



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 602**

51 Int. Cl.:  
**C23C 18/16** (2006.01)  
**C25D 5/02** (2006.01)  
**C25D 7/12** (2006.01)  
**H01L 21/288** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08716322 .6**  
96 Fecha de presentación : **06.03.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2134887**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.12.2009**

54 Título: **Procedimiento para el procesamiento de precisión de sustratos y su uso.**

30 Prioridad: **06.03.2007 DE 10 2007 010 872**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.09.2011**

73 Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung  
der angewandten Forschung e.V.  
Hansastraße 27C  
80686 München, DE  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

72 Inventor/es: **Mayer, Kuno;  
Aleman, Monica;  
Kray, Daniel;  
Glunz, Stefan;  
Mette, Ansgar;  
Preu, Ralf y  
Grohe, Andreas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 602 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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el procesamiento de precisión de sustratos y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento para la microestructuración, dopado y al menos aplicación por zonas de una capa de nucleación simultáneas, de forma particular para la microestructuración de capas finas, la incorporación de dopantes localmente así como la aplicación local de una capa de nucleación metálica, en el que se hace incidir un láser asistido por líquidos, es decir, una irradiación láser de un sustrato, que esta cubierto en las zonas que se van a procesar por un líquido reactivo adecuado. Según cada aplicación se pueden ajustar a este respecto el líquido, la fuente láser así como los parámetros del procedimiento. De forma particular se puede usar el procedimiento con distintas combinaciones de láser-productos químicos para el procesamiento de celdas solares, microestructurándose 10 capas dieléctricas y simultáneamente o sucesivamente se puede realizar además un dopado local y una deposición de capa de nucleación para el contacto dieléctrico.

15 La fabricación de celdas solares está relacionada con una pluralidad de etapas de proceso para el procesamiento de precisión de obleas. Para ello se consideran, entre otros, la difusión de emisores, la aplicación de una capa dieléctrica así como su microestructuración, el dopado de la oblea, la aplicación de un contacto en la cara posterior, la aplicación de una capa de nucleación así como su engrosamiento.

20 En la microestructuración de capas dieléctricas de celdas solares convencionales se aplica en la mayoría de los casos un proceso de quemado, en el que se quema una pasta de impresión que contiene frita de vidrio aplicada localmente mediante una etapa de temperatura a aproximadamente 800 a 900° C a través de la capa de SiN<sub>x</sub> subyacente. De forma alternativa la capa de SiN<sub>x</sub> se ablaciona localmente mediante irradiación con un láser y se separa a continuación químicamente por vía húmeda de los daños en cristal generados.

25 En la microestructuración para procesos de enmascaramiento se selecciona normalmente una forma de proceder en varias etapas, por ejemplo, mediante impresiones de una pasta resistente y una etapa química por vía húmeda subsiguiente. Además se separa a continuación la pasta de enmascaramiento químicamente por vía húmeda. De forma análoga es posible una microestructuración mediante fotolitografía, es decir, aplicación (pulverización/centrifugación) de una pintura sensible a la luz, exposición a luz de la estructura deseada mediante una máscara de sombras, desarrollo y desprendimiento de las zonas expuesta a luz (pintura positiva) o no expuestas a luz (pintura negativa), separación química por vía húmeda o con técnicas de plasma de la capa dieléctrica en las zonas abiertas, separación química por vía húmeda de la pintura.

30 En el dopado de emisores selectivos se hace reaccionar un emisor selectivo en una concepción de celda solar de BP Solar. Mediante la irradiación láser se ejecutan hendiduras en la cara anterior recubierta con SiN<sub>x</sub>, separándose químicamente por vía húmeda los daños por láser generados y llevándose a cabo a continuación mediante una difusión de POCl<sub>3</sub> el dopado local (de emisores selectivos).

35 El estado de la técnica más novedoso lo representa a este respecto el concepto de dopado por láser (Ametowobla M., Esturo-Bretón A., Köhler J.R., Werner J.H.: "Laser Processing of Silicon Solar Cells", IEEE (2005)). A este respecto se aplica sobre la superficie de la oblea una capa cerrada de una sustancia que contiene fósforo, que configura ahí durante una etapa de templado un vidrio de silicato de fósforo. Se incorpora el fósforo en el silicio mediante calentamiento local con ayuda de un haz láser. El vidrio de fósforo se debe separar tras la etapa de dopado en una etapa parcial adicional por lo general mediante decapado con mezclas de ácido fluorhídrico.

40 El estado de la técnica en la aplicación de contactos en las capas delanteras de celdas solares clásicas es la impresión de capas de SiN<sub>x</sub> con una pasta metálica que contiene frita de vidrio, que contiene por lo general plata o estaño como metal de contacto. Como técnica de impresión preferente sirve a este respecto el procedimiento de serigrafado. Tras la aplicación se seca la pasta en primer lugar, incorporando el disolvente orgánico y luego se quema a temperaturas elevadas (900° C). A continuación de esta etapa de sinterizado la frita de vidrio ataca la capa de SiN<sub>x</sub>, se desprende localmente y hace posible con ello la configuración de un contacto silicio-metal. El contacto metálico se puede engrosar 45 para la reducción de la resistencia a la conducción a continuación por vía galvánica, antes de que se puedan soldar los contactos de las caras delanteras.

Es desventajoso en este procedimiento la elevada resistencia de contacto a que da lugar la frita de vidrio ( $> 10^{-3} \Omega\text{cm}^2$ ) y las elevadas temperaturas de proceso requeridas que pueden reducir la calidad de las capas de pasivación, así como también el sustrato de silicio.

50 Una posibilidad favorable de abrir localmente la capa de SiN<sub>x</sub> consiste en el uso de fotolitografía combinada con procedimientos de decapado químico por vía húmeda. A este respecto se aplica en primer lugar una capa de laca fotosensible sobre la oblea y se estructura mediante irradiación UV. Esto es seguido de una etapa de decapado químico por vía húmeda en un sistema de productos químicos que contiene ácido fluorhídrico, que elimina el SiN<sub>x</sub> en las posiciones en las que se abrió la laca fotosensible. Una gran desventaja de este procedimiento es el enorme

despliegue técnico y los costes relacionados. Además no se puede conseguir con este procedimiento suficiente rendimiento para la producción de celdas solares comerciales. Adicionalmente con algunos nitruros no se puede usar el procedimiento aquí descrito ya que las tasas de decapado de los sistemas de decapado usados son demasiado bajas en el marco de parámetros dados en el procedimiento químico por vía húmeda clásico.

5 El principio de la remoción exenta de daños del nitruro de silicio en este procedimiento se basa en que el haz láser calienta el nitruro de silicio con una elección adecuada de los parámetros del láser, de modo que se da una reacción con el ácido fosfórico conducido junto con el chorro de líquido, mientras que por debajo de la capa de nitruro de silicio subyacente permanece a salvo del ataque la capa emisora de silicio de algunos nanómetros de espesor.

10 De este modo se pueden abrir puntos de contacto en el nitruro de silicio de forma más económica que con los demás procedimientos aquí descritos. Sin embargo se mantiene sin resolver el problema de un contacto metálico con resistencia de contacto lo más baja posible. La configuración de un contacto metálico se realiza ya en este caso en etapas de proceso subsiguientes adicionales.

15 La deposición de níquel sin corriente se prefiere en la actualidad a la deposición galvánica de níquel debido a múltiples ventajas, de las cuales son de citar sobre todo algunos aspectos (Pearlstein, F: Electroless Plating in: "Modern Electroplating", 3ª edición, Ed.: Frederick Lowerheim, Wiley (1974), 710-744):

- Es posible una deposición más uniforme sin preferencia por zonas o cantos expuestos topográficamente.
- Las capas que se han depositado sin corriente poseen menores porosidades que las depositadas galvánicamente.
- 20 - No se requiere introducción de corriente y puesta en contacto. Esto significa una simplificación técnica considerable frente a la deposición galvánica.
- Son también posibles deposiciones directas sobre materiales no conductores.
- Las capas depositadas poseen propiedades químicas y mecánicas uniformes.

Son componentes esenciales de baños de níquel:

- 1) Una sal de níquel, por ejemplo,  $\text{NiCl}_2 \cdot (x \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot (x \text{H}_2\text{O})$ , etc.
- 25 2) Un agente reductor (sobre todo un hipofosfito,  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  o boranos, por ejemplo  $\text{B}_2\text{H}_6$ )
- 3) Una o varias sales de ácidos orgánicos, que son formadores de complejos para iones de Ni y simultáneamente tampones.

Como ejemplos son de citar aquí: distintos citratos, tartratos, lactatos, acetatos, etc.

30 El proceso de deposición se realiza mediante deshidrogenación catalítica de hipofosfito unido a una transferencia de iones hidruro sobre la superficie catalítica y a continuación reacción de iones hidruro con iones de  $\text{Ni}^{2+}$ .

