

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 MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2004 PCT/DE2004/000835**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2004 WO04100244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2004 E 04728758 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.06.2018 EP 1620881**

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

30 Prioridad:

07.05.2003 DE 10320212

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

29.10.2018

73 Titular/es:

**UNIVERSITÄT KONSTANZ (100.0%)
Universitätsstrasse 10
78464 Konstanz, DE**

72 Inventor/es:

**HAUSER, ALEXANDER;
MELNYK, IHOR y
FATH, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

DESCRIPCIÓN

Método de texturización de las superficies de obleas de silicio

5 La invención se refiere a un método para texturizar para la estructuración reductora de reflectancia de 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 ajustando 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., fue publicado en las actas del 26th PVSC, Sep. 30 a Oct. 3, 1997, Anaheim, Calif., U.S.A. En este método previamente conocido, 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.

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.

Este objeto se logra en un procedimiento del tipo mencionado al principio según la reivindicación 1.

20 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 con una concentración de al menos 50% y 20% a 60% de ácido nítrico con una concentración de al menos 65%, 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.

25 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 con una concentración de al menos 50% y 30% a 50% de ácido nítrico con una concentración de al menos 65%.

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

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

35 En un ejemplo de realización preferido particularmente del método inventivo, la solución de grabado al agua fuerte comprende, en porcentaje, 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%, la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte es 8 grados Celsius, y las obleas de silicio permanecen en la solución de grabado al agua fuerte entre 1,5 y 2 minutos.

40 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.

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 que señala hacia arriba se texturiza particularmente bien por burbujas de gas en efervescencia relativamente rápida.

45 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.

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,

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,

5 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,

10 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

15 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" 1 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 orientadas 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 reflectancia.

20 FIG. 2 muestra en representación esquemática el acomodamiento de una oblea de silicio 1 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, se desprenden prematuramente y hacen efervescencia ascendente las burbujas de gas que se forman en ambas superficies de las obleas de silicio 1 durante el proceso de grabado al agua fuerte causando que ambas caras de las obleas de silicio 1 sean de textura uniforme.

30 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 se presenta un transportador de rodillos 5 que comprende un número de rodillos superiores 6 y rodillos inferiores 7 enfrentados a una distancia entre sí, accionados al menos parcialmente, por medio de los cuales las obleas de silicio 1 que han de ser texturizadas 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.

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

2 partes de agua (H₂O),

45 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 según la invención se mantiene de acuerdo con la invención entre aproximadamente 0 y aproximadamente 15 grados Celsius, preferiblemente entre aproximadamente 7 grados Celsius y aproximadamente 9 grados Celsius.

50 Por lo tanto, en caso de una solución de grabado al agua fuerte 4 no consumida durante el texturizado resulta un tiempo de proceso de aproximadamente 3 minutos inicialmente, aumentando a aproximadamente 5 minutos

después de la texturización de 550 obleas de silicio 1 con un tamaño de 12,5 x 12,5 cm² en aproximadamente 12 litros de solución de grabado al agua fuerte 4.

En una modalidad ejemplar particularmente preferida,

4 partes de agua (H₂O),

5 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 se mantiene a aproximadamente 8 grados Celsius. El tiempo de proceso en esta modalidad ejemplar particularmente preferida es entre 1,5 y 2 minutos.

10 El proceso de grabado al agua fuerte se monitorea pesando las obleas de silicio 1 texturizadas, antes y después del proceso de grabado al agua fuerte, en cuyo caso la duración correcta del proceso de grabado al agua fuerte se indica por una determinada pérdida de peso nominal dependiendo del tamaño de la oblea de silicio 1 en cuestión y del desgaste deseado por grabado. 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.

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

20 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 texturizadas 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.

25 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 texturizadas por el método de comparación.

30 La FIG. 5 muestra, en una gráfica, la dependencia de reflectancia de 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 1 texturizada con el método inventivo.

35 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 Wafers", de F. Duerinckx, L. Frisson, P. P. Michiels et al., publicado en el 17^o European Photovoltaic Solar Energy conference, Oct. 22-26, 2001, Múnich, Alemania.

