



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 10 2007 005 161 B4 2009.04.09**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 005 161.3**  
 (22) Anmeldetag: **29.01.2007**  
 (43) Offenlegungstag: **07.08.2008**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **09.04.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01L 21/288 (2006.01)**  
**C25D 7/12 (2006.01)**  
**H01L 21/3205 (2006.01)**  
**H01L 31/18 (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. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**NB Technologies GmbH, 28359 Bremen, DE**

(74) Vertreter:  
**Langheinrich, P., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw.,  
 73447 Oberkochen**

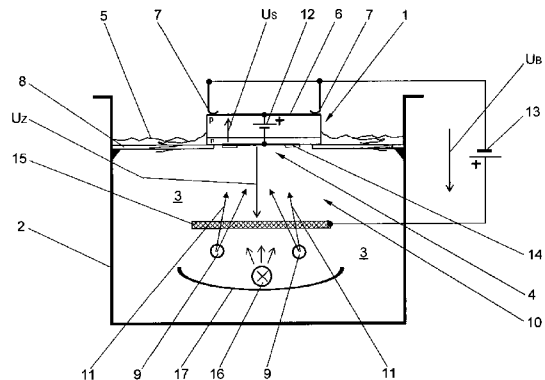
(72) Erfinder:  
**Notarp, Dietmar Lütke, Dr.-Ing., 50931 Köln, DE;  
 Becker, Mike, Dipl.-Ing., 28357 Bremen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**DE 23 48 182 C3**  
**DE10 2004 026489 B3**  
**DE10 2004 034435 A1**  
**DE 36 43 898 A1**  
**US 27 93 420 A**  
**DE11 2004 000600 T5**  
**EP 04 69 635 A1**  
**EP 07 57 885 B1**  
**Kunststoff-Metallisierung. Handbuch für Theorie  
 und Praxis, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau/Württ., 1  
 991, ISBN 3-87480-081-4, S. 174 181;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Metallisierung von Substraten**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur haftfesten Metallisierung auf Oberflächen von Substraten aus den Halbleitermaterialien Silizium oder Galliumarsenid in wässrigen Elektrolyten mittels der Verfahrensschritte:

- a) Anrauen der zu metallisierenden Flächen des Substrates auf Rauheiten von mehr als 30 nm;
- b) in Kontakt bringen der zu metallisierenden Flächen mit dem Elektrolyten in einem Arbeitsbehälter;
- c) galvanisches Abscheiden einer ersten Metallschicht direkt auf den aufgerauten Flächen, auf denen keine metallische Zwischenschicht zur Haftvermittlung, als Diffusionsbarriere oder zur Bekeimung aufgebracht ist, und direkt anschließend
- d) haftfestes Aufbringen einer zweiten Metallschicht als eine Verstärkung auf die erste Metallschicht, wobei zwischen Schritt c) und Schritt d) kein Tempern erfolgt.



**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur haftfesten vollflächigen oder selektiven Metallisierung von Substraten oder Schichtoberflächen. Insbesondere betrifft sie Substrate und Oberflächen aus halbleitenden Materialien, z. B. Germanium oder Silizium. Gemeinsames Kennzeichen dieser, die Erfindung betreffenden Substrate ist eine geringfügige spezifische Leitfähigkeit ihrer Werkstoffe und glatte Oberflächen. Bei den zu metallisierenden Flächen kann es sich um die Oberflächen der Substrate und/oder um Gräben, Löcher oder Sacklöcher in denselben handeln.

**[0002]** Zur Metallisierung derartiger Substrate, wie zum Beispiel aus monokristallinem oder polykristallinem Silizium für Halbleiterbauelemente als Transistoren und Dioden oder Solarzellen, sind verschiedene Verfahren bekannt. Dabei muss unter anderem darauf geachtet werden, dass Atome des zu beschichtenden Metalls nicht in den Werkstoff des Substrates diffundieren und dieses dadurch langsam beschädigen oder zerstören. Zur Vermeidung der so genannten Metallmigration wird im Allgemeinen vor der eigentlichen Metallisierung der Substrate mindestens eine Barrierschicht oder Sperrschicht mit physikalischen Verfahren, meist im Vakuum, abgeschieden. In allen Fällen muss die Metallisierung auch unter Temperaturwechselbedingungen auf dem Substrat haften. Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn die Strukturbreiten klein sind, was z. B. bei den Frontkontakten auf den Solarzellen der Fall ist. Außerdem treten hier betriebsmäßig große Temperaturunterschiede auf, die die Haftung der Metallisierung beanspruchen. Bei Halbleitern kommt hinzu, dass auch ein kleiner elektrischer Übergangswiderstand vom Substrat zur Metallisierung erzielt werden soll.

