(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 438 415**

(21) Número de solicitud: 201230921

(51) Int. CI.:

C01B 33/02 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN PREVIO B2

(22) Fecha de presentación:

13.06.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2014

Fecha de la concesión:

07.05.2014

(45) Fecha de publicación de la concesión:

14.05.2014

(56) Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070382

(73) Titular/es:

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (100.0%)
Jordi Girona, 31
08034 Barcelona (Barcelona) ES

(72) Inventor/es:

ALCUBILLA GONZALEZ, Ramon;
HERNÁNDEZ GARCÍA, David;
TRIFONOV, Trifon y
GARÍN ESCRIVÁ, Moisés

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MÚLTIPLES CAPAS DE SILICIO CRISTALINO A PARTIR DE UNA OBLEA DE SILICIO**

(57) Resumen:

Procedimiento para la obtención de múltiples capas de silicio cristalino a partir de una oblea de silicio.
Se divulga un método y sistema para la fabricación de multicapas de silicio cristalino a partir de una oblea de silicio por el cual se puede controlar el grosor de las distintas capas para que varíe desde la escala de cientos de nanómetros a la escala de decenas de micrómetros. El método de fabricación comprende etapas de litografía, de ataques electroquímicos, y recristalización de la oblea al mismo tiempo que se controlan los parámetros de reacción.

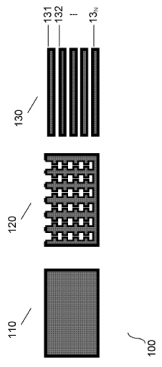


FIG. 1

ES 2 438 415 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de múltiples capas de silicio cristalino a partir de una oblea de silicio

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un número predeterminado de capas finas de silicio cristalino a partir de obleas de silicio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El silicio cristalino tiene una gran importancia en la sociedad moderna ya que tiene una gran variedad de aplicaciones en los campos de la electrónica y la fotovoltaica, entre otros. Los métodos actuales en fase de producción para la obtención de obleas de silicio, implementados por compañías como *WACKER-SCHOTT*, no permiten reducir el grosor de las mismas por debajo de 100µm. Para la obtención de capas más finas, que tengan un grosor por debajo de los 100µm, se han propuesto diversos métodos aún en fase de desarrollo.

Uno de los métodos propuestos la compañía *SIGEN*, (está basado en la implantación de hidrógeno en un lingote de silicio cristalino, las zonas implantadas actúan como planos de corte permitiendo separar la capa. La capa resultante se sitúa entre los 50 y los 100µm de espesor. Para conseguir una segunda capa hay que repetir el mismo proceso.

En otra propuesta reciente la compañía *ASTROWATT*, describe un proceso de depósito de una capa de metal sobre una oblea de silicio cristalino típicamente de 1mm de grosor que, mediante estrés térmico, induce tensión en la frontera metal-semiconductor y permite el quebrado de la oblea inicial en una fina capa de 25µm de espesor. El material obtenido incluye impurezas metálicas y si hay que obtener una capa adicional habría que repetir el proceso.

Otra propuesta en investigación de J.H. Petermann et al., en Prog Photovol Res. Appl 2012; 20:1-se basa en utilizar el crecimiento epitaxial de silicio cristalino sobre una oblea semilla cuya superficie se trata para dotarla de porosidad. Tras hacer crecer decenas de micras de silicio cristalino, se corta la capa por la zona porosa anteriormente creada en la oblea semilla.

Todas estas propuestas permiten alcanzar grosores mínimos de alrededor de 20µm, pero lo consiguen hacer solamente para una única capa. Es decir, ninguno de los métodos del estado de la técnica ha desarrollado un procedimiento en el que se puedan obtener más de una capa fina de silicio de forma simultánea mediante un único proceso. Lo que se puede llegar a hacer en el mejor de los casos es, una vez obtenida la primera capa, y previo tratamiento de la superficie de la oblea, repetir el proceso una y otra vez para obtener las siguientes. Este proceso repetitivo es muy costoso, y consume muchísimo tiempo de producción.

