell und einfach erkennen.

Bereits bei den ersten Versuchen konnte man sehr schnell erkennen, an welchen Stellen die Oberseite der Gläser geätzt wurde. Es wurde auch schnell klar, dass auch hier beide Arten des Kantenumgriffs zu finden sind. Die Ätzung der Vorderseite durch Flüssigkeitsumgriff genauso wie die Ätzung aus der Gasphase.

Die hier durchgeführten Versuche sind insbesondere auch interessant im Hinblick auf die Homogenisierung der Gasphase im AP2.3. Während man dort mit einer homogenen Gasphase gezielt die Oberseite rückätzen will muss hier jegliche Ätzung durch entstandene Reaktionsgase vollständig vermieden werden.

Für beide Fälle hat sich gezeigt, dass die Ziele nicht durch eine einfache Abluftoptimierung zu erreichen sind. In beiden Fällen muss mit zusätzlicher Zufuhr von Druckgasen gearbeitet werden.

Im Gegensatz zur Homogenisierung der Gasphase hat sich hier gezeigt, dass es mit der richtigen Abluftführung tatsächlich möglich ist, die gasförmigen Ätzmedien vollständig von der nicht zu ätzenden Seite des Substrates fern zu halten. Damit ist ausreichend gezeigt, dass eine einseitige Entfernung dielektrischer Schichten mit einer nasschemischen Anlage möglich ist.

Ätzen von dielektrischen Schichten auf Siliziumwafern

Die prozesstechnische Herausforderung einer einseitigen Oxidätze bestand darin die dielektrische Schicht auf der Vorderseite vollständig zu entfernen ohne dabei die Schicht auf der Rückseite anzugreifen. Es wurde ohne Maskierung gearbeitet, was bedeutet, dass sowohl ein Umgriff aus der Flüssigkeit als auch aus der Gasphase zu vermeiden ist. Als Ätzlösung wurde eine kommerziell erhältliche gepufferte Flusssäure (SiO-Etch) verwendet. Diese zeichnet sich durch den geringen Gehalt NAPOLI - Abschlussbericht

an freier Flusssäure durch einen niedrigen Dampfdruck aus, weiterhin wird durch den Salzgehalt (Ammoniumfluorid) eine hohe Viskosität erreicht, was sich positiv auf das Kriechverhalten auf die Waferoberseite auswirkt. Die Waferrückseite zeigte nach einseitiger Oxidätze einen Ätzumgriff von der Vorder- auf die Rückseite (Abbildung 47). Die verschiedenen Farbtöne gingen auf ein unterschiedliches optisches Erscheinungsbild der Oxidschicht je nach Schichtdicke zurück. Als Umgriff wurde die Distanz zwischen Waferkante und dem Bereich mit einer Oxiddicke von >100 nm definiert. Der maximale Umgriff je Kante war immer unter 1 mm.

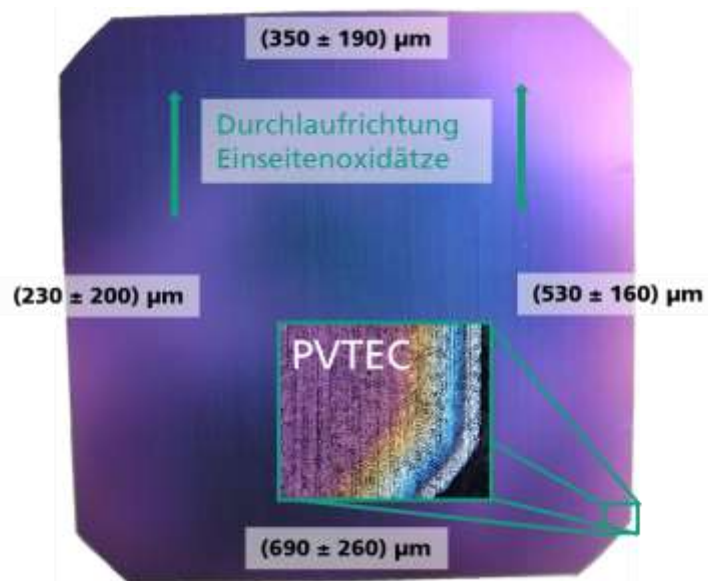


Abbildung 47: Foto eines Wafers nach einseitiger Oxidrückätze. Dargestellt ist die oxidierte Waferrückseite. In der Detailansicht ist der gemittelte maximale je Kante Ätzumgriff von der Wafervorder- auf die Rückseite zu sehen (Mittelwert \pm Standardabweichung).

Für die Optimierung dieses Prozesses wurden oxidierte Wafer mit unterschiedlichen Parametersätzen (Temperatur, Ätzdauer, Level des Ätzmediums) prozessiert und anschließend bzgl. der Ätzleistung auf der Wafervorderseite und des Ätzumgriffs auf die Waferrückseite charakterisiert (Abbildung 48). Eine Korrelation des Abtrags mit der Größe des Ätzumgriffs war für alle Gruppen bei einfachem Durchlauf erkennbar. Für die folgenden Prozesse wurde der Parametersatz von Gruppe 7 weiter verfolgt. Hier konnten sowohl der Ätzumgriff verringert als auch ein ausreichender Abtrag (> 300 nm) gewährleistet werden.