**[0003]** In der Druckschrift DE 11 2004 000 600 T5 wird die Metallisierung eines planaren Substrates als Solarzelle aus Silizium beschrieben. Die Metallstrukturen an der Oberfläche einer Seite dienen als Kontaktfinger zur Ableitung des fotovoltaisch erzeugten Stromes. Eine erste Metallschicht aus Aluminium wird auf das Halbleitermaterial gesputtert. Diese Schicht stellt die ohmsche Verbindung zum Halbleiter her. Eine zweite Schicht, aus z. B. Titan-Wolfram, wirkt als Diffusionsbarriere zur Vermeidung der Migration. Eine dritte gesputterte oder aufgedampfte Schicht, z. B. aus Kupfer, dient als Startschicht für die weitere elektrolytische oder chemische Verstärkung der Kontakte. Die Strukturen wurden durch Fotolithographie und durch selektives Ätzen in bekannter Weise gebildet. Die Druckschrift beschreibt weitere Verfahrensschritte bis zur Fertigstellung der Kontakte auf der Solarzelle. Zu erkennen ist, dass dieses Verfahren zur strukturierten Metallisierung viele unterschiedliche Verfahrensschritte erfordert, wobei einige davon erschwerend auch im Vaku-

um erfolgen müssen.

**[0004]** Diesen nachteiligen technischen Aufwand verringert zumindest teilweise ein Verfahren zur Metallisierung, das in der Druckschrift DE 10 2004 034 435 A1 beschrieben ist. Danach sind zur strukturierten Metallisierung von Halbleiteroberflächen zuvor bestimmte Kanten auf den Substraten zu bilden. Durch Ätzen, Laserablation oder spanende Bearbeitung des Substrates wird die Oberfläche für die Metallisierung vorbereitet. Es müssen Kanten gebildet werden, die dem Verlauf der abzuscheidenden Metallisierung entsprechen. Das darauf folgende elektrolytische Verfahren nutzt die bekannte Konzentration von elektrischen Feldlinien an Kanten und Spitzen von Elektroden in elektrolytischen Zellen. Auf den Kanten, die gemäß der Druckschrift gebildet und zur elektrolytischen Metallisierung vorbereitet wurden, scheidet sich das Metall ab. Dabei handelt es sich um eine im Elektrolyten beleuchtete Solarzelle. Der Querschnitt der elektrolytischen Abscheidung auf den Kanten ist nahezu kreisförmig, was bei den Frontkontakten der Solarzellen oder bei großflächigen Leuchtdioden nicht immer akzeptabel sein dürfte. Nachteilig ist bei diesem Verfahren auch, dass es nicht allgemein verwendbar ist. So beschränkt sich der abgeschiedene Strukturquerschnitt auf die angenäherte Kreisform. In den meisten Fällen wird jedoch ein rechteckiger Querschnitt der metallischen Strukturen gefordert. Des Weiteren erfordert die vorbereitende Herstellung der Kanten einen nicht unerheblichen technischen Mehraufwand, wobei nur fallweise die Einbringung derartiger Kanten in die Oberfläche des Substrates zulässig sein dürfte. Dies nicht zuletzt, weil durch die vorbereitenden Bearbeitungen auch die Bruchgefahr der im Allgemeinen mechanisch nicht besonders belastbaren Wafer erheblich zunimmt. Gänzlich unmöglich ist es bei diesem Verfahren, Gräben, Löcher und Sacklöcher zu metallisieren. In diesen Ausnahmungen ist die elektrische Feldstärke in einer elektrolytischen Zelle besonders niedrig und daher im Vergleich zu den übrigen Flächen nicht erhöht, was bei diesem Verfahren jedoch notwendig wäre. Die Feldlinien konzentrieren sich überwiegend auf die Eingangskanten derartiger Ausnahmungen. Dies ist bei der Metallisierung von Gruben, Löchern und Sacklöchern unzulässig.

**[0005]** Zur Metallisierung von Substraten aus Kunststoff sind ebenfalls verschiedene Verfahren bekannt. Sie basieren auf einer Bekeimung der Oberflächen mit elektrisch leitfähigen Stoffen. Ein typisches Beispiel hierfür ist das in der Druckschrift DE 10 2004 026 489 B3 beschriebene Verfahren zur Metallisierung von Kunststoffoberflächen. Nach einer Beizbehandlung der Oberfläche erfolgt die Bekeimung oder Aktivierung mit einer Metallsalz- und/oder Metallkomplexlösung. In einer Sulfidlösung werden Metallsulfidkomplexe gebildet, die in einem Reduktionsschritt zu Metall reduziert werden. Dieses Metall ist die erste

elektrisch leitfähige Schicht. Sie dient als Startschicht für die anschließende elektrolytische Verstärkung. Bereits vor dieser Verstärkung der gesamten Oberfläche des Substrates sind mehrere Verfahrens- und Spülschritte erforderlich. Soll das Substrat strukturiert metallisiert werden, dann sind weitere Verfahrensschritte erforderlich.

**[0006]** Die Druckschrift EP 0 469 635 A1 beschreibt die Herstellung von Leiterplattenstrukturen auf einem elektrisch isolierenden Substrat. Die Startschicht wird durch Bekeimung, Aktivierung und außenstromlose chemische Metallisierung hergestellt. Elektrolytisch wird diese Startschicht verstärkt. Danach erfolgt die Beschichtung mit einem organischen Ätzresist. Mittels Laserbestrahlung und partieller Entfernung des Ätzresistes wird ein negatives Leiterbild erzeugt. Die durch die Laserablation freigelegten Bereiche werden dann bis zur Oberfläche des Substrates geätzt.