Los baños de níquel clásicos para la deposición sin corriente de níquel poseen altas inestabilidades que conducen en la práctica entre otros frecuentemente a la precipitación indeseada de níquel.

35 En la deposición de níquel sin corriente se sumerge la superficie que se va a recubrir con níquel de la pieza en una solución de níquel calentada. Sin embargo tiene lugar sólo una deposición de níquel en aquellos puntos en los que actúa catalíticamente la superficie de la pieza. En la deposición de níquel sin corriente clásica se asegura esto de modo que las zonas que se van a recubrir se encuentren provistas con otra capa de nucleación de metal, por lo general con un metal de platino, por ejemplo Pd o Pt. Una alternativa favorable en costes es la nucleación con estaño.

40 Nuevos trabajos han demostrado que también pueden actuar catalíticamente superficies de semiconductores en la deposición sin corriente de níquel siempre que estén muy dopados, presenten daños cristalinos locales que fuesen provocados por ejemplo por irradiación con luz láser o acción mecánica o posean una superficie efectiva muy grande, por ejemplo por una constitución fuertemente porosa. También pueden actuar por catálisis localmente por irradiación con luz láser u otras radiaciones de alta energía pares de electrones/huecos generados.

45 Wang J., Xudong F., Zuzhan Y., Zhao G: "Laser-induced selective deposition of Ni-P alloy on silicon, Applied Surface Science 84 (1995) 383-389", han depositado de este modo níquel de un baño de níquel clásico sobre silicio de tipo p poroso, iluminando la superficie localmente con un láser de iones de  $\text{Ar}^+$  de longitud de onda  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  y potencias de láser entre  $65 \text{ W/cm}^2$  y  $88 \text{ W/cm}^2$  con la duración de 15 a 30 minutos.

Del documento US 5.059.449 se conoce un procedimiento en el que tanto semiconductores, metales como

5 superficies de aislantes se pueden revestir sin corriente con una capa metálica evitando el uso de agentes reductores que contienen fósforo clásicos como, por ejemplo, hipofosfito. La superficie del sustrato se irradia a este respecto con un láser a través de una solución de sal metálica, provocando la luz láser localmente una degradación térmica de distintos compuestos de hidrógeno en la solución. El hidrógeno formado de este modo sirve a este respecto como agente reductor para el níquel. Fuentes de hidrógeno preferidas son amoníaco y ciclohexanol.

El procesamiento más avanzado hasta ahora de contactos en las caras delanteras en celdas solares de silicio comerciales se realiza en las denominadas celdas solares BC ("buried contact") como, por ejemplo, la celda solar SATURN® de la compañía BP Solarex.

10 Después de una difusión de emisores clásica con  $\text{POCl}_3$  como fuente de fósforo y subsiguiente aplicación de una capa antirreflexiva con procedimientos PECVD se recortan aquí con ayuda de un haz láser seco hendiduras de 50  $\mu\text{m}$  de profundidad como máximo y de 20 a 30  $\mu\text{m}$  de anchura a través del emisor en la masa de silicio que se encuentra debajo. El material que se daña a este respecto se elimina en el marco de una etapa de decapado subsiguiente de las hendiduras de corte. Sigue una segunda etapa de difusión tras la cual se genera una zona muy dopada ( $n^{++}$ ) en las hendiduras y sobre la parte posterior de la oblea. La capa antirreflexiva en la parte delantera protege el emisor plano de otras entradas de átomos dopantes. Tras la etapa de difusión se separa el vidrio de silicato de fósforo de las hendiduras mediante una etapa de decapado con soluciones que contiene ácido fluorhídrico. En las paredes muy dopadas de las hendiduras se deposita níquel sin corriente en forma de una capa fina pero cerrada. El cobre depositado por galvanización en las hendiduras sirve como contacto metálico en las celdas solares fabricadas de esta forma.

20 Las celdas solares BC presentan frente a las celdas solares clásicas con contactos de serigrafía una serie de ventajas decisivas (Green M.A., Wenham S.R., Zhao J., Bowden S., Milne A.M., Taouk M., Zhang F.: "Present Status of Buried Contact Solar Cells", IEEE Transactions on Electron Devices, (1991), 46-53):

- 1) Con el uso de láser como instrumento de microestructuración se pueden conseguir en el contacto estructuras esencialmente más finas que con la técnica de serigrafiado.
- 25 2) La mezcla de metales depositada en las hendiduras seleccionadas para el contacto dispone de una mayor conductividad que los contactos sinterizados de pastas de plata. La mayor conductividad eléctrica de los contactos conduce de nuevo a una reducción de la resistencia en serie de las celdas solares.
- 3) Si bien se aumenta la superficie de contacto se reducen las pérdidas de sombreado en las superficies de las celdas solares provocadas por los contactos. Un menor sombreado significa al mismo tiempo un aumento de la corriente de cortocircuito.
- 30 4) La zona altamente dopada en torno a los contactos forma una barrera de difusión efectiva para el portador de carga minoritario y esto es muy perjudicial para las celdas solares de silicio, sin embargo aquí se usó cobre como metal de contacto.

35 El documento US 2004/0242019 A1 se refiere a un procedimiento para el decapado de capas de pasivación y antirreflexión de nitruro de silicio. Adicionalmente se describe un medio decapante, su uso así como una celda solar.

40 El documento DE 102005032807 A1 se refiere a medios decapantes y dopantes combinados para capas de dióxido de silicio y silicio subyacente. Adicionalmente se describe un procedimiento para el decapado de capas de pasivación y antirreflexión de dióxido de silicio en celdas solares, un medio decapante, su uso así como una celda solar fabricada correspondientemente.

Partiendo de esto fue objeto de la presente invención la realización industrial de las etapas de procedimiento individuales para el procesamiento de precisión de sustratos, de forma particular obleas, para simplificar y hacer posible al mismo tiempo una precisión mayor de estas etapas de proceso.

45 Este objetivo se consigue con el procedimiento con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes adicionales muestran perfeccionamientos ventajosos.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para la microestructuración, dopado y al menos aplicación por zonas de una capa de nucleación simultáneas de sustratos, en el que se conduce un haz láser dirigido a una superficie del sustrato por las zonas que se van a procesar del sustrato, en donde el sustrato está cubierto al menos en las zonas que se van a procesar del sustrato por un líquido que contiene un reactivo de procesamiento y como reactivos de procesamiento están contenidos en el líquido un agente decapante, un dopante, al menos un compuesto metálico y un agente reductor.

El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en el láser asistido por líquido y usa según cada aplicación

líquidos con distintos reactivos de procesamiento o distintas fuentes láser. De estas posibilidades resultan secuencias de proceso ventajosas para la fabricación de celdas solares.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se basa en que se cubre el sustrato con un líquido que contiene un reactivo de procesamiento al menos parcialmente, controlando exactamente de forma ventajosa el grosor de la capa de líquido en esta zona e impidiendo a este respecto que se generen movimientos de ondas o de líquido. Se dirige un haz láser a esta zona del sustrato y se focaliza teniendo en cuenta la reflexión, refracción y dispersión en la superficie del líquido sobre el sustrato. De este modo se pueden iniciar reacciones termo- y fotoquímicas en las zonas irradiadas, procurando el calentamiento local del material con una corriente de convección local y con ello un buen intercambio de productos químicos reactivos.

10 De acuerdo con la invención la luz láser cumple distintos objetivos: por un lado puede producir calentamiento localmente en los puntos de incidencia sobre la superficie de sustrato, de forma opcional fundir y en caso extremo vaporizar. Mediante la presencia simultánea de productos químicos en las superficies del sustrato calentadas se pueden activar procesos químicos que no transcurren en condiciones estándar ya que se inhiben cinéticamente o no son favorables termodinámicamente. Además del efecto térmico de la luz láser es posible también una activación fotoquímica que haga que la luz láser genere en la superficie del sustrato, por ejemplo, pares de electrones-huecos, que pueden fomentar o incluso hacer ya posible el transcurso de reacciones redox en esta zona.

La capa de líquido hace posible a este respecto mediante corrientes de convección locales fuertes un intercambio de líquido rápido así como un enfriamiento más efectivo en comparación con el procedimiento láser en atmósfera de gas protector.

20 El haz láser y la capa de líquido forman conjuntamente una nueva herramienta de proceso que supera en su combinación principalmente a los sistemas individuales de los que se compone.

Todos los procesos químicos que se desarrollan en la microestructuración, dopado o metalización de celdas solares de silicio tienen lugar a temperaturas elevadas. Esto significa por el contrario que los productos químicos requeridos no reaccionan o sólo lo hacen difícilmente en las condiciones estándar.

