

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2012 (11.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/136387 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
H01B 1/22 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/001608
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
5. April 2012 (05.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 016 335.2 7. April 2011 (07.04.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** UNIVERSITÄT KONSTANZ [DE/DE];
Universitätsstraße 10, 78464 Konstanz (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** HAHN, Giso [DE/DE];
Gartenstraße 11, 78462 Konstanz (DE). RAABE, Bernd [DE/DE];
Brandesstraße 10, 78464 Konstanz (DE). BRAUN, Stefan [DE/DE];
Bismarcksteig 14, 78467 Konstanz (DE).
- (74) **Anwalt:** KÜHN, Ralph; Maiwald Patentanwalts GmbH,
Elisenhof, Elisenstraße 3, 80335 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PRINTABLE MEDIUM THAT CONTAINS METAL PARTICLES AND EFFECTS ETCHING, MORE PARTICULARLY FOR MAKING CONTACT WITH SILICON DURING THE PRODUCTION OF A SOLAR CELL

(54) **Bezeichnung :** METALLPARTIKELHALTIGES UND ÄTZENDES DRUCKBARES MEDIUM INSBESONDERE ZUR KONTAKTBILDUNG MIT SILIZIUM BEIM HERSTELLEN EINER SOLARZELLE

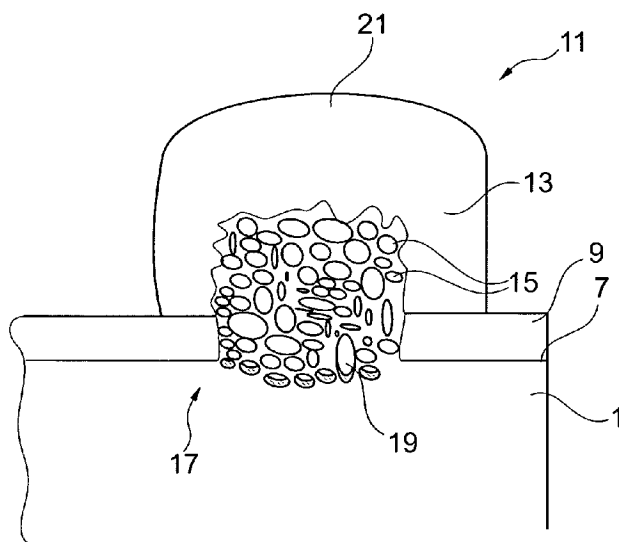


Fig. 2

(57) **Abstract:** A printable medium is proposed, such as can be used, for example, during the production of metal contacts (11) for silicon solar cells which are covered with a passivation layer (9) on a surface (7) of a silicon substrate (1). A corresponding production method and a correspondingly produced solar cell are also disclosed. The printable medium contains at least one medium that etches the passivation layer (9) and metal particles such as nickel particles (15), for example. By locally applying the printable medium to the passivation layer and subsequent heating, the passivation layer (9) can be opened locally with the aid of the etching medium. As a result, the nickel particles (15) can form a mechanical and electrical contact with the substrate surface (7), preferably with the formation of a nickel silicide layer (19). The printable medium and the production method made possible therewith are cost-effective owing to the use of nickel particles, for example, and allow both good electrical contact and avoidance of undesirable high-temperature steps.

(57) **Zusammenfassung:**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/136387 A2

**Veröffentlicht:**

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

Es wird ein druckbares Medium vorgeschlagen, wie es zum Beispiel bei der Herstellung von Metallkontakten (11) für Siliziumsolarzellen, die an einer Oberfläche (7) eines Siliziumsubstrats (1) mit einer Passivierungsschicht (9) bedeckt sind, verwendet werden kann. Es wird auch ein entsprechendes Herstellungsverfahren und eine entsprechend hergestellte Solarzelle beschrieben. Das druckbare Medium enthält zumindest ein die Passivierungsschicht (9) ätzendes Medium und Metallpartikel wie z.B. Nickelpartikel (15). Durch lokales Aufbringen des druckbaren Mediums auf die Passivierungsschicht und anschließendes Erhitzen kann mit Hilfe des ätzenden Mediums die Passivierungsschicht (9) lokal geöffnet werden. Dadurch können die Nickelpartikel (15) einen mechanischen und elektrischen Kontakt mit der Substratoberfläche (7), vorzugsweise unter Bildung einer Nickelsilizidschicht (19), eingehen. Das druckbare Medium bzw. das damit ermöglichte Herstellungsverfahren sind aufgrund der Verwendung von beispielsweise Nickelpartikeln kostengünstig und erlauben sowohl einen guten elektrischen Kontakt als auch die Vermeidung von unerwünschten Hochtemperaturschritten.

Metallpartikelhaltiges und ätzendes druckbares Medium insbesondere zur Kontaktbildung mit
Silizium beim Herstellen einer Solarzelle

GEBIET DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein druckbares Medium, das insbesondere zur Bildung von Metallkontakten auf Siliziumsolarzellen genutzt werden kann. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Herstellen von Siliziumsolarzellen sowie eine entsprechend herstellbare Solarzelle.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Ein Großteil der heute industriell hergestellten Solarzellen wird auf Basis von Siliziumsubstraten gefertigt, wobei Metallkontakte an den Oberflächen eines Siliziumsubstrates meist durch Druckverfahren wie zum Beispiel Siebdruck ausgebildet werden. Herkömmlich werden insbesondere Metallkontakte an einer Vorderseite des Siliziumsubstrates mit Hilfe einer druckfähigen Paste gebildet, die unter anderem Silberpartikel, Glasfritte und anorganische Lösungsmittel enthält, und die in Form eines Grids mit länglichen schmalen Kontaktfingern auf die Substratoberfläche aufgedruckt wird. Nachdem die Paste getrocknet wurde, wird sie typischerweise in einem sogenannten

Feuerschritt bei Temperaturen oberhalb von 700 bis 800°C in die Substratoberfläche eingetrieben. Sofern vor dem Aufbringen der druckfähigen Paste auf der Substratoberfläche eine Dielektrikumschicht beispielsweise als Antireflexschicht und/oder Passivierungsschicht abgeschieden wurde, können die in der Paste enthaltenen Glasfritte dazu dienen, die Dielektrikumschicht lokal zu öffnen, so dass die ebenfalls in der Paste enthaltenen Silberpartikel einen elektrisch leitfähigen Kontakt mit dem darunterliegenden Silizium, insbesondere mit einem an der Vorderseitenoberfläche des Substrates ausgebildeten Emitter, eingehen können.