**[0007]** Nachteilig bei diesen bekannten Verfahren zur vollflächigen oder strukturierten Metallabscheidung sind die vielen Nassprozesse und die zugehörigen Spülschritte. Gleiches gilt auch für das Verfahren zur Bildung metallischer Leiternmuster auf dreidimensionalen Substraten, das in der Druckschrift EP 0 757 885 B1 beschrieben ist. Auch andere additive Prozesse zur strukturierten Metallisierung von Kunststoffen weisen diesen Nachteil auf. Erschwerend kommt hinzu, dass die erforderlichen außenstromlos arbeitenden Metallisierungsbäder in der Praxis hohe Anforderungen an die Badführung und Badregenerierung stellen. Des Weiteren verursachen die Prozesse zur stromlosen Metallisierung wesentlich höhere Kosten im Vergleich zu elektrolytischen Verfahren des jeweils gleichen abzuscheidenden Metalls.

**[0008]** In US 2,793,420 A ist ein Verfahren beschrieben, mit dem ein elektrischer Kontakt auf einem Halbleitermaterial wie Silizium hergestellt werden kann. Nach einem Lappen der Oberfläche des Halbleitermaterials wird eine erste Nickelschicht galvanisch aufgebracht, welche in einem zweiten Verfahrensschritt bei einer Temperatur von 800°C und während eines Zeitraumes von weniger als einer Minute einer sauerstofffreien Atmosphäre ausgesetzt wird. Anschließend erfolgt in einem dritten Verfahrensschritt ein galvanisches Abscheiden einer zweiten Nickelschicht, auf welche Zinn aufgebracht werden kann. Der zweite Verfahrensschritt erfordert einen beträchtlichen apparativen Aufwand, wobei zusätzlich die Probenoberfläche nicht verschmutzen darf, so dass die nachträglich aufgebrachte zweite Nickelschicht haften kann.

**[0009]** In DE 3643898 A1 ist ein Verfahren zur Bildung eines leitfähigen Musters auf der Oberfläche eines Halbleiters beschrieben. Teile der Oberfläche werden Licht von einem Laser ausgesetzt. Die belichtete Oberfläche wird in eine Plattierlösung eines Me-

talls eingetaucht, wobei ein Metall auf die belichteten Teile des Halbleiters aufplattiert wird. Durch die Einwirkung von Laserlicht kann auf nicht bekannte Weise die Oberfläche des Halbleiters so verändert werden, dass zum Beispiel Silber gut an der Oberfläche anhaftet. Bei diesem Verfahren ist ein hochgenau geführter Laserlichtstrahl einer bestimmten Leistungsdichte und Wellenlänge erforderlich, wodurch ein hoher Aufwand in der Mechanik und Steuerungstechnik erforderlich ist.

**[0010]** In DE 2348182 C3 ist ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Metallschicht auf der Oberfläche eines Halbleiterkörpers für Dioden mit einem pn-Übergang beschrieben. Dabei erzeugt eine durch Bestrahlung eines pn-Überganges auftretende Photospannung einen Photostrom, der in ein galvanisches Bad mit zur Metallabscheidung geeigneten innen abgeleitet wird. Damit soll es möglich sein, einen zur Herstellung von n- auf p-Dioden vorgesehenen Halbleiterkörper mit einer dicken Metallschicht galvanisch zu versehen.

**[0011]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu beschreiben, das bei der Metallisierung von Halbleitern die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet. Mit wenigen Prozessschritten soll auf den Substraten haftfest Metall vollflächig oder strukturiert abgeschieden werden können. Des Weiteren soll dieses Metall nicht die Eigenschaft zur Diffusion in den Werkstoff des Substrates haben.

**[0012]** Gelöst wird die Aufgabe durch das in Patentanspruch 1 beschriebene Verfahren. Vorteilhaftere Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche. Zur Lösung dieser Aufgabe wurden Versuche mit dem Ziel einer direkten vollflächigen elektrolytischen Abscheidung auf Substraten aus Silizium durchgeführt. Ziel war es auch, den üblichen technischen Aufwand zur Abscheidung von Haftvermittlern, Barrieren und Sperrschichten zu vermeiden. Unter Ausnutzung der geringen elektrischen Leitfähigkeit der dotierten Halbleitersubstrate erfolgten die Versuche zunächst mit einem cyanidfreien elektrolytischen Silberbad, weil vermutet wurde, dass Silberatome nicht zur Migration in das Silizium neigen.