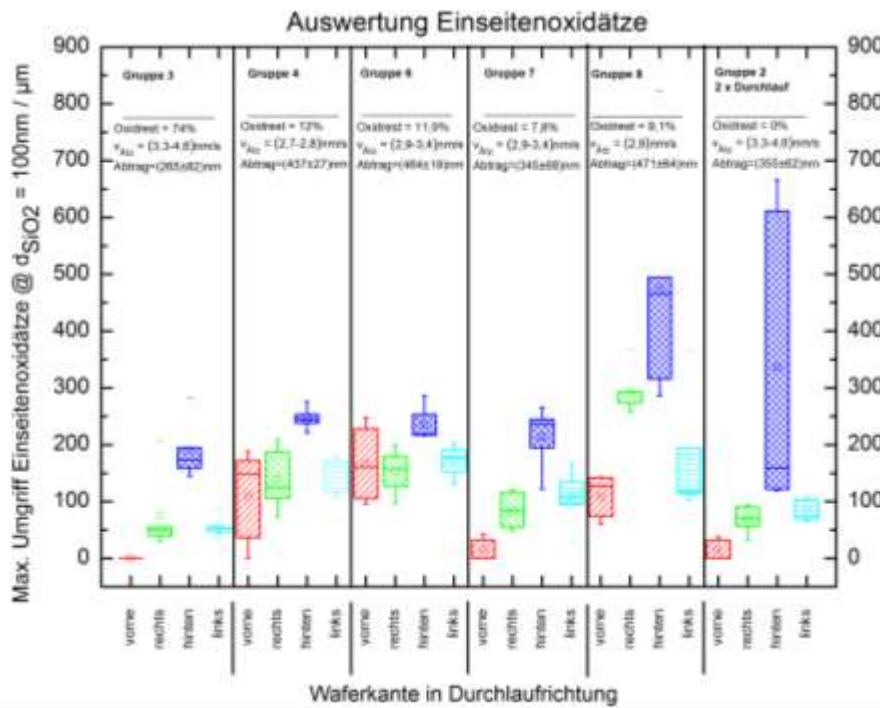


Abbildung 48: Optimierung der einseitigen Oxidrückätze.

Der erzielte Umgriff ist für alle vier Waferkanten bei verschiedene Parametersätzen dargestellt. Als Umgriff wird die Distanz zwischen Waferkante und dem Bereich mit einer Oxiddicke >100nm definiert.

MS 3.2 „Realisierung einseitiger Oxidätzprozess mit Medienkontakt sowie aus der Gasphase ohne Umgriff demonstriert“ konnte somit mit Hilfe flüssiger Ätzmedien erreicht werden. Ein Versuch, ein derartiges Ergebnis aus der Gasphase zu erzielen erscheint nicht wirtschaftlich und wurde daher nicht unternommen.

Für den Einbau von Druckgasleitungen und Verteilerdüsen fielen an der Testanlage seitens der MANZ AG Konstruktions- und Umbauarbeiten an.

AP 4 Integration der Prozesssequenzen in hocheffizienten PERC Solarzellenprozess

AP 4.1 Herstellung von PERC Solarzellen mit unterschiedlichen Prozesssequenzen (ISE)

Als Vorstufe von PERC-Solarzellen wurden Al-BSF-Zellen hergestellt. Wird mit PSG als Schutz für den Emitter während der CKI gearbeitet und das PSG nicht sofort abgeätzt, kann an der Verfärbung des PSG qualitativ auf das Gasphasenätzen geschlossen werden und man kann sehen, ob es einen Flüssigkeitsumgriff gab. Bei dieser Methode können minimale Flüssigkeitsumgriffe erkannt werden. Werden aus den verschiedenen CKI-Wafern Al-BSF-Zellen gefertigt, wird offengelegt, dass ohne PSG der Emitter zu stark angeätzt wird und auf glatten Rollen der Flüssigkeitsumgriff groß ist und damit ein Shunt am Busbar entsteht (Abbildung 49). Allerdings erhält man nur Informationen zur CKI vor allem an der Kante, aber nicht zur glatteren Rückseite. Es konnte ein rückseitiger CKI- und Politurprozess auf Cz ohne Kantenumgriff entwickelt werden. Dieser Prozess muss auf rauen Rollen durchgeführt werden.

