



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 13 127 B4 2006.10.12**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 13 127.2**
(22) Anmeldetag: **24.03.2003**
(43) Offenlegungstag: **18.11.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.10.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 21/306 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(62) Teilung in:
103 62 142.3

(73) Patentinhaber:
**Rena Sondermaschinen GmbH, 78148 Gütenbach,
DE**

(74) Vertreter:
**Joachim Stürken Patentanwalts-gesellschaft mbH,
79108 Freiburg**

(72) Erfinder:
Delahaye, Franck, 79279 Vörstetten, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 38 11 068 C2
DE 195 05 981 A1
DE 100 32 279 A1
DE 44 23 326 A1
DE 43 24 647 A1
US 2 001 29 978 A1
G8 88 12 212 U1
JP 57-1 10 674

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung von Substratoberflächen**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Verhinderung der Kurzschlussbildung bei Siliziumscheiben, bei dem die Unterseiten der Scheiben nach dem Schritt der Phosphordotierung einem Ätzen zur Entfernung der mit Phosphor dotierten Schicht unterzogen werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzen der Unterseiten der Scheiben in einem Flüssigkeitsbad erfolgt und die Scheiben während der Behandlung horizontal über die im Bad befindliche Flüssigkeit befördert werden, wobei die Flüssigkeitshöhe so eingestellt wird, dass nur die Unterseiten oder nur die Unterseiten und die Kanten der Scheiben geätzt werden, so dass die beiden Oberflächen einer jeden Scheibe hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit entkoppelt werden.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein die Behandlung bzw. Bearbeitung von Substratoberflächen. Insbesondere betrifft die Erfindung Verfahren zur Modifikation der Oberfläche von Siliziumscheiben.

[0002] Bei der Herstellung von Siliziumscheiben, Siliziumplatten oder Wafern für die Halbleiter- und Solarzellenindustrie werden die Wafer einer Reihe von mechanischen und/oder chemischen Behandlungsschritten unterzogen, damit sie die gewünschten Größen und Produkteigenschaften erhalten. Nach dem Zuschneiden erfolgt zumeist ein nasschemisches Sägeschadenätzen unter Verwendung geeigneter Chemikalien wie insbesondere Laugen, um die durch den Schneidprozess bedingte defektreiche Schicht zu entfernen. Anschließend werden die Platten gewaschen und getrocknet.

[0003] Bei den Substraten handelt es sich meist um mit Bor p-dotierte mono- oder polykristalline Siliziumscheiben. Hierbei wird die Substrat- bzw. Siliziumoberfläche durch Einlagerung von Phosphoratomen modifiziert, wobei als Phosphorquelle üblicherweise ein Gas oder eine flüssig-pastöse Zusammensetzung eingesetzt wird. Nach entsprechender Inkubation der Waferscheiben in dem Gas bzw. in der Zusammensetzung erfolgt die Diffusion bzw. An- oder Einlagerung der Phosphoratome in die Siliziumoberfläche durch Erhitzen auf gewöhnlich 800 bis 1000°C. Nach dieser Phosphordotierung weist die Siliziumplatte eine wenige µm dicke, mit Phosphor n+-dotierte Schicht auf.

[0004] Ein Problem bei dieser Oberflächenmodifikation besteht darin, dass zumeist nicht nur die gewünschte Oberfläche (Oberseite) sondern auch die gegenüberliegende Oberfläche (Unterseite) sowie insbesondere die umlaufenden Kanten der Substratscheiben durch die Behandlung modifiziert werden, woraus in der späteren Anwendung die Gefahr von Kurzschlüssen resultiert, da die Kanten elektrisch leitfähig sind.

[0005] Um dieses Problem zu beseitigen, sind im Stand der Technik unterschiedliche Verfahren entwickelt worden. Beispielsweise wird die Phosphorquelle von oben auf die zu dotierende Oberfläche aufgesprüht, und die gegenüberliegende Oberfläche (unten) wird abgedeckt bzw. maskiert, damit die Dotierung nur auf der Oberseite erfolgt. Eine zusätzliche Dotierung der Unterseite, wie sie z.B. durch Gasphasendotierung erfolgt, ist in vielen Anwendungsgebieten hinnehmbar, da die n+ Dotierung der Unter- bzw. Rückseiten der Platten anschließend zumeist durch Bildung eines „Aluminium Back Surface Field“ in eine p+ Dotierung überführt wird, die z.B. für die spätere Kontaktierung einer Solarzelle notwendig ist. Derart

behandelte Wafer besitzen jedoch immer Kanten, die Phosphoratome aufweisen und somit elektrisch leitfähig sind, was ohne weitere Behandlung zu Siliziumscheiben mit dem oben erwähnten Nachteil eines Risikos zur Entstehung von Kurzschlüssen in der späteren Anwendung führt.