25 SiN<sub>x</sub> El que se usa sobre todo como capa antirreflexiva en celdas solares de silicio, se puede decapar propiamente a temperaturas muy elevadas para líquidos (por encima de 150° C) sólo con tasas de decapado muy bajas de sólo algunos 100 nm hasta pocos µm por hora. Partículas de decapado agresivas es por lo general el protón que puede proceder de los distintos ácidos; sin embargo se usa sobre todo ácido fosfórico concentrado debido a las temperaturas elevadas requeridas por el proceso de decapado, cuyo punto de ebullición se encuentra en aprox. 180° C, presentando entre todos los ácidos industriales que se adquieren fácilmente en el mercado el mayor punto de ebullición. La reacción de decapado discurre según el esquema:



Los baños de galvanizado de níquel clásicos trabajan a temperaturas de al menos 70° C, la mayoría de las veces sin embargo en función de cada composición de forma efectiva ya a partir de 90 - 100° C.

35 La formación del vidrio de silicato de fósforo a partir de cloruro de fosforilo POCl<sub>3</sub> o ácido fosfórico con difusión de fósforo subsiguiente se realiza a temperaturas superiores a 800° C.

Los reactivos usados en las etapas de proceso individuales presentan paralelismos químicos claros: en las tres etapas de proceso se usan sustancias que contienen fósforo, sin embargo con estados de oxidación parcialmente distintos del fósforo. Este posee en el ácido fosfórico el estado de oxidación +V mientras que en el hipofosfito presenta el estado de oxidación +I y es un fuerte agente reductor, mientras que el ión hidrogenofosfato no muestra una fuerte tendencia a la reducción ni a la oxidación. La tendencia a la reducción del hipofosfito depende del valor de pH de la solución; en soluciones básicas es mayor que en medio neutro o ácido. Por el contrario el efecto de decapado del ácido fosfórico es válido sobre el nitruro de silicio sólo en soluciones ácidas. En la formación de vidrio de silicato de fósforo el valor del pH de la sustancia que contiene fósforo usada es menos importante que la saturación de las valencias del fósforo con átomos de oxígeno. Estas son necesarias para la formación de redes en el vidrio de silicato de fósforo, donde se forman los puentes de unión entre los átomos de silicio y los de fósforo. En correspondencia el ácido fosfórico es un formador de vidrio mejor que, por ejemplo, el ácido fosforoso o hipofosfito, por ejemplo. La vitrificación del cloruro de fosforilo pobre en oxígeno se realiza por este motivo sólo en una atmósfera que contiene oxígeno.

50 La composición de los medios de reacción individuales, la química del fósforo y sus compuestos de oxígeno así como el hecho de que se requieren en las tres etapas de proceso temperaturas parcialmente muy altas, hace posible una simplificación de las tres etapas de proceso: estructuración del nitruro, dopado del fósforo y metalización de celdas solares de silicio en una única etapa a alta temperatura.

Preferiblemente se sumerge el sustrato en el líquido que contiene el reactivo de procesamiento.

Preferiblemente el sustrato se selecciona del grupo constituido por silicio, vidrio, metal, cerámica, plástico y sus materiales compuestos. El sustrato puede presentar preferiblemente a este respecto en la superficie que se va a tratar también uno o varios recubrimientos. A tal fin se consideran recubrimientos de  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{SiC}_x$ .

Como tipos de láser que se pueden usar se tienen en cuenta distintos láser de partículas sólidas, de forma particular los usados frecuentemente comercialmente láser Nd:YAG de longitudes de onda de 1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm y 213 nm, láser de diodos con longitudes de onda  $< 1000$  nm, láser de iones de argón de longitud de onda de 514 a 458 nm y láser Excimer (longitudes de onda: 157-351 nm).

La calidad de la microestructuración tiende a aumentar con longitudes de onda decrecientes ya que aumentando la energía inducida con el láser en la capa de superficie se concentra cada vez más en la superficie, lo que tiende a la reducción de la zona de influencia térmica y relacionado con esto conduce a la reducción del daño cristalino en el material, sobre todo en el silicio dopado con fósforo por debajo de la capa de pasivación. Especialmente se demuestran efectivos a este respecto láser azul y láser en la zona de UV cercano (por ejemplo, 355 nm) y láser con longitudes de pulso en el intervalo de femtosegundos a nanosegundos.

Por el contrario para la etapa de dopado son más adecuados láser infrarrojos ya que poseen una mayor profundidad de penetración que el láser UV y pueden producir de este modo zonas de fusión más profundas que permiten una mayor profundidad de dopado.

Mediante el uso de luz láser particularmente de onda corta se da adicionalmente la opción de una generación directa de pares de electrones / huecos en el silicio, que se pueden usar para el proceso electroquímico en la deposición de níquel. De este modo pueden contribuir, por ejemplo, electrones libres generados por luz láser en el silicio adicionalmente al proceso redox ya descrito anteriormente de iones de níquel con ácido fosforoso o hipofosfito directamente a la reducción de níquel en la superficie. Esta generación de electrones / huecos se puede mantener permanentemente mediante iluminación permanente de la muestra con longitudes de onda definidas (de forma particular en el UV próximo con  $\lambda \leq 355$  nm) durante el proceso de estructuración y favorecen el proceso de formación persistente de núcleo metálico.

A tal fin se puede usar la propiedad de celdas solares para separar mediante el solapamiento p-n los portadores de sobrecarga y con ello cargar negativamente la superficie conductora n.

Una variante adicional preferida del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el haz láser se ajuste activamente en forma de pulso temporal y/o espacial. A tal fin se considera la forma de de cabeza plana, un perfil en M o un pulso rectangular.

La microestructuración, dopado y aplicación al menos por zonas simultáneos de acuerdo con la invención de una capa de nucleación puede comprender en una primera variante preferida una difusión de emisor de un dopante en una oblea de silicio como sustrato.

Mediante el calentamiento local del sustrato con el haz láser pueden generarse dentro de esta zona limitada las temperaturas necesarias para la difusión en el sustrato y se incorporan los dopantes. Debido a que la difusión a temperaturas bajas se realiza sólo con extrema lentitud, se consigue sólo un dopado del sustrato en la zona de la irradiación láser en cuestión mientras que no se genera cambio alguno en las zonas limítrofes del sustrato.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se evita un daño al cristal en el dopado local ya que con la irradiación láser se puede mantener la temperatura de la superficie por debajo del punto de fusión. Adicionalmente se evita una carga de temperatura de todo el sustrato.

En lo referente a los dopantes contenidos en el líquido se pueden usar sobre todo dopantes conocidos del estado de la técnica. Son especialmente preferidos aquí dopantes seleccionados del grupo constituido por fósforo, boro, indio, galio y mezclas de los mismos.

Una variante preferida adicional prevé que antes o después de una de la etapas para el procesamiento de precisión del sustrato se deposite una capa dieléctrica sobre el sustrato. Esta capa sirve para la pasivación del sustrato.

La capa dieléctrica se selecciona a este respecto preferiblemente del grupo constituido por  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiC}_x$ .

Una variante preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que en el procesamiento de precisión se realice una microestructuración de la capa dieléctrica previamente descrita.

La microestructuración se basa en la apertura de la capa dieléctrica que se abre preferiblemente mediante

tratamiento con un láser seco.

A este respecto se prefiere que la capa dieléctrica se abra mediante tratamiento con el láser y el sustrato se cubra con un líquido que contenga un reactivo de procesamiento, siendo el reactivo de procesamiento un decapante, que posea sobre la capa dieléctrica un efecto decapante más fuerte que sobre el sustrato. Como reactivo de procesamiento se selecciona a este respecto preferiblemente un decapante con el que también se pueden decapar daños en el sustrato. Se seleccionan decapantes preferidos del grupo constituido por  $H_3PO_4$ , KOH, HF/ $HNO_3$ , compuestos de cloro y ácido sulfúrico.

El líquido puede componerse con especial preferencia de ácido fosfórico puro o altamente concentrado o también de ácido fosfórico diluido. El ácido fosfórico se puede usar, por ejemplo, diluido en agua u otro disolvente adecuado y en distinta concentración. También se pueden añadir aditivos para la modificación del valor del pH (ácidos o lejías), comportamiento de humectación (por ejemplo, tensioactivos) o viscosidad (por ejemplo, alcoholes). Se obtienen resultados especialmente buenos con uso de un líquido que contiene ácido fosfórico con una proporción de 50 a 85% en peso. Con esto se puede llevar a cabo de forma particular un procesamiento ininterrumpido de la capa de superficie sin daño del sustrato y de las zonas del entorno.

Mediante la microestructuración de acuerdo con la invención se consigue un doble efecto con un gasto muy bajo.