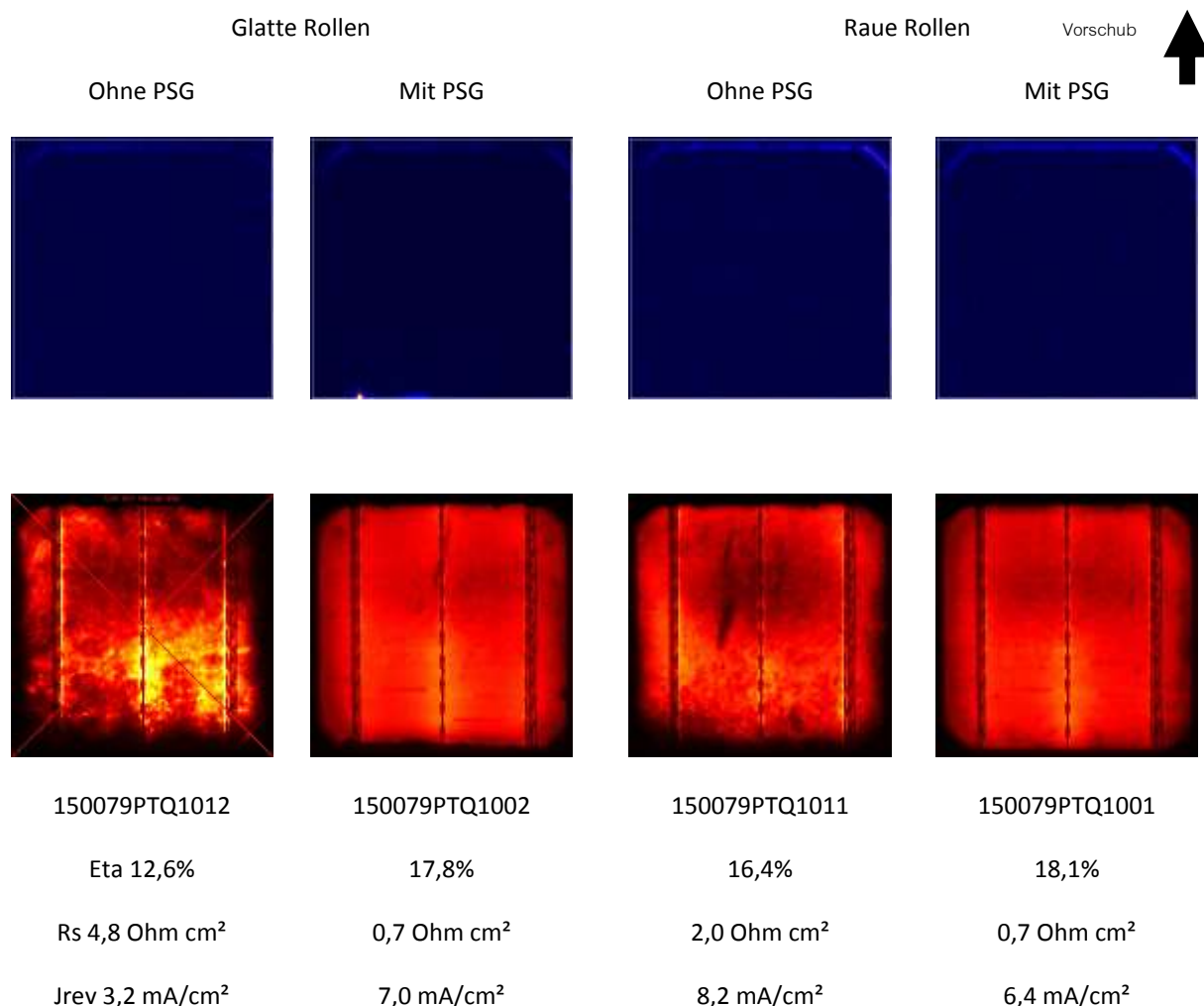


Abbildung 49: IR-Bilder (oben) und EL-Bilder (unten) nach Schwammrollenprozess. Die Schwammrollen waren glatt/unverändert (zwei links) und aufgeraut (zwei rechts). Ohne PSG wurde der Emitter angegriffen, mit PSG tritt nur auf rauhen Rollen kein Flüssigkeitsumgriff auf, so dass die besten Zellen mit PSG auf rauhen Rollen erzeugt werden konnten.

Im PV-TEC wurden weiterhin PERC-Zellen mit verschiedenen polierten Rückseiten auf p-dotiertem Cz-Silizium nach der Prozessequenz in

Abbildung 50 hergestellt. Dabei wurde der Siliziumabtrag bei der Politur nach Textur und vor der Diffusion zwischen 3 und 14 µm variiert. Je mehr Silizium bei der Politur abgetragen wurde, desto glatter wurde die Rückseite (Tabelle 6, Abbildung 50). Eine alkalisch geätzte Oberfläche (SDE) ergab die glatteste Oberfläche mit einem Sq-Wert von 0,13 µm. Aus den Konfokalmikroskopaufnahmen lassen sich Rauheitsparameter bestimmen. Der Oberflächenparameter *root mean square* S_q , welcher stellvertretend für alle anderen vertikalen Rauheitsparameter steht korreliert mit der Reflexion des Wafers.

Tabelle 6: Reflexion der Rückseiten und Sq-Werte für verschiedene Rückseiten und Siliziumabträge nach Politur und nach CKI.

Gruppe	Abtrag (µm)	Gesamte Reflexion @600 nm (%)	Direkte Reflexion @600 nm (%)	S_q AFM (µm)	S_q Lext (µm)
SDE	Politur 0	34,1	24,1	0,07	0,13
SDE + CKI	CKI 2,1	36,7	27,1	0,20	0,11
Textur	Politur 0	11,2	0,0	0,56	0,66
Textur + CKI+	CKI+ 3,1	28,9	1,9	0,87	0,49
3 µm poliert	Politur 3,2	30,2	0,8	0,42	0,47
3 µm poliert + CKI	CKI 2,5	33,8	1,1	0,51	0,41
6 µm poliert	Politur 6,5	36,8	1,1	0,29	0,29
6 µm poliert + CKI	CKI 2,3	37,8	2,1	0,45	0,26
14 µm poliert	Politur 13,6	36,6	15,4	0,11	0,14
14 µm poliert + CKI	CKI 2,4	38,8	12,0	0,24	0,14

Sowohl Zellen mit einem Abtrag von 6 und 14 µm in der Politur und separater CKI bei 860°C Feuertemperatur als auch Zellen mit einer rückseitigen SDE-Oberfläche erreichten Wirkungsgrade von bis zu 20,3%. Die Zellen mit einer SDE-Oberfläche auf der Rückseite erreichen hierbei nicht nur die höchsten Effizienz, sondern weisen auch im Feuerprozess die größte Prozesstoleranz auf. Die höhere Zelleffizienz gegenüber den anderen Gruppen ist auf eine höhere Kurzschlussstromdichte und eine höhere Spannung zurückzuführen. Zellen mit einer Politur von 3 µm Abtrag glätteten die Rückseite der monokristallinen Zellen nicht genug und bleiben im Wirkungsgrad mit 19,8 % hinter den stärker polierten Zellen zurück. Gleiches gilt für die Zellen, die keine separate Politur sondern eine CKI mit einer stärker polierenden Prozesslösung erhalten haben. Hier wurden lediglich Wirkungsgrade bis 19,6 % erreicht. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den in Arbeitspaket 1 erzielten Erkenntnissen. Bei künftigen Zellchargen muss die Prozesslösung daher entsprechend den Ergebnissen aus AP 1.2 angepasst werden.

Gr. 3a	Gr. 3b	Gr. 3c	Gr. 5
Monokristallines Material			
Sägeschadenätze (SDE)			
Alkalische Textur			
RS Politur			
3 μm	6 μm	14 μm	
POCl ₃ – Rohrofendiffusion, Ziel 90 Ω/\square			
RS CKI 1 μm			Kombi CKI 3 μm
RS 6 nm ALD AlO _x			
VS PECVD ARC, RS SiN _x Capping			
Siebdruck			
Kontaktfeuern			
IV-Messung			
RS Lokale lasergefeuerte Kontakte			
IV-Messung			
Formiergastempn			
IV-Messung			

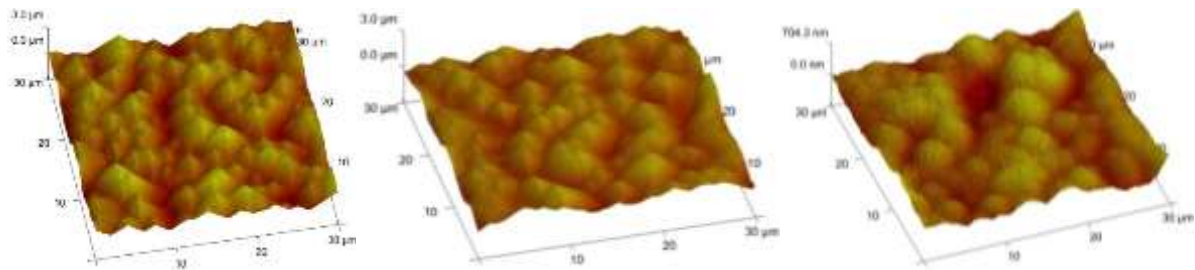


Abbildung 50: Prozessfolge und Konfokalmikroskopbilder für Ausgangstextur und für die Politurvariation (unten) mit 3 μm Abtrag (links), 6 μm Abtrag (Mitte) und 14 μm Abtrag (rechts) bei der Politur.

