



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 393**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04728758 .6**

96 Fecha de presentación : **22.04.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1620881**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **Método de texturización de las superficies de obleas de silicio.**

30 Prioridad: **07.05.2003 DE 103 20 212**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es: **Universität Konstanz
Universitätsstrasse 10
78464 Konstanz, DE**

72 Inventor/es: **Hauser, Alexander;
Melnyk, Ihor y
Fath, Peter**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 314 393 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 314 393 T3

DESCRIPCIÓN

Método de texturización de las superficies de obleas de silicio.

5 La invención se refiere a un método para texturizar las superficies de obleas de silicio, que comprende las etapas de la inmersión de las obleas de silicio en una solución de grabado de agua fuerte de agua, ácido fluorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado y colocando una temperatura para la solución de grabado al agua fuerte.

10 Un método de este tipo se conoce del artículo "Isotropic texturing of polycrystalline silicon obleas with acidic texturing solutions", by R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik *et al.*, published in the Proceedings of the 26th PVSC, Sep. 30 to Oct. 3, 1997, Anaheim, Calif., U.S.A. En este método previo, las obleas de silicio policristalinos tienen superficie-texturizada en una solución de grabado al agua fuerte ácida a temperatura controlada que comprende agua, ácido fluorhídrico en una concentración del 50%, y ácido nítrico en una concentración del 70% para reducir las reflexiones que comprometen la eficiencia.

15 Conocidos de los documentos Patente U.S. No. 3,309,760, U.S. 2002/0187583 A1, Patente U.S. No. 5,681,398 y Patente U.S. No. 5,174,855 son métodos para el tratamiento de superficies de obleas de silicio con el fin de preparar silicio para una etapa de metalización, desarrollo de una estructura, y, en el caso de los últimos documentos citados, el efecto de limpieza.

20 El objeto de la invención es especificar un método del tipo citado en el inicio de esto que es comparativamente simple de realizar, particularmente a una escala industrial, y produce obleas de silicio de eficiencia mejorada.

25 Este objeto se logra de acuerdo con la invención, en un método de la clase citada anteriormente, en que la solución de grabado al agua fuerte comprende, en porcentaje, 20% a 55% de agua, 10% a 40% de ácido fluorhídrico concentrado y 20% a 60% de ácido nítrico concentrado y en el cual la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte es entre 0 y 15 grados Centígrados.

30 En virtud de la composición inventiva de la solución de grabado al agua fuerte que comprende, en porcentaje, 20% a 55% de agua, 10% a 40% de ácido fluorhídrico concentrado y 20% a 60% de ácido nítrico concentrado, y adicionalmente el hecho de que el proceso de grabado al agua fuerte se lleva a cabo a una temperatura de baño de grabado al agua fuerte relativamente baja, muy por debajo de la temperatura ambiente, se logra una mejora apreciable en eficiencia. Por otra parte, la mezcla de la solución de grabado al agua fuerte, en primer lugar, demuestra que no es relativamente crítica y se puede realizar en un periodo de tiempo relativamente corto. En segundo lugar, el proceso de grabado al agua fuerte es relativamente fácil de monitorear.

35 En una mejora del método inventivo, la solución de grabado al agua fuerte comprende, en porcentaje, 30% a 40% de agua, 15% a 30% de ácido fluorhídrico concentrado y 30% a 50% de ácido nítrico concentrado.

40 En otra perfección del método inventivo, la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte está entre 7 y 9 grados Centígrados.

Ventajosamente, en el método inventivo las obleas de silicio permanecen en la solución de grabado al agua fuerte entre 3 y 5 minutos.

45 En una modalidad ejemplar preferida particularmente del método inventivo, la solución de grabado al agua fuerte comprende, en porcentaje, 31% de agua, 23% de ácido fluorhídrico concentrado y 46% de ácido nítrico concentrado, la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte es 8 grados Centígrados, y las obleas de silicio permanecen en la solución de grabado al agua fuerte entre 1.5 y 2 minutos.

50 En una modalidad del método inventivo, las obleas de silicio sustancialmente se orientan verticalmente y la solución de grabado al agua fuerte tiene un componente de flujo. Ambas superficies de las obleas de silicio por consiguiente son texturizadas sustancialmente de la misma manera.

55 En otra ventajosa modalidad del método inventivo, las obleas de silicio sustancialmente se orientan horizontalmente y la solución de grabado al agua fuerte se inactiva. De esta manera, la superficie frontal ascendente se texturiza particularmente bien por burbujas de gas en efervescencia fuera con relativa rapidez.

60 En otra mejora de la última modalidad citada, que es particularmente ventajosa para la producción continua de obleas de silicio, las obleas de silicio se mueven a través de la solución de grabado al agua fuerte. Esto resulta particularmente en una buena texturización sobre las dos caras de las obleas de silicio.

En el método inventivo, las obleas de silicio son ventajosamente policristalinos.