40 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 Celsius. Las obleas de silicio permanecen en la solución de grabado al agua fuerte por 3 minutos.

45 Será apreciado a partir de la gráfica de la FIG. 5, que los valores de reflectancia obtenidos con las obleas de silicio 1 texturizadas 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%.

50 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.

	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

Los datos para la isotextura IMEC se derivan de Duerinckx et al.

Para cada uno de los grupos anteriores de obleas de silicio:

5 FF = factor de llenado,

J_{sc} = densidad de corriente de corto circuito,

V_{oc} = voltaje terminal abierto y

Eta = eficiencia.

10 La FIG. 6 es una descripción fotográfica ampliada de una superficie de una oblea de silicio 1 texturizada 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 depresiones proporcionalmente alargadas, similares a una cinta, provocadas en una pronunciada estructuración de la superficie que reduce la reflectancia.

REIVINDICACIONES

1. Método para la texturización para la estructuración reductora de reflectancia de las superficies de obleas de silicio, que comprende la etapa de inmersión de la oblea de silicio (1), donde las obleas de silicio (1) son policristalinas, 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 ajustando una temperatura para la solución de grabado al agua fuerte, caracterizado porque la solución de grabado al agua fuerte (4) comprende solamente 20% a 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 intervalo de 0°C a 15°C.
- 5
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque 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 porque la temperatura de la solución de grabado al agua fuerte (4) se encuentra entre 7° Celsius a 9°Celsius.
- 15 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las obleas de silicio (1) permanecen en la solución de grabado al agua fuerte (4) entre 3 minutos a 5 minutos.
5. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque 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) entre 1,5 minutos a 2 minutos.
- 20 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las obleas de silicio (1) están sustancialmente orientadas 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 porque las obleas de silicio (1) están sustancialmente orientadas horizontalmente y que la solución de grabado al agua fuerte (4) está inactiva.
- 25 8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque las obleas de silicio (1) se mueven a través de la solución de grabado al agua fuerte (4).