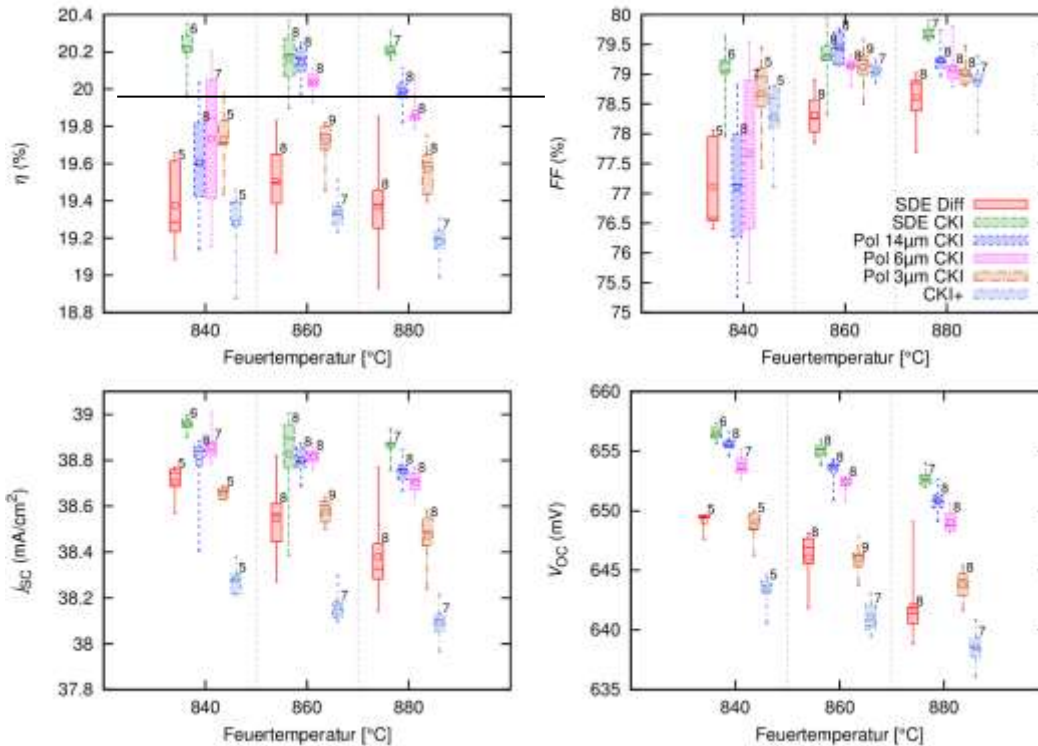
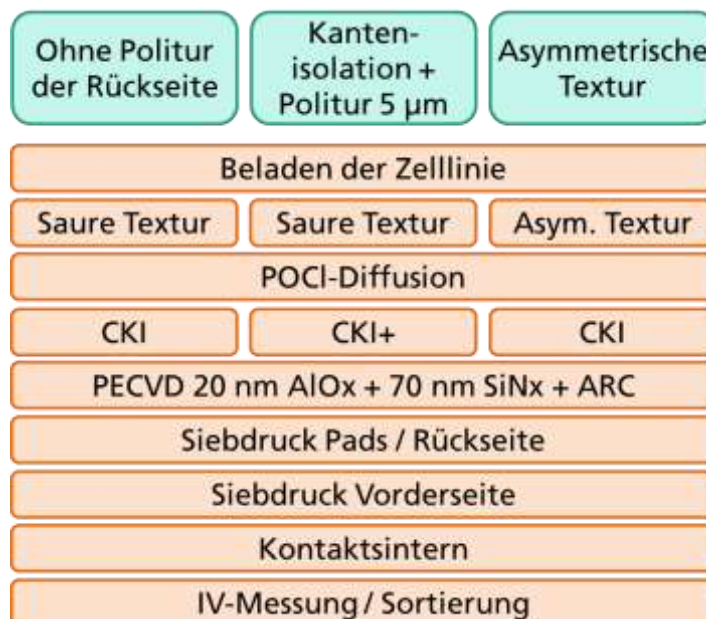


Abbildung 51: Zellergebnisse nach Formiergastempere für Zellen mit 3, 6 und 14 µm Abtrag bei der Politur. Kombi CKI = CKI+. n = 5 bis 8 Zellen.

MS 4.1 „PERC Solarzellen mit Rückseitenpolitur und Eta > 20% auf Cz-Si hergestellt“ konnte somit erreicht werden. Da der Rückätzprozess aus der Gasphase nicht mit der nötigen Homogenität über die Waferoberfläche hinweg entwickelt werden konnte, wurde MS 4.2 in diesem Projekt nicht umgesetzt.

AP 4.2 Ökonomische Evaluation der verschiedenen Prozessansätze (MANZ+ISE)

Mit Hilfe der Kostenkalkulation „sCost“ wurden drei mögliche Prozessrouten für die Herstellung von mc-PERC-Solarzellen ökonomische bewertet, welche im Folgenden schematisch dargestellt sind:



Die Fertigung von multikristallinen PERC-Siliziumsolarzellen kann entweder ohne gesonderte Glättung der Rückseite erfolgen. Hierbei ist aufgrund der rauen rückseitigen Oberfläche mit einem Wirkungsgradverlust von ca. 0,15 % abs. zu rechnen. Demgegenüber stehen erhöhte Kosten für Chemikalien bei einer chemischen Kantenisolation, welche bei 5 µm Abtrag eine gewisse Einebnung der Rückseite ermöglicht. Die in neue Prozessroute stellt bereits bei der Texturierung mit Hilfe der asymmetrischen Textur eine glatte Rückseite zur Verfügung, nach der Phosphor-Dotierung ist lediglich eine chemische Kantenisolation nötig. Hierdurch können – so die Annahme – Zelleffizienzen erzielt werden, die denen mit rückseitiger Politur äquivalent sind.