[0006] Im Stand der Technik wird das Problem der elektrisch leitfähigen Kanten gelöst, indem diese mechanisch abgeschliffen werden. Durch das Schleifen können jedoch wie beim Sägen Defekte in der Kristallstruktur entstehen, welche zu elektrischen Verlusten führen. Der größte Nachteil dieser Vorgehensweise besteht aber in der erheblichen Bruchgefahr für die empfindlichen Scheiben.

[0007] Alternativ wird vorgeschlagen, die auf der Unter- bzw. Rückseite vorhandene leitfähige Schicht im äußeren Bereich bzw. am Rand durch Einwirkung eines Laserstrahles zu unterbrechen. Diese Kantenisolierung mittels Laser ist jedoch noch nicht etabliert und wirft insbesondere bei der Automatisierung des Prozesses sowie hinsichtlich des erreichbaren Durchsatzes Probleme auf. Weiterhin besteht die Gefahr, dass nachfolgende Verfahrensschritte sowie der Wirkungsgrad z.B. einer entsprechend hergestellten Zelle beeinträchtigt werden können durch Ablagerung von beim Lasern entstehenden Verbrennungsprodukten auf der Waferoberfläche.

[0008] Schließlich wird vorgeschlagen, mehrere Platten zu stapeln und die Kanten des Plattenstapels mittels Plasma zu ätzen. Das Kantenisolieren mittels Plasma erfordert, dass die Wafer aufeinander gestapelt werden. Sowohl die Stapelung als auch die Handhabung der Stapel erfolgen entweder manuell oder aber mit sehr hohem apparativen Aufwand automatisiert. Die Prozessierung in Stapeln verursacht daher immer eine Unterbrechung oder Umstellung des Produktionsflusses, und zwar sowohl im Rahmen einer Fertigung nach dem „Batch“-Prinzip, bei dem die Wafer in Prozesscarriern transportiert werden, als auch bei einer „Inline“-Fertigung, bei der die Wafer auf Transportbändern oder Rollen etc. durch die unterschiedlichen Verfahrensschritte geführt werden. Ferner sind die Wafer aufgrund der aufwändigen Handhabung wieder einer erhöhten Bruchgefahr ausgesetzt.

Stand der Technik

[0009] Die DE 100 32 279 A1 beschreibt ein Verfahren zur chemischen Passivierung von Randdefekten bei Silizium-Solarzellen durch ein Herausätzen der Randdefekte. Hierzu wird auf die Kanten der Silizium-Solarzellen unter Verwendung eines mit Ätzmittel getränkten Filztuchs ein Ätzmittel aufgetragen.

[0010] Die DE 43 24 647 A1 und US 2001/0029978 A1 beschreiben mehrstufige Ätzverfahren, bei denen

ein Substrat vollständig in eine Ätzflüssigkeit eingetaucht wird. Damit hierbei jeweils nur ein Ätzen auf der Rückseite des Substrats erfolgt, muss die Vorderseite des Substrats durch einen säurebeständigen Fotoresist oder eine Maske geschützt werden. Die DE 38 11 068 C2 offenbart ein ähnliches Verfahren, bei dem die Substrate ebenfalls vollständig in eine Ätzflüssigkeit eingetaucht werden, wobei der Schutz der nicht zu behandelnden Seite durch Zufuhr eines gasförmigen Mediums jedoch derart erfolgt, dass die Ätzflüssigkeit von der nicht zu behandelnden Seite verdrängt wird. Der Schutz der nicht zu behandelnden Seite mittels eines Gasstromes wird auch in der DE 44 23 326 A1 offenbart, wobei die eigentliche Behandlung der Waferstrukturen jedoch nicht in einem Flüssigkeitsbad erfolgt, sondern durch Aufsprühen einer Flüssigkeit auf die gewünschte Seite der Struktur eingeleitet wird.

[0011] In der JP 57 110 674 wird eine Vorrichtung zur Oberflächenbehandlung beschrieben, in der die zu behandelnde Unterseite einer Waferscheibe einem laminaren Fluss einer Behandlungsflüssigkeit ausgesetzt wird, während die DE 195 05 981 A1 eine Anordnung zum einseitigen, nasschemischen Ätzen einer Substratscheibe offenbart, bei dem eine bestimmte Ätzmittelmenge aus einem Vorratsbehälter in einen Spalt zwischen einer eingespannten Scheibenunterseite und einer Auflageplatte eingebracht wird.