65 Otras modalidades ventajosas de la invención son el objeto de la siguiente descripción de modalidades ejemplares preferidas de la invención, suministradas con referencia a las figuras de los dibujos. En este:

Fig. 1 es un diagrama esquemático del acomodamiento de las obleas de silicio en una solución inventiva de grabado al agua fuerte de acuerdo con una primera modalidad ejemplar,

ES 2 314 393 T3

Fig. 2 es un diagrama esquemático del acomodamiento de las obleas de silicio en una solución inventiva de grabado al agua fuerte de acuerdo con una segunda modalidad ejemplar,

Fig. 3 es un diagrama esquemático del acomodamiento de las obleas de silicio en una solución inventiva de grabado al agua fuerte de acuerdo con una tercera modalidad ejemplar,

Fig. 4 es una gráfica de la dependencia cualitativa de reflectancia media en el tiempo del grabado al agua fuerte para un proceso de grabado al agua fuerte que emplea una solución de grabado al agua fuerte a temperatura ambiente y un proceso de grabado al agua fuerte que emplea una solución inventiva de grabado al agua fuerte en el rango de temperatura inventivo,

Fig. 5 es una gráfica de la dependencia de reflectancia en la longitud de onda para una oblea de silicio texturizado en una solución de grabado al agua fuerte ácida convencional y una oblea de silicio texturizado con el método inventivo, y

Fig. 6 es una representación de microscopio electrónico de una superficie de una oblea de silicio texturizado con el método inventivo.

Fig. 1 es un diagrama esquemático de un número de obleas de silicio policristalino 1 implementado como "obleas" y conectado de una manera conocida a un soporte 2. En el diagrama de la Fig. 1, el soporte 2, con las obleas de silicio 1 orientados horizontalmente, se sumerge en un tanque 3 relleno con una solución inventiva de grabado al agua fuerte inactiva 4. Este acomodamiento horizontal causa burbujas de gas que evolucionan en la superficie frontal ascendente de las obleas de silicio 1 durante el proceso de grabado al agua fuerte de efervescencia ascendente, lo que resulta en texturas sobre la superficie superior de las obleas de silicio 1, que es muy eficaz en la reducción de la reflexión.

Fig. 2 muestra en representación esquemática del acomodamiento de una oblea de silicio conectado a un soporte 2 correspondiente a la modalidad ejemplar de Fig. 1, en una solución inventiva de grabado al agua fuerte 4 que conforma a una segunda modalidad ejemplar. En la segunda modalidad ejemplar, las obleas de silicio 1 se alinean verticalmente y la solución de grabado al agua fuerte 4 tiene un componente de flujo, indicado por líneas de flujo punteadas, junto con las obleas de silicio 1; esto se produce, por ejemplo, moviendo el tanque 3 de ida y vuelta o por el uso de un instrumento de agitación (no se muestra en la Fig. 2) resistente a ácidos fuertes. De esta manera, las burbujas de gas que se forman en ambas superficies de las obleas de silicio 1 durante el proceso de grabado al agua fuerte se hacen para separar y para hacer efervescencia ascendente en el estado primario, causando que ambas caras de las obleas de silicio 1 sean de textura uniforme.

Fig. 3 muestra en representación esquemática el acomodamiento de las obleas de silicio 1 en una solución inventiva de grabado al agua fuerte 4, de acuerdo con una tercera modalidad ejemplar. En la modalidad ejemplar de la Fig. 3, un transportador de rodillos 5 se presenta, que comprende un número de confrontaciones mutuamente espaciados, al menos parcialmente impulsada por los rodillos superiores 6 y los rodillos inferiores 7, por medio de los cuales, las obleas de silicio 1 texturizados se conducen en un camino sustancialmente horizontal, a través de la solución inventiva de grabado al agua fuerte 4, contenida en el tanque 3. Esta modalidad ejemplar se distingue por ser particularmente apropiada para la producción continua de las obleas de silicio 1, proporcionando al mismo tiempo una muy buena textura de ambas caras.

La composición de una solución inventiva de grabado al agua fuerte 4 ejemplar, que comprende agua, ácido fluorhídrico concentrado -- i.e., que tiene una concentración de al menos aproximadamente 50% -- y ácido nítrico concentrado -- i.e., que tiene una concentración de al menos aproximadamente 65%, -- es como sigue, se debe entender que si se utilizan otras concentraciones de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, las proporciones se deben ajustar según el caso:

- 2 partes de agua (H₂O),
- 1.5 partes de ácido fluorhídrico (HF, concentración 50%) y
- 3 partes de ácido nítrico (HNO₃, concentración 65%).

En las modalidades ejemplares representadas en las Figs. 1 a 3, la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte 4 se mantiene de acuerdo con la invención entre aproximadamente 0 y aproximadamente 15 grados Centígrados, preferiblemente entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9 grados Centígrados.