Da alle Prozesse in nahezu baugleichen Anlagen realisiert werden können, wurde der Anlageninvest als konstant angenommen. Änderungen bei den Kosten sind lediglich durch die unterschiedlichen Kosten für Chemikalien bedingt, bei den Modulleistungsbezogenen Kosten wird auch die niedrigere Zelleffizienz für Zellen ohne Rückseitige Einebnung einbezogen. Der Wirkungsgrad für PERC-Zellen mit polierter Rückseite wird mit 19,00 %, derjenige für unpolierte Rückseiten mit 18,85% angesetzt. Als Chemieverbrauchsdaten wurden folgende Werte herangezogen:

	Saure Textur	CKI	CKI+	Asym. Textur
HF (50%)	4,0 ml/Wafer	0,5 ml/Wafer	4,4 ml/Wafer	6,1 ml/Wafer
HNO ₃ (69%)	3,0 ml/Wafer	0,5 ml/Wafer	11,0 ml/Wafer	8,0 ml/Wafer

Die Ergebnisse der CoO-Rechnung sind in

Tabelle 7 dargestellt. Als Referenzprozess fungiert die in der CKI rückseitig polierende Variante (CKI+), welche nach heutigen Maßstäben als Stand der Technik herangezogen werden muss.

Die Produktionskosten für eine Solarzelle belaufen sich im Referenzprozess auf 59,47 €ct, leistungsbezogen sind das 12,86 €ct/Wp. Durch einen Verzicht auf jegliche Politur der Rückseite können die Kosten um 0,50 €ct/Wp auf 12,36 €ct/Wp reduziert werden. Wird die Rückseite bereits im Texturschritt mit poliert, so sind die Produktionskosten mit 12,53 €ct/Wp zwar geringer als diejenigen für den Referenzprozess, aber immer noch höher als diejenigen für Zellen ohne Rückseitenbehandlung. Werden konstante Kosten für den Ausgangswafer sowie für die Verschaltung im Modul angenommen (0,73 €ct/Wafer sowie 51,69 € pro Modul) so wird der Vorteil der höheren Zelleffizienz für die Route über die asymmetrische Textur deutlich: Gegenüber dem Referenzprozess ist eine Ersparnis von 0,33 €ct/Wp erreichbar, selbst gegenüber dem im Zellprozess noch preisgünstigeren Weg ohne Politur ergibt sich noch ein Vorteil von 0,23 €ct/Wp, was einem Einsparpotential von ca. 1,8% entspricht. (gegenüber dem Referenzprozess mit Politur 2,7%).

Das in MS 4.3 vorgegebene CoO-Modell für eine PERC-Prozesslinie wurde alternativ zum Gasphasenätzprozess für die neu entwickelte asymmetrische Textur aufgestellt.

Tabelle 7: CoO-Rechnung für drei verschiedene Prozessrouten für die Herstellung von mc-PERC Solarzellen

Cell Concept Full Name:	p_mcPERC	p_mcPERC_ohne Rückseitenpolitur	p_mcPERC_asymTex
Short Name:	p_mc_PERC	p_mc_PERC_ohnePolitur	p_mc_PERC_asym
Ø Cell-Efficiency	19,00%	18,85%	19,00%
Cell Production Costs			
CEO	58.148.238 €/Year	55.406.888 €/Year	56.613.578 €/Year
	58,20 €/Cell	55,46 €/Cell	56,67 €/Cell
	12,59 €/Wp	12,09 €/Wp	12,26 €/Wp
CYL	1.268.859 €/Year	1.244.545 €/Year	1.257.832 €/Year
COO	59.417.097 €/Year	56.851.433 €/Year	57.871.409 €/Year
	59,47 €/Cell	56,71 €/Cell	57,93 €/Cell
	12,86 €/Wp	12,36 €/Wp	12,53 €/Wp
COO Difference		-0,50 €/Wp -3,9%	-0,33 €/Wp -2,6%
Wafer Costs			
Wafer thickness	180 µm	180 µm	180 µm
€/Wafer	0,73 €/Wafer	0,73 €/Wafer	0,73 €/Wafer
Yearly Wafer Costs	74.031.795 €/Year	74.031.795 €/Year	74.031.795 €/Year
€/Wp	15,80 €/Wp	15,93 €/Wp	15,80 €/Wp
COO Difference		0,13 €/Wp 0,8%	0,00 €/Wp 0,0%
Total Cell Costs			
Cell Efficiency	19,00%	18,85%	19,00%
€/Year	132.455.632 €/Year	129.689.968 €/Year	130.909.945 €/Year
€/Cell	132,54 €/Cell	129,78 €/Cell	131,00 €/Cell
€/Wp	28,67 €/Wp	28,29 €/Wp	28,33 €/Wp
COO Difference		-0,38 €/Wp -1,3%	-0,33 €/Wp -1,2%
Total Module Costs			
Module Efficiency	17,17%	17,03%	17,17%
Module Power	277 Wp	275 Wp	277 Wp
Module Production Costs	51,69 €/Module	51,69 €/Module	51,69 €/Module
	18,64 €/Wp	18,78 €/Wp	18,64 €/Wp
Total Module Costs	131,21 €/Module	129,55 €/Module	130,28 €/Module
	47,30 €/Wp	47,07 €/Wp	46,97 €/Wp
COO Difference		-0,23 €/Wp -0,5%	-0,33 €/Wp -0,7%

III. Anhang

Verwertungsplan:

Durch die hier gewonnenen Ergebnisse wird deutlich klarer was in der Anlage notwendig sein wird um die Prozesse umzusetzen. Im Falle der CKI+ wird auf jeden Fall eine sehr gut kontrollierte Abluftführung notwendig, die je nach Umsetzung, homogenisierend (mit Emitterrückätzung) oder zumindest vollständig entfernend (einseitige Entfernung dielektrischer Schichten mit Politur) wirken muss. Eine solche Abluftführung ist für den Produzenten recht aufwendig in der Wartung und die Zugänglichkeit in der Anlage wird ebenfalls reduziert. Dies resultiert dann in einer höheren Stillstandzeit der Anlage (Downtime) für Wartungen.

Der Kunde für derartige Anlagen muss für diese weitere Wartung offen sein und diese zusätzlichen Tätigkeiten akzeptieren.

Um das allgemeine Interesse von Kunden für derartige Prozesse und die Akzeptanz für größere Wartungsarbeiten für die Stabilisierung der Prozesse abschätzen zu können wurde die aktuelle Marktsituation nochmals genauer betrachtet, wofür auch einige Reisen direkt zu den Kunden im asiatischen Markt durchgeführt wurden.