Se ha propuesto recientemente la fabricación de capas de silicio cristalino con espesores del orden de la micra, a través de la recristalización a temperaturas por encima de 1000 ºC. El proceso parte de la estructuración de la superficie de una oblea de silicio, mediante poros ordenados. Mediante la migración de átomos a alta temperatura, los poros se conectan lateralmente entre sí permitiendo la formación de una capa hueca sobre la que se sustenta una capa de silicio cristalino. Visto en corte parece que esta capa está flotando. Se ha conseguido reducir el grosor de la capa a aproximadamente 1 µm de grosor.

Sin embargo, este proceso también sufre las mismas limitaciones de los métodos anteriores. La capa obtenida es de menor espesor, pero solamente es posible obtener una única capa de silicio en cada proceso de fabricación. Para obtener más capas es necesario repetir el proceso desde el principio, con todo el coste elevado en tiempo y recursos que esto supone.

Por tanto existe la necesidad de proveer un procedimiento mejorado de obtención de capas finas de silicio cristalino que permita obtener un número de capas mayor que una mediante la aplicación de un solo proceso de fabricación a una única oblea inicial.

RESUMEN DE LA INVENCION

Es un objetivo de la invención proveer soluciones a los distintos problemas descritos. En particular, se divulga un procedimiento de fabricación que permite la obtención, a partir de una única oblea, de un número arbitrario de capas, número comprendido entre una y un número máximo definido por el grosor de la oblea inicial y el grosor de las capas que se desee obtener.

También se divulga un método por el cual se puede controlar el grosor de las distintas capas para que varíe desde la escala de centenares de nanómetros a la escala de decenas de micrómetros. Con lo cual simplemente variando los parámetros de una sola fabricación se pueden obtener capas de distintos grosores, hechas a medida según la

aplicación en cuestión, siendo posible conseguir en el mismo proceso de fabricación capas de distintos grosores a partir de una oblea única, en función de las necesidades.

Por tanto, mediante las características de la presente invención se permite obtener múltiples capas de Silicio cristalino mediante una única manipulación de una oblea, lo cual reduce considerablemente los costes de fabricación. Los ahorros económicos son sustanciales, permitiendo la comercialización de obleas finas para aplicaciones tecnológicas.

En una realización de la invención se proporciona un procedimiento para la fabricación de múltiples capas de silicio cristalino de grosor y número controlables que resuelve los problemas del estado de la técnica.

Se describen varios aspectos, configuraciones, y realizaciones del invento. En particular, la invención proporciona procedimientos, métodos, aparatos, sistemas, dispositivos, procesadores, código de programa, y otros dispositivos y elementos que implementan y llevan a cabo los distintos aspectos, realizaciones, configuraciones y características del invento tal como descritas en lo siguiente, y que se implementan usando una variedad de medios.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se describe adicionalmente mediante las figuras y reivindicaciones anexas. Las características y ventajas derivadas de la invención descritas en la descripción se harán más evidentes junto con los dibujos en la que números de referencia iguales identifican elementos correspondientes en los distintos dibujos. Elementos correspondientes también se pueden identificar usando referencias distintas en distintos dibujos.

La FIG. 1 muestra un esquema general del método según una realización de la invención.

La FIG. 2 muestra, a modo de ejemplo, una posible modulación que resulta en la generación de multicapas según un aspecto de la invención.

La FIG. 3 muestra, a modo de ejemplo, una imagen del corte o sección de una oblea final con múltiples capas.

La FIG. 4 muestra un diagrama de flujos de un método según una realización de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

En adelante, el término “capa de Silicio” se refiere a una capa de grosor variable de silicio cristalino. El término “capa hueca” se refiere a una zona carente de silicio entre dos capas de Silicio.

Por otra parte, en adelante, el término “poro” se refiere a las zonas huecas creadas en la oblea de silicio.