Suponiendo que la solución de grabado al agua fuerte 4 no se agota, esto resulta en un tiempo de proceso para la textura de aproximadamente 3 minutos inicialmente, aumentando a aproximadamente 5 minutos después de la texturización de 550 obleas de silicio 1 que miden 12.5 x 12.5 cm² en apenas 12 litros de solución de grabado al agua fuerte 4.

En una modalidad ejemplar particularmente preferida,

- 4 partes de agua (H₂O),

ES 2 314 393 T3

3 partes de ácido fluorhídrico (HF, concentración 50%) y

6 partes de ácido nítrico (HNO₃, concentración 65%) se utilizan, la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte 4 m, que se mantiene a aproximadamente 8 grados Centígrados. El tiempo de proceso en esta modalidad ejemplar particularmente preferida es entre 1.5 y 2 minutos.

El proceso de grabado al agua fuerte se monitorea por ponderación de las obleas de silicio 1 texturizados antes y después del proceso de grabado al agua fuerte, la duración correcta del proceso de grabado al agua fuerte que se indica por una determinada pérdida de peso nominal que depende del tamaño de la oblea de silicio 1 en cuestión y la eliminación del material deseado. Si la pérdida de peso real está por debajo de la pérdida de peso nominal, la duración del proceso de grabado al agua fuerte se incrementa hasta que la pérdida de peso real iguale la pérdida de peso nominal. Según el caso, si la pérdida de peso real es superior que la pérdida de peso nominal, la duración del proceso de grabado al agua fuerte se disminuye hasta que la pérdida de peso real iguale la pérdida de peso nominal.

La Fig. 4 es una gráfica de la dependencia cualitativa de reflectancia media, en el tiempo de grabado al agua fuerte para un método de comparación utilizando una solución de grabado al agua fuerte a temperatura ambiente y para un proceso de grabado al agua fuerte utilizando una solución inventiva de grabado al agua fuerte dentro del rango de temperatura inventivo.

En la gráfica de la Fig. 4, el tiempo de grabado al agua fuerte se registra sobre la abscisa 8. El registro sobre la ordenada 9 es la reflectancia media, determinando el promedio sobre un rango de longitud de onda de 400 nm a 1100 nm. Los valores aproximados por una primera curva de aproximación 10 se derivan de las obleas de silicio 1 texturizados por el método inventivo. Los valores de medición aproximados por una segunda curva de aproximación 11 se derivan de las obleas de silicio texturizados por un método de comparación.

Una comparación de la primera curva de aproximación 10, pertinente al método de acuerdo con la invención, con la segunda curva de aproximación, para el método de comparación, revela que la reflectancia media en el caso de las obleas de silicio 1 texturizados con el método inventivo, es apreciablemente inferior que aquella obtenida con las obleas de silicio texturizados por el método de comparación.

La Fig. 5 muestra, en una gráfica, la dependencia de reflectancia en la longitud de onda para una oblea de silicio texturizado en una solución de grabado al agua fuerte ácida convencional y una oblea de silicio texturizado con el método inventivo 1.

En la gráfica de la Fig. 5, la longitud de onda en nanómetros se registra en la abscisa 12 y la reflectancia en porcentaje en la ordenada 13. Los círculos vacíos representan los valores de medición de las obleas de silicio 1 texturizados por el método inventivo utilizando la ejemplar solución de grabado al agua fuerte 4, especificada anteriormente, mientras que los valores de medición representados por los cuadrados sólidos se refieren a un método convencional desarrollado por IMEC (a partir de ahora, refiriéndose como el "método de comparación IMEC") según se describe en el artículo "Towards highly efficient industrial cells and modules from polycrystalline obleas", by F. Duerinckx, L. Frisson, P. P. Michiels *et al.*, published at the 17.sup.th European Photovoltaic Solar Energy conference, Oct. 22-26, 2001, Munich, Germany.

En el método de comparación IMEC, la solución de grabado al agua fuerte comprende HF, HNO₃ y varios aditivos. La temperatura de la solución de grabado al agua fuerte es 21 grados Centígrados. Las obleas de silicio permanecen en la solución de grabado al agua fuerte por 3 minutos.

Será apreciado a partir de la gráfica de la Fig. 5, que los valores de reflexión obtenidos con las obleas de silicio 1 texturizados con el método inventivo, que producen una reflectancia media del 23.8%, particularmente iniciando a las longitudes de onda de aproximadamente 600 nm, son hasta aproximadamente 2.5% más pequeños que aquellos obtenidos con las obleas de silicio texturizada de acuerdo con el método de comparación IMEC, que muestran una reflectancia media del 24.9%.

La siguiente tabla yuxtapone propiedades importantes para las obleas de silicio 1 texturizados de modo inventivo (isotextura UKN) y las obleas de silicio texturizados por el método de comparación IMEC (isotextura IMEC), comparados en cada caso con la textura con una solución de NaOH básica. Los datos para la isotextura IMEC se derivan de Duerinckx *et al.* Para cada uno de los grupos anteriores de obleas de silicio: FF = factor de llenado, J_{SC} = densidad de corriente de corto circuito, V_{OC} = voltaje terminal abierto y Eta = eficiencia.