Wie sich hierbei gezeigt hat, ist bei den Kunden durchaus ein Interesse an diesen Prozessen vorhanden. Auch der höhere Wartungsaufwand könnte für die Kunden akzeptabel sein. Zugleich zeigt sich aber weiterhin eine große Zurückhaltung der Kunden vor Neuinvestitionen. Dies gilt insbesondere für neue Prozesse die noch nicht abschließend als marktreif betrachtet werden. Auch die Tatsache, dass die MANZ AG bisher nicht als Lieferant für nasschemische Anlagen in der PV-Industrie aufgetreten ist, lässt viele Kunden sehr vorsichtig agieren, wenn es um derartige Investitionen geht.

Um die Erweiterung des Prozesses auf einer Produktionsanlage zu evaluieren und vorzubereiten sind in den Quartalen Q4 2015 und Q1 2016 viele konstruktive Arbeiten angefallen, um an dem am Fraunhofer ISE aufgestellten Teststand dringende Verbesserungen für die abschließenden Versuche zu implementieren. Diese Verbesserungen sollten parallel auch in den im Rahmen des Projektes geplanten Konzepten für einen Prototypen einer Produktionsanlage fließen, was ebenfalls eine Vielzahl an Konstruktions- und Entwicklungsstunden erfordert hat. Dies hat dazu geführt, dass die Personalkosten im Projekt inzwischen höher ausgefallen sind als in der Gesamtvorkalkulation vorgesehen. Zu Beginn des Projektes konnte nicht davon ausgegangen werden, dass der zeitliche Aufwand für diese Aktivitäten für den im Vorhaben entwickelten Prozess diesen Umfang annehmen würde.

Aus diesem Grunde ist beim Projektträger eine Änderung in der Kostenstruktur beantragt worden um einen Mehrbedarf im Personal durch einen Minderbedarf an Material auszugleichen. Dieser Antrag ist durch den Projektträger Jülich bisher nicht beschieden worden. Auch an dieser Stelle bitten wir um Anerkennung dieses Änderungsantrages.

Im Q2 2016 hat der Vorstand der MANZ AG dann beschlossen, die Entwicklungsaktivitäten auf dem Gebiet der kristallinen Silizium PV auslaufen zu lassen.

Diese Situation bzw. diese Entscheidung ergab sich für die MANZ AG, da im Bereich kristallines Silizium für die PV in den ca. 4 zurück liegenden Jahren trotz immenser Vertriebs- und Entwicklungsaktivitäten nur sehr wenige Aufträge erzielt werden konnten. Zudem wurde vom Vorstand auch festgestellt, dass in absehbarer Zeit mit den neu erarbeiteten Prozessen und den daraus resultierenden Anlagen sich die Situation für die MANZ AG in der Photovoltaikindustrie nicht zum Positiven wenden lassen könne und die Resultate damit auch nicht wirtschaftlich verwertbar seien. Aus diesem Grund hat die MANZ AG in Abstimmung mit dem Projektträger entschieden, das Projekt NAPOLI zwar zusammen mit dem ISE zu Ende zu führen, die Verwertung der Ergebnisse anschließend aber vollständig auf das ISE zu übertragen. Es wurde beim ISE so ausdrücklich angenommen grundsätzlich sowohl die wissenschaftliche als auch die kommerzielle Vermarktung zu übernehmen. Das ISE hat offensichtlich schon einen Interessenten aus der Industrie gefunden. Hier sei auf den Schlussbericht des ISE verwiesen.

Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Innerhalb der Projektlaufzeit wurden auf dem Gebiet des Vorhabens teilweise auch bei anderen Stellen Fortschritte beobachtet:

- Nutzung von Schwammrollen:
Auf diesem Gebiet wurden keine Fortschritte bei anderen Stellen beobachtet.
- Analytik von HF/HNO₃-Lösungen in Ätzbädern:
Auf diesem Gebiet wurden keine Fortschritte bei anderen Stellen beobachtet.

- Politur und Passivierung von Rückseiten:
Auf diesem Gebiet wurden keine Fortschritte bei anderen Stellen beobachtet.
- Texturierung von polierten Oberflächen: Die Texturierung von polierten Oberflächen stellt insbesondere für die Einführung des Diamantdrahtsägens von multikristallinem Material eine hohe technische Hürde dar, da die Oberfläche im Gegensatz zu Slurry-gesägtem Material sehr glatt ist. Weltweit ließen sich im Projektzeitraum zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet des metall-katalysierten Ätzens registrieren, hier wurden teilweise Wirkungsgrade von 18,45% auf multikristallinem Material erreicht [Ye 2014]. Beispielhaft sei hier auf folgende Literatur verwiesen: [Ye 2014], [Ying 2016], [Badawy 2015].
- Einseitiges Ätzen:
Im Bereich des einseitigen Ätzens wurde kein technologischer Fortschritt gefunden.
- Gasphasenätzen: Im Bereich des Gasphasenätzens wurde eine Methode zum Texturieren von Diamantdraht-gesägtem Silizium veröffentlicht. In ihrer Veröffentlichung vertreten die Autoren die These, dass dem Gasphasenätzen zwei grundsätzlich verschiedene Mechanismen zu Grunde liegen, zum einen ein Ätzen direkt aus der Gasphase heraus, zum anderen die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms, in welchem sich die Produkte aus der Gasphase lösen und dann wiederum ein konventionelles Ätzen in einem (sehr dünnen) Flüssigkeitsfilm in Gang setzen. Die beschriebenen Ätzraten deuten auf ein Ätzen im Flüssigkeitsfilm hin, während die in diesem Projekt gefundenen Ätzraten auf den direkten Ätzmechanismus aus der Gasphase verweisen.

Schutzrechte

Von Seiten der MANZ AG sind aus dem Projekt keine Patentanmeldungen hervorgegangen.