Por un lado se puede remover completamente la capa de superficie en las zonas citadas sin que se dañe el sustrato con ello, ya que el líquido al final presenta un menor efecto decapante (preferiblemente casi ninguno). Al mismo tiempo se hace posible mediante el calentamiento local de la capa de superficie en las zonas que se van a refinar, calentándose preferiblemente de forma exclusiva estas zonas, un refinado de la capa de superficie limitado a estas zonas bien localizado. Esto da lugar al hecho de que el efecto decapante del líquido aumenta de forma típica con temperatura creciente, de modo que se evita en gran medida un daño de la capa de superficie en zonas adyacentes no calentadas con partes dado el caso cargadas del líquido decapante.

Para llevar a cabo una aplicación de un contacto metálico lo más ventajoso posible con resistencia de contacto lo más bajo posible, en la microestructuración de la presente invención el líquido presenta adicionalmente al decapante un agente reductor y de forma opcional adicionalmente una sal metálica. De forma ventajosa el decapante y el agente reductor presentan a este respecto uno y el mismo elemento químico, por ejemplo, fósforo en distinto estado de oxidación. En formas de realización especialmente ventajosas se usan los siguientes pares en sistemas de componentes: como decapante  $H_3PO_4$  y como agente reductor  $H_3PO_3$ ; como decapante  $H_2SO_4$  y como agente reductor  $H_2SO_3$ ; como decapante  $HNO_3$  y como agente reductor  $HNO_2$ . De forma ventajosa los aditivos de KF proporcionan una cantidad definida ácido fluorhídrico libre que aumenta la tasa decapante sobre el SiN. Como sal metálica se pueden usar de forma especialmente ventajosa sales de plata, de níquel, de estaño, de Pb, de aluminio o de cromo. Con ayuda del agente reductor es posible un mayor dopado en relación a la concentración de dopante de la capa de emisor o de la capa de sustrato, lo que mejora una deposición de metal posterior, por ejemplo galvánicamente y reduce la resistencia al contacto. En la adición de una sal metálica es posible con ayuda del agente reductor en las zonas de superficie locales calentadas una reducción de iones metálicos dando metal elemental, lo que conduce a la formación de núcleos de deposición efectivos para un proceso de galvanizado posterior. Una deposición de este tipo de partículas metálicas conduce por tanto igualmente a que se pueda formar un contacto metálico con poca resistencia de contacto.

Mediante los contactos metálicos mejorados de este modo se mejora la conductividad de celdas solares fabricadas de esta forma, sin que resulte un mayor gasto de procesamiento.

En aplicaciones típicas de la microestructuración de acuerdo con la invención la capa de superficie presenta un grosor entre 1 nm y 300 nm. El sustrato puede presentar en aplicaciones típicas del procedimiento un grosor de capa entre 25  $\mu m$  y 800  $\mu m$ . Con esto resultó un diseño adecuado, por ejemplo, para la fabricación de celdas solares.

Procesos de microestructuración conocidos frente al estado de la técnica pueden proveer los siguientes aspectos de la presente invención como perfeccionamientos ventajosos:

- 1) No se enmascara el procedimiento de láser asistido por líquido, es decir, no se necesita aplicación y eliminación alguna de una capa de enmascaramiento.
- 2) La remoción de recubrimientos o de material de sustrato se realiza sin daño, es decir, no se necesita limpieza o decapado subsiguiente.

De acuerdo con la invención la microestructuración y el dopado se llevan a cabo simultáneamente.

Igualmente el procedimiento de acuerdo con la invención comprende como variante adicional que sólo se produzca parcialmente un dopado en el sustrato, secándose a continuación el líquido que se encuentra sobre la superficie del

sustrato y tratando el sustrato térmicamente, de modo que el sustrato presente un dopado de superficie débil y un dopado local incorporado. El dopado usado se selecciona preferiblemente del grupo constituido por ácido fosfórico, ácido fosforoso, compuestos de boro, compuestos de galio y mezclas de los mismos.

5 Frente a los procesos de dopado conocidos del estado de la técnica los siguientes aspectos de la presente invención pueden considerarse como perfeccionamientos ventajosos:

- 3) En el dopado con el nuevo procedimiento no es necesaria ninguna etapa de templado adicional.
- 4) Se consiguen con relativamente menor despliegue técnico en comparación con el procedimiento actual concentraciones de dopado muy altas (aprox.  $10^{21}$  átomos de P /  $\text{cm}^3$ ) y pequeñas resistencias de contacto asociadas a ello.

10 Según una variante adicional del procedimiento de acuerdo con la invención la microestructuración, dopado y al menos aplicación por zonas de una capa de nucleación simultáneos comprende una aplicación al menos por zonas de una capa de nucleación sobre una oblea de silicio. A este respecto se trata de una etapa de metalización.

15 Se prefiere a este respecto que a continuación del dopado se lleve a cabo una metalización de la zona de superficie dopada mediante intercambio del líquido que contiene el dopante con al menos un líquido que contiene un compuesto metálico. También aquí es especialmente sencillo llevar a cabo mediante intercambio de los líquidos correspondientes las etapas de procedimiento del dopado y metalización secuencial en el mismo dispositivo.

20 La aplicación puede realizarse a este respecto mediante galvanizado con níquel, procedimiento de láser de níquel, procedimiento de chorro de tinta, procedimiento de aerosol, vaporización, microsinterizado con láser, serigrafiado y/o impresión con tampón. Se prefiere especialmente a este respecto que la aplicación de la capa de nucleación se lleve a cabo con láser asistido por líquido, conteniendo el reactivo de procesamiento al menos un compuesto metálico.

Preferiblemente se usa en la metalización como compuesto de metal un compuesto del grupo de metales constituido por plata, aluminio, níquel, titanio, molibdeno, wolframio y cromo. Se usa con especial preferencia como compuesto metálico cianuro de plata, acetato de plata, nitrato de plata y sus soluciones.

25 Si se usa en la aplicación de la capa de nucleación un haz láser entonces esto puede catalizar la metalización en la zona cubierta con líquido del sustrato sobre la superficie. La metalización puede proseguir hasta que se alcance el grosor total deseado o bien se detiene tras el crecimiento de una capa fina de unos pocos nanómetros y se engrosa galvánicamente a continuación.

30 La variante descrita en último lugar hace posible un procedimiento completo en el que, por ejemplo, se puede estructurar, dopar y metalizar una oblea de silicio en una estación de procesamiento determinada sólo con intercambio de los líquidos usados.

Preferiblemente se aplica la capa de nucleación sobre la zona dopada de la oblea de silicio.

Frente a los procedimientos de metalización conocidos del estado de la técnica se pueden contemplar sobre todo los siguientes aspectos como perfeccionamientos ventajosos de los procesos actuales:

- 35 1) con el nuevo procedimiento se puede efectuar tanto la apertura de las capas de nitruro, el dopado y la nucleación o el recubrimiento de zonas aún dopadas simultáneamente en una etapa de proceso determinada. Sobre todo el dopado que transcurre simultáneamente a la estructuración del nitruro con uno y el mismo dispositivo representa un perfeccionamiento ventajoso frente al proceso de aplicación de contactos de celdas solares BC actuales.
- 40 2) Mediante la elección de la solución de dopado/metalización se puede llevar a cabo incluso una resolución de daños que discurra en paralelo al dopado/metalización de hendiduras acabadas.
- 45 3) Mediante el mecanismo especial en la aplicación de contactos se pueden mejorar las calidades de los contactos, que se manifiestan por un lado en una mejor adherencia, por otro lado en una reducción de la resistencia de contacto, debido a la formación de siliciuro de níquel en las superficies de contacto, con lo que no se requiere forzosamente un proceso de sinterizado posterior también en este punto del proceso.
- 4) Igualmente el equipo usado ahorra un calentamiento adicional de las soluciones de dopado/metalización.

50 En una variante preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica tras la aplicación de la capa de nucleación un contacto en la cara en la cara posterior. Esto puede realizarse con especial preferencia mediante vaporización o pulverización catódica. Igualmente es posible tras la aplicación de la capa de nucleación aplicar un contacto en la cara posterior adicional mediante la aplicación de un contacto en la cara posterior

quemado con láser (LFC).

Una variante preferida adicional prevé que tras la aplicación de la capa de nucleación pueda se realice un tratamiento térmico, particularmente a temperaturas de 100° C a 900° C. Este tratamiento térmico puede realizarse, por ejemplo, mediante recocido a láser con foco puntual o lineal.

- 5 En una variante adicional del procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar a continuación de la aplicación de la capa de nucleación un engrosamiento de la capa de nucleación. Este engrosamiento se realiza preferiblemente mediante deposición galvánica, por ejemplo, de Ag, o mediante deposición sin corriente, por ejemplo, de Cu.