	Isotextura UKN				Isotextura IMEC			
	FF %	J _{SC} mA/cm ²	V _{OC} mV	Eta %	FF %	J _{SC} mA/cm ²	V _{OC} mV	Eta %
NaOH	76,3	31,2	615,9	14,6	77,9	30,5	620	14,8
Isotextura	76,6	33,2	614,1	15,6	77,9	31,6	614	15,2
Mejoramiento relativo [%]	0,4	5,4	-0,3	6,8	0	3,6	-1	2,7

ES 2 314 393 T3

La Fig. 6 es una descripción fotográfica ampliada de una superficie de una oblea de silicio 1 texturizado con el método inventivo, con una notación de escala. Se puede apreciar a partir de la Fig. 6 que la textura de acuerdo con el método inventivo conduce en parte a alargamientos comparativamente, depresiones similares al cordón en una estructura superficial que reduce la reflexión claramente.

5

Se entiende que el método inventivo también puede ser utilizado con obleas de silicio monocristalinos o obleas de silicio tirados directamente a partir del fundido, así-llamado silicio en láminas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 314 393 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Método para la texturización de las superficies de obleas de silicio, que comprende las etapas de inmersión dla
oblea de silicio (1) en una solución de grabado al agua fuerte de agua, ácido fluorhídrico con una concentración de al
menos 50% y ácido nítrico con una concentración de al menos 65% y colocando una temperatura para la solución de
grabado al agua fuerte, **caracterizado** en que la solución de grabado al agua fuerte (4) comprende solamente 20% a
10 55% de agua, 10% a 40% de ácido fluorhídrico con una concentración de al menos 50% y 20% a 60% de ácido nítrico
con una concentración de al menos 65% y que la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte (4) está en el
rango de 0°C a 15°C.

15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** en que la solución de grabado al agua fuerte (4)
comprende 30% a 40% de agua, 15% a 30% de ácido fluorhídrico con una concentración de al menos 50% y 30% a
50% de ácido nítrico con una concentración de al menos 65%.

3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado** en que la temperatura de la
solución de grabado al agua fuerte (4) cae en el rango de 7°C a 9°C.

20 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** en que las obleas de silicio (1)
permanecen en la solución de grabado al agua fuerte (4) por un tiempo en el rango de 3 minutos a 5 minutos.

25 5. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** en que la solución de grabado al agua fuerte (4),
comprende 31% de agua, 23% de ácido fluorhídrico con una concentración de al menos 50% y 46% de ácido nítrico
con una concentración de al menos 65%, que la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte (4) es 8°C y
que las obleas de silicio (1) permanecen en la solución de grabado al agua fuerte (4) por un tiempo en el rango de 1.5
minutos a 2 minutos.

30 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** en que las obleas de silicio (1)
están sustancialmente orientados verticalmente y que la solución de grabado al agua fuerte (4) tiene un componente
de flujo.

7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** en que las obleas de silicio (1)
están sustancialmente orientados horizontalmente y que la solución de grabado al agua fuerte (4) está en reposo.

35 8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado** en que las obleas de silicio (1) se mueven a través de
la solución de grabado al agua fuerte (4).

40 9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** en que las obleas de silicio (1)
son multicristalinos.