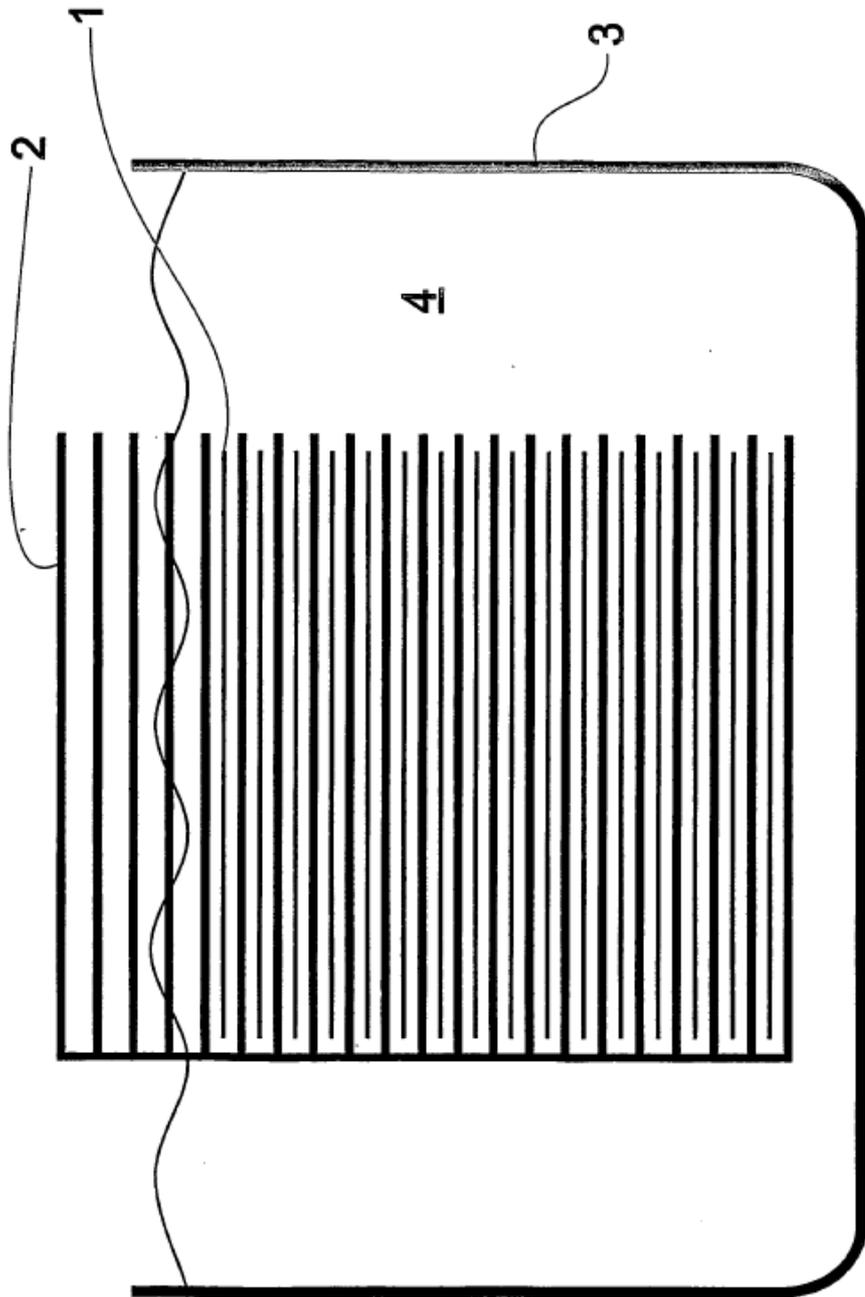


Fig. 1