Herkömmliche zur Bildung von Frontkontakten auf Solarzellen verwendete druckbare Pasten tragen aufgrund der darin enthaltenen Silberpartikel und des hohen Preises für Silber erheblich zu den Gesamtkosten bei der Herstellung von Solarzellen bei. Ferner führen die hohen Temperaturen, die während eines Feuerschrittes benötigt werden, um mit Hilfe der in herkömmlichen Pasten enthaltenen Glasfritte eine darunterliegende Dielektrikumschicht zu öffnen, dazu, dass einerseits erheblich Energie für den Feuerschritt eingesetzt werden muss und andererseits bei bestimmten Solarzellenkonzepten ein Risiko einer Schädigung der Solarzelle entstehen kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Es besteht daher ein Bedarf an einem alternativen, kostengünstig druckbaren Medium sowie an entsprechend kostengünstigen Verfahren zur Herstellung von Solarzellen und entsprechend herstellbaren Solarzellen.

Ein solcher Bedarf kann mit der Erfindung gemäß den unabhängigen Ansprüchen befriedigt werden. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein druckbares Medium, insbesondere in Form einer druckbaren Paste, vorgeschlagen, das sowohl zum ätzenden Öffnen einer Passivierungsschicht als auch zum elektrisch leitfähigen Kontaktieren eines an die Passivierungsschicht angrenzenden Siliziumsubstrates geeignet ist. Die Passivierungsschicht kann hierbei ein oder mehrere Dielektrika und/oder amorphes Silizium aufweisen. Das druckbare Medium enthält sowohl ein die Passivierungsschicht chemisch ätzendes Medium als auch Metallpartikel, insbesondere Nickelpartikel und/oder Titanpartikel. Dabei ist das druckbare Medium im Wesentlichen frei von Glasfritten.

Mit anderen Worten betrifft der erste Aspekt der Erfindung ein druckbares Medium, das aufgrund seiner viskosen Eigenschaften mit Hilfe verschiedener Druckverfahren auf eine Unterlage aufgebracht werden kann. Als Druckverfahren können hierbei beispielsweise Siebdruckverfahren, Tintenstrahldruckverfahren (Ink-Jet), Tampondruckverfahren, Rollendruckverfahren, Lasertransferdruck, etc. eingesetzt werden. Mit dem hier vorgeschlagenen druckbaren Medium können zusätzlich zu den bisher bekannten Vorteilen druckbasierter Abscheideverfahren weitere Vorteile erreicht werden.

Druckverfahren wie insbesondere Siebdruckverfahren werden bei der Ausbildung von Metallkontakten in der industriellen Fertigung von Solarzellen insbesondere aufgrund der möglichen einfachen Prozessführung und im Vergleich zu anderen Metallisierungstechnologien geringen Kosten bevorzugt. Beispielsweise können durch Siebdruckverfahren mit Hilfe vergleichsweise einfacher mechanischer Mittel Strukturen mit einer Strukturbreite von unter 100 µm auf ein Substrat aufgedruckt werden. Die Definition der Strukturen ist dabei durch die Art der einzusetzenden Druckmaske und der auf dieser Maske abgedeckten Bereiche weitestgehend frei wählbar.

Allerdings wurden auch Nachteile bei herkömmlichen Siebdruckmetallisierungsverfahren für Solarzellen erkannt, die zumindest teilweise mit Hilfe des hier vorgeschlagenen druckbaren Mediums überwunden werden können.

Beispielsweise wurde für die Bildung von Vorderseitenkontaktfingern für Solarzellen bisher eine druckbare Paste verwendet, in der Silberpartikel sowie Glasfritte enthalten waren. Die Silberpartikel sollten im gesinterten Zustand für die elektrische Leitfähigkeit der durch den Siebdruck aufgebrachten Strukturen sorgen. Die Glasfritte sollten dazu dienen, sich durch eine zwischen dem Siliziumsubstrat und der aufgedruckten Paste befindliche Dielektrikumschicht zu „fressen“, um einen mechanischen und elektrischen Kontakt zwischen der Oberfläche des Siliziumsubstrates und den Silberpartikeln zu ermöglichen.

Neben dem oben bereits genannten Kostenproblem aufgrund der Verwendung teurer Silberpartikel wurde bei der Verwendung derartiger herkömmlicher druckbarer Pasten auch beobachtet, dass es im Allgemeinen notwendig ist, die Paste bei sehr hohen Temperaturen von über 700°C bis 800°C durch die Dielektrikumschicht hindurch in das Siliziumsubstrat einzufeuern, um einen zufriedenstellenden elektrischen Kontakt mit dem Siliziumsubstrat herstellen zu können. Zusätzlich zu dem hierfür aufzubringenden Energieeintrag wurde als nachteilig beobachtet, dass unter anderem passivierende Eigenschaften der Dielektrikumschicht durch das Einfeuern der druckbaren Paste bei sehr hohen Temperaturen negativ beeinflusst werden können.

Außerdem wurde beobachtet, dass ein Kontaktwiderstand zwischen den Silberpartikeln der druckbaren Paste und dem Silizium des Substrates verhältnismäßig hoch sein kann und einen signifikanten Beitrag zum gesamten Serienwiderstand durch die Metallkontaktierung beitragen kann.

Durch die hierin vorgeschlagene Verwendung von anderen Metallpartikeln wie insbesondere Nickelpartikeln anstatt Silberpartikeln können die Kosten für eine mit der druckbaren Paste erzeugbare Metallkontaktstruktur für eine Solarzelle signifikant verringert werden. Es wurde jedoch erkannt, dass es zur Erzielung zufriedenstellender Resultate bei der Bildung von Kontaktstrukturen nicht genügt, in herkömmlichen druckbaren Pasten die Silberpartikel

beispielsweise durch Nickelpartikel zu ersetzen. Mit einer derart geringfügig modifizierten druckbaren Paste lassen sich im Allgemeinen nur Kontaktstrukturen erzeugen, die unter Nachteilen wie z.B. einem erheblichen Serienwiderstand leiden.