[0012] Die DE 88 12 212 U1 offenbart eine Vorrichtung zum einseitigen Ätzen einer Halbleiterscheibe, die eine Positioniereinrichtung, eine wannenförmige Aussparung mit Zu- und Ablauf für das Ätzmittel, und eine die Aussparung umgebende, mit einem Unterdruck beaufschlagte Nut aufweist, wodurch jedoch die Randbereiche einer Halbleiterscheibe von der Behandlung ausgeschlossen sind.

[0013] Sämtliche dieser im Stand der Technik beschriebenen Verfahren dienen somit dazu, die beiden Oberflächen (Ober- und Unterseite) hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu entkoppeln, wobei sie jedoch die z.T. gravierenden Probleme der zuvor dargestellten Art aufweisen.

Aufgabenstellung

[0014] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein kostengünstiges und schnelles Verfahren zum einseitigen Ätzen von Siliziumscheiden mittels eines Flüssigkeitsbades bereitzustellen, mit dem die Nachteile der im Stand der Technik bekannten Verfahren überwunden werden können.

[0015] Erfindungsgemäß hat sich gezeigt, dass selektiv nur eine der beiden Oberflächen, d.h. nur die Ober- bzw. Unterseite eines entsprechenden Substrates wie einer Siliziumscheibe modifiziert werden

kann, wodurch das Problem der Kurzschlussbildung auf einfache Weise beseitigt wird.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verhinderung der Kurzschlussbildung gemäß Hauptanspruch, bei dem die Unterseiten der Scheiben nach dem Schritt der Phosphordotierung einem Ätzen zur Entfernung der mit Phosphor dotierten Schicht unterzogen werden, sieht vor, dass das Ätzen der Unterseiten der Scheiben in einem Flüssigkeitsbad erfolgt und die Scheiben während der Behandlung horizontal über die im Bad befindliche Flüssigkeit befördert werden, wobei die Flüssigkeitshöhe so eingestellt wird, dass nur die Unterseiten oder nur die Unterseiten und die Kanten der Scheiben geätzt werden, so dass die beiden Oberflächen einer jeden Scheibe hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit entkoppelt werden. Hieraus folgt, dass nur eine Seite der Siliziumscheibe mit einer flüssigen Zusammensetzung, die vorzugsweise KOH, HF, HNO₃, HF mit O₃, und/oder HF mit Oxidationsmittel wie z.B. oxidierender Säure enthält, in Kontakt gebracht wird.

[0017] Es wird darauf hingewiesen, dass dieser Ätzschritt vorzugsweise direkt nach der Phosphordotierung erfolgt, da das Phosphorglasätzen zumeist nasschemisch erfolgt und die erfindungsgemäße Kantenisolation dann platzsparend und kostengünstig in der gleichen Anlage durchgeführt werden kann. Für den Fachmann ist jedoch klar, dass der erfindungsgemäße Schritt auch zu einem anderen Zeitpunkt durchgeführt werden kann. Wichtig ist allein, dass die erfindungsgemäße Ätzung vor dem Aufbringen der metallischen Kontakte auf die Rück- bzw. Unterseite eines gegebenen Substrats erfolgt.

[0018] Nach einer bevorzugten Ausführungsform kann eine gleichzeitige Behandlung einer Substratscheibe und der umlaufenden Kanten der Siliziumscheibe in der zuvor geschilderten Weise erreicht werden.

Ausführungsbeispiel

[0019] Zur Durchführung des Verfahrens z.B. im Rahmen einer kontinuierlichen Prozessierung wird vorgeschlagen, dass die Substrate wie insbesondere Siliziumscheiden mit ihrer Unterseite in ein Flüssigkeitsbad, welches eine oder mehrere der obigen Chemikalien, gewünschtenfalls mit weiteren Zusatzstoffen enthält, abgesenkt werden, wobei das Maß des Absenkens vom Fachmann in Abhängigkeit der Substratdicke, des Substratgewichts, und der Oberflächenspannung der flüssigen Zusammensetzung leicht eingestellt werden kann. Durch exaktes Einstellen, z.B. des Füllstandes im Behandlungsbad, ist es zudem möglich, dass nicht nur die Unterseite, sondern auch die Kanten geätzt werden, was erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist. Je nach Verfahren (kontinuierlich oder diskontinuierlich) kann es sein, dass die flüssige Zusammensetzung Zusätze z.B.

zur Vermeidung von Gasblasen benötigt, wobei derartige Zusatzstoffe vom Fachmann unter Berücksichtigung der konkreten Erfordernisse leicht ausgewählt werden können. Bei der Auswahl geeigneter Zusätze, insbesondere im Durchlaufverfahren, ist zu beachten, dass die Wafer durch eine eventuelle Gasbildung keinen zu großen Auftrieb bekommen, der den effektiven Transport beeinträchtigen könnte. Folglich wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vorgeschlagen, dass die Ätzlösung mindestens einen Zusatzstoff enthält, der in der Lage ist, die bei der chemischen Reaktion entstehenden Gase weitgehend zu binden, so dass die Bildung von Gasblasen auf der Unterseite der Scheiben weitgehend unterbunden wird.