La FIG. 1 muestra un esquema general del método 100 según una realización de la invención, por el cual, empezando de una oblea gruesa, se obtiene al menos una capa de silicio fina. El proceso se aplica a una oblea 110 íntegra de silicio cristalino. Se puede denominar esta oblea en fase inicial como oblea semilla. Seguidamente se crean poros en la oblea semilla. Estos poros son huecos donde el silicio se ha eliminado. La invención modula el diámetro de los poros en profundidad. El tamaño y morfología de dichos poros y en particular la variación del diámetro con la profundidad es determinante en el resultado. La técnica empleada para la fabricación de silicio cristalino poroso, y modular los poros adecuadamente para la consecución de los objetivos descritos, es el ataque electro-químico (o etching electro-químico). En este proceso se modula el diámetro de los poros en profundidad controlando los parámetros: temperatura, nivel pH, la tensión y la corriente en función del tiempo.

La oblea porosa 120, con poros cuyo diámetro ha sido adecuadamente modulado, se recristaliza a alta temperatura generando múltiples capas de grosor definido. La recristalización es un proceso físico por el cual los átomos migran de sus posiciones cristalinas originales hacia aquellas adyacentes de menor energía. Para conseguir esta migración en un tiempo razonable es necesario efectuarla dentro de un rango de temperaturas por encima de 1000ºC. En un aspecto a modo de ejemplo, el proceso de recristalización se realiza en un horno a 1200ºC bajo atmósfera de gas argón y presión de una atmósfera.

La dinámica del proceso depende y es controlada por la temperatura, la presión y la atmósfera en la que se realiza. Como resultado, los poros se conectan lateralmente por sus zonas de un primer diámetro, máximo formando capas huecas horizontales intercaladas con capas de silicio cristalino. El resultado final es una oblea multicapa 130 que comprende al menos una capa 131, 132, …, 13_N, en donde N es el número máximo de capas según la modulación definida inicialmente. Las capas huecas resultantes contienen el gas que se utiliza en el proceso, que puede ser típicamente argón o hidrógeno.

En un aspecto de la realización se controla el número y grosor de las capas obtenidas de forma independiente mediante el diseño de la modulación de los poros. La posición y distribución de los poros a lo largo de la oblea semilla se define mediante un proceso de litografía óptica.

El etching electro-químico se efectúa en una solución a 10ºC de ácido fluorhídrico al 5% a la que se añade etanol. El control en función del tiempo de la iluminación y la tensión aplicadas determina en cada momento la cantidad de silicio que es afectado y, por tanto, la modulación final del poro.

La FIG. 2 muestra un ejemplo 200 de una posible modulación que resulta en la generación de multicapas según un aspecto de la invención. Los poros se modulan variando su diámetro a distintas profundidades de la oblea. Por tanto esta etapa comprende una alternancia de zonas con un primer diámetro del poro, máximo 220 y zonas con un segundo diámetro del poro, mínimo 210. Las zonas de diámetro máximo se conectan entre sí lateralmente durante el tratamiento térmico posterior formando capas huecas. Las zonas de diámetro mínimo se deforman y acaban uniéndose, cerrando de forma cristalina una estructura de capa fina cuyo grosor vendrá determinado por la profundidad inicial del poro en sus zonas de diámetro mínimo y máximo.

Para que las capas resultantes sean independientes, sin interconexiones entre ellas, se controla el valor de los diámetros y la longitud/profundidad de cada zona del poro de diámetro mínimo y máximo. De esta forma se consigue que el ángulo en las zonas de transición entre las zonas de diámetro máximo y mínimo sea el adecuado para permitir una división entre capas de silicio y capas huecas precisa y sin artefactos.

Una vez se dispone de la oblea semilla porosa con la adecuada modulación, el proceso de recristalización da como consecuencia la formación de las multicapas de grosor predefinido. La FIG. 3 muestra, a modo de ejemplo, una imagen de una estructura fabricada siguiendo el procedimiento descrito en la que se observan 4 capas de una media de 7µm de espesor sustentadas entre capas huecas de una media de 2µm de espesor.