Es wurde jedoch in nicht naheliegender Weise herausgefunden, dass durch Zugabe eines eine Passivierungsschicht chemisch ätzenden Mediums ein wesentlich verbesserter Serienwiderstand für die erzeugte Kontaktstruktur erreicht werden kann. Das die Passivierungsschicht ätzende Medium kann eine an das Material der Passivierungsschicht angepasste Chemikalie sein, die die Passivierungsschicht chemisch angreifen und auflösen kann. Dadurch kann erreicht werden, dass nach Auflösen der Passivierungsschicht die ebenfalls in der druckbaren Paste enthaltenen Nickelpartikel in direkten mechanischen Kontakt mit einer unter der Passivierungsschicht liegenden Oberfläche des Siliziumsubstrates kommen können. An den Kontaktstellen kann sich insbesondere bei höheren Temperaturen von beispielsweise zwischen 350 und 550°C Nickelsilizid bilden. Es wurde beobachtet, dass insbesondere die Bildung einer solchen Nickelsilizidschicht zwischen dem Siliziumsubstrat und den Nickelpartikeln der Kontaktstruktur zu einem sehr geringen Kontaktwiderstand zwischen den Nickelpartikeln und der Siliziumoberfläche zu führen scheint. Dieser Kontaktwiderstand kann etwa um einen Faktor 10 geringer sein als zwischen Silizium und Silber.

Sowohl das durch das ätzende Medium bewirkte lokale Öffnen der Passivierungsschicht als auch die Bildung von Nickelsilizid können bei Prozesstemperaturen ablaufen, die wesentlich geringer sind als die bei herkömmlichen Siebdruckmetallisierungsverfahren verwendeten 700° bis 800°C. Insbesondere können Prozesstemperaturen im Bereich von 200° bis 600° genügen, um mit Hilfe des hierin vorgeschlagenen druckbaren Mediums Metallkontaktstrukturen mit geringem Kontaktwiderstand zu erzeugen. Da auf die Verwendung hoher Prozesstemperaturen somit verzichtet werden kann, kann eine damit einhergehende Degradation beispielsweise von Eigenschaften der Passivierungsschicht vermieden werden.

Zusammenfassend kann das hierin vorgeschlagene druckbare Medium neben einem Kostenreduktionspotential einen im Vergleich zu Siebdruckverfahren mit herkömmlichen druckbaren Pasten verringerten Kontaktwiderstand sowie die Möglichkeit verringerter Prozesstemperaturen und damit einhergehend einem reduzierten Degradationsrisiko bieten.

Weitere mögliche Merkmale und Vorteile des hierin vorgeschlagenen druckbaren Mediums werden nachfolgend teilweise mit Bezug auf Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Die Ausführungsformen werden dabei in Bezug auf eine druckbare Paste beschrieben, wobei die beschriebenen Merkmale und Eigenschaften generell für beliebige druckbare Medien, d.h. beispielsweise höherviskose Pasten, wie sie z.B. beim Siebdruck verwendet werden, wie auch niedrigviskose Flüssigkeiten, wie sie z.B. beim Tintenstrahldruck verwendet werden, gelten wollen.

Die druckbare Paste kann zwischen 5 Gew.-% und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.-% und 80 Gew.-% und stärker bevorzugt zwischen 20 Gew.-% und 70 Gew.-% des die Passivierungsschicht ätzenden Mediums enthalten. Derartige Gewichtsanteile des ätzenden Mediums an der gesamten druckbaren Paste haben sich als vorteilhaft für die ätzenden Eigenschaften der Druckpaste erwiesen. Bei einem zu kleinen Anteil an ätzendem Medium kann es zu Problemen beim lokalen Öffnen der Passivierungsschicht kommen. Zu große Anteile an ätzendem Medium können einen ausreichend großen Gewichtsanteil von Metallpartikeln verhindern.

Die Paste enthält zwischen 5 Gew.-% und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.-% und 80 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 20 Gew.-% und 70 Gew.-% an Metallpartikeln. Ein zu geringer Gewichtsanteil kann zu übermäßigen Serienwiderständen bei der erzeugten Metallkontaktstruktur führen. Zu hohe Gewichtsanteile von Metallpartikeln können einen ausreichenden Gewichtsanteil von ätzendem Medium verhindern.

Die Metallpartikel können Größen von zwischen 20 nm und 50 µm, vorzugsweise zwischen 50 nm und 20 µm aufweisen. Bei zu kleinen Partikeln kann eine übermäßige Oxidation oder ein mangelhafter elektrischer Kontakt auftreten. Zu große Partikel können Probleme bei der Verarbeitung beim Drucken mit sich bringen. Die Nickelpartikel können hierbei vollständig aus Nickel bestehen oder eine Nickelverbindung bzw. Nickellegierung aufweisen. Gleiches gilt für alternative Partikel aus Titan.

Die hierin vorgeschlagene druckbare Paste ist im Wesentlichen frei von Glasfritten. Unter Glasfritten können hierbei kleine Partikel aus niedrig schmelzenden Gläsern verstanden werden, wie sie bei herkömmlichen druckbaren Pasten zur Bildung von Metallkontaktstrukturen häufig verwendet werden, um sich durch eine dielektrische Passivierungsschicht zu „fressen“. Insbesondere können Glasfritte Metalloxide enthalten. Es wurde beobachtet, dass Metalloxide solcher Glasfritte im Zusammenspiel mit den in der vorgeschlagenen Druckpaste beispielsweise enthaltenen Nickelpartikeln zur Bildung von Nickeloxid führen können, was die elektrische Leitfähigkeit der erzeugten Metallstrukturen vermindern kann. Außerdem wurde beobachtet, dass die zum Aufschmelzen der Glasfritte notwendigen hohen Prozesstemperaturen bzw. die aufgeschmolzenen Glasfritte selbst dazu führen können, dass Nickel zu tief in die Oberfläche des Siliziumsubstrats eindringen kann und dort insbesondere, wenn dünnen Emitterschichten kontaktiert werden sollen, zu Kurzschlussproblemen führen kann. Der Verzicht auf Glasfritte und insbesondere auf Glasfritte, die bei hohen Prozesstemperaturen von beispielsweise mehr als 500°C schmelzen, kann somit Kurzschlussprobleme vermeiden helfen.