45

50

55

60

65

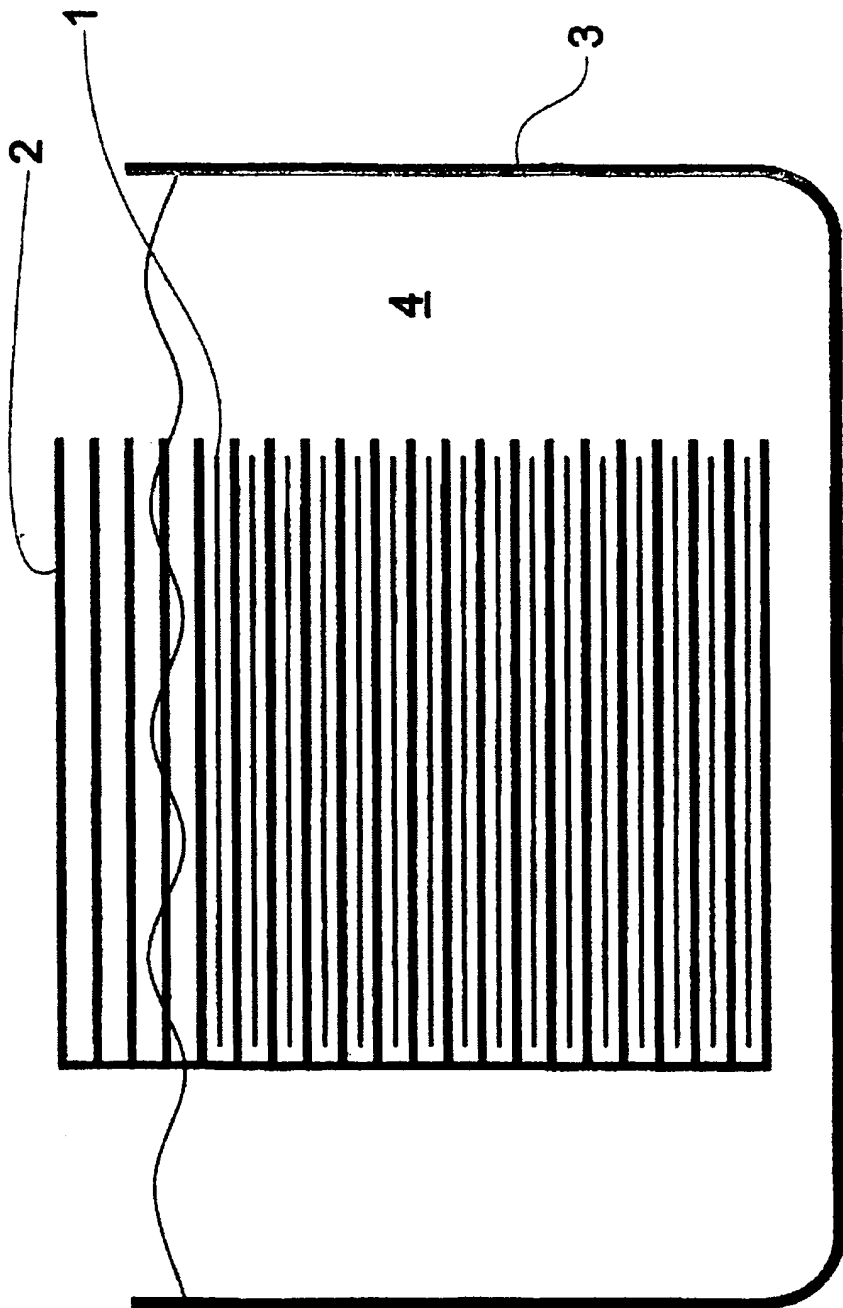


Fig. 1