10 Es especialmente preferido proporcionar un proceso completo para la fabricación de celdas solares en el que se lleven a cabo paralelamente varias o todas las etapas de procedimiento citadas anteriormente. Por tanto es posible un proceso completo en el que se realiza una microestructuración, un dopado, la aplicación de una capa de nucleación y el engrosamiento de la capa de nucleación.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado de forma particular para distintas etapas de procedimiento en la cadena de proceso para la fabricación de celdas solares. A esto pertenece la microestructuración de sustratos, su dopado y la aplicación de capas de núcleos sobre obleas de silicio.

Las siguientes 6 secuencias de proceso (A-F) son posibles con el procedimiento de acuerdo con la invención. A continuación se usa la abreviatura LAL (láser asistido por líquido) como término para todos los procedimientos con láser asistidos por líquido con líquidos portadores reactivos.

20 Las secuencias de proceso comienzan con obleas purificadas que están exentas de daños de serrado y dado el caso se texturizaron. Se señalan con "(opcional)" etapas individuales que no se necesitan forzosamente para la secuencia completa.

**A: Difusión de emisor, pasivación, apertura láser para pasivación, crecimiento y engrosamiento de capa de nucleación**

- 25
- Difusión de emisores selectivos (resistencia de capa < 30 Ω/sq), por ejemplo, por oxidación de agente enmascarante, estructuración por fotolitografía, difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico (opcional).
  - Difusión de emisores planos (resistencia de capa 40-300 Ω/sq), por ejemplo, por difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico. De forma alternativa se puede epitaxiar un emisor.
- 30
- Eliminación de emisores parasitarios: mediante química por vía húmeda lineal, por ejemplo, decapado unilateral en mezclas de HF/NHO<sub>3</sub> (opcional).
  - Deposición de una o varias capas dieléctricas en la cara delantera y/o posterior:  
por ejemplo, mediante vaporización, procedimiento PECVD o pulverización catódica. Materiales de capa, por ejemplo SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC<sub>x</sub>.
- 35
- Microestructuración/apertura local de capa dieléctrica: por láser convencional, láser conducido por agua, LAL (decapante ajustado al efecto decapante ya sea capa dieléctrica o ya sea silicio) o chorros de aerosol de ácido fosfórico.
  - Templado a 100-900° C durante 0,5-30 minutos, por ejemplo, en estufas tubulares, estufas de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).
- 40
- Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).
  - Acondicionamiento de superficie para la separación de capas de superficie que se alteran, por ejemplo SiO<sub>2</sub> nativo por etapa química por vía húmeda corta, por ejemplo, baño de HF (opcional).
- 45
- Aplicación de la capa de nucleación: mediante deposición de Ni sin corriente en oscuridad o con iluminación convencional, LAL con líquido que contiene metal, chorro de tinta, pulverización de aerosol, vaporización, sinterizado con láser de polvos de metal, serigrafiado o impresión con tampón de pastas metálicas sin fritada.
  - Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, mediante serigrafiado de pastas que contienen

metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional, en caso de que previamente no se aplique).

- Templado a 100-900° C durante 0,5 a 30 minutos, por ejemplo, en estufa tubular, estufa de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).
- 5 • Engrosamiento del contacto: mediante galvanizado, por ejemplo, galvanizado con Ag en baños cianúricos o deposición de metal sin corriente (por ejemplo, Cu).

**B: Difusión de emisores, crecimiento y engrosamiento de capa de nucleación local, pasivación**

- 10 • Difusión de emisores selectivos (resistencia de capa < 30 Ω/sq), por ejemplo, por oxidación de agente enmascarante, estructuración por fotolitografía, difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico (opcional).
- Difusión de emisores planos (resistencia de capa 40-300 Ω/sq), por ejemplo, por difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico. De forma alternativa se puede epitaxiar un emisor.
- 15 • Eliminación de emisores parasitarios: mediante química por vía húmeda lineal, por ejemplo, decapado unilateral en mezclas de HF/NHO<sub>3</sub> (opcional).
- Templado a 100-900° C durante 0,5-30 minutos, por ejemplo, en estufas tubulares, estufas de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).
- Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).
- 20 • Acondicionamiento de superficie para la separación de capas de superficie que se alteran, por ejemplo SiO<sub>2</sub> nativo por etapa química por vía húmeda corta, por ejemplo, baño de HF (opcional).
- Aplicación de la capa de nucleación: mediante deposición de Ni sin corriente con iluminación convencional local, LAL con líquido que contiene metal, chorro de tinta, pulverización de aerosol, vaporización, sinterizado con láser de polvos de metal, serigrafiado o impresión con tampón de pastas metálicas sin fritas.
- 25 • Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).
- Engrosamiento del contacto: mediante galvanizado, por ejemplo, galvanizado con Ag en baños cianúricos o deposición de metal sin corriente (por ejemplo, Cu).
- 30 • Deposición de una o varias capas dieléctricas en la parte delantera y/o posterior:  
por ejemplo, mediante vaporización, procedimiento PECVD o pulverización catódica. Materiales de capa, por ejemplo SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC<sub>x</sub>.

35 **C: Difusión de emisor, pasivación, apertura por pasivación y dopado local con LAL, crecimiento y engrosamiento de capa de nucleación**

- Difusión de emisores planos (resistencia de capa 40-300 Ω/sq), por ejemplo, por difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico. De forma alternativa se puede epitaxiar un emisor.
- 40 • Eliminación de emisores parasitarios: mediante química por vía húmeda lineal, por ejemplo, decapado unilateral en mezclas de HF/NHO<sub>3</sub> (opcional).
- Deposición de una o varias capas dieléctricas en la parte delantera y/o posterior:  
por ejemplo, mediante vaporización, procedimiento PECVD o pulverización catódica. Materiales de capa, por ejemplo SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC<sub>x</sub>.
- 45 • Microestructuración/apertura local de capa dieléctrica con dopado local simultáneo mediante LAL (decapante ajustado al efecto de decapado ya sea capa dieléctrica o ya sea silicio).
- Templado a 100-900° C durante 0,5-30 minutos, por ejemplo, en estufas tubulares, estufas de paso continuo

o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).

- Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).
- 5 • Acondicionamiento de superficie para la eliminación de capas de superficie que se alteran, por ejemplo SiO<sub>2</sub> nativo por etapa química por vía húmeda corta, por ejemplo, baño de HF (opcional).
- Aplicación de la capa de nucleación: mediante deposición de Ni sin corriente en oscuridad o con iluminación convencional, LAL con líquido que contiene metal, chorro de tinta, pulverización de aerosol, vaporización, sinterizado con láser de polvos de metal, serigrafiado o impresión con tampón de pastas metálicas sin fritas.
- 10 • Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, mediante serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional, en caso de que previamente no se aplique).
- Templado a 100-900° C durante 0,5 a 30 minutos, por ejemplo, en estufa tubular, estufa de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).
- 15 • Engrosamiento del contacto: mediante galvanizado, por ejemplo, galvanizado con Ag en baños cianúricos o deposición de metal sin corriente (por ejemplo, Cu).

**D: LAL de emisores planos y profundos simultáneamente, crecimiento y engrosamiento de capa de nucleación**

- 20 • Dopado local mediante LAL (agente decapante ajustado al efecto decapante ya sea capa dieléctrica o ya sea silicio), luego secado del líquido que humedece la oblea como agente dopante para un dopado plano, débil subsiguiente.
- Templado a 100-900° C durante 0,5 a 30 minutos, por ejemplo, en estufa tubular, estufa de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal para la difusión del emisor plano.
- 25 • Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).
- Acondicionamiento de superficie para la separación de capas de superficie que se alteran, por ejemplo SiO<sub>2</sub> nativo por etapa química por vía húmeda corta, por ejemplo, baño de HF (opcional).
- 30 • Aplicación de la capa de nucleación: mediante deposición de Ni sin corriente en oscuridad o con iluminación convencional, LAL con líquido que contiene metal, chorro de tinta, pulverización de aerosol, vaporización, sinterizado con láser de polvos de metal, serigrafiado o impresión con tampón de pastas metálicas sin fritas.
- Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, mediante serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional, en caso de que previamente no se aplique).
- 35 • Templado a 100-900° C durante 0,5 a 30 minutos, por ejemplo, en estufa tubular, estufa de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).
- Engrosamiento del contacto: mediante galvanizado, por ejemplo, galvanizado con Ag en baños cianúricos o deposición de metal sin corriente (por ejemplo, Cu).
- Deposición de una o varias capas dieléctricas en la parte delantera y/o posterior:
- 40 por ejemplo, mediante vaporización, procedimiento PECVD o pulverización catódica. Materiales de capa, por ejemplo SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC<sub>x</sub>.