**[0013]** Es wurde festgestellt, dass es zur haftfesten elektrolytischen Metallisierung von Halbleitersubstraten einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit des Substrates und der angewandten elektrischen Stromdichte gibt. Auf der üblicherweise glatten Oberfläche der Wafer war zunächst eine haftfeste Metallisierung nahezu nicht möglich. Durch Erhöhung der Stromdichte auf mindestens 10 A/dm<sup>2</sup>, die jedoch in dieser Höhe nur versuchsweise anwendbar ist, konnte eine beginnende Metallisierung beobachtet werden. Es zeigte sich aber auch, dass auf rauen Flächenbereichen die beginnende elektrolytische Abscheidung schon bei klei-

neren Stromdichten erfolgte. Mit zunehmender Rauheit der Oberfläche des Substrates konnte die anzuwendende Stromdichte zur hafteren Metallisierung verringert werden. Dieser erkannte Zusammenhang ist zur Metallisierung von Halbleitersubstraten von großer Wichtigkeit, denn die elektrisch gering leitfähigen Werkstoffe sind nicht für die sonst üblichen großen Galvanisierströme und damit auch nicht für große anwendbare Stromdichten geeignet. Die elektrischen Spannungsabfälle im Inneren der Substrate, d. h. am Innenwiderstand  $R_i$ , würden bei großen Stromdichten zur elektrischen und/oder thermischen Beschädigung oder Zerstörung der Halbleiter führen. Der gleiche Zusammenhang konnte auch festgestellt werden zwischen der Oberflächenbeschaffenheit eines hochohmigen Kunststoffes und der angewandten elektrischen Stromdichte. Als hochohmige Kunststoffe sollen insbesondere die bekannten elektrisch leitfähigen Polymere und andere Kunststoffe mit vergleichbar geringer elektrischer Leitfähigkeit verstanden werden.

**[0014]** Zur vollflächigen elektrolytischen Silbermetallisierung auf n-dotiertem Silizium erwies sich eine Rauheit  $R_a$  von größer 30 nm, bevorzugt von größer 200 nm bei Anwendung von Stromdichten von  $0,25 \text{ A/dm}^2$  bis  $5 \text{ A/dm}^2$ , bevorzugt  $0,5 \text{ A/dm}^2$  bis  $1,5 \text{ A/dm}^2$  als praktisch anwendbar. Nach entsprechendem Anrauen der Oberfläche der Substrate ließen sich auch Nickel und Gold elektrolytisch hafter abcheiden. In allen Fällen erwies sich die erste elektrolytische Metallisierungsschicht als sehr hafter. Diese Schicht ließ sich mit demselben oder einem anderen Metall elektrolytisch oder stromlos verstärken.

**[0015]** Zur strukturierten elektrolytischen Abscheidung von Silber als Frontkontakte auf einer Solarzelle aus Silizium wurde zunächst auf der betreffenden glatten Oberfläche durch einen Ofenprozess Siliziumnitrid als eine elektrisch isolierende Schicht vollflächig gebildet. Diese Schicht wurde mittels Laserablation strukturiert. Die freigelegten Stellen, nämlich Linien mit einer Breite von  $100 \mu\text{m}$ , sollten elektrolytisch metallisiert werden. An Stelle des Ofenprozesses könnte auch ein Plasmaprozess verwendet werden.

**[0016]** Die Solarzelle wurde zusammen mit dem Badkontakt, der den Galvanisierstrom von der Badstromquelle auf das Substrat leitet, in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht. Die zu metallisierende Sonnenseite, hier auch Frontseite genannt, wurde mit einer Lichtquelle beleuchtet, wodurch die Solarzelle für den Galvanisierstrom leitfähig wird. Bei Beleuchtung der Solarzellen generiert diese eine EMK mit der Spannung von ca. 0,6 Volt. Diese Spannung ist addierend in Serie geschaltet mit der Spannung der Badstromquelle. Die Summe dieser Spannungen entspricht der Zellspannung der elektrolytischen Zelle, hier in Höhe von ca. 2 Volt.

**[0017]** Die geringe elektrische Leitfähigkeit des kathodisch geschalteten Substrates erwies sich jedoch als sehr störend. Die Abscheidung erfolgte nahezu nur auf dem elektrisch weitgehend isolierten Badkontakt und nicht auf den Strukturen an der Frontseite. Die Badkontakte werden dadurch auch schnell unbrauchbar. Der Versuch, diese Badkontakte verbessert elektrisch zu isolieren, war bezüglich ihrer Metallisierung technisch aufwändig. Erschwerend kommt hinzu, dass ein Bruch empfindliches Substrat, wie z. B. Wafer oder Solarzellen aus Silizium, ein Andrücken der Isolation auf das Substrat und damit ein Abdichten nahezu nicht erlaubt, wodurch eine Spaltbildung zwischen der Oberfläche des Substrates und der Isolation der Badkontakte mit einfachem technischen Aufwand nicht zu vermeiden ist. In Folge der Streuung des elektrolytischen Bades werden die Badkontakte, die aus Metall bestehen und daher elektrisch gut leitfähig sind, durch den Spalt hindurch extrem metallisiert.