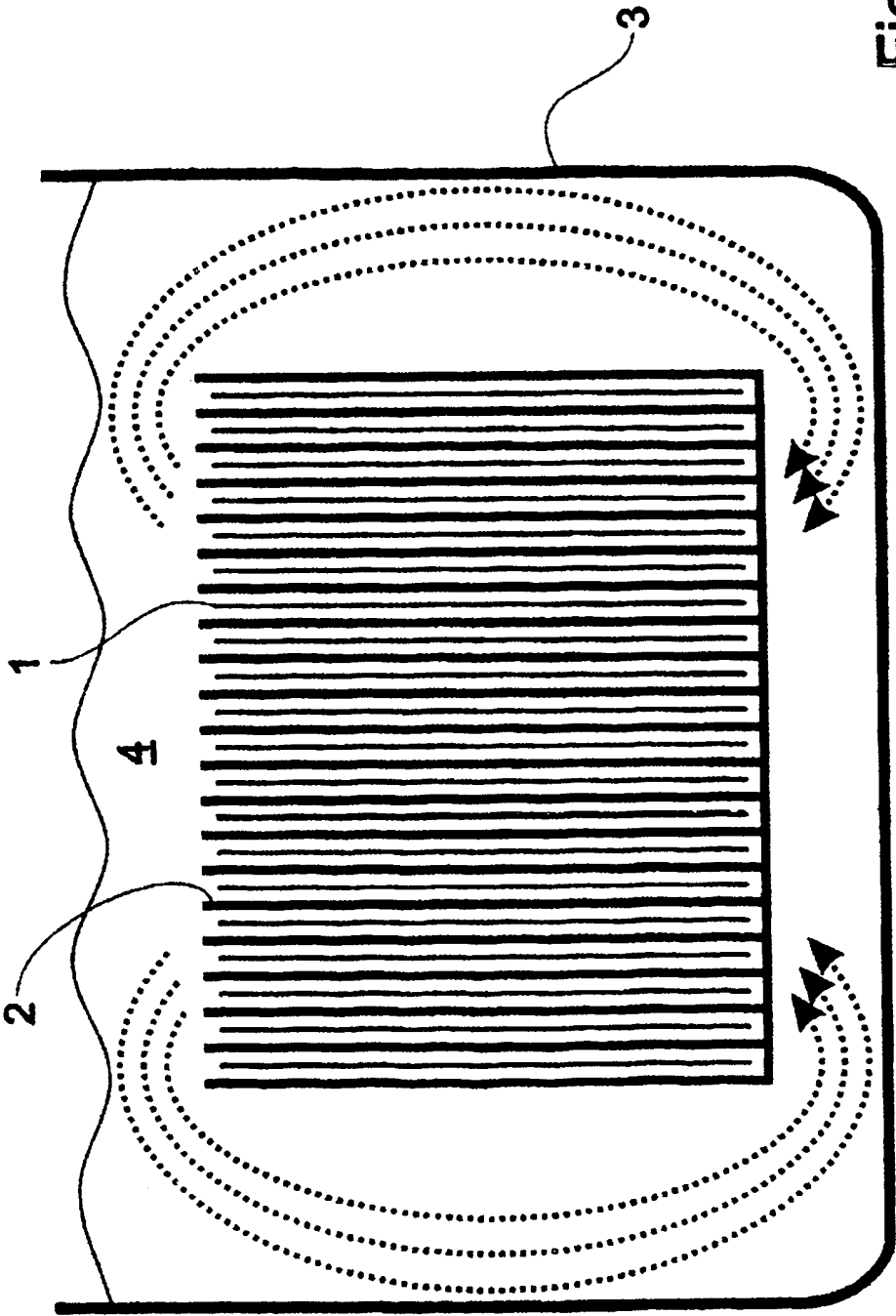


Fig. 2

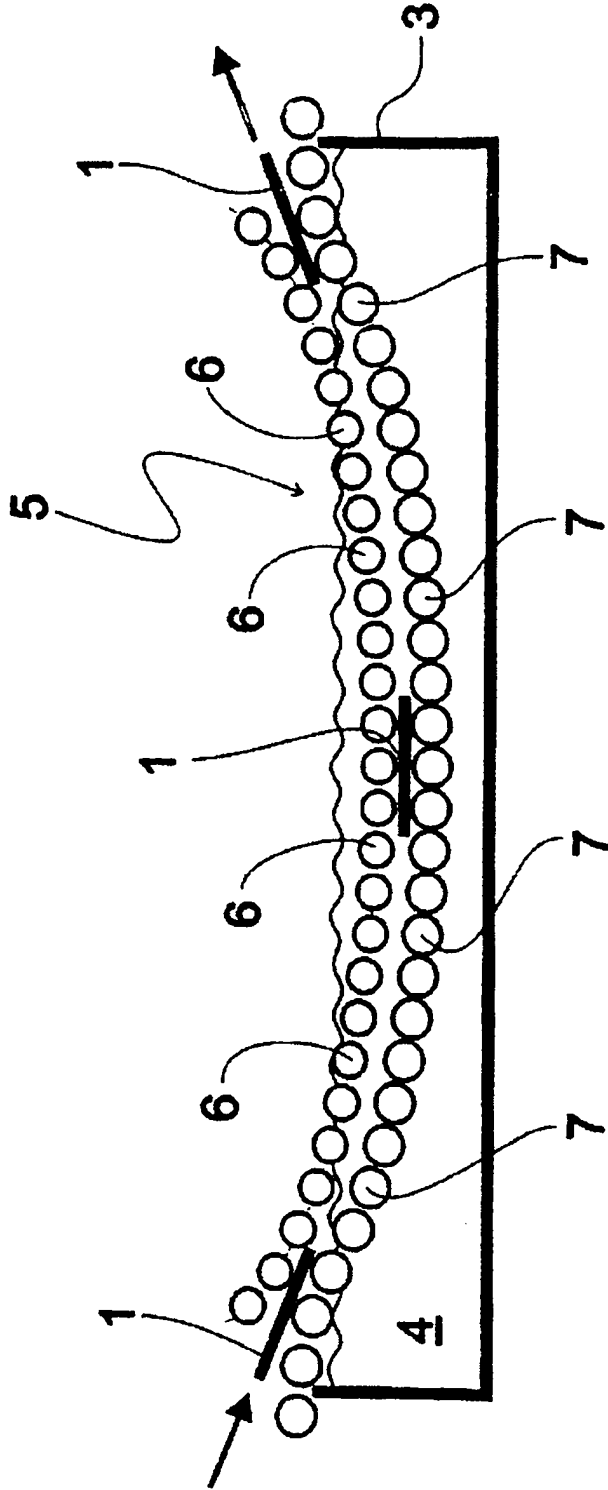