**E: Difusión de emisores, pasivación, apertura LAL + dopado + deposición de capa de nucleación simultáneas, engrosamiento**

- 45 • Difusión de emisores planos (resistencia de capa 40-300 Ω/sq), por ejemplo, por difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico. De forma alternativa se puede epitaxiar un emisor.
- Eliminación de emisores parasitarios: mediante química por vía húmeda lineal, por ejemplo, decapado

unilateral en mezclas de HF/NHO<sub>3</sub> (opcional).

- Deposición de una o varias capas dieléctricas en la parte delantera y/o posterior:

por ejemplo, mediante vaporización, procedimiento PECVD o pulverización catódica. Materiales de capa, por ejemplo SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC<sub>x</sub>.

- 5 • Apertura de la capa dieléctrica, dopado local así como deposición de capa de nucleación mediante LAL.

- Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).

- 10 • Templado a 100-900° C durante 0,5 a 30 minutos, por ejemplo, en estufa tubular, estufa de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).

- Engrosamiento del contacto: mediante galvanizado, por ejemplo, galvanizado con Ag en baños cianúricos o deposición de metal sin corriente (por ejemplo, Cu).

**F: Difusión de emisores, pasivación, apertura LAL + dopado + deposición de capa de nucleación simultáneas, engrosamiento**

- 15 • Difusión de emisores planos (resistencia de capa 40-300 Ω/sq), por ejemplo, por difusión de POCl<sub>3</sub> en estufa tubular, decapado de vidrio de silicato de fósforo en ácido fluorhídrico. De forma alternativa se puede epitaxiar un emisor.

- Eliminación de emisores parasitarios: mediante química por vía húmeda lineal, por ejemplo, decapado unilateral en mezclas de HF/NHO<sub>3</sub> (opcional).

- 20 • Deposición de una o varias capas dieléctricas en la parte delantera y/o posterior:

por ejemplo, mediante vaporización, procedimiento PECVD o pulverización catódica. Materiales de capa, por ejemplo SiN<sub>x</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, MgF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC<sub>x</sub>.

- Apertura de la capa dieléctrica, dopado local así como deposición de capa de nucleación mediante LAL.

- 25 • Completamiento de la capa de nucleación: mediante deposición de Ni sin corriente con iluminación convencional, LAL con líquido que contiene metal, chorro de tinta, pulverización de aerosol, vaporización, sinterizado con láser de polvos de metal, serigrafiado o impresión con tampón de pastas metálicas sin fritas. Esta etapa sirve para el completamiento de la capa de nucleación no continua que se aplicó en la etapa precedente. Mediante el proceso en 2 etapas se puede aumentar la adherencia sobre el sustrato ya que el proceso LAL incorpora átomos de metal en el silicio líquido.

- 30 • Aplicación del contacto en la cara posterior, por ejemplo, por serigrafiado de pastas que contienen metal y quemado o vaporización de sistemas de capa de metal y proceso LFC (contacto quemado por láser) (opcional).

- Templado a 100-900° C durante 0,5 a 30 minutos, por ejemplo, en estufa tubular, estufa de paso continuo o por recocido a láser con láseres convencionales con foco puntual o lineal (opcional).

- 35 • Engrosamiento del contacto: mediante galvanizado, por ejemplo, galvanizado con Ag en baños cianúricos o deposición de metal sin corriente (por ejemplo, Cu).

A partir de los siguientes ejemplos se debe aclarar con mayor detalle el objeto de acuerdo con la invención, sin que estos pretendan limitarla a las formas de realización especialmente mostradas. Todos los procesos completos descritos en estos ejemplos se pueden reducir también con una composición de líquido simplificada a sus procesos parciales. De este modo se puede realizar, por ejemplo, una estructuración con nitruro de silicio con dopado simultáneo también sin metalización si no se añade la sal metálica a la solución.

**Ejemplo 1**

**Estructuración con nitruro/dopado y nucleación con una solución de hipofosfito, ácido fosfórico y una sal metálica**

- 45 En una realización de la presente invención se reúnen los tres sistemas químicos de las tres etapas individuales y se ajustan sus concentraciones al nuevo sistema. A este respecto los efectos de cambio de los reactivos que no contienen fósforo de las etapas de proceso individuales son bajos. Así por ejemplo, los iones de metal a penas

dificultan la formación de vidrio de fósforo y tampoco el efecto decapante del ácido fosfórico sobre el nitruro de silicio. Los iones de hidrogenofosfatos e hipofosfito forman conjuntamente un par redox efectivo, que pueden reducir iones de metal. El bajo valor de pH de la solución y la presencia de iones de hidrogenofosfato reduce el potencial de reducción del hipofosfito, lo que en principio no es deseable ya que con ello se reduce claramente el riesgo de una degradación espontánea del baño de reacción como se da en baños para la deposición sin corriente de níquel.

Sin embargo el ácido hipofosforoso se trata sólo de un ácido muy débil con un punto de ebullición muy bajo. El bajo poder ácido del ácido hipofosforoso hace que la concentración de protones quede casi determinada exclusivamente por la concentración de ácido fosfórico en la solución, que por su parte no puede caer demasiado ya que con ello se reduciría mucho el potencial reductor del hipofosfito para poder reducir los iones de metal. El intervalo de concentración de los componentes individuales no está ilimitado en un sistema de este tipo. El bajo punto de ebullición del ácido hipofosforoso dificulta adicionalmente su manipulación y aumenta el riesgo de una reducción de la concentración gradual en el sistema mediante volatilización de este para los componentes de importancia en el sistema completo. Concentraciones muy altas de hipofosfito en solución reducen la durabilidad del medio líquido, lo que representa para el uso industrial un problema considerable. El sistema de productos químicos se muestra con hipofosfito como agente reductor como extraordinariamente lábil, siendo sin embargo muy efectivo si no se requiere durabilidad prolongada de la solución.

En el ejemplo precedente se puede considerar el uso entre otros de los siguientes sistemas componentes:

$[\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}] = 0,1-1 \text{ mol/l}$

$[\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,1-5 \text{ mol/l}$

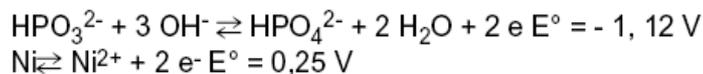
$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,5 - 5 \text{ mol/l}$

Formador de complejos para iones de  $\text{Ni}^{2+}$  y tampón, por ejemplo, ácido hidroxiacético con:  $[\text{HOCH}_2\text{COOH}] = 0,5 - 2 \text{ mol/l}$ .

### Ejemplo 2

**Estructuración con nitruro/dopado y nucleación con una solución de ácido fosforoso, ácido fosfórico y una sal metálica**

Sistemas más estables frente a sistemas de degradación espontánea son sistemas de ácido fosfórico y ácido fosforoso con sales de níquel solubles en agua como fuentes de metal, por ejemplo: cloruros de níquel  $\text{NiCl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , sulfatos de níquel  $\text{NiSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  o nitratos de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . El valor del pH de estos sistemas se ajusta con ayuda de solución de hidróxido de potasio o mejor aún solución de hidróxido de amonio. Este se encuentra por lo general en la zona ligeramente ácida. Iones de  $\text{HPO}_3^{2-}$  de ácido fosforoso e iones de  $\text{HPO}_4^{2-}$  de ácido fosfórico forman conjuntamente un par redox. El segundo par redox se forma con el níquel en forma de  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ .



En medios básicos el ión de  $\text{HPO}_3^{2-}$  es exactamente como el hipofosfito, un agente reductor fuerte, es decir es también capaz de reducir iones de algunos metales a metales elementales, lo que sin embargo no tiene lugar tan espontáneamente como con el hipofosfito debido al bajo potencial de reducción del ión fosfito en el que el fósforo se presenta en el estado de oxidación +III, frente al hipofosfito donde está en +I. A penas se observa una reducción espontánea de iones  $\text{Ni}^{2+}$  con ácido fosforoso en soluciones acuosas. En superficies de efecto catalítico calientes es posible una oxidación del ión fosfito en fosfato con reducción de iones metálicos también del níquel, sin menoscabo de otros.

El ácido fosforoso presenta frente a ácido hipofosforoso adicionalmente dos ventajas esenciales:

- 1) Posee un punto de ebullición claramente mayor que el ácido hipofosforoso y por tanto se volatiliza mucho menos rápidamente.
- 2) Se trata esencialmente de un ácido más fuerte y por tanto es de forma similar al ácido fosfórico un medio decapante más efectivo para el nitruro de silicio que el ácido hipofosforoso.