**[0018]** Das Problem der Metallisierung der kathodischen Badkontakte kann durch eine Anordnung der Badkontakte am Substrat vermieden werden, wenn sich diese außerhalb des Elektrolyten der elektrolytischen Zelle befinden. Damit kann mittels konstruktiv einfacher und elektrisch nicht isolierter Badkontakte ebenes Substrat an der dem Elektrolyten zugewandten Seite metallisiert werden. Bei beidseitiger Metallisierung sind die dann im Elektrolyten befindlichen Badkontakte zuverlässig gegen den Elektrolyten zu isolieren. Vorteilhaft war darüber hinaus die Verwendung von mehreren verteilten Badkontakten am hochohmigen Substrat, um eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung über das gesamte Substrat mit einer Fläche von  $1,7 \text{ dm}^2$  zu erreichen.

**[0019]** Nach der Lösung des Problems der extremen Metallisierung der Badkontakte erfolgte die eigentliche Struktur galvanisierung einer bruchempfindlichen Solarzelle aus Silizium. Nach Fertigstellung des p-n Überganges sind gitterartige Frontkontakte an der Frontseite herzustellen. Wie beschrieben wurden diese Strukturen zunächst durch Laserablation der Isolierschicht, die aus Siliziumnitrid bestand, gebildet. Der elektrische Anschluss der Stromquelle erfolgte über Badkontakte, die außerhalb der elektrolytischen Zelle angeordnet waren. Mit dieser Anordnung wurden die Frontkontakte der Solarzelle galvanisiert. Die Hafterkeit auf dem Substrat war jedoch nicht ausreichend.

**[0020]** Zur Verbesserung der Hafterkeit der elektrolytisch abgeschiedenen ersten Metallschicht auf dem Substrat wurde seine Oberfläche in einem intensiveren Prozeßschritt zusammen mit dem Abtrag der isolierenden Silizium-Nitridschicht durch Laserablation strukturiert angeraut. Damit wurde erreicht, dass die elektrolytisch abgeschiedene Schicht aus Silber mit der Dicke von  $1,5 \mu\text{m}$  und einer elektrolytischen

Kupferverstärkung mit der Schichtdicke von 20 µm die erforderliche Haftfestigkeit übertraf. Ein Tempern zur weiteren Verbesserung der Haftfestigkeit und zur Verringerung des elektrischen Übergangswiderstandes der Metallisierungsstruktur zum Substrat war anwendbar, jedoch zur Erzielung der notwendigen technischen Parameter nicht erforderlich.

**[0021]** Eine weitere Möglichkeit zur strukturierten Metallisierung von geringfügig leitenden Substraten besteht, wenn die glatte Oberfläche vollflächig angeraut wird. Darauf wird die Isolierbeschichtung, z. B. ein Fotoresist ebenfalls vollflächig aufgebracht. Dieser Resist wird durch fotolithographische Prozesse strukturiert entfernt. Die freigelegten Bereiche werden dann elektrolytisch metallisiert. In Folge der Rauigkeit des Substrates ergibt sich wieder eine haftfeste Metallisierung. Die bereichsweise abgedeckten Flächen werden nicht metallisiert.

**[0022]** Bei diesen Versuchen wurde anschließend auch mit glatten Proben ohne Isolierbeschichtung, in diesem Falle ohne Siliziumnitrid oder Fotoresist, an der zu metallisierenden Seite des Substrates gearbeitet. Mittels Laserablation wurden nur die zu metallisierenden linienförmigen Strukturen, die metallisiert werden sollten, angeraut. Die übrigen Flächenbereiche des Substrates blieben unverändert glatt. Dabei wurde überraschend festgestellt, dass bei einer bestimmten Mindeststromdichte nur auf den Flächenbereichen Metall selektiv abgeschieden wurde, die angeraut waren. Auf den umgebenden glatten und ebenfalls nicht mit einer Isolierbeschichtung versehenen Oberflächenbereichen fand keine Metallisierung statt. Überraschend war dabei auch, dass die selektive Metallisierung auch sehr trennscharf war. Der Übergang von der Metallisierung auf den rauen Flächen zu den nicht metallisierten glatten Flächen der Substratoberfläche war annähernd stufenförmig. Der Querschnitt der Abscheidung war nahezu rechteckig, insbesondere zu Beginn der Abscheidung, die hier als Startschicht bezeichnet werden soll. Bei der weiteren Verstärkung der Startschicht unterliegt die erzielbare Querschnittsform den jeweiligen Verfahren und ihren physikalischen und chemischen Parametern.

**[0023]** Das Anrauen der zu metallisierenden Flächen kann z. B. durch Ätzen, Beizen, Bürsten, Schleifen, Bimsen, physikalisches Sputtern, reaktives Ionen Ätzen (RIE), elektrochemisches Porösifizieren oder durch Laserablation erfolgen. Ein Teil dieser vorbereitenden Bearbeitungsmethoden erreicht auch Gräben, Löcher und Sacklöcher, die sich im oder auf dem Substrat befinden. Daher eignet sich das erfindungsgemäße selektive Verfahren zur Metallisierung von halbleitenden Substraten auch hervorragend zur Metallisierung derartiger Ausnehmungen in dem Substrat.