Die Passivierungsschicht, auf der die druckbare Paste aufgebracht werden soll und die mit Hilfe des ätzenden Mediums lokal geöffnet werden soll, kann ein Dielektrikum oder eine Stapelfolge mehrerer Dielektrikumschichten zum Beispiel bestehend aus verschiedenen Formen von Siliziumnitrid (Si_3N_4 , $\text{SiN}_x\text{:H}$, SiN_xO_y), Siliziumoxid (SiO , SiO_2), Siliziumcarbid (SiC_x) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) und/oder amorphes Silizium (a-Si) aufweisen. Die Schicht kann dabei derart mit strukturellen und elektrischen Eigenschaften ausgebildet sein,

dass sie eine gute Passivierung der angrenzenden Oberfläche des Siliziumsubstrates mit einer geringen Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit bewirkt. Beispielsweise können mit Hilfe der Passivierungsschicht Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten von weniger als 1000 cm/s an einer Emitteroberfläche und weniger als 100 cm/s an einer Basisoberfläche erreicht werden. Die Passivierungsschicht kann hierzu eine Dicke von zwischen 0,5 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 1 und 100 nm aufweisen. Die Passivierungsschicht muss aber nicht zwingend eine sehr gute Oberflächenpassivierung bewirken. Alternativ kann die Passivierung z.B. auch als dielektrische Antireflexschicht oder als dielektrischer Rückseitenreflektor für eine Solarzelle ausgebildet sein, bei denen eine Passivierung eine untergeordnete Rolle spielen kann. Bei industriellen Herstellungsverfahren werden Passivierungsschichten häufig mit Siliziumnitrid, zum Beispiel Si_3N_4 oder $\text{SiN}_x\text{:H}$, gebildet. Solche Siliziumnitridschichten können beispielsweise durch Gasphasenabscheidung (CVD - Chemical Vapour Deposition) abgeschieden werden und eine sehr gute Oberflächenpassivierung bewirken. Alternativ können Passivierungsschichten auch mit Siliziumoxid, zum Beispiel SiO_2 , gebildet werden, die beispielsweise durch thermische Oxidation oder Gasphasenabscheidung erzeugt werden können. Für die Erzeugung sehr hochwertiger Passivierungsschichten hat sich in letzter Zeit auch Aluminiumoxid, zum Beispiel Al_2O_3 , als geeignet erwiesen. Eine gute Oberflächenpassivierung kann auch durch eine dünne Schicht aus amorphem Silizium (a-Si), welches intrinsisch oder dotiert bereitgestellt werden kann, erreicht werden.

Je nachdem, mit welcher Passivierungsschicht ein Siliziumsubstrat beschichtet ist und mit Hilfe der hierin vorgeschlagenen druckfähigen Paste lokal geöffnet und elektrisch leitfähig kontaktiert werden soll, können andere ätzende Medien in der Paste enthalten sein. Das ätzende Medium kann dabei insbesondere dazu angepasst sein, die Passivierungsschicht in einem Bereich, der mit dem druckbaren Medium bedruckt wurde, vollständig chemisch aufzulösen. Mit anderen Worten kann das Material der Passivierungsschicht insbesondere bei erhöhten Prozesstemperaturen vollständig in Lösung mit dem ätzenden Medium gehen und somit lokal komplett entfernt werden. Im Gegensatz hierzu können herkömmliche

Siebdruckpasten aufgrund der darin enthaltenen Glasfritte eine Passivierungsschicht zwar lokal in Form von kleinflächigen sogenannten Spikes durchdringen, aber nicht flächig auflösen.

Beispielsweise kann das ätzende Medium eine oder mehrere Formen von Phosphorsäure, Phosphorsäuresalzen und/oder Phosphorsäureverbindungen enthalten. Die Phosphorsäuresalze bzw. Phosphorsäureverbindungen können dabei beim Erhitzen zu einer entsprechenden Phosphorsäure zersetzt werden, die dann die angrenzende Passivierungsschicht ätzend öffnen kann.

Das ätzende Medium kann angepasst an die zu ätzende Passivierungsschicht auch anorganische Mineralsäuren wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure enthalten. Auch organische Säuren, welche beispielsweise einen Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylcarbonsäuren, der Hydroxycarbonsäuren und der Dicarbonsäuren, können in dem ätzenden Medium enthalten sein. Beispiele hierfür sind Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Oxalsäure. Alternativ können auch ätzende alkalische Verbindungen, die zum Beispiel Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH) enthalten können und insbesondere dünne amorphe Siliziumschichten ätzen können, in dem ätzenden Medium enthalten sein.

Neben den genannten Komponenten kann die vorgestellte druckbare Paste weitere Komponenten wie zum Beispiel Lösungsmittel, Verdickungsmittel, weitere anorganische oder organische Säuren oder alkalische Verbindungen, Haftvermittler, Entlüfter, Entschäumer, Thixotropiermittel, Verlaufmittel, etc. und/oder Partikel aus Polymeren und/oder anorganischen Verbindungen enthalten.

Gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Herstellen einer Solarzelle vorgeschlagen. Das Verfahren weist wenigstens die folgenden Schritte auf: Bereitstellen eines Siliziumsubstrates; Abscheiden einer Passivierungsschicht mit einem

Dielektrikum und/oder amorphem Silizium an einer Oberfläche des Siliziumsubstrates;
Aufbringen eines druckfähigen Mediums auf die Passivierungsschicht, wobei das druckfähige Medium zumindest ein die Passivierungsschicht chemisch ätzendes Medium und Metallpartikel enthält und im Wesentlichen frei von Glasfritten ist.