Veröffentlichungen

Von Seiten der MANZ AG sind keine Veröffentlichungen oder Präsentationen aus dem Projekt erstellt worden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema zum Mechanismus des Flüssigkeitsumgriffs.	10
Abbildung 2: PSG Wafer auf geriffelten Kunststoffrollen (links) und auf Schwammrollen (rechts)	11
Abbildung 3: Flüssigkeitsumgriff nach CKI an der Wafer Hinterkante.	12
Abbildung 4: Cz-Wafer Scans nach CKI.....	14
Abbildung 5 EL-Bilder (links) und IR-Bilder (rechts) für Zellen mit Shunt	16
Abbildung 6: Ätzraten für texturiertes Cz-Silizium.....	17
Abbildung 7: Polierende Wirkung verschiedener Ätzlösungen.....	18
Abbildung 8: Konfokale Lasermikroskopaufnahmen verschiedener Ätzproben.....	20
Abbildung 9: Lebensdaueremessung der verschiedenen strukturierten Proben	21
Abbildung 10: Seitenaufsicht (Querschliff) auf Wandung einer invertierten Pyramide	22
Abbildung 11: Querschliff einer invertierten Spitze.....	23
Abbildung 12: Querschliff eines Tals einer Zufallspyramide (li) sowie einer Pyramidenspitze (re).....	23
Abbildung 13: Prozessequenz zur Herstellung der Lebensdauerstrukturen	24

Abbildung 14: Ramanspektren von HNO ₃ Lösungen	25
Abbildung 15: Ramanspektrum eines 10%(w/w) H ₂ SO ₄ und HNO ₃ - Gemisches.....	26
Abbildung 16: Ramanspektren von HF/HNO ₃ -Gemischen	26
Abbildung 17: Messreihen einzelner Säuren mit verschiedenen physikalischen Messgeräten	28
Abbildung 18: Paretochart der einzelnen Zielgrößen:	29
Abbildung 19: Vergleich der berechneten Säurekonzentrationen mit den Ist- Konzentrationen.	30
Abbildung 20: Versuchsaufbau Gasphasenätzen	31
Abbildung 21: Korrelation zwischen HF-Konzentration bzw. Natriumnitritzugabe und HF-bzw. NO _x - Gasphasenkonzentration.	32
Abbildung 22: Schichtwiderstandsdifferenz als Maß für die Ätztiefe	33
Abbildung 23: Änderung des Kontaktwinkels	33
Abbildung 24: REM-Aufnahmen der Oberflächen nach dem Gasphasenätz-prozess.....	34
Abbildung 25: Gasphasentestwafer	35
Abbildung 26: Schichtwiderstände von PSG-Wafern nach Diffusion	37
Abbildung 27: Schichtwiderstände von Wafern ohne PSG Maskierung	37
Abbildung 28: IR-Bilder (links) und EL-Bilder (rechts)	38
Abbildung 29: Simulationsmodell zum einseitigen Ätzen	39
Abbildung 30: Symmetrieelement der Absaugvorrichtung in der Inline-Ätzanlage	40
Abbildung 31: Strömungsverteilung innerhalb der Abluftkonstruktion	40
Abbildung 32: Modell eines Querschnitts durch die Ätzanlage	41
Abbildung 33: Strömungsverhältnisse im Reaktionsraum einer inline-Ätzanlage	42
Abbildung 34: Strömungsverhältnisse in der J _{0e} -Ätzbox.	43
Abbildung 35: Geplante Vorrichtung zur Homogenisierung der Gasphase bei Einseitenätzprozess.	44
Abbildung 36: Schichtwiderstandsverteilung vor (li) und nach (re) 8-min. Gasphasenätzprozess.....	45
Abbildung 37: J _{0e} -Werte der zurückgeätzten Proben,.....	46
Abbildung 38: Querschnitts-REM-Aufnahmen einer Probe mit einer asymmetrischen Oberflächenstruktur	48
Abbildung 39: 3D-Flächenplot der gewichteten Reflexion R _w (λ = 600 nm) auf der polierten Wafervorder- (rechts) und texturierten Rückseite (links).....	48
Abbildung 40: 3D-Flächenplot der ermittelten Ätzzraten aus Variationsversuchsreihe, in Abhängigkeit der Ätzlösungstemperatur und der Ätzzeit.....	49
Abbildung 41: Abtrag und Reflexion einer Probe nach 90 s in einer Lösung aus HNO ₃ und HF.	50
Abbildung 42: Konzentrationsverlauf HF/HNO ₃ bei einer Nachdosierung	51
Abbildung 43: Reflexion bei 600 nm für die asymmetrische Textur (MANZ) und die Standardtextur (Schmid).....	52
Abbildung 44: Konfokalmikroskopbilder der texturierten Vorderseiten (oben) und polierten Rückseiten (unten).....	53
Abbildung 45: Zellergebnisse für die Gruppen der asymmetrischen Textur (MANZ) und für die Standardtextur Referenzgruppe (Schmid).	54
Abbildung 46: Spotdurchmesser bei der Laseröffnung.....	55
Abbildung 47: Foto eines Wafers nach einseitiger Oxidrückätze.....	57
Abbildung 48: Optimierung der einseitigen Oxidrückätze.....	58
Abbildung 49: IR-Bilder (oben) und EL-Bilder (unten) nach Schwammrollenprozess.....	59
Abbildung 50: Prozessfolge und Konfokalmikroskopbilder für Ausgangstextur und für die Politurvariation.....	61
Abbildung 51: Zellergebnisse nach Formiergastempnern.....	62

Literaturverzeichnis

- [Bell 1935] R. M. Bell and M. A. Jeppesen, *The Raman Spectrum of Sulphuric* The Journal of Chemical Physics 3, 245 (1935); doi: 10.1063/1.1749647
- [Queisser 2009] Queisser, S., et al. *Inline Single Side Polishing and Junction Isolation for Rear Side Passivated Solar Cells*. in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009. Hamburg, Germany.
- [Ratcliffe 1985] C. I. Ratcliffe, D. E. Irish: *Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. VII. Raman spectra and dissociation of nitric acid* Canadian Journal of Chemistry, 1985, 63(12): 3521-3525
- [Rentsch 2008] Rentsch, J., et al. *Single side etching - key technology for industrial high efficiency processing*. in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2008. Valencia, Spain.
- [Rentsch 2009] Rentsch, J., et al. *Wet chemical processing for C-Si solar cells - status and perspectives*. in *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 2009. Hamburg, Germany.
- [Richter 2014] M. Richter, M. Zimmer, J. Rentsch, Y. Friedekind, A. Fischer: *Charakterization of the rear surface roughness of wet chemical polished industrial-type solar cells* in *Proceedings of the 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2014, S. 1238-1243. DOI: 10.1109/PVSC.2014.6925139
- [Rissom 2013] C. Rissom: *Untersuchungen zur Abtrennung von Hexafluorosilicat aus Ätzbädern*, Dissertationsschrift, Freiberg, 2013, <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:105-qucosa-119380>
- [Swanson 1986] Swanson, R.M. and R.A. Sinton. *Point contact silicon solar cells* in *Proceedings of the 7th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 1986. Sevilla, Spain: D. Reidel Publishing Company.
- [Tuck 1975] Tuck, B., *Review: The chemical polishing of semiconductors*. Journal of Materials Science, 1975. 10: p. 321-39.
- [Xiao 2016] Xiao, Zhingang, et. al. *On the mechanism of the vapor etching of diamond wire sawn multi-crystalline silicon wafers for texturing* Materials Science in Semiconductor Processing 53 (2016) 8–12
- [Zimmer 2011] M. Zimmer: *Nasschemische Prozesse bei der Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen und deren Analytik* Dissertationsschrift, Verlag Dr. Hut, München 2011, ISBN978-3-86853-929-5