La FIG. 4 muestra 400 un diagrama de flujos del método según una realización de la invención. En una primera etapa 410 se litografía la distribución de poros en la superficie de la oblea semilla. En una segunda etapa 420 se disuelve el silicio mediante etching electro-químico. Durante el proceso de disolución se controla el proceso en tiempo y profundidad para crear la modulación adecuada de los poros. Esto se consigue modulando al menos una de una pluralidad de parámetros de fabricación, como la concentración de la solución de ácido fluorhídrico (nivel pH), la tensión aplicada al sistema, la corriente correspondiente, la iluminación aplicada al sistema, o la temperatura de reacción. En la tercera etapa 430 se procede a la recristalización a alta temperatura de la oblea porosa para redistribuir el silicio cristalino en forma de capas alternas de gas-silicio cristalino. En una etapa 440 final se procede con la extracción de las distintas capas de silicio cristalizado de la oblea procesada.

Por medio de las distintas realizaciones y aspectos descritos se consigue por tanto la formación de multicapas, de una sola vez, de grosor y número variable y controlable, sin limitaciones en grosor o número de capas a partir de una única oblea inicial por medio de un único proceso de fabricación. Desde esta única oblea procesada se obtiene de forma ventajosa múltiples capas finas de silicio cristalizado mediante un único procedimiento.

De acuerdo con el procedimiento de esta invención se ha previsto fabricar láminas de silicio cristalino de groso fijo, variable, o unas láminas de grosor fijo y otras de grosor variable.

A tal efecto según una realización cada zona de un primer diámetro seguida por la zona correspondiente de un segundo diámetro se define como un periodo y se modula de forma uniforme para fabricar láminas de grosor fijo.

Alternativamente cada zona de un primer diámetro seguida por la zona correspondiente de un segundo diámetro se define como un periodo y se modula de forma distinta para fabricar láminas de grosor variable.

Por último y según otra realización los distintos periodos de la oblea a distintas profundidades se modulan de forma mixta, para fabricar una mezcla de láminas de grosor fijo y láminas de grosor variable.

Lo que se ha descrito comprende varias realizaciones a modo de ejemplo. Como no es posible ni viable describir en detalle todas la variedad de combinaciones y permutaciones del concepto inventivo que daría lugar a un número elevado de realizaciones, y de párrafos redundantes, el redactor entiende que el experto en la materia derivaría, después de una lectura directa y objetiva de esta divulgación, las distintas permutaciones y combinaciones posibles de las distintas realizaciones y aspectos descritos. La descripción de las realizaciones presentada no limita la invención, ni tampoco lo hacen los dibujos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de múltiples capas de silicio cristalino de grosor y número controlables, a partir de una sola oblea, el procedimiento comprendiendo:
   - llevar a cabo una litografía en la superficie de una oblea de silicio cristalino, en el que la litografía delimita una distribución de poros;
   - efectuar una reacción mediante ataque electro-químico (etching) e iluminación;
   - controlar los parámetros de reacción hasta la obtención en la oblea de poros con diámetro variable con la profundidad;
   - efectuar una recristalización de la oblea porosa para redistribuir el silicio cristalino formando una alternancia de láminas de silicio cristalino y capas huecas; y
   - extracción, de unas láminas de silicio;

   controlando en dicho procedimiento los parámetros para modular el diámetro de cada poro a distintas profundidades alternando unas zonas con poros de un primer diámetro que proporcionan dichas capas huecas y zonas con poros de un segundo diámetro que proporcionan dichas láminas de silicio cristalino, siendo dicho primer diámetro mayor que dicho segundo diámetro.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada zona de un primer diámetro seguida por la zona correspondiente de un segundo diámetro se define como un periodo y se modula de forma uniforme para fabricar láminas de grosor fijo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada zona de un primer diámetro seguida por la zona correspondiente de un segundo diámetro se define como un periodo y se modula de forma distinta para fabricar láminas de grosor variable.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los distintos periodos de la oblea a distintas profundidades se modulan de forma mixta, para fabricar una mezcla de láminas de grosor fijo y láminas de grosor variable.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual entre los parámetros que se controlan se encuentran la concentración de la solución de ácido fluorhídrico, la concentración de surfactantes, la tensión aplicada al sistema, la corriente correspondiente, la iluminación aplicada al sistema, y la temperatura de reacción.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la recristalización se efectúa a alta temperatura preferentemente por encima de 1000 ºC en atmosfera gaseosa, pudiendo el gas presente ser o bien hidrógeno o argón.

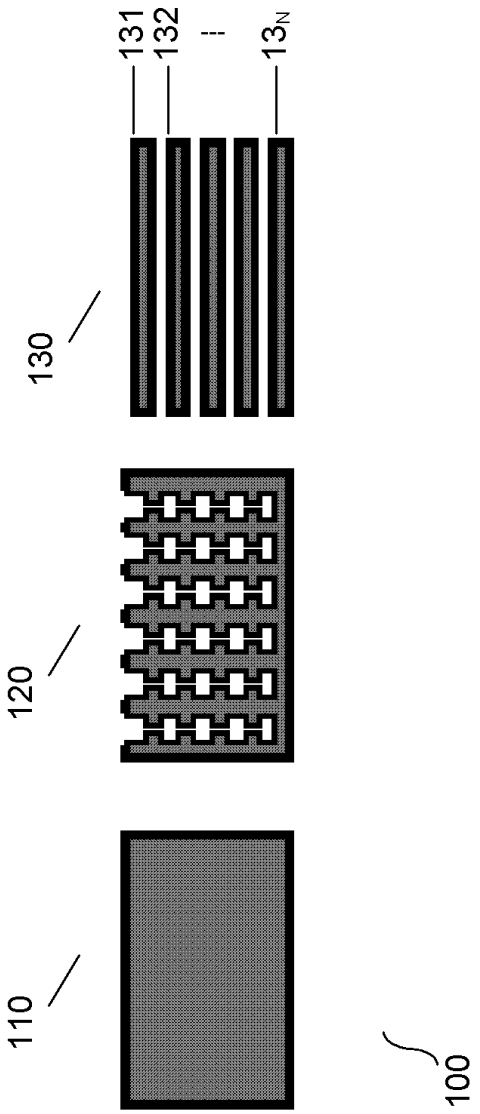


FIG. 1

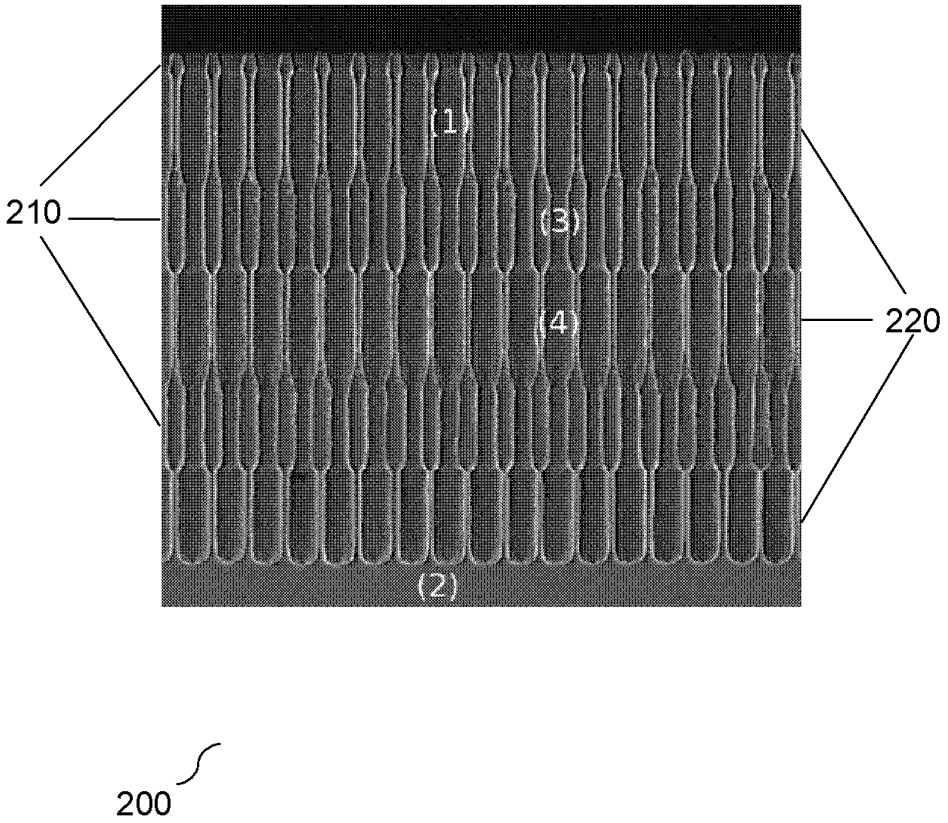


FIG. 2