Die bei dem Herstellungsverfahren aufgebraachte druckfähige Paste kann eine Paste sein, wie sie weiter oben in Bezug auf den ersten Aspekt der Erfindung beschrieben wurde. Auch die abzuscheidende Passivierungsschicht kann Eigenschaften aufweisen, wie sie weiter oben bereits beschrieben wurden.

Durch das Aufbringen der speziellen druckfähigen Paste kann gleichzeitig ein lokales Öffnen der zuvor abgeschiedenen Passivierungsschicht sowie die Bildung eines lokalen elektrischen Kontakts zwischen den in der Paste enthaltenen Nickelpartikeln und der Oberfläche des Siliziumsubstrates erreicht werden.

Beide Vorgänge, das heißt das Freiätzen der Siliziumsubstratoberfläche sowie die Kontaktbildung, können bei geringen Prozesstemperaturen erfolgen. Beispielsweise kann es genügen, die Paste bzw. das Siliziumsubstrat mit der darauf befindlichen Paste auf eine Temperatur zwischen 200°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 300°C und 550°C und stärker bevorzugt zwischen 350°C und 500°C zu erhitzen. Ein solches Erhitzen beschleunigt einerseits die ätzende Wirkung des ätzenden Mediums und kann andererseits zur Bildung eines Nickelsilizids zwischen den Nickelpartikeln und der Siliziumoberfläche sowie zu einem Sintern der Nickelpartikel führen. Die zuverlässige Erzeugung von Metallkontaktstrukturen mit geringen elektrischen Widerständen konnte beispielsweise durch ein Erhitzen auf über 200°C, vorzugsweise über 350°C für eine Dauer von zwischen 5 s und 60 Min, vorzugsweise zwischen 20 s und 10 Min erreicht werden.

Um den elektrischen Serienwiderstand der durch die aufgebraachte druckfähige Paste gebildeten Nickelkontaktstruktur zu reduzieren, kann diese optional durch Aufbringen einer

zusätzlichen elektrisch leitfähigen Schicht nachträglich verdickt werden, z.B. durch galvanisches Plattieren, stromloses Plattieren oder lichtinduziertes Plattieren. Beim galvanischen oder lichtinduzierten Plattieren kann hierzu die Nickelkontaktstruktur elektrisch kontaktiert werden und unter Anlegen einer elektrischen Spannung in einem Plattierbad Silber, Nickel, Kupfer und/oder Zinn auf der Nickelkontaktstruktur abgeschieden werden.

Mit Hilfe des vorgeschlagenen Verfahrens können Solarzellen mit einem industrietauglichen Druckverfahren mit Nickelmetallkontakten versehen werden, wobei auf teures Silber verzichtet werden kann und ferner nach dem Abscheiden einer Passivierungsschicht keine nachfolgenden Hochtemperaturschritte, die eine Passivierungswirkung der Passivierungsschicht gefährden könnten, durchgeführt zu werden brauchen.

Gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Solarzelle vorgeschlagen, wie sie unter anderem mit dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung gefertigt werden kann. Die Solarzelle weist ein Siliziumsubstrat auf, an dessen Oberfläche sich eine Passivierungsschicht aus einem Dielektrikum und/oder amorphem Silizium befindet. Metallkontakte, die auf Nickelpartikeln basieren, kontaktieren die Oberfläche des Siliziumsubstrats durch Öffnungen in der Passivierungsschicht hindurch.

Die die Metallkontakte bildenden Metallpartikel, beispielsweise Nickelpartikel, können zu einer granularen Struktur der Metallkontakte führen. Bei einer Verwendung der oben beschriebenen, Nickelpartikel-haltigen Paste zur Erzeugung der Metallkontakte kann es zu einem teilweisen „Verbacken“ der Nickelpartikel während eines Sinterschrittes durch Erhitzen auf maximal 600°C kommen, wobei die Nickelpartikel jedoch nicht vollständig aufschmelzen und somit eine granuläre Struktur in dem gesinterten Metallkontakt verbleibt. Solche Metallkontakte, die aufgrund der bei ihrer Herstellung im Druckverfahren verwendeten Nickelpartikel eine granuläre Struktur aufweisen können, können als Beleg dafür dienen, dass bei der Herstellung der Solarzelle die oben beschriebene druckfähige Paste bzw.

das oben beschriebene Herstellungsverfahren mit seinen ebenfalls beschriebenen Vorteilen eingesetzt wurde.

Die Metallkontakte können ferner an einer Grenzfläche zu dem Siliziumsubstrat Nickelsilizid aufweisen. Dieses Nickelsilizid kann zu einem sehr geringen Kontaktwiderstand zwischen den Metallkontakten und dem Siliziumsubstrat führen. Das Nickelsilizid kann beim direkten Kontakt von Nickelpartikeln mit der Siliziumsubstratoberfläche bei erhöhten Prozesstemperaturen gebildet worden sein. Analog kann sich bei einer Verwendung von Titanpartikeln eine Schicht aus Titansilizid bilden.

Die Metallkontakte können seitlich direkt an die Passivierungsschicht angrenzen. Mit anderen Worten kann eine Oberfläche des Siliziumsubstrates weitgehend vollständig mit der Passivierungsschicht bedeckt sein und nur im Bereich der Metallkontakte lokal geöffnet sein, so dass keine freiliegenden, weder metallisierten noch passivierten Oberflächenbereiche angrenzend an die Metallkontakte existieren. Dies kann beispielsweise durch das oben beschriebene Herstellungsverfahren erreicht werden, bei dem die die Metallkontakte bildenden Nickelpartikel zusammen mit einem ätzenden Medium lokal aufgedruckt werden und somit die Passivierungsschicht ausschließlich im Bereich der zu bilden Metallkontakte freigeätzt wird.

Es wird darauf hingewiesen, dass Merkmale und Ausführungsformen der Erfindung hierin teilweise in Bezug auf die druckbare Paste, teilweise in Bezug auf das Verfahren zum Herstellen einer Solarzelle und teilweise in Bezug auf die Solarzelle selbst beschrieben sind. Ein Fachmann wird jedoch erkennen, dass die entsprechenden Merkmale in analoger Weise auch auf die jeweils anderen Erfindungsaspekte übertragen werden können. Insbesondere können die beschriebenen Merkmale auch zu sinnvollen Kombinationen vereint werden, wodurch sich Synergieeffekte ergeben können.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Die vorangehend beschriebenen und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung spezifischer Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen weiter ersichtlich, ohne dass die Erfindung hierauf beschränkt auszulegen ist.