**[0024]** Beim Anrauen entsteht eine Mikroverzahnung auf der Oberfläche des Substrates. Diese Verzahnung bietet Verankerungspunkte für die Metallisierung, die auf den übrigen glatten Flächenbereichen fehlen. Ergänzend könnte für die selektive elektrolytische Abscheidung von Bedeutung sein, dass die angerauten Flächenbereiche eine deutlich größere wirksame Oberfläche im Vergleich zu den glatten Flächenbereichen aufweisen. Diese größere wirksame Oberfläche hat einen kleineren Übergangswiderstand pro Oberflächeneinheit zur Folge, wodurch sich eine Feldlinienkonzentration auf den angerauten Bereichen ergibt.

**[0025]** Weitere elektrolytische Versuche mit sauren Kupferelektrolyten, Nickelelektrolyten und Silberelektrolyten sowohl ohne als auch mit Cyanid bestätigten die trennscharfe selektive Abscheidung bei unterschiedlicher Rauheit der Substratoberflächen. Desgleichen konnte stets auch die Haftfestigkeit am Substrat nachgewiesen werden. Besonders zuverlässig wird diese Selektivität erreicht, wenn nicht nur der Unterschied in der Rauheit auf der Oberfläche des Substrates deutlich ausgeprägt ist, sondern wenn für die erforderliche Mindeststromdichte auch eine an diese Stromdichte angepasste Mindestströmung des Elektrolyten am Substrat herrscht. Eine zunehmende Stromdichte benötigt zum Stoffaustausch am Substrat auch eine zunehmende Elektrolytbewegung.

**[0026]** Mindestens zu Beginn der elektrolytischen Metallisierung müssen die genannten individuellen physikalischen Parameter vorliegen. Die anschließende elektrolytische oder außenstromlose Verstärkung der Startschicht wird dann besonders von den Eigenschaften des Elektrolyten bestimmt. Zum Beispiel die Eigenschaft zur Einebnung der anfänglich erforderlichen rauen Schicht. Als besondere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind hervorzuheben, dass keine Vakuumprozesse, Bekeimungsprozesse und Temperaturbehandlungen erforderlich sind. Somit ist es möglich haftfeste Startschichten für elektrolytische Metallisierungen zu erzeugen, ohne zuvor mit anderen Verfahren wie Bedampfen oder Sputtern Haft- und Sperrschichten für solche Startschichten aufzubringen, die selbst nicht als Startschichten geeignet sind. Solche Haft- und Sperrschichten sind üblicherweise Chrom, Titan oder Aluminiumnitrid auf denen dann eine Startschicht aus beispielsweise Gold oder Kupfer erzeugt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann auf die Kombination von Haft-, Sperr- und Startschicht verzichtet werden. Die erste Metallisierung kann direkt mit dem gewünschten Material elektrolytisch weiter verstärkt werden. Der Einsatz von cyanidfreien Silberelektrolyten für die erste Metallisierung ist ein weiterer verfahrenstechnischer Vorteil hinsichtlich der praktischen und gefahrenfreien Handhabung gegenüber den üblichen cyanidhaltigen Elektrolyten. Ferner sind bei der selektiven Abscheidung keine For-

men zur Definition der Abscheideflächen erforderlich.

**[0027]** Die Erfindung wird nachfolgend an Hand der schematischen und nicht maßstäblichen **Fig. 1** weiter erläutert. Diese Figur zeigt eine elektrolytische Zelle **10** mit einem beleuchteten Substrat **1** als Solarzelle. Die Solarzelle mit den p und n dotierten Bereichen befindet sich nur mit der zu metallisierenden Frontseite **4** im Elektrolyten **3** des Arbeitsbehälters **2**, der das Niveau **5** aufweist.

**[0028]** Die elektrisch leitfähige Rückseite **6** der Solarzelle und die Badkontakte **7** sollen nicht elektrolytisch metallisiert werden. Wegen der bei halbleitenden Substraten gegebenen Hochohmigkeit desselben müssen sich diese kathodisch gepolten Bereiche, nämlich Badkontakte **7** und Rückseite **8** außerhalb des Elektrolyten befinden. Nur so wird eine unzulässige Metallisierung derselben sicher vermieden. Zur Aufnahme der Solarzelle in der entsprechenden Höhenlage dienen die elektrisch isolierten Auflagen **8**. Der Elektrolyt wird mittels Schwallelementen, z. B. als Schwallrohre **9** in den Arbeitsbehälter **2** und damit in die elektrolytische Zelle **10** eingeleitet. Er wird im Kreislauf von einer nicht dargestellten, in der Fördermenge einstellbaren Pumpe durch den Arbeitsbehälter **2**, durch Überläufe und gegebenenfalls durch Filter gefördert. Die Schwallrichtung **11** ist gegen das Substrat **1** gerichtet.