Justificación termodinámica del proceso redox para la deposición de metal:

La capacidad reductora (la fuerza electromotriz del sistema  $\text{HPO}_3^{2-} / \text{HPO}_4^{2-}$ ) de una solución que contiene iones  $\text{HPO}_3^{2-}$  depende de las actividades de los iones citados en la solución y del valor del pH de la solución, exactamente de la concentración de iones hidróxido. Esto puede verse en la ecuación de Nernst para el sistema  $\text{HPO}_3^{2-} / \text{HPO}_4^{2-}$ :

$$\Delta E(\text{HPO}_3^{2-} / \text{HPO}_4^{2-}) = -1,12V + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{a(\text{HPO}_4^{2-})}{a(\text{HPO}_3^{2-}) \cdot a(\text{OH}^-)^3} V$$

En soluciones diluidas la actividad  $a$  de la especie individual se identifica con su concentración  $c$  de la especie correspondiente en la solución. Cuanto mayor sea la concentración de iones  $\text{HPO}_3^{2-}$  y/o cuanto mayor el valor del pH, tanto más negativo es  $\Delta E(\text{HPO}_3^{2-} / \text{HPO}_4^{2-})$ , por tanto más aumenta la capacidad de reducción de la semicelda.

- 5 La puerta electromagnética (EMK) de una semicelda se ve influenciada no obstante también por la temperatura, deduciéndose a partir de la forma general de la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

- 10 siendo:  $\Delta E$  = fuerza electromotriz (EMK);  $E^\circ$  = potencial normal (EMK en condiciones estándar);  $R$  = constante de los gases ideales =  $8,31451 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ;  $T$  = temperatura absoluta en Kelvin;  $z$  = equivalente de carga (cantidad de electrones intercambiados por unidad de fórmula);  $F$  = constante de Faraday =  $96485 \text{ A x s}$ ;  $a_{\text{Ox}}$  y  $a_{\text{Red}}$  = concentraciones de especie oxidada y especie reducida.

Con temperatura creciente aumenta en consecuencia también la capacidad reductora de la semicelda. El denominador del término logarítmico de la ecuación de Nernst será mayor respecto al numerador ya que la actividad de los iones hidróxido contribuyen a la tercera potencia en el denominador.

- 15 Justificación cinética del proceso redox para la deposición de metal

La aceleración de la velocidad de reacción de una reacción química, también la reacción redox considerada aquí, responde a la ecuación de Arrhenius, que describe la constante de velocidad  $k$  de una reacción como una función de la temperatura:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

- 20 siendo,  $k$  = constante de velocidad,  $A$  = factor pre-exponencial específico de la reacción,  $E_A$  = energía de activación,  $R$  = constante de gases general,  $T$  = temperatura absoluta en Kelvin.

- 25 En el líquido reactivo se determinan en el proceso las concentraciones de especies determinadas de modo que en condiciones convencionales en el marco temporal dado antes del uso de la solución hasta el procesamiento de la superficie no reaccionen entre sí. A tal efecto se debe mantener suficientemente baja la tensión entre los sistemas redox  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$  y  $\text{HPO}_3^{2-}/\text{HPO}_4^{2-}$ , lo que se puede realizar mediante el ajuste del valor del pH o de las concentraciones de las especies partícipes en la solución.

Si finalmente fluye la solución sobre la superficie de nitruro de silicio calentada y fundida por el haz láser entonces se desencadenan los distintos procesos sucesivamente:

- 30 1) En primer lugar se impulsa una parte de la masa fundida con la corriente de convención y se lava. La masa fundida separada de este modo se expone sobre una gran superficie activa al medio de decapado ácido fosfórico/ácido fosforoso y es disuelta por este, de modo que no se deposita como en el refinado de nitruro de silicio seco con láser en los bordes de la hendidura de corte. Con esto se generan hendiduras de corte muy limpias.
- 35 2) En tanto esté presente una masa fundida de silicio se pueden aportar las fuentes de fósforo presentes en el líquido mediante degradación térmica pura al fósforo contenido en el silicio; este se funde en el silicio, así como una parte de los iones de metal conducidos al líquido en el presente caso iones de níquel. En el silicio fundido la tasa de difusión del fósforo es muy alta. La inclusión de fósforo se realiza tanto mejor cuanto menor sea su estado de oxidación, ya que cuantos menos electrones deban transmitirse del sistema al fósforo, más electronegativa es la pareja de unión como dopante en el cristal de silicio frente al silicio. Mediante la corriente de convención se entremezcla de forma efectiva la mezcla de dopante y metalización con la masa fundida de silicio, con lo que se solidifica conjuntamente con la masa fundida, ocluyéndose y finalmente incorporándose parcialmente directamente en el cristal de silicio. De este modo se pueden conseguir opcionalmente omitiendo una vez la incisión de corte profundidades de dopado muy altas de varias  $\mu\text{m}$ , en función de la profundidad de masa fundida en el punto de corte. Una parte adicional

de la mezcla de productos químicos se mantiene ocluida como islas de vidrio de silicato de fósforo por debajo de la superficie y puede servir en el marco de una etapa de templado como fuente de dopado adicional para el silicio. El níquel incorporado en cantidades muy altas así como localmente se alea localmente con el silicio dando  $\text{Ni}_2\text{Si}$ , con lo que contribuye a la reducción de la resistencia al contacto.

- 5           3) Debido a la elevada conductividad térmica del silicio, sobre todo en estado líquido en el que presenta propiedades metálicas, se reduce la temperatura del silicio relativamente rápido. A este respecto se forma también en la superficie del silicio un vidrio de silicato de fósforo, cuya formación de red es una red tridimensional de átomos de silicio y de fósforo, que se unen entre sí por puentes de oxígeno. Un parte aleatoria de los átomos de oxígeno posee sólo una pareja de unión y una valencia libre con una carga negativa. El equilibrio de carga lo forman a este respecto iones de  $\text{Ni}^{2+}$  de la solución que se unen electrostáticamente en la superficie. Estos pueden difundir en una etapa superada adicional desde el vidrio de silicato de fósforo a la capa de silicio superior y ahí formar núcleos de deposición para átomos de níquel adicionales. En el dopado del silicio con ayuda del vidrio de silicato de fósforo se muestra por el contrario el ácido fosfórico frente al ácido fosforoso como la fuente de fósforo más favorable ya que todas las valencias del fósforo se encuentran saturadas con átomos de oxígeno que son necesarios para la formación de la red en el vidrio.
- 10
- 15
- 20           4) En el curso de la reducción de las temperaturas elevadas en la superficie del silicio se supera también aquel intervalo de temperatura en el que se produce también una activación térmica del proceso redox anteriormente citado entre el ácido fosforoso y los iones de níquel en solución, pero no una fusión directa de los componentes como al comienzo del proceso. Ahora puede tener lugar mediante la solución que se genera en la incisión de corte un engrosamiento de la capa de nucleación de metal en la superficie, transcurriendo la reacción redox anteriormente señalada localmente en la superficie de silicio nucleada y dopada.

25 El vidrio de silicato de fósforo en las paredes de la incisión de corte actúa como aislante desventajosamente sobre la resistencia al contacto de la celda solar, por tanto se debe retirar de nuevo tras el proceso completo, después de realizarse el dopado. Esto se lleva a cabo paralelamente al proceso de dopado y nucleación, incorporando a la mezcla de reacción pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico. En tales casos no se puede realizar no obstante el engrosamiento de los núcleos con una y la misma solución que se usó para las etapas de proceso precedentes (eliminación de nitruro, dopado, nucleación), ya que en presencia de ácido fluorhídrico se da una remarcada tendencia a una redisolución de metales elementales ya depositados. El engrosamiento de los contactos puede realizarse en estos casos en el marco de una etapa subsiguiente, en la que se aplica con ayuda del procedimiento por láser asistido por líquido soluciones de níquel clásicas hasta la deposición sin corriente de níquel en las incisiones de corte y se calientan las incisiones de corte localmente con ayuda del láser. La deposición local del metal se ve influenciada a este respecto por dos factores: 1º el elevado dopado y nucleación ya presente de las paredes de las hendiduras que actúan catalíticamente y 2º la activación térmica o fotoquímica del proceso de deposición con el láser.

30

35

En el ejemplo anterior se puede considerar el uso entre otros los siguientes sistemas de componentes:

- 40           1)  $\text{pH} = 6,5 \rightarrow [\text{OH}^-] = 3,16 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 5 \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_3^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$  de  $[\text{Ni}^{2+}] = 5 - 7 \text{ mol/l}$ . La tensión  $U$  entre semiceldas ( $\text{Ni}^0 \parallel \text{Ni}^{2+}$ ) y ( $\text{HPO}_3^{2-} \parallel \text{HPO}_4^{2-}$ ) es de +0,205 v.
- 2)  $\text{pH} = 4 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-10} \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^3 \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_3^{2-}] = 6 \text{ mol/l}$  de  $[\text{Ni}^{2+}] = 5 \text{ mol/l}$ . La tensión  $U$  entre las semiceldas  $\text{Ni}^0 \parallel \text{Ni}^{2+}$  y  $\text{HPO}_3^{2-} \parallel \text{HPO}_4^{2-}$  es aquí de +0,12 v.
- 3)  $\text{pH} = 6 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_3^{2-}] = 5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  de  $[\text{Ni}^{2+}] = 1 - 5 \text{ mol/l}$ . La tensión  $U$  entre las semiceldas ( $\text{Ni}^0 \parallel \text{Ni}^{2+}$ ) y ( $\text{HPO}_3^{2-} \parallel \text{HPO}_4^{2-}$ ) es en este caso de +0,10 a +0,12 v.
- 45           4)  $\text{pH} = 5 \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1 \text{ mol/l}$  de  $[\text{HPO}_3^{2-}] = 10^{-1} \text{ mol/l}$  de  $[\text{Ni}^{2+}] = 1 - 3 \text{ mol/l}$ . La tensión  $U$  entre las semiceldas ( $\text{Ni}^0 \parallel \text{Ni}^{2+}$ ) y ( $\text{HPO}_3^{2-} \parallel \text{HPO}_4^{2-}$ ) es aquí de +0,04 v.