Fig. 3

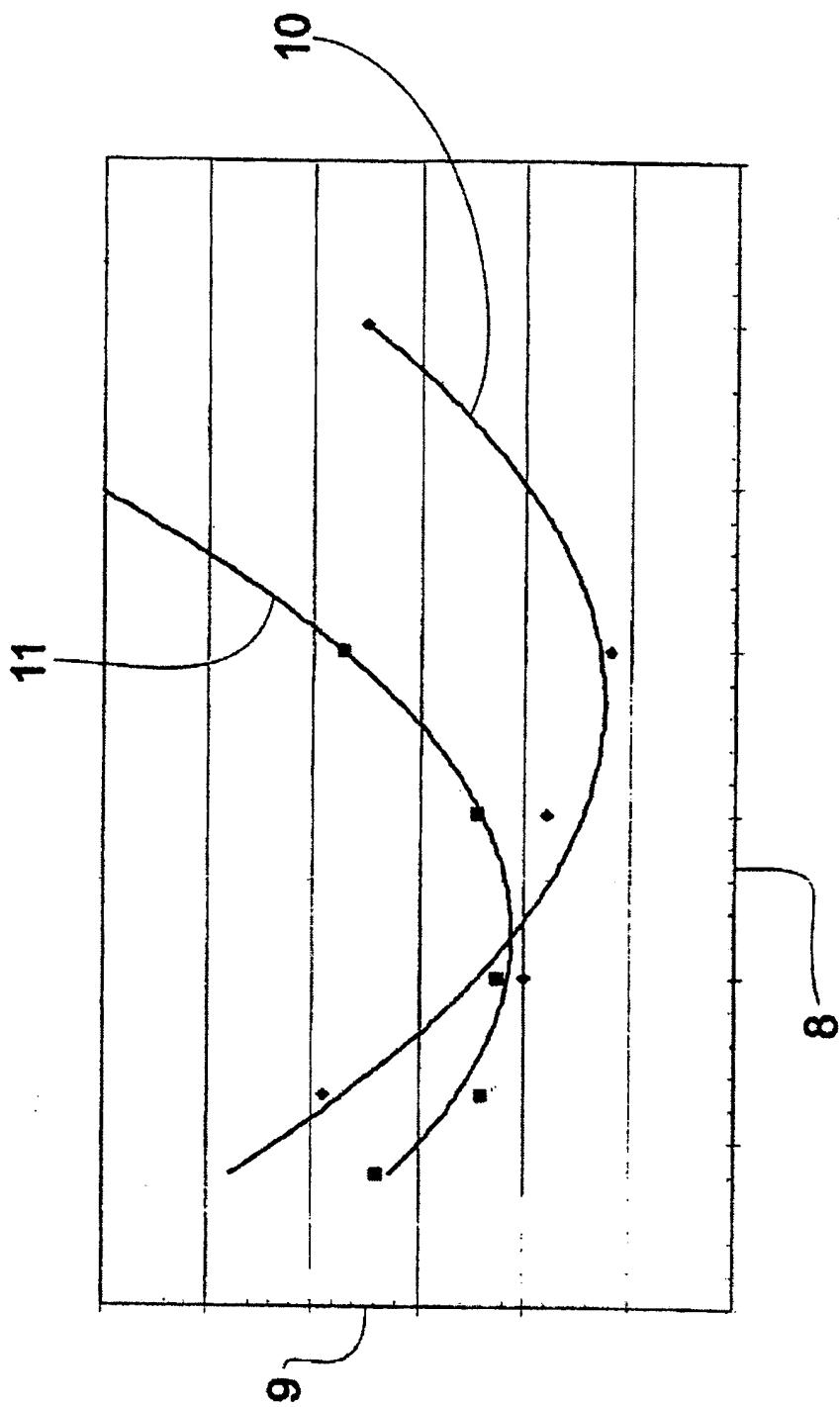


Fig. 4

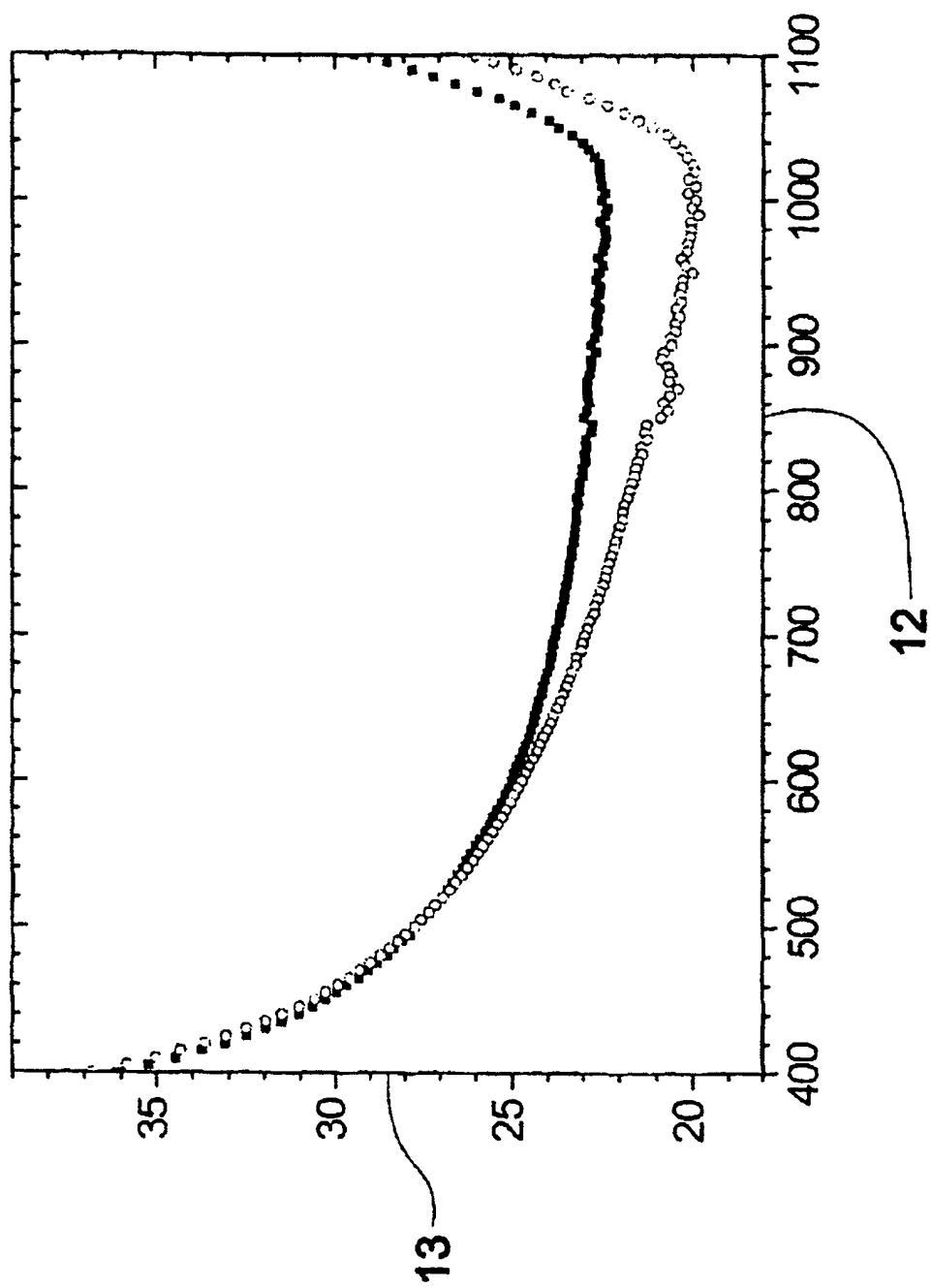