**[0029]** Die beleuchtete Solarzelle stellt elektrisch eine Gleichstromquelle **12** dar, die als Ersatzschaltbild eingetragen ist. Diese Gleichstromquelle **12** generiert eine EMK, die in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke etwa 0,6 Volt beträgt. Diese Gleichstromquelle **12** befindet sich stromführend im Galvanisierstromkreis, der aus der Badstromquelle **13**, den Badkontakten **7**, der Rückseite **6**, der Gleichstromquelle **12**, den Frontkontakten **14**, dem Elektrolyten **3** in der elektrolytischen Zelle **10** und einer löslichen oder unlöslichen Anode **15** besteht. Die Polaritäten der beteiligten Spannungen dieses Galvanisierstromkreises sind in **Fig. 1** eingetragen. Dabei handelt es sich um die Klemmenspannung  $U_B$  der Badstromquelle **13**, die Solarzellenspannung  $U_S$  als elektromotorische Kraft EMK und um die Zellspannung  $U_Z$  der elektrolytischen Zelle.

**[0030]** Als Badstromquelle **13** eignet sich sowohl eine Gleichstromquelle als auch eine unipolare oder bipolare Pulsstromquelle. Dies jeweils in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten.

**[0031]** Die Sonnenseite des Substrates **1** wird von einer Lichtquelle **16** beleuchtet. Sie ersetzt das für Solarzellen bestimmte Sonnenlicht. Geeignet sind Lichtquellen mit entsprechendem Lichtspektrum. Gegebenenfalls kann das Licht mittels eines Reflektors **17** auf das Substrat **1** gerichtet werden. Durch die Beleuchtung generiert die Solarzelle eine EMK von ca.

0,6 Volt mit kleinem Innenwiderstand  $R_i$ . Dieser Widerstand kann den Galvanisierstrom, hier in der Größenordnung von 1 Ampere, einer Solarzelle aus Silizium mit der Fläche von 1 bis 2 dm<sup>2</sup> und größer führen. Die Klemmenspannung  $U_B$  der Badstromquelle **13** ist angenähert um den Betrag der EMK kleiner als die erforderliche Zellspannung  $U_Z$ .

**[0032]** In der **Fig. 1** ist nur eine Solarzelle dargestellt. In der Praxis werden jedoch mehrere Solarzellen parallel metallisiert. Die Lichtquelle **16** kann sich auch außerhalb eines mindestens teilweise transparenten Arbeitsbehälters **2** befinden. An Stelle der Solarzelle kann in gleicher Anordnung ein Substrat aus einem geringfügig elektrisch leitendem Kunststoff oder mit einer Beschichtung mit geringfügig elektrisch leitendem Kunststoffen metallisiert werden. In diesem Falle können je nach Material die Maßnahmen zur Beleuchtung des Substrates entfallen.

#### Bezugszeichenliste

<b>1</b>	Substrat
<b>2</b>	Arbeitsbehälter
<b>3</b>	Elektrolyt
<b>4</b>	Frontseite
<b>5</b>	Niveau
<b>6</b>	Rückseite
<b>7</b>	Badkontakt
<b>8</b>	Auflage
<b>9</b>	Schwallelement, Schwallrohr
<b>10</b>	elektrolytische Zelle
<b>11</b>	Schwallrichtung
<b>12</b>	Gleichstromquelle, EMK
<b>13</b>	Stromquelle, Badstromquelle
<b>14</b>	Frontkontakt
<b>15</b>	Anode
<b>16</b>	Lichtquelle
<b>17</b>	Reflektor
$U_B$	Klemmenspannung
$U_S$	Solarzellenspannung
$U_Z$	Zellspannung

#### Patentansprüche

- Verfahren zur haftfesten Metallisierung auf Oberflächen von Substraten aus den Halbleitermaterialien Silizium oder Galliumarsenid in wässrigen Elektrolyten mittels der Verfahrensschritte:
  - Anrauen der zu metallisierenden Flächen des Substrates auf Rauheiten von mehr als 30 nm;
  - in Kontakt bringen der zu metallisierenden Flächen mit dem Elektrolyten in einem Arbeitsbehälter;
  - galvanisches Abscheiden einer ersten Metallschicht direkt auf den aufgerauten Flächen, auf denen keine metallische Zwischenschicht zur Haftvermittlung, als Diffusionsbarriere oder zur Bekeimung aufgebracht ist, und direkt anschließend
  - haftfestes Aufbringen einer zweiten Metallschicht als eine Verstärkung auf die erste Metallschicht,

wobei zwischen Schritt c) und Schritt d) kein Tempern erfolgt.