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart Schlussbericht
3a. Titel des Berichts: Abschlussbericht	
3b. Titel der Publikation:	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Raudasoja, Kari; Steen, Kay; Schenkl, Manfred Rentsch, Jochen; Zimmer, Martin; Krieg, Katrin	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.10.2016
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum Siehe Anlage Liste der Publikationen zum Hauptbericht des Projektes
	7. Form der Publikation Wiss. Publikationen, Vorträge
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Manz AG Steigäcker Straße 5 72768 Reutlingen	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0325654A
	11a. Seitenzahl Bericht 68
	11b. Seitenzahl Publikationen
13. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) 53107 Bonn	12. Literaturangaben Siehe Anlage Liste der Publikationen zum Hauptbericht des Projektes
	14. Tabellen 7
	15. Abbildungen 51
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum): Siehe Anlage Liste der Publikationen im Abschlussbericht des Projektes.	
18. Kurzfassung Mit dem Ziel, die Stromerzeugung durch Photovoltaik rentabel zu machen (Netzparität), arbeitet die PV-Industrie kontinuierlich an der Senkung der spezifischen Herstellkosten „Euro pro Watt Peak“. Die Hebel für eine weitere Kostensenkung sind die gleichzeitige Steigerung von Zell-Effizienz und Produktivität. Eine Möglichkeit zur erwarteten kontinuierlichen Steigerung der Zelleffizienz stellt die industrielle Realisierung von rückseitig passivierten und lokal kontaktierten hocheffizienten Solarzellenstrukturen (engl. PERC: passivated emitter and rear cell) da. Diese Entwicklung setzt die Weiterentwicklung unter anderem der bestehenden nasschemischen Prozesstechnik aber auch die Entwicklung neuartiger Zellkonzepte voraus. Insbesondere zur Erzielung der niedrigen Sättigungsstromdichten an der Rückseite wird eine polierte Waferoberfläche benötigt, deren Herstellung sich bislang im Zellerstellungsprozess allerdings nur schwer bzw. mit sehr großem Aufwand realisieren ließ. Wesentliches Ziel des Projektes NAPOLI war die Entwicklung einer wirtschaftlichen und industriell umsetzbaren Technologie zur Erzeugung einer Waferoberflächenstruktur mit texturierter Vorder- und polierter Rückseite, wie sie für hocheffiziente Solarzellenstrukturen wünschenswert erscheint. Durch den Einsatz spezieller Schwammrollen konnten Verfahren gefunden werden mit denen eine einseitige Politur der Wafer durchführbar ist. Der Kantenumgriff, der dazu führt, dass der Emitter der Zellen angegriffen wird, konnte minimiert werden. Um dies zu erreichen wurden neben der Optimierung der Materialeigenschaften auch die Zusammensetzung des Ätzmittels sowie die Ablufführung in der Ätzanlage optimiert.	
19. Schlagwörter Nasschemie, einseitige Politur, PERC, Kristalline Solarzellen, Solarmodule, Produktionstechnik,	
20. Verlag Siehe Anlage Liste der Publikationen zum Hauptbericht des Projektes	21. Preis

l) **Hinweis für Bearbeiter/in:**
Auf das Förderkennzeichen des BMU soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden

BMU-Vordr. 3831/10.02

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. Type of Report Scientific publications in Proceedings of various conferences and workshops or in scientific magazines and oral presentations in various fora.
3a. Report Title: Final project report	
3b. Title of Publication:	
4a. Author(s) of the Report (Family Name, First Name(s)) Raudasoja, Kari; Steen, Kay; Schenkl, Manfred Rentsch, Jochen; Zimmer, Martin; Krieg, Katrin	5. End of Project 31. October 2016
4b. Author(s) of the Publication (Family Name, First Name(s))	6. Publication Date: See attached "List of Publications" and Publications in written form.
	7. Form of Publication Scientific publications and oral presentations
8. Performing Organization(s) (Name, Address) Manz AG Steigäcker Straße 5 72768 Reutlingen	9. Originator's Report No.
	10. Reference No. 0325654A
	11a. No. of Pages Report 68
	11b. No. of Pages Publications
13. Sponsoring Agency (Name, Address) Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) 53107 Bonn	12. No. of References See publication list
	14. No. of Tables 7
	15. No. of Figures 51
16. Supplementary Notes	
17. Presented at (Title, Place, Date) See attached "List of Publications" and Publications in written form.	
18. Abstract With the goal to make photovoltaic power generation profitable (grid parity), the PV industry is continuously working on the reduction of the specific manufacturing costs "Euro per Watt Peak". The approach for further cost reduction is the simultaneous increase of the cell efficiency and the productivity. One way for the expected continuous improvement of the cell efficiency is the implementation of backward-passivated and locally contacted highly efficient solar cell structures (PERC: passivated emitter and rear cell) in the PV manufacturing process. This requires further development of the existing wet chemical production technologies and novel PV cell concepts. In particular to achieve the low saturation current densities at the rear cell side, a polished wafer surface is required. The manufacturing of these polished surfaces in the cell production process has been so far difficult and could only be realized with very high effort. The main objective of the NAPOLI project is the development of an economically and industrially feasible technology for the production of a wafer surface structure with textured front and polished backside, which would be desirable for highly efficient solar cell structures. By the use of special sponge rollers, it was able to find process techniques which are enabling a single side polishing of silicon wafers. The wrap-around of the etchant on the wafer backside, which causes an attack of the emitter could be minimized. To achieve this result an optimization of the sponge material was necessary. In addition the composition of the etchant and the exhaust air ducting in the process area were optimized.	
19. Keywords Wet Chemistry, single side polishing, PERC, crystallin solar cells and modules, production technology	
20. Publisher See attached "List of Publications" and Publications in written form.	21. Price