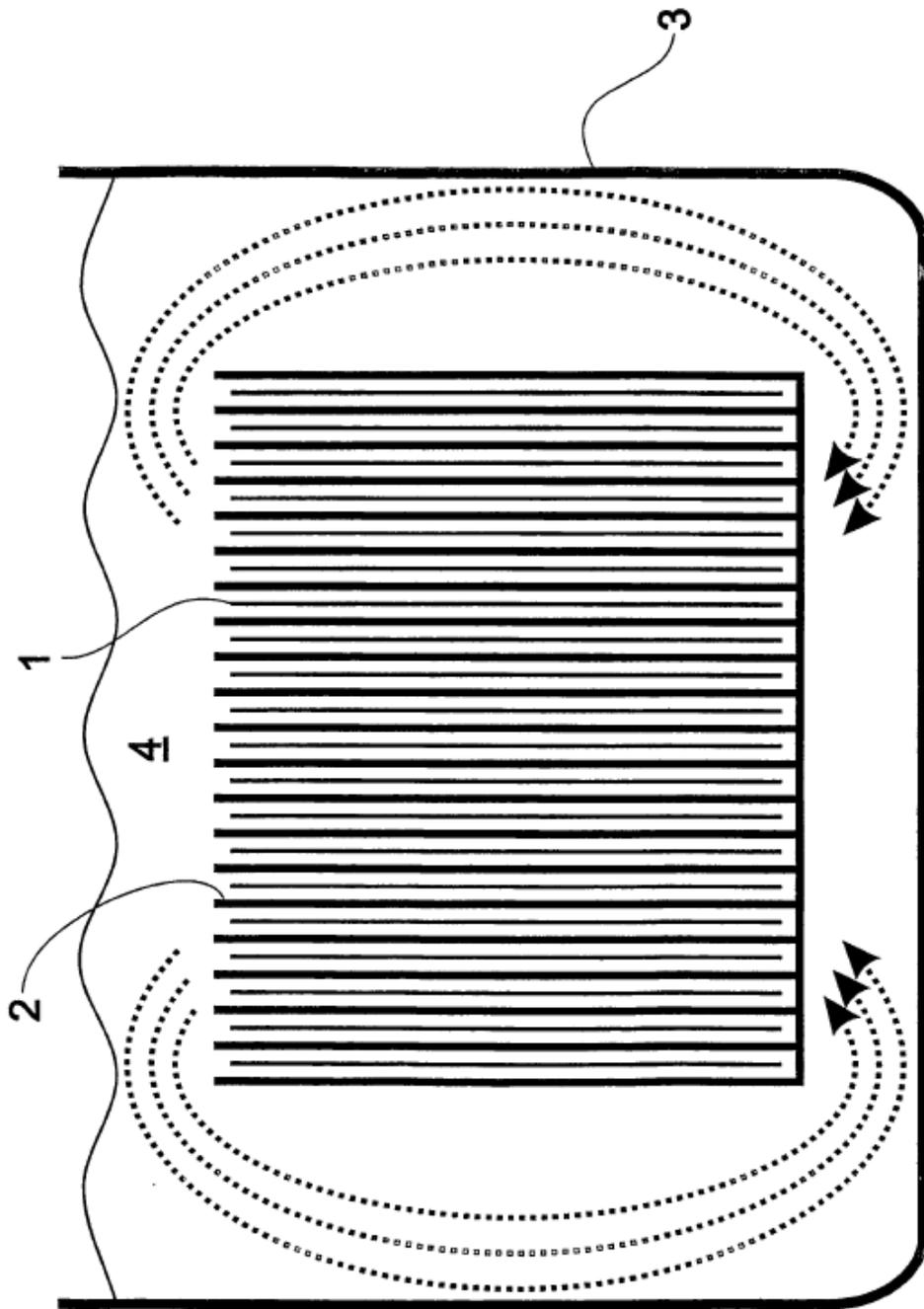


Fig. 2

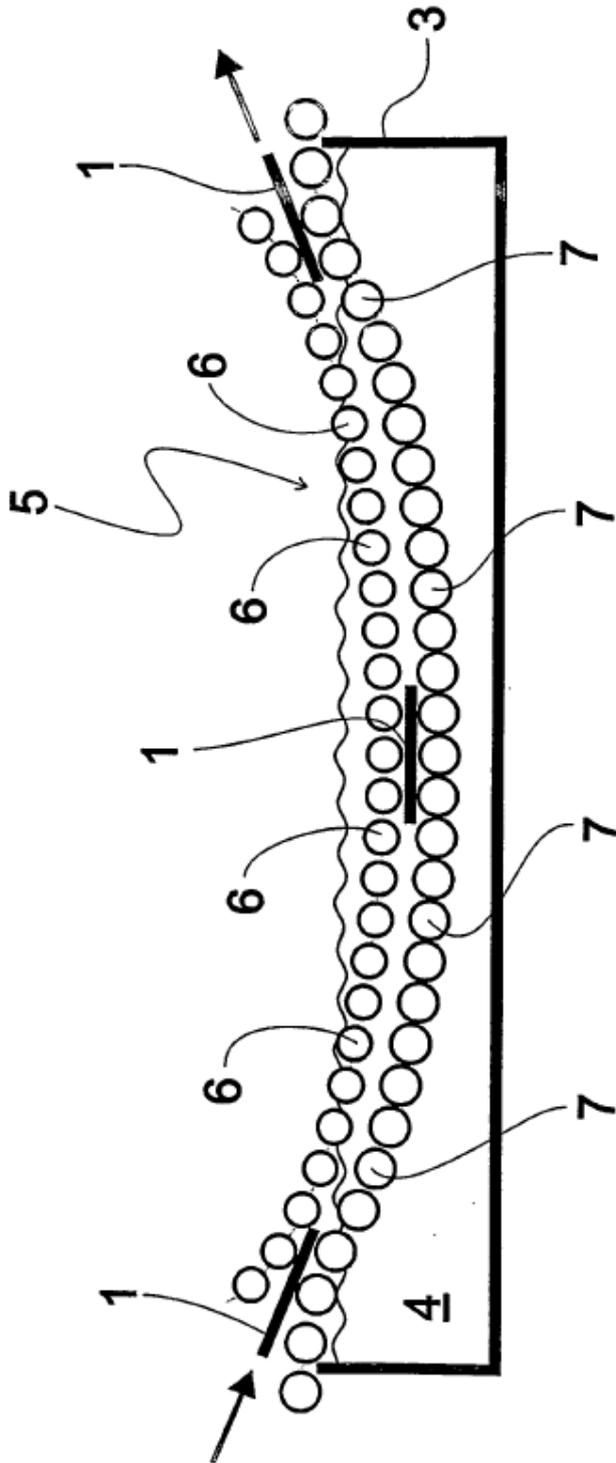