sprüche erzeugt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei nach dem Erzeugen der zweiten Metallisierung ein Tempern erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zweite Metallisierung aus dem selben oder einem anderen Werkstoff erfolgt wie die erste Metallisierung.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei für die erste oder zweite Metallisierung die Metalle Silber, Kupfer, Nickel, Gold oder Legierungen mit diesen Metallen zum Einsatz kommen.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Anrauen der zu metallisierenden Flächen durch Ätzen, Beizen, Bürsten, Bimsen, Schleifen, physikalisches Sputtern, elektrochemisches Porösifizieren, reaktives Ionenätzen oder mittels Laserstrahlen erfolgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei durch ein selektives Anrauen der Oberfläche eines Substrates und ohne zusätzliche Formen zur Definition der Abscheideflächen eine selektive Metallisierung auf den Substraten erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die elektrolytische Behandlung im Arbeitsbehälter mit einer Strömung des Elektrolyten an den zu metallisierenden Flächen erfolgt, die an die Größe der angewandten Stromdichte angepasst ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die elektrolytische Behandlung von Solarzellen unter Beleuchtung derselben erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die zu metallisierenden Flächenbereiche unter einer nichtleitenden Siliziumoxyd, Siliziumnitrid, Fotoresistschicht oder einer anderen nicht leitenden Schicht liegt, die bei oder vor der Aufrauung entfernt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die angeraute Oberfläche des zu metallisierenden Substrates zur Strukturierung bereichsweise mit einem nichtleitenden Siliziumoxyd, Siliziumnitrid, Fotoresist oder einer anderen nicht leitenden Schicht bedeckt wird.

11. Bauelement, insbesondere Halbleiterbauelement, Solarzelle, Diode oder Transistor, dadurch gekennzeichnet, dass es eine partielle oder vollflächige Metallisierung oder Beschichtung enthält, die gemäß dem Verfahren nach einem der vorhergehenden An-

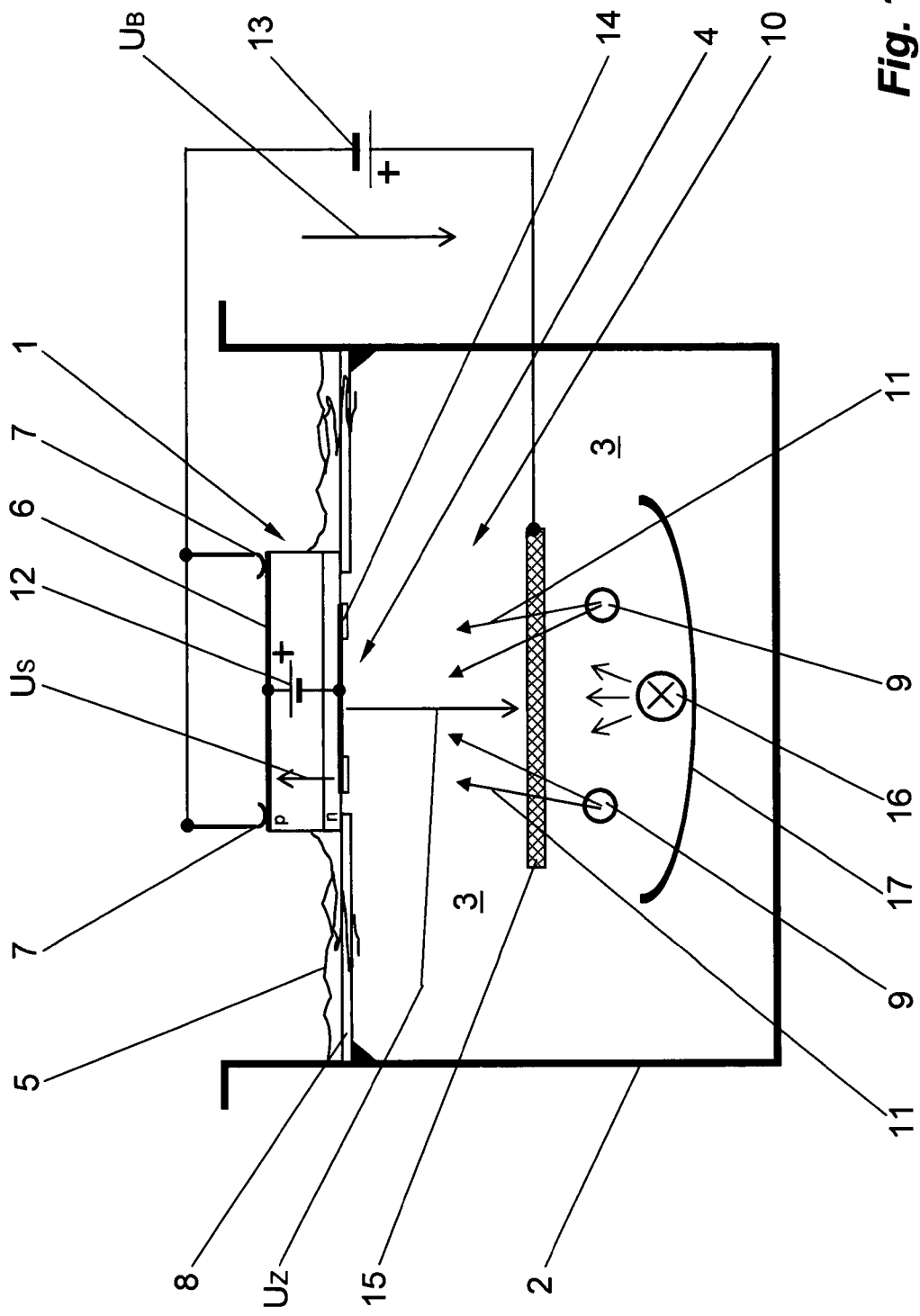


Fig. 1