Fig. 1 zeigt eine Schnittansicht einer Siliziumsolarzelle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt A der in Fig. 1 dargestellten Solarzelle.

Fig. 3 zeigt ein Flussdiagramm zur Veranschaulichung einer Prozessierungssequenz für ein Herstellungsverfahren gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Die Zeichnungen sind lediglich schematisch und nicht maßstabsgetreu. Insbesondere sind Größenrelationen beispielsweise zwischen Schichten und Kontaktstrukturen nicht zwingend realistisch dargestellt.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

In Fig. 1 und 2 ist eine einfache Form einer erfindungsgemäßen Solarzelle dargestellt. Ein Siliziumsubstrat 1 weist an seiner Rückseite 3 einen flächigen Metallkontakt 5 auf.

Verschiedene Rückseitenkontaktstrukturen wie zum Beispiel ein flächiges BSF (Back Surface Field) oder lokale Kontaktierungen mit einer zwischengelagerten Dielektrikumschicht als Rückseitenreflektor und/oder Passivierungsschicht können realisiert sein. An einer Vorderseite 7 des Substrats 1 ist eine Dielektrikumschicht als Passivierungsschicht 9 abgeschieden. Während das Substrat 1 eine Dicke von beispielsweise 150 bis 300 μm aufweist, ist die Passivierungsschicht 9 lediglich 70 bis 90 nm dick. Die Dielektrikumschicht wirkt einerseits als Antireflexschicht und dient andererseits zur Passivierung der Oberfläche

7. Metallkontakte 11 kontaktieren die Vorderseite 7 des Substrats 1 lokal mit einer fingerförmigen Struktur. Die Metallkontakte 11 greifen dabei lokal durch die Passivierungsschicht 9 hindurch und stellen einen mechanischen sowie elektrischen Kontakt zu der Oberfläche 7 des Substrats 1 her.

Wie in der in Fig. 2 dargestellten Schnittansicht, die eine Vergrößerung des Ausschnitts A aus Fig. 1 darstellt, gezeigt, weisen die Metallkontakte 11 eine spezielle Struktur auf. Ein innerer Bereich 13 eines Metallkontakts 11 setzt sich aus einer Vielzahl von Nickelpartikeln 15 zusammen. Diese Nickelpartikel 15 können miteinander versintert sein und stehen untereinander im elektrisch leitfähigen Kontakt. Der innere Bereich 13 reicht durch die Passivierungsschicht 9 hindurch und kontaktiert die vordere Oberfläche 7 des Substrats 1. In einem Kontaktierungsbereich 17 weisen Nickelpartikel 15 dabei an einer Grenzfläche zu dem Siliziumsubstrat 1 eine Schicht 19 aus Nickelsilizid auf.

Um den inneren Bereich 13, der eine granulare Struktur aufweist, herum befindet sich ein äußerer Bereich 21, der aus einem gut leitfähigen Metall wie zum Beispiel Silber, Nickel oder Kupfer gebildet ist und eine weitgehend homogene Struktur aufweist. Der äußere Bereich 21 greift hierbei nicht durch die Dielektrikumschicht 9 hindurch.

Eine erfindungsgemäße Solarzelle, wie sie in den Fig. 1 und 2 beispielhaft dargestellt ist, kann mit einem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren, wie es nachfolgend mit Bezug auf das Flussdiagramm aus Fig. 3 erläutert werden soll, hergestellt werden.

Zunächst wird ein Siliziumsubstrat 1 bereitgestellt (Schritt S0). Das Siliziumsubstrat 1 kann zum Beispiel ein Siliziumwafer oder eine Siliziumdünnschicht sein. Das Siliziumsubstrat 1 kann zusätzlichen Vorbehandlungsschritten wie zum Beispiel Ätzschritten zur Beseitigung eines Sägeschadens oder zur Erzeugung einer Oberflächentexturierung und Reinigungsschritten unterzogen werden. Nachfolgend kann an einer Oberfläche des

Siliziumsubstrats 1 ein Emitter beispielsweise durch Eindiffundieren geeigneter Dotanden erzeugt werden.

Auf eine Oberfläche des so vorbereiteten Siliziumsubstrats 1 wird anschließend eine Passivierungsschicht 9 abgeschieden (Schritt S1). Als Passivierungsschicht kann hierbei beispielsweise eine Siliziumnitridschicht durch PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) abgeschieden werden. Alternativ kann eine Oxidschicht thermisch oder chemisch aufgewachsen oder eine Aluminiumoxidschicht als Passivierungsschicht z.B. mit Hilfe eines ALD-Verfahrens (Atomic Layer Deposition), eines APCVD-Verfahrens (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) oder eines PECVD-Verfahrens abgeschieden werden. Als weitere Alternative kann eine dünne Schicht aus amorphem Silizium als Passivierungsschicht abgeschieden werden.

Anschließend wird eine druckfähige Paste im Siebdruckverfahren lokal auf die zuvor abgeschiedene Passivierungsschicht aufgedruckt (Schritt S2). Auch alternative Druckverfahren wie zum Beispiel Schablonendruck, Rollendruck, Tampondruck oder Lasertransferverfahren können verwendet werden. Die druckfähige Paste beinhaltet sowohl ein ätzendes Medium basierend zum Beispiel auf Phosphorsäure als auch eine Vielzahl von Nickelpartikeln. Die druckfähige Paste wird beispielsweise in Form länglicher schmaler Kontaktfinger mit Fingerbreiten von 20 bis 150 μm und Fingerhöhen von 5 bis 50 μm aufgedruckt.