### **Ejemplo 3**

#### **Estructuración con nitruro/dopado/nucleación y resolución de daños con un sistema de productos químicos constituido por: solución de KOH, sal de hidrogenofosfato, sal metálica**

50 Según cada elección de la longitud de onda del láser pueden generarse en el procesamiento de las hendiduras de contacto daños en el conjunto cristalino con distintas profundidades de penetración, que no son deseadas debido a sus factores reductores de la calidad sobre las propiedades eléctricas de las celdas solares. En las celdas solares BC se eliminan estos daños tras la formación de las hendiduras mediante una etapa de resolución de daños adicional que se lleva a cabo antes de la etapa de metalización.

En la presente invención pueden tener lugar la resolución de daños paralelamente en los tres procesos parciales: apertura con nitruro/dopado/nucleación, ajustando el sistema de productos químicos usados. En este punto son de señalar los trabajos de Baumann y col 2006, en los que se mostró que con el procedimiento con láser dirigido con líquido basado en soluciones de KOH es posible un refinado del silicio sin daños. Esto es de esperar también con los líquidos presentes. Partiendo de la suposición de que el refinado con nitruro también se puede llevar a cabo en gran medida con una ablación térmicamente pura del nitruro y se puede plantear una nucleación de metal de la superficie de silicio también sin reducción de iones metálicos con ayuda de un compuesto de fósforo, se pueden modificar los sistemas de productos químicos establecidos en los ejemplos de realización 1 a 2, de modo que se usen los compuestos que contienen fósforo exclusivamente para el dopado con fósforo. Como fuente de fósforo sirve a este respecto una sal de hidrogenofosfato, por ejemplo hidrogenofosfato de litio que está disuelta en una solución de hidróxido de potasio. La fuente de metal es una sal de níquel, por ejemplo, cloruro de níquel. Debido al hecho de que en medio básico precipita  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , se debe alimentar a la solución un formador de complejos para los iones de níquel, por ejemplo, amoníaco con el que estos forman el complejo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (ac) resistente en medios básicos.

El dopado y nucleación se realizan aquí como se describe en el ejemplo 2 en los puntos 1) a 3). La eliminación de daños se lleva a cabo con iones de hidróxido de potasio, que se encuentran en la solución sobrante en las hendiduras de corte aún calentadas durante el proceso, mientras que el haz láser se aplica. Iones de litio que se incorporan al proceso de fusión y solidificación en el cristal de silicio localmente en los puntos de contacto reducen la resistencia al contacto de las celdas solares.

En el ejemplo previo se puede considerar entre otros el uso de los siguientes sistemas de componentes:

Contenido de la solución de KOH: 2 a 20% en peso

$[\text{Li}_2\text{HPO}_4] = 0,1 - 5 \text{ mol/l}$

$[\text{Ni}^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$

aprox. 20 ml de solución de  $\text{NH}_3$  conc./l de solución

#### 25 **Ejemplo 4**

#### **Estructuración con nitruro/dopado y resolución de daños sin nucleación de metal con sistemas de productos químicos de ácido fosfórico / ácido nítrico / ácido fluorhídrico**

Si se renuncia a una nucleación de metal tras la estructuración con nitruro y dopado simultáneo y se lleva a cabo esta ya en una etapa siguiente, entonces se puede usar como reactivo de resolución de daños una mezcla de HF/ $\text{HNO}_3$ , que se añade al ácido fosfórico. HF/ $\text{HNO}_3$  presenta frente a KOH como reactivo de resolución de daños la ventaja de una tasa de decapado mucho mayor y propiedades de decapado más isotropas.

En el ejemplo previo se puede considerar entre otros el uso de los siguientes sistemas de componentes:

Contenido de la solución de ácido fosfórico: 80 a 87% en peso

HF (49%): 35 ml/l de solución

35  $\text{HNO}_3$  (70%): 15 ml/l de solución

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la microestructuración, dopado y al menos aplicación por zonas de una capa de nucleación simultáneos de sustratos, en el que se conduce un haz láser dirigido a una superficie del sustrato por las zonas que se van a procesar del sustrato, estando cubierto el sustrato al menos en las zonas del sustrato que se van a procesar por un líquido que contiene reactivo de procesamiento, caracterizado porque como reactivo de procesamiento están contenidos en el líquido un agente decapante, un dopante, al menos un compuesto metálico y un agente reductor.
- 2.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato se selecciona del grupo constituido por silicio, vidrio, metal, cerámica, plástico y sus compuestos.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el haz láser se regula activamente en forma de pulso temporal y/o espacial, particularmente en forma de cabeza plana, perfil en M o pulso rectangular.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el dopante se selecciona del grupo constituido por compuestos de fósforo, boro, galio, nitrógeno, arsénico y antimonio y mezclas de los mismos, de forma particular  $\text{POCl}_3$ , en una oblea de silicio como sustrato para el dopado al menos por zonas del sustrato.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque antes del procesamiento de precisión se deposita al menos una capa dieléctrica, de forma particular seleccionada del grupo constituido por  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SiC}_x$  sobre el sustrato para la pasivación.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizada porque en el procesamiento de precisión se realiza una microestructuración de la capa dieléctrica, de forma particular se abre la capa dieléctrica mediante tratamiento con un láser seco o un láser dirigido por chorro de agua y/o la capa dieléctrica se abre mediante tratamiento con el láser y el reactivo de procesamiento es un agente decapante que presenta sobre la capa dieléctrica un mayor efecto decapante que sobre el sustrato.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque la capa dieléctrica se abre mediante tratamiento con el láser y porque el reactivo de procesamiento es un agente decapante, de forma particular seleccionado del grupo constituido por  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{HF}/\text{HNO}_3$ , compuestos de cloro y ácido sulfúrico, con el que se refinan los daños en el sustrato.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente decapante y el agente reductor contienen uno y el mismo elemento químico en diferentes estados de oxidación.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente reductor contiene un aldehído.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el líquido contiene una sal metálica, de forma particular una sal de plata, níquel, aluminio o cromo, siendo la sal de níquel preferiblemente un cloruro de níquel  $\text{NiCl}_2$ , un sulfato de níquel  $\text{NiSO}_4$  o un nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el procesamiento de precisión se genera sólo zonalmente un dopado en el sustrato, secándose a continuación sobre la superficie del sustrato los líquidos presentes y el sustrato se trata térmicamente, de modo que el sustrato presente un dopado en superficie débil y un dopado local elevado.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la aplicación al menos por zonas de una capa de nucleación se realiza mediante galvanización con níquel, procedimiento por láser de níquel, procedimiento de chorro de tinta, procedimiento de aerosol, vaporización, microsinterizado por láser, serigrafiado y/o impresión con tampón.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el al menos un compuesto metálico se selecciona del grupo de compuestos de plata, aluminio, níquel, titanio, molibdeno, wolframio y cromo, de forma particular es cianuro de plata, acetato de plata o nitrato de plata.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de nucleación se aplica sobre las zonas dopadas de la oblea de silicio.
- 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tras la aplicación de la capa de nucleación se aplica un contacto en la cara posterior, de forma particular mediante vaporización o pulverización catódica o mediante la aplicación de un contacto en la cara posterior quemado con láser (LFC).
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tras la aplicación de la capa

de nucleación se aplica un contacto en la cara posterior adicional mediante contacto en la cara posterior quemado con láser (LFC).

5 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tras la aplicación de la capa de nucleación se realiza un tratamiento térmico, de forma particular mediante recocido por láser con foco puntual o lineal y de forma particular a temperaturas de 100° C a 900° C.

18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque tras el procesamiento de precisión a continuación de la aplicación de la capa de nucleación se realiza un engrosamiento, de forma particular mediante deposición galvánica, por ejemplo de Ag, o mediante deposición sin corriente, por ejemplo, de Cu, en la capa de nucleación.