[0020] Für den Fachmann ist klar, dass die erfindungsgemäße Behandlung nicht nur durch Absenken in ein Flüssigkeitsbad sondern auch anders erfolgen kann, solange gewährleistet ist, dass tatsächlich nur eine Seite, optional auch die Kante, von dem Ätzmittel benetzt und damit modifiziert wird. Beispielsweise können zwei unterschiedlich große Behälter vorgesehen werden, wobei der kleinere Behälter die flüssige Zusammensetzung enthält und von dem größeren Behälter umschlossen wird. Der kleinere Behälter ist randvoll mit der Flüssigkeit befüllt und erhält seine Speisung durch eine Verbindung zum größeren Behälter. Diese Flüssigkeitszufuhr kann z.B. kontinuierlich mittels Pumpe erfolgen und so eingestellt werden, dass stets eine gewisse Menge der Ätzflüssigkeit in das Außenbecken (der größere Behälter) überläuft, wobei die Flüssigkeit von dort vorzugsweise wieder in das innere Becken (den kleineren Behälter) zurückgepumpt wird. Das Pumpen der flüssigen Zusammensetzung bewirkt, dass sich der Flüssigkeitsstand immer etwas höher als der umlaufende Rand des kleineren Behälters befindet, wobei die Differenz zwischen dem Pegelstand der Flüssigkeit und der Höhe des Behälterrands u.a. von der Oberflächenspannung des gegebenen Ätzmediums abhängt. Unter Verwendung dieser Anordnung können die zu behandelnden Scheiben im Rahmen einer Fertigungsstraße leicht horizontal über die Flüssigkeit befördert werden, so dass die Unterseite der Scheiben benetzt wird, ohne dass die Scheiben an der seitlichen Wandung des kleineren Innenbehälters anstoßen.

[0021] Alternativ können auch Tauchverfahren angewendet werden. Dabei wird die Flüssigkeitshöhe im Bad so niedrig eingestellt, dass nur die Unterseite der Scheiben, optional einschließlich der Kanten benetzt wird, wenn sie sich am niedrigsten Punkt der Tauchkurve befindet. Vorteil dieser alternativen Ausführungsform ist, dass der Oxidätzschritt in einem weiteren Tauchbad unmittelbar in der gleichen „Inline“-Anlage erfolgen kann.

[0022] Demgemäß kann das erfindungsgemäße Verfahren bei jedem bekannten Herstellungsverfahren

von Halbleiterplatten und Solarzellen angewendet werden.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in einer Durchlaufanlage durchführen. Damit ist bei einer „Inline“-Produktion kein zusätzlicher Handlungsschritt der Scheiben notwendig. Ferner kann die erfindungsgemäße Rückseite/Kantenisolierung zusammen mit dem Oxidätzen in der gleichen Anlage stattfinden, wodurch die Prozesskette einfacher und kostengünstiger wird. Weiterhin können unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auch solche Zellenkonzepte realisiert werden, bei denen die Rückseite der Zelle kein vollflächiges „Aluminium Back Surface Feld“ aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verhinderung der Kurzschlussbildung bei Siliziumscheiben, bei dem die Unterseiten der Scheiben nach dem Schritt der Phosphordotierung einem Ätzen zur Entfernung der mit Phosphor dotierten Schicht unterzogen werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ätzen der Unterseiten der Scheiben in einem Flüssigkeitsbad erfolgt und die Scheiben während der Behandlung horizontal über die im Bad befindliche Flüssigkeit befördert werden, wobei die Flüssigkeitshöhe so eingestellt wird, dass nur die Unterseiten oder nur die Unterseiten und die Kanten der Scheiben geätzt werden, so dass die beiden Oberflächen einer jeden Scheibe hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit entkoppelt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Scheiben während des Ätzens auf Transportmitteln aufliegen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Transportmittel als Bänder oder Rollen ausgestaltet sind.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliziumscheiben in einem Durchlaufverfahren kontinuierlich prozessiert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliziumscheiben mit den Unterseiten in das Flüssigkeitsbad abgesenkt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Flüssigkeitsbad ein Becken verwendet wird, dessen umlaufender Rand niedriger als der Pegelstand der Ätzflüssigkeit ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Ätzen in einer flüssigen Zusammensetzung erfolgt, die KOH, HF, HNO₃, HF mit O₃, und/oder HF mit Oxidati-

onsmittel enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel eine oxidierende Säure ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Zusammensetzung mindestens einen Zusatz zur Bindung der beim Ätzen entstehenden Gase enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen