



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 690**

51 Int. Cl.:  
**H01L 21/306** (2006.01)  
**H01L 31/0236** (2006.01)  
**C09K 13/02** (2006.01)  
**C09K 13/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03798875 .5**  
96 Fecha de presentación : **08.08.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1535318**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.06.2005**

54 Título: **Pastas de grabado para superficies y capas de silicio.**

30 Prioridad: **04.09.2002 DE 102 41 300**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2011**

73 Titular/es: **MERCK PATENT GmbH**  
**Frankfurter Strasse 250**  
**64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es: **Kübelbeck, Armin;**  
**Klein, Sylke y**  
**Stockum, Werner**

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

ES 2 367 690 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

Pastas de grabado para superficies y capas de silicio

La presente invención se refiere a nuevos medios de grabado en forma de pastas de grabado para el grabado en toda la superficie y selectivo de superficies y capas de silicio, así como a su uso.

5 Estado de la técnica

10 Las superficies y capas de silicio se graban a menudo por química húmeda en baños de inmersión en la industria fotovoltaica, electrónica y de semiconductores. Este grabado en toda la superficie se puede realizar en medio ácido (grabado isotrópico) o en medio alcalino (grabado anisotrópico). En ácido se usan habitualmente mezclas de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, en álcali se usan bases fuertes como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), etc.

Para, además del grabado de toda la superficie (p. ej. grabado de pulido, grabado de textura), producir estructuras/patrones de grabado fino y definido (p. ej. para estructuras enterradas), antes de la propia etapa de grabado son necesarias etapas de proceso que requieren un coste económico, material y temporal elevado, como por ejemplo el proceso de enmascaramiento fotolitográfico conocido por el especialista.

15 En uno de dichos procesos de enmascaramiento se parte de una oblea de silicio. Sobre ésta se forma por oxidación térmica una capa gruesa de óxido y se estructura como sigue.

20 Mediante el recubrimiento con una capa fotorresistente, secado, exposición a la luz UV y una fotomáscara y a continuación revelado, se libera el óxido en los lugares deseados y después se elimina con ácido fluorhídrico. A continuación, se elimina la capa fotorresistente que aún queda, por ejemplo con un disolvente ("pelado"). La oblea de Si provista de este modo de una máscara de óxido se puede grabar ahora en una base fuerte, como p. ej. KOH al 30%, selectivamente en los lugares que no están recubiertos de óxido. La máscara de óxido es resistente frente a la base. Tras realizar el grabado selectivo del silicio se vuelve a eliminar la máscara de óxido, por lo general con ácido fluorhídrico.

25 Dichos procedimientos litográficos no se emplean en la fabricación industrial de células solares por razones de costes [1]. Sin embargo, es necesaria la estructuración/abertura selectiva de la superficie o capa de silicio a través de la siguiente guía de proceso.

30 En el proceso de fabricación de una célula solar de silicio estándar, en una oblea dopada p mediante p. ej. la difusión de gas en horno de  $\text{POCl}_3$  se forma la unión pn necesaria para el efecto fotoeléctrico. Así, alrededor de toda la oblea se forma una capa de silicio dopada con n de 500 nm de grosor que se tiene que abrir/pelar parcialmente para la posterior aplicación fotovoltaica.

Esta abertura se puede realizar de forma mecánica, mediante corte por láser o procedimientos de grabado en seco como el grabado por plasma.

35 Las desventajas del pelado mecánico, p. ej. de la abrasión de los bordes de las células en la última etapa del proceso de fabricación (tras la metalización), suponen una considerable pérdida de material en silicio (y pasta metálica), el estrés mecánico y la aparición de defectos cristalinos en las células solares.

40 El grabado por plasma se realiza con hidrocarburos fluorados, p. ej. con gas  $\text{CF}_4$  o  $\text{C}_2\text{F}_6$  en costosas instalaciones de vacío. Así, las células se apilan previamente y se graban en los bordes de las células en la instalación de grabado por plasma. En este proceso se producen problemas de manipulación considerables durante el apilado y por la alta proporción de rotura de obleas. Estos problemas tecnológicos aún se agravarán en el futuro, ya que a causa de los altos costes del material se pretende emplear sustratos de partida policristalinos de silicio cada vez más delgados (< 200  $\mu\text{m}$ ) frente a los grosores de sustrato habituales actualmente de 250-330  $\mu\text{m}$ .

El pelado de la unión pn por láser, condicionada por el movimiento lineal (XY) necesario de la fuente láser puntual, es un procedimiento que consume mucho tiempo, limitando la producción. Los gastos de inversión son considerables. Además, se producen defectos cristalinos locales.

45 En los procedimientos actuales desarrollados sólo a escala de laboratorio y de cara aplicación para la elaboración de un emisor selectivo se emplea el enmascaramiento litográfico de óxido ya descrito anteriormente. El óxido enmascara la oblea, de manera que permanecen libres las zonas en las que posteriormente se encuentran los contactos. La oblea

enmascarada se somete a una difusión de fósforo y se dopa con  $n^{++}$  en las zonas no enmascaradas. Tras la eliminación de la máscara de óxido la oblea en conjunto se dopa con  $n^+$  [2].

5 De esta forma, se obtiene una célula solar con emisores selectivos, es decir, con zonas altamente dopadas con  $n^{++}$  de 2-3  $\mu\text{m}$  de profundidad (zonas sin máscara de óxido y posteriormente dispuestas bajo los contactos) de una concentración de dopante de aprox.  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  y un emisor plano (0,5-1  $\mu\text{m}$ ) dopado con  $n^+$  por toda la célula solar con una concentración de aprox.  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

10 La alternativa a la litografía es el uso de las líneas de contacto serigrafiadas como máscara de grabado. En la bibliografía se describe tanto el grabado por química húmeda como el plasmaquímico. En la inmersión de las células solares serigrafiadas en una mezcla de  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  –junto a la retirada de silicio proyectada entre las líneas de contacto– son una desventaja el ataque del silicio bajo las líneas de contacto y los daños de grabado en las propias líneas de contacto metálicas. De esta forma, se produce un rápido empeoramiento del factor de relleno [3].

El grabado plasmaquímico (*Reactive Ion Etching*, RIE, grabado por iones reactivos) se realiza con gases como p. ej.  $\text{SF}_6$  o  $\text{SF}_6/\text{O}_2$  en costosas instalaciones de vacío y bajo considerables gastos de optimización tecnológica del proceso [4], [5], [6].

15 Así, además de la formación del emisor selectivo, la superficie de silicio del lado del emisor se estructura (cardado, “texturado”) de manera que mejora el comportamiento antirreflexión de la célula solar.

El objeto de la invención es encontrar un procedimiento rentable con pocas pérdidas de material para la abertura de uniones pn en células solares.

20 Por consiguiente, también es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento sencillo, rentable, aplicable a la industria de células solares, para poder grabar de forma selectiva superficies de silicio para la fabricación de emisores y para la mejora del comportamiento antirreflexión. Al mismo tiempo es objeto de la presente invención proporcionar un medio de grabado barato para la realización del procedimiento de grabado.

El objeto se alcanza en particular mediante un medio de grabado para grabar superficies y capas de silicio en forma de un líquido alcalino espesado, realizándose el proceso de grabado en el líquido alcalino que contiene disolvente.

25 Por eso, la solución del presente objeto se realiza mediante la preparación de una pasta de grabado rentable que se puede aplicar sobre las zonas a grabar de forma rápida y selectiva, p. ej. con un serigrafiador o un dispensador y por tanto minimiza esencialmente por un lado el uso de productos químicos de grabado y por otro lado la pérdida de material en las células solares.

30 En particular, la presente invención consiste en el uso de un medio de grabado que se puede imprimir y dispensar para eliminar parcialmente las capas dopadas de las superficies o capas de silicio, caracterizándose el medio de grabado porque es un líquido alcalino espesado en forma de una pasta de grabado, la cual

a. contiene como componente de grabado una base orgánica o inorgánica en una concentración de 30 – 40% en peso, referido a la cantidad total de medio de grabado,

b. al menos un disolvente

35 c. medio espesante seleccionado del grupo de guar hidroxialquilo, goma de xantano, celulosa y/o etil-, hidroxipropil-, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa sódica, homopolímeros o copolímeros basados en unidades vinilo funcionalizadas del ácido acrílico, acrilatos y alquilmetacrilatos ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ ) solos o mezclados en una cantidad de 1,5 – 6% en peso referido a la cantidad total de medio de grabado,

y dado el caso

40 d. aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión,

y actúa grabando a temperaturas en el intervalo de 70 a 150°C y/o dado el caso se puede activar mediante aportación de energía.

Como componentes de grabado el medio de grabado que se puede imprimir y dispensar contiene al menos un componente seleccionado del grupo de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etanolamina, etilendiamina, hidróxido de tetraalquilamonio o una de las mezclas etilendiamina/catecol o etanolamina/ácido gálico.

5 Por consiguiente, son objeto de la presente invención el uso de un medio de grabado que contiene un disolvente seleccionado del grupo de agua, isopropanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol o sus mezclas o seleccionado del grupo de acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 1-metil-2-pirrolidona, éter etilenglicolmonobutílico, éter etilenglicolmonometílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico, éter dipropilenglicolmonometílico, carboxilatos como acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo, propilencarbonato como tales o  
10 mezclados en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferentemente en una cantidad de 15 a 85% en peso, referido a la cantidad total de medio.

Además de estos componentes pueden contener aditivos, seleccionados del grupo de antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores y agentes de adhesión en una cantidad del 0 al 2% en peso, referido a la cantidad total.

15 Además, es objeto de la presente invención un procedimiento para el grabado de superficies y capas de silicio en el que se aplica un medio de grabado según la invención en toda la superficie o dirigido según el patrón de estructura de grabado sólo a los lugares de la superficie en los que se desea un grabado y tras un tiempo de actuación de 30 s a 5 min se vuelve a retirar.

20 Para la realización de este procedimiento el medio de grabado aplicado actúa a una temperatura en el intervalo de 70 a 150 °C y/o dado el caso se puede activar mediante aportación de energía.

Preferentemente el medio de grabado se activa por acción del calor (lámpara IR, placa calefactora). Dado el caso se realiza una activación mediante aportación de energía, preferentemente por irradiación IR.

25 Para poner en contacto el medio según la invención con las superficies a grabar se puede aplicar mediante un procedimiento de impresión por serigrafía, templado, tamponado, estampado, por chorro de tinta o manual o en una técnica de dispensado sobre la superficie a grabar.

Tras el tiempo de actuación y una vez realizado el grabado, el medio de grabado se lava con un disolvente o una mezcla de disolventes.

30 Los medios de grabado según la invención se pueden emplear en energía fotovoltaica, tecnología de semiconductores, electrónica de alto rendimiento, en particular para la preparación de fotodiodos, circuitos integrados, componentes electrónicos o para el grabado de superficies y capas de silicio para la separación de la unión pn en células solares. Además, se pueden emplear para el grabado de superficies y capas de silicio para la fabricación de un emisor selectivo para células solares, para el grabado de superficies y capas de silicio de células solares para la mejora del comportamiento antirreflexión, para el grabado de superficies y capas de silicio en un procedimiento para la fabricación de componentes semiconductores y sus circuitos integrados, o para el grabado de superficies y capas de silicio en un  
35 procedimiento para la fabricación de componentes electrónicos de alto rendimiento.

Además de la abertura descrita de la unión pn de una célula solar, mediante el grabado selectivo de silicio con el medio de grabado empleado es posible obtener un emisor selectivo (también en dos etapas) en producción a gran escala y la mejora del comportamiento antirreflexión de las células solares.

40 Con ello, la presente invención se diferencia del procedimiento en el cual una solución salina alcalina viscosa se aplica p. ej. sobre piezas cerámicas y se seca (evaporando el disolvente) y el proceso de grabado en sí se realiza en la mezcla alcalina fundida a 300-400 °C [7].

#### Objeto de la invención

45 Es objeto de la invención grabar en toda la superficie o estructurar selectivamente superficies y capas de semiconductor, en particular superficies y capas de silicio, con pastas de grabado. Una técnica apropiada para la aplicación de la pasta de grabado sobre la superficie a grabar con elevado grado de automatización y rendimiento es la técnica de impresión y dispensado. En particular, los procedimientos de impresión por serigrafía, templado, tamponado, estampado, chorro de tinta y el procedimiento de dispensado son conocidos por el especialista. También es posible una aplicación manual, p. ej. con un pincel/rodillo de aplicación.

Dependiendo de la configuración del tamiz, plantilla, cliché, sello y el control del aparato de cartuchos o de dosificado es posible aplicar las pastas de grabado descritas según la invención en toda la superficie o selectivamente según la plantilla de estructura de grabado, sólo en los lugares en los que se desea un grabado. En este caso se suprime el conjunto de etapas de enmascaramiento y litografía.

- 5 Con ello se pueden acortar esencialmente y realizar de forma más rentable procedimientos de estructuración con gasto de enmascaramiento costoso o procedimientos como el estructurado láser o bien se pueden solucionar procedimientos tecnológicamente delicados, como el grabado por plasma mediante la técnica de impresión y dispensado. Además, el proceso de grabado se puede reducir esencialmente en lo referente al uso de productos químicos de grabado ya que la pasta de grabado sólo se aplica en los lugares a grabar.
- 10 En particular en la separación de la unión pn en la fabricación de células solares de silicio, mediante el uso de pastas de grabado se pueden conseguir las ventajas siguientes:
- renunciar a costosas instalaciones de grabado por plasma
  - disminución de las altas proporciones de rotura de células que se producen
  - minimización de las grandes pérdidas de material por separación mecánica
- 15 • evitar defectos superficiales

En la fabricación de emisores selectivos con pastas de grabado se puede renunciar también al enmascaramiento de óxido y al costoso grabado por plasma. Mediante la aplicación selectiva de la pasta de grabado se evita además la falta de grabado de las zonas de contacto. Como no es necesario ningún enmascaramiento, tampoco mediante líneas de contacto metálico serigrafadas, se excluyen los daños de grabado en los contactos.

- 20 Además se comprueba que, al contrario que los procedimientos fotolitográficos, plasmaquímicos y de técnica láser empleados hasta ahora, con la pasta de grabado según la invención la producción de un emisor selectivo y la mejora del comportamiento antirreflexión se pueden configurar esencialmente de forma más corta y sencilla. Las obleas se dopan con  $n^{++}$  homogéneamente por toda la superficie. Las zonas entre los contactos se graban mediante la pasta de grabado, por tanto se dopan con  $n^+$  y mejora su comportamiento antirreflexión. Con ello se ahorran varias etapas de procedimiento.
- 25

El proceso de grabado tiene lugar preferentemente con aportación de energía, p. ej. en forma de radiación térmica (lámpara IR) o por placa calefactora. Una vez realizado el grabado, las pastas de grabado se eliminan de la superficie grabada con un disolvente o mezcla de disolventes apropiados.

- 30 La duración del grabado según la finalidad de aplicación, la profundidad de grabado deseada y/o la agudeza de los bordes de las estructuras de grabado, así como de la temperatura de grabado fijada, asciende a algunos segundos hasta varios minutos.

Las pastas de grabado se componen de:

- componentes para el grabado
  - disolventes
- 35
- agentes espesantes
  - dado el caso, aditivos como p. ej. antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión

- 40 Para grabar los elementos semiconductores del 4º grupo principal del sistema periódico, como el silicio, se emplean bases fuertes [7]. Por eso, la eficacia de grabado de las pastas de grabado descritas según la invención se basa en el uso de soluciones alcalinas que graban el silicio.

Las pastas de grabado ácidas basadas en HF o fluoruro, como las que se describen para los óxidos [8], [9], no muestran ningún efecto de grabado sobre el silicio.

En las pastas de grabado descritas, como componentes de grabado alcalinos se pueden emplear soluciones acuosas de bases inorgánicas como hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco o mezclas de grabado alcalinas de base orgánica como etilendiamina/catecol, etanolamina/ácido gálico, hidróxido de tetraalquilamonio o combinaciones de ambos.

5 La proporción de los componentes de grabado empleados se encuentra en un intervalo de concentraciones del 30-40% en peso, referido a la masa total de la pasta de grabado. Para dichos medios de grabado se han encontrado proporciones de grabado que permiten una abertura completa de la unión pn y un rendimiento elevado, mostrando al mismo tiempo una alta selectividad.

10 Los componentes de grabado son eficaces en las pastas de grabado a 70-150 °C. Sobre las superficies y capas de silicio a temperaturas por debajo de los 100 °C se alcanzaron profundidades de grabado por debajo de 1 µm y a temperaturas por encima de 100 °C profundidades de grabado hasta 2 - 3 µm.

Los disolventes inorgánicos y/u orgánicos apropiados y/o las mezclas de ellos pueden ser:

- agua
- 15 • alcoholes sencillos o polivalentes (p. ej. isopropanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicoles, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol) o sus mezclas
- cetonas (p. ej. acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 1-metil-2-pirrolidona)
- éteres (p. ej. éter etilenglicolmonobutílico, éter etilenglicolmonometílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico, éter dipropilenglicolmonometílico)
- carboxilatos (p. ej. acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo)
- 20 • carbonatos (p. ej. propilencarbonato)

Se prefiere emplear agua y disolventes del grupo de los éteres y cetonas.

El agua es particularmente adecuada.

25 La proporción de disolvente se encuentra en el intervalo de 10 - 90% en peso, preferentemente 15 - 85% en peso, referido a la masa total de pasta de grabado. Se han mostrado particularmente apropiadas las composiciones que contienen disolvente en una cantidad de 55 - 75% en peso referido a la masa total de pasta de grabado.

La viscosidad de las pastas de grabado descritas según la invención se ajusta mediante agentes espesantes reticulantes que se hinchan en la fase líquida y se puede modificar según el ámbito de aplicación deseado.

30 Los agentes espesantes posibles son homopolímeros y copolímeros reticulados y no reticulados basados en unidades de monómero como unidades vinilo funcionalizadas, p. ej. ácido acrílico, acrilatos, alquilmetacrilatos (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) y guar hidroxialquilo, goma de xantano, así como unidades glucosa enlazadas β-glucosídicamente, es decir, celulosa y/o derivados de celulosa como éter de celulosa, en particular etil-, hidroxipropil-, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa y sales del éter del ácido glicólico de la celulosa, en particular carboximetilcelulosa sódica. Los espesantes se pueden emplear solos y/o en combinación con otros espesantes. Se emplean preferentemente sales de carboximetilcelulosa y polímeros de ácido acrílico reticulados como agente espesante. Se ha mostrado muy particularmente apropiado para esta finalidad la sal sódica de carboximetilcelulosa (Finnfix®) y homopolímeros de ácido acrílico reticulados (Carbomere®).

35 La proporción de agente espesante necesario para el ajuste preciso del intervalo de viscosidad y para la formación de una pasta que se puede imprimir y dispensar se encuentra en el intervalo de 1,5 - 6% en peso referido a la masa total de pasta de grabado.

40 Los aditivos con propiedades ventajosas para la finalidad deseada son antiespumantes, p. ej. TEGO® Foamex N (dimetilpolisiloxano), agentes tixotrópicos, p. ej. BYK® 410 (urea modificada), Borchigel® Thixo2, agentes de control del flujo, p. ej. TEGO® Glide ZG 400 (copolímero de poliétersiloxano), desaireadores, p. ej. TEGO® Airex 986 (polímero con trazas de silicona) y agentes de adhesión, p. ej. Bayowet® FT 929 (tensoactivo fluorado). Estos pueden influir positivamente en la capacidad de impresión y dispensado de la pasta de grabado. La proporción de aditivos se encuentra en el intervalo de 0 - 2% en peso referido a la masa total de la pasta de grabado.

5 Mediante experimentos se encontró que es de importancia considerable tanto la selección de los componentes empleados para la preparación de los medios de grabado como la relación de cantidades de los componentes entre sí en el medio de grabado. Según la forma en que los medios de grabado se aplican sobre la superficie a grabar se debe ajustar de forma distinta la relación porcentual de los componentes entre sí, ya que, entre otras cosas, la viscosidad y la fluidez o la tixotropía ajustada se ven influidas considerablemente por las cantidades contenidas de disolvente y agente espesante. Las cantidades contenidas de disolvente y agente espesante influyen también en el comportamiento de grabado. Por eso, según el tipo de aplicación, en el procedimiento según la invención el especialista puede seleccionar una composición del medio de grabado ajustada correspondientemente.

#### Ámbitos de aplicación

10 Los ámbitos de aplicación para las pastas de grabado según la invención son:

- industria de células solares
- industria de semiconductores
- electrónica de alto rendimiento

15 Las pastas de grabado según la invención se pueden emplear en cualquier lugar en que se desee un grabado en toda la superficie y/o estructurado de superficies o capas de silicio. Así, se pueden grabar en toda la superficie o selectivamente estructuras individuales en una superficie o capa de silicio hasta la correspondiente profundidad deseada.

Los ámbitos de aplicación son, p. ej.:

- 20 • el conjunto de etapas de grabado (equivalente a las etapas de estructuración), incluida la limpieza/cardado de superficies en superficies y capas de silicio, que conducen a la fabricación de componentes optoelectrónicos como células solares, fotodiodos y similares, siendo éstas en particular la separación de la unión pn en las células solares de silicio y la eliminación parcial de capas dopadas (emisores selectivos)
- el conjunto de etapas de grabado en superficies y capas de silicio que conducen a la fabricación de componentes de semiconductores y circuitos integrados
- 25 • el conjunto de etapas de grabado en superficies y capas de silicio que conducen a la fabricación de componentes de electrónica de alto rendimiento (transistores IGBT, tiristores de potencia, tiristores GTO, etc.).

Para una mejor comprensión y para ilustrar la invención, a continuación se presentan ejemplos que se encuentran dentro del alcance de protección de la presente invención, aunque no son adecuados para limitar la invención a estos ejemplos.

#### Ejemplos

30 Ejemplo 1

40,0 g KOH

59,0 g agua desmineralizada

1,5 g éter etilenglicolmonobutílico

4,0 g carbómero (homopolímero de ácido acrílico)

35 Los productos químicos se pesaron, se mezclaron y se disolvieron en un vaso de precipitados y se añadió el agente espesante bajo agitación.

El llenado en el contenedor se realizó tras un corto tiempo de reposo. Esta mezcla dio como resultado una pasta de grabado con la cual se pueden grabar de forma precisa superficies y capas de silicio en toda la superficie o en estructuras con y/o sin aportación de energía hasta una profundidad deseada.

40 La pasta de grabado p. ej. se serigrafió o se aplicó con un dispensador (p. ej. diámetro de aguja de 260 µm) sobre la superficie de silicio y se grabó 3 min a 100 °C sobre una placa calefactora. Para la elaboración de estructuras de

grabado con aprox. 1 mm de ancho de línea sobre una oblea de silicio dopada con n (100) la profundidad de grabado fijada ascendió a 0,3 - 1  $\mu\text{m}$  (dependiendo de los parámetros de impresión y dispensado). Con el aumento de la concentración de KOH y de la anchura de las líneas se puede incrementar la profundidad de grabado.

5 Para anchos de línea de 4 mm y concentraciones de KOH de 20 - 50% en peso, las profundidades de grabado ascienden a 2 - 3  $\mu\text{m}$ .

La pasta de grabado obtenida es estable al almacenamiento, fácil de manipular y se puede imprimir. Se puede eliminar con un disolvente, p. ej. con agua, de la superficie o capa impresa o del soporte de la pasta (tamiz, raspador, plantilla, sello, cliché, cartucho, etc.).

[1] W. Wetting, Phys. Bl. 12 (1997), pág.1197-1202

10 [2] J. Horzel, J. Slufzik, J. Nijs, R. Mertens, Proc. 26th IEEE PVSC, (1997), pág. 139-42

[3] M. Schnell, R. Lüdemann, S. Schäfer, Proc. 16<sup>th</sup> EU PVSEC, (2000), pág. 1482-85

[4] D.S. Ruby, P. Yang, S. Zaidi, S. Brueck, M. Roy, S. Narayanan, Proc. 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on PVSEC, (1998), pág. 1460-63

[5] US 6,091,021 (2000), D.S. Ruby, W.K. Schubert, J.M. Gee, S.H. Zaidi

15 [6] US 5.871.591 (1999), D.S. Ruby, J.M. Gee, W.K. Schubert

[7] EP 0229915 (1986), M. Bock, K. Heymann, H.-J. Mlddeke, D. Tenbrink

[8] WO 00/40518 (1998), M. Luly, R. Singh, C. Redmon, J. Mckown, R. Pratt

[9] DE 10101926 (2000), S. Klein, L. Heider, C. Zielinski, A. Kübelbeck, W. Stockum

[10] A.F. Bogenschütz, Ätzpraxis für Halbleiter, Carl Hanser Verlag, Múnich 1967



## REIVINDICACIONES

1. Uso de un medio de grabado que se puede imprimir y dispensar para eliminar parcialmente las capas dopadas de las superficies o capas de silicio, caracterizándose el medio de grabado porque es un líquido alcalino espesado en forma de una pasta de grabado, la cual
  - a. contiene como componente de grabado una base orgánica o inorgánica en una concentración de 30 – 40% en peso, referido a la cantidad total de medio de grabado,
  - b. al menos un disolvente
  - c. medio espesante seleccionado del grupo de guar hidroxialquilo, goma de xantano, celulosa y/o etil-, hidroxipropil-, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, carboximetilhidroxietilcelulosa sódica, homopolímeros o copolímeros basados en unidades vinilo funcionalizadas del ácido acrílico, acrilatos y alquilmetacrilatos (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>) solos o mezclados en una cantidad de 1,5 – 6% en peso referido a la cantidad total de medio de grabado,
- y, dado el caso,
- d. aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores, agentes de adhesión,
- y actúa grabando a temperaturas en el intervalo de 70 a 150°C y/o dado el caso se puede activar mediante aportación de energía.
2. Uso de un medio de grabado según la reivindicación 1, el cual contiene como componente de grabado al menos un componente seleccionado del grupo de hidróxido sódico, hidróxido potásico, amoníaco, etanolamina, etilendiamina, hidróxido de tetraalquilamonio o una de las mezclas etilendiamina/catecol o etanolamina/ácido gálico.
3. Uso de un medio de grabado según la reivindicación 2, el cual contiene un disolvente seleccionado del grupo de agua, isopropanol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, glicerina, 1,5-pentanodiol, 2-etil-1-hexanol o sus mezclas o seleccionado del grupo de acetofenona, metil-2-hexanona, 2-octanona, 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona, 1-metil-2-pirrolidona, éter etilenglicolmonobutílico, éter etilenglicolmonometílico, éter trietilenglicolmonometílico, éter dietilenglicolmonobutílico, éter dipropilenglicolmonometílico, carboxilatos como acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo, propilencarbonatos como tales o mezclados en una cantidad de 10 a 90% en peso, preferentemente en una cantidad de 15 a 85% en peso, referido a la cantidad total de medio.
4. Uso de un medio de grabado según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene aditivos seleccionados del grupo de antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaireadores y agentes de adhesión en una cantidad del 0 al 2% en peso, referido a la cantidad total.
5. Procedimiento para el grabado de superficies y capas de silicio caracterizado porque se aplica un medio de grabado según las reivindicaciones 1-4 en toda la superficie o dirigido según el patrón de estructura de grabado sólo a los lugares de la superficie en los que se desea un grabado y tras un tiempo actuación de 30 s a 5 min se vuelve a retirar.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el medio de grabado actúa a una temperatura en el intervalo de 70 a 150°C y/o dado el caso se activa mediante aportación de energía.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el medio de grabado se activa mediante acción del calor (lámpara IR, placa calefactora).
8. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el medio de grabado se aplica mediante un procedimiento de impresión por serigrafía, templado, tamponado, estampado, por chorro de tinta o manual o en una técnica de dispensado sobre la superficie a grabar.
9. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el medio de grabado se elimina tras realizar el grabado con un disolvente o una mezcla de disolventes.

10. Uso de un medio de grabado según las reivindicaciones 1-4 en energía fotovoltaica, tecnología de semiconductores, electrónica de alto rendimiento, así como para la preparación de fotodiodos, circuitos integrados, componentes electrónicos.
- 5 11. Uso según las reivindicaciones 1-4 para el grabado de superficies y capas de silicio para la separación de la unión np en células solares.
12. Uso según las reivindicaciones 1-4 para el grabado de superficies y capas de silicio para la fabricación de un emisor selectivo para células solares.
13. Uso según las reivindicaciones 1-4 para el grabado de superficies y capas de silicio de células solares para la mejora del comportamiento antirreflexión.
- 10 14. Uso según las reivindicaciones 1-4 para el grabado de superficies y capas de silicio en un procedimiento de fabricación de componentes de semiconductores y sus circuitos integrados.
15. Uso según las reivindicaciones 1-4 para el grabado de superficies y capas de silicio en un procedimiento de fabricación de componentes de electrónica de alto rendimiento.