Während eines anschließenden Heizschrittes (Schritt S3) wird das Siliziumsubstrat einschließlich der darauf aufgedruckten Paste auf eine Temperatur von etwa 350 bis 500°C erhitzt und bei dieser Temperatur mehrere Sekunden gehalten. Ein solcher Heizschritt kann beispielsweise durch Durchfahren des Siliziumsubstrates durch einen Gürtelofen realisiert sein. Durch die erhöhte Temperatur nimmt die Reaktivität des in der aufgedruckten Paste enthaltenen ätzenden Mediums zu, so dass sich dieses innerhalb weniger Sekunden durch die Passivierungsschicht 9 hindurchätzt. Dadurch kann es nun zu einem direkten Kontakt der

ebenfalls in der Paste enthaltenen Nickelpartikel 15 mit der Siliziumoberfläche 7 kommen. Aufgrund der erhöhten Temperatur von mehr als 350°C kommt es dabei zur Bildung einer Nickelsilizidschicht 19.

Nach dem Heizschritt kann verbleibendes ätzendes Medium aus den auf diese Weise erzeugten Metallkontaktstrukturen 11 entfernt werden. Beispielsweise kann das Substrat 1 hierzu einem Spülschritt in deionisiertem Wasser unterzogen werden. Alternativ kann die Menge an in der Paste enthaltenem ätzendem Medium und die Dauer und Temperatur des Heizschrittes derart angepasst werden, dass das ätzende Medium während des Heizschrittes vollständig verdampft.

Nachfolgend kann in einem optionalen Verfahrensschritt (Schritt S4) die auf diese Weise erzeugte Nickelkontaktstruktur durch Plattieren verdickt werden. Während sich wie in Fig. 2 gezeigt die durch die Paste erzeugte Nickelkontaktstruktur mit einer granularen Struktur ausbildet und durch die Passivierungsschicht 9 bis zur Substratoberfläche 7 hindurchreicht, weist der äußere aufplattierte Bereich 21 eine weitgehend homogene Struktur auf und lagert sich oberhalb der granularen Nickelkontaktstruktur und der Passivierungsschicht 9 an.

Die Bildung der Nickelsilizidbereiche 19 ermöglicht sehr geringe Kontaktwiderstände zwischen dem inneren Bereich 13 des Metallkontaktes 11 und der Oberfläche des Siliziumsubstrates 1. Der aufplattierte äußere Bereich 21 des Metallkontaktes 11 kann für sehr geringe Serienwiderstände entlang der fingerartigen Kontakte sorgen. Insgesamt ergibt sich hierdurch die Möglichkeit sehr geringer Serienwiderstandsverluste durch die Metallkontakte 11.

Zum Fertigstellen der Solarzelle können weitere Verfahrensschritte (Schritt S5) wie zum Beispiel das Ausbilden eines Rückkontakts und eine Kantenisolation durchgeführt werden. Solche und andere ergänzende Verfahrensschritte können alternativ auch zwischen den zuvor genannten Verfahrensschritten S1 bis S4 durchgeführt werden.

Abschließend wird darauf hingewiesen, dass die Begriffe „umfassen“, „aufweisen“ etc. das Vorhandensein weiterer zusätzlicher Elemente nicht ausschließen sollen. Der Begriff „ein“ schließt auch das Vorhandensein einer Mehrzahl von Elementen bzw. Gegenständen nicht aus. Ferner können zusätzlich zu den in den Ansprüchen genannten Verfahrensschritten weitere Verfahrensschritte nötig oder vorteilhaft sein, um z.B. eine Solarzelle endgültig fertig zu stellen. Die Bezugszeichen in den Ansprüchen dienen lediglich der besseren Lesbarkeit und sollen den Schutzbereich der Ansprüche in keiner Weise einschränken.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 1 Siliziumsubstrat
- 3 Rückseitenoberfläche
- 5 Rückkontakt
- 7 Vorderseitenoberfläche
- 9 Passivierungsschicht
- 11 Metallkontakt
- 13 Innerer Bereich
- 15 Nickelpartikel
- 17 Kontaktierungsbereich
- 19 Nickelsilizidschicht
- 21 Äußerer Bereich

ANSPRÜCHE

1. Druckbares Medium zum ätzenden Öffnen einer Passivierungsschicht (9) aus wenigstens einem Dielektrikum und/oder amorphem Silizium sowie zum elektrisch leitfähigen Kontaktieren eines an die Passivierungsschicht angrenzenden Siliziumsubstrates (1), wobei das druckbare Medium zumindest enthält:
ein die Passivierungsschicht chemisch ätzendes Medium; und
zwischen 5 Gew.-% und 90 Gew.-% Metallpartikel (15),
wobei das druckbare Medium im Wesentlichen frei von Glasfritten ist.
2. Druckbares Medium nach Anspruch 1, wobei die Metallpartikel Nickelpartikel und/oder Titanpartikel sind.
3. Druckbares Medium nach Anspruch 1 oder 2, wobei das druckbare Medium zwischen 5 Gew.-% und 90 Gew.-% des die Passivierungsschicht ätzenden Mediums enthält.
4. Druckbares Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Metallpartikel Größen von zwischen 20 nm und 50 µm aufweisen.
5. Druckbares Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das ätzende Medium dazu angepasst ist, die Passivierungsschicht in einem mit dem druckbaren Medium bedruckten Bereich vollständig chemisch aufzulösen.
6. Druckbares Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Passivierungsschicht wenigstens ein Dielektrikum ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Siliziumnitrid, Siliziumoxid, Aluminiumoxid und Siliziumcarbid und amorphes Silizium enthält.