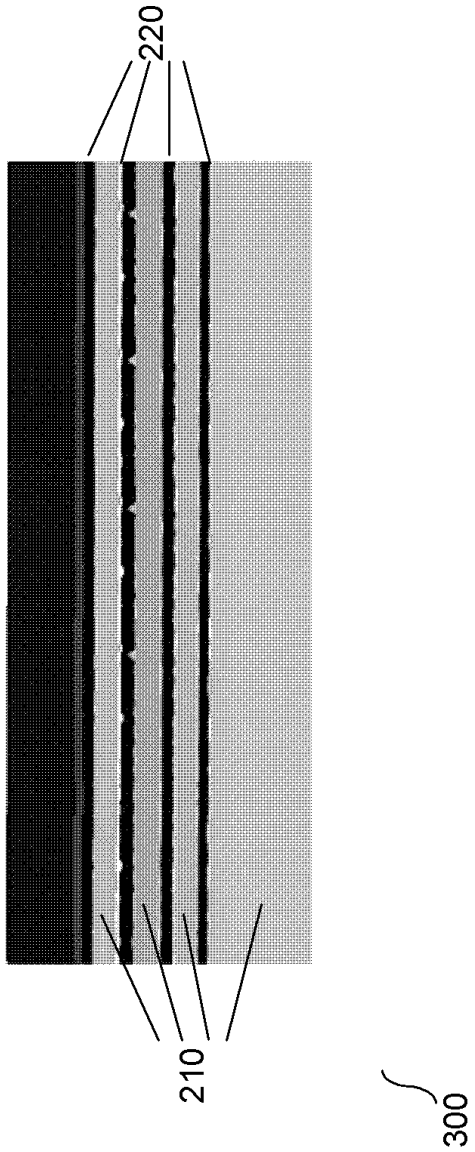


FIG. 3

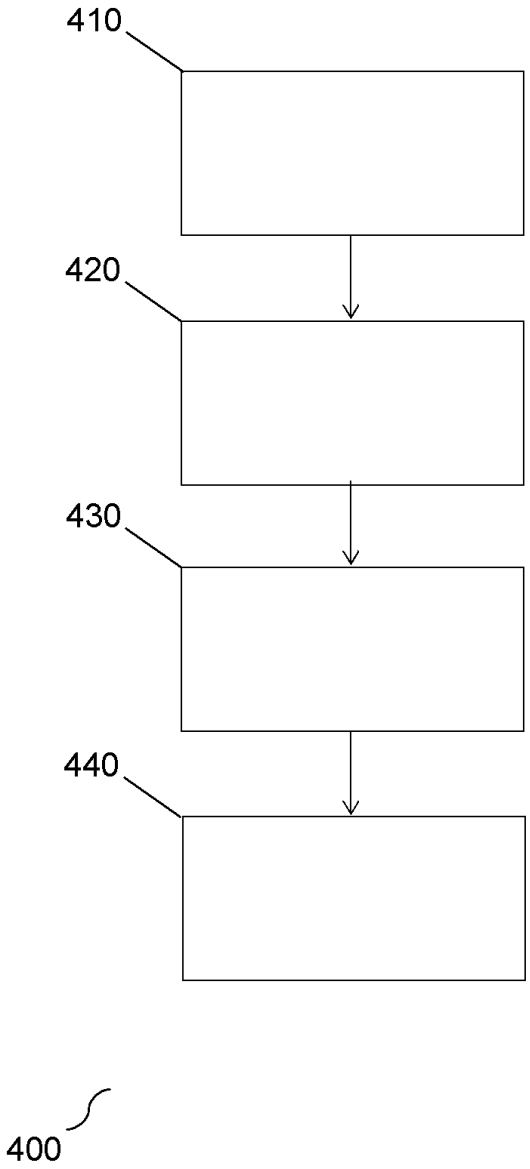


FIG. 4