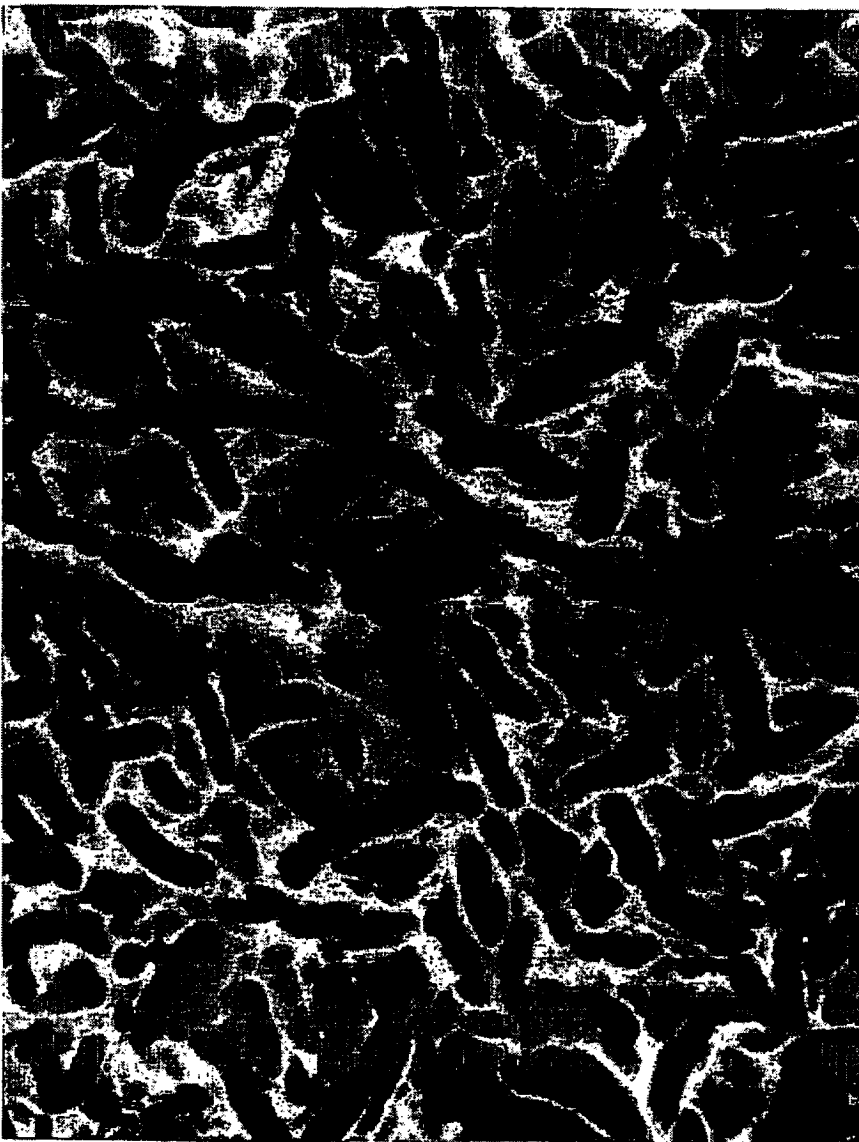


Fig. 5



10 μm

Fig. 6