7. Druckbares Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das ätzende Medium eine oder mehrere Formen von Phosphorsäure, Phosphorsäuresalzen und/oder Phosphorsäureverbindungen enthält.
8. Druckbares Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das ätzende Medium eine anorganische Mineralsäure einschließlich Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Flußsäure und Salpetersäure und/oder eine anorganische Säure, welche einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen aufweist, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylcarbonsäuren, der Hydroxycarbonsäuren und der Dicarbonsäuren, einschließlich Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und Oxalsäure und/oder eine ätzende alkalische Verbindung einschließlich KOH oder NaOH enthält.
9. Verfahren zum Herstellen einer Solarzelle, wobei das Verfahren wenigstens die folgenden Schritte aufweist:
 - Bereitstellen (S0) eines Siliziumsubstrats (1);
 - Abscheiden (S1) einer Passivierungsschicht (9) mit einem Dielektrikum und/oder amorphem Silizium an einer Oberfläche (7) des Siliziumsubstrats;
 - Aufbringen (S2) eines druckbaren Mediums auf die Passivierungsschicht, wobei das druckbare Medium zumindest ein die Passivierungsschicht chemisch ätzendes Medium und zwischen 5 Gew.-% und 90 Gew.-% Metallpartikel (15) enthält, und wobei das druckbare Medium im Wesentlichen frei von Glasfritten ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, ferner aufweisend:
 - Erhitzen (S3) des druckbaren Mediums auf eine Temperatur zwischen 200°C und 600°C.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, ferner aufweisend:
Erhitzen des druckbaren Medium auf über 200°C für eine Dauer von zwischen 1s und 10min.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, ferner aufweisend:
Verdicken (S4) einer durch das aufgebrachte druckbare Medium gebildeten Metallkontaktstruktur (11) durch Aufbringen einer zusätzlichen elektrisch leitfähigen Schicht.
13. Solarzelle, aufweisend:
ein Siliziumsubstrat (1);
eine Passivierungsschicht (9) aus wenigstens einem Dielektrikum und/oder amorphem Silizium an einer Oberfläche (7) des Siliziumsubstrats;
Metallkontakte (11) an der Oberfläche des Siliziumsubstrats;
wobei die Metallkontakte eine auf Nickelpartikeln (15) oder Titanpartikeln basierende granulare Struktur aufweisen, und
wobei die Metallkontakte das Siliziumsubstrat durch Öffnungen in der Passivierungsschicht hindurch kontaktieren.
14. Solarzelle nach Anspruch 13, wobei die Metallkontakte an einer Grenzfläche (17) zu dem Siliziumsubstrat Nickelsilizid (19) beziehungsweise Titansilizid aufweisen.
15. Solarzelle nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Metallkontakte (11) seitlich an die Passivierungsschicht (9) angrenzen.

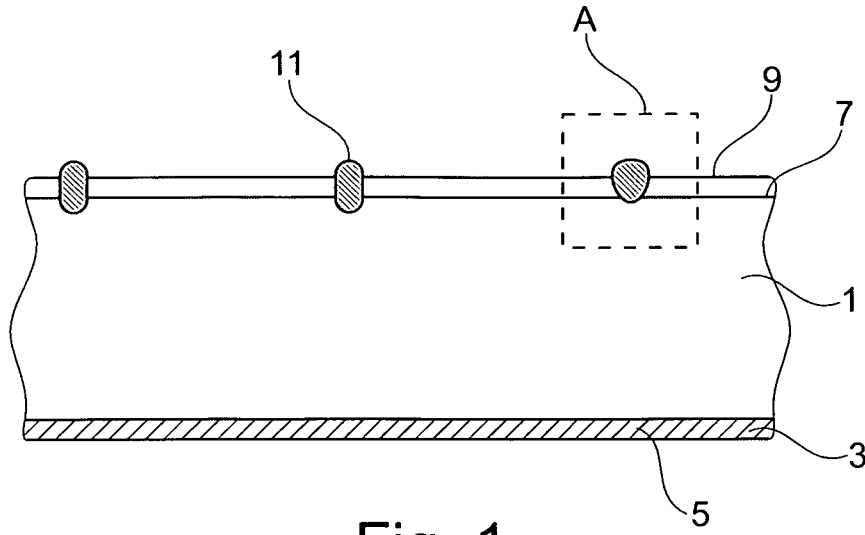


Fig. 1

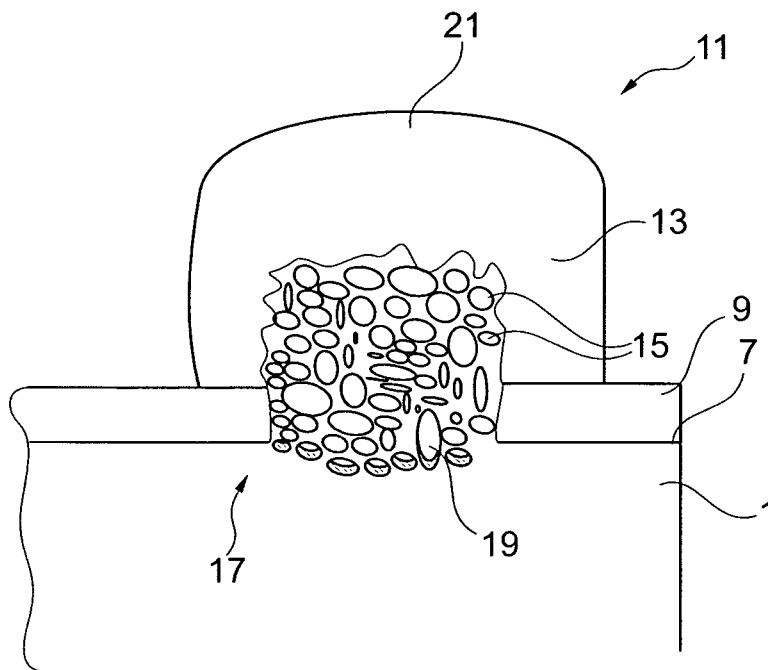


Fig. 2

2/2

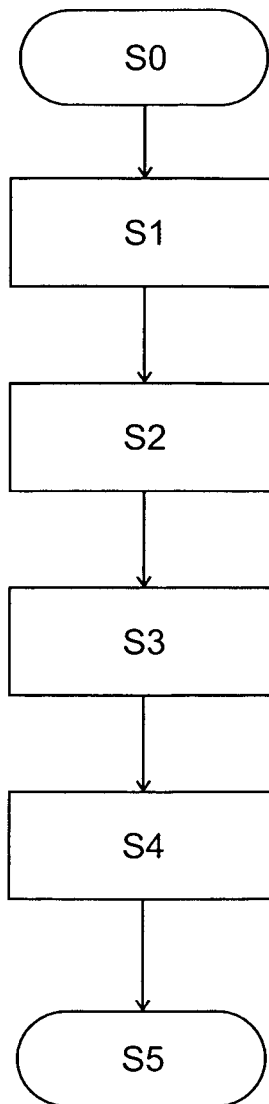


Fig. 3