Fig. 3

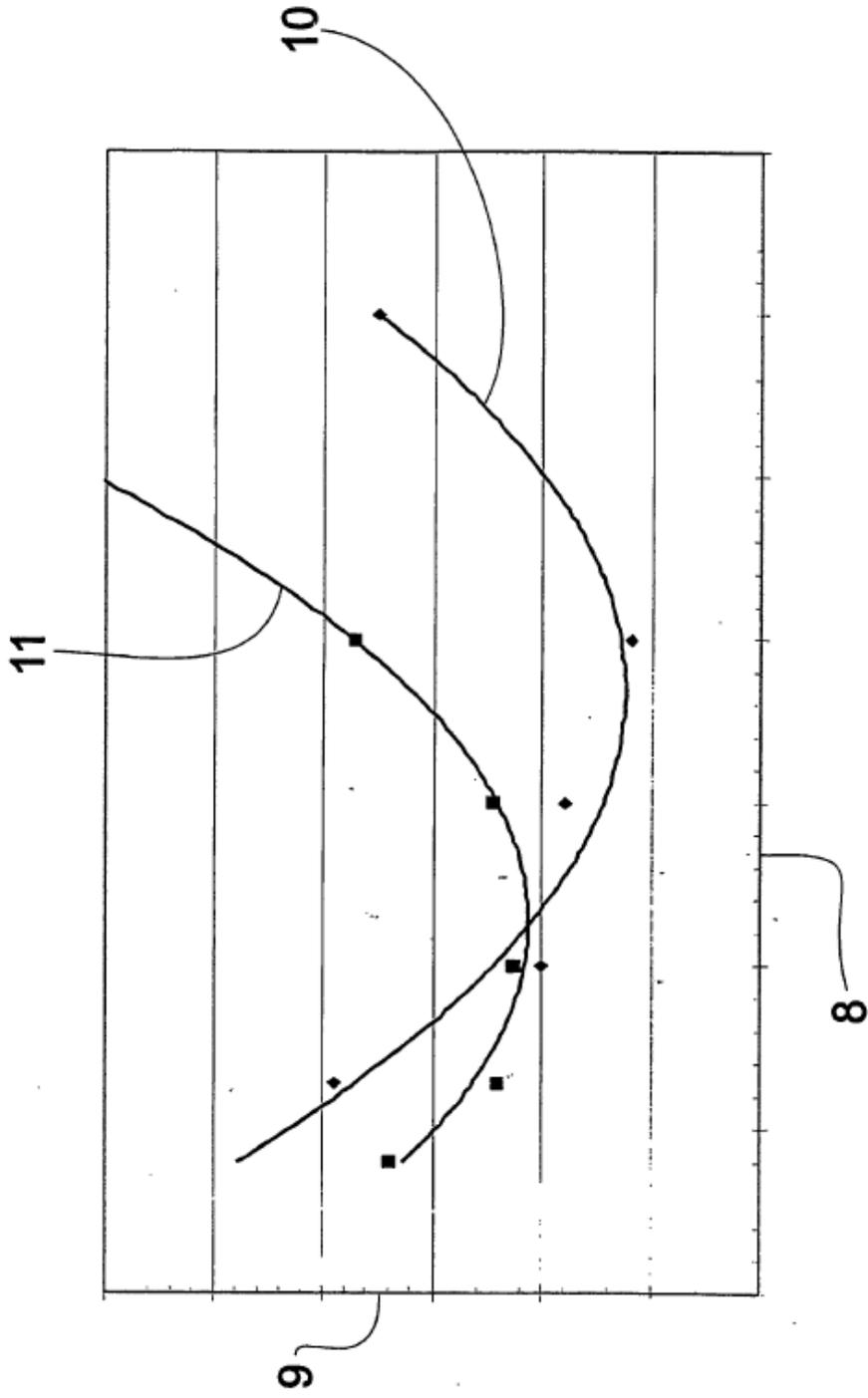


Fig. 4

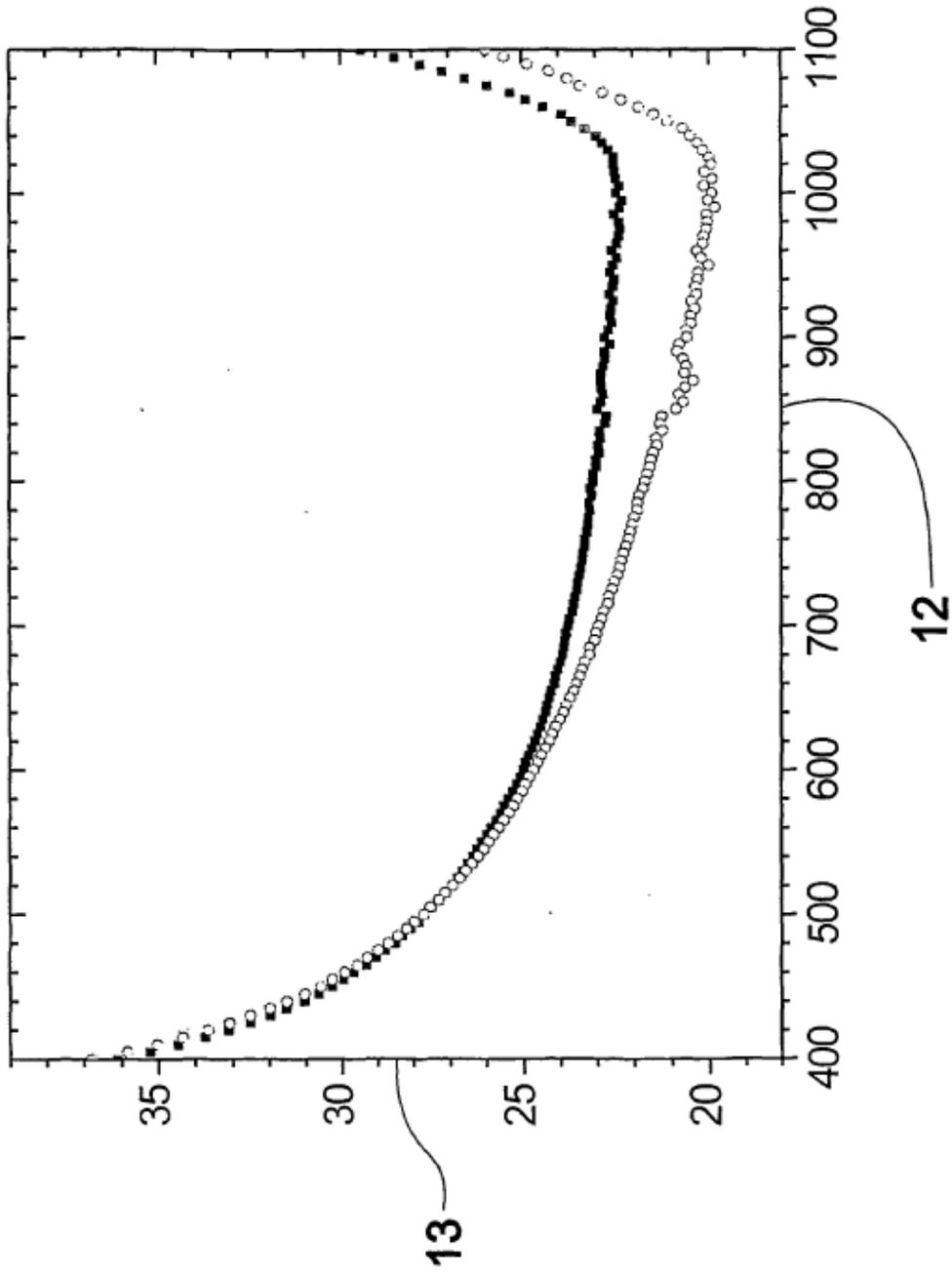


Fig. 5



Fig. 6