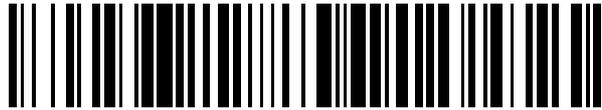


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 791**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0224 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

H01L 21/44 (2006.01)

H01L 21/3105 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2010 PCT/US2010/032658**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011 WO11014281**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2010 E 10804842 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2460178**

54 Título: **Tratamiento superficial de silicio**

30 Prioridad:

27.07.2009 US 509619

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

12.03.2019

73 Titular/es:

**MACDERMID ACUMEN, INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**LETIZE, ADAM;
KROL, ANDREW, M.;
LONG, ERNEST y
CASTALDI, STEVEN, A.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 703 791 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

Tratamiento superficial de silicio

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia generalmente al tratamiento de una superficie anti-reflectante antes de la formación de patrón resistente, por ejemplo en la fabricación de células solares de silicio, en un método de formación de un patrón de conductor.

10

Antecedentes de la invención

Las células solares son células fotovoltaicas o módulos, que convierten la luz solar en electricidad. Las células fotovoltaicas (PV) están formadas por semiconductores, de la manera más común de silicio. Cuando la luz incide en la célula, se absorbe una determinada parte de la misma dentro del material de semiconductor, de forma que la energía de la luz absorbida se transfiere al semiconductor y se produce una corriente eléctrica. Colocando los contactos metálicos sobre la parte superior e inferior de la célula PV, se puede extraer la corriente para uso externo. La corriente, junto con la tensión de la célula, definen la potencia en vatios que la célula solar puede producir.

15

20

El silicio, especialmente en su forma cristalina, es un material común usado para producir células solares. La mayoría de las células solares están formadas por silicio cristalino, impurificado con boro y fósforo para producir una junta de tipo-p/tipo-n. El silicio policristalino se puede usar en la fabricación de células solares para disminuir los costes de fabricación, aunque puede ocurrir que las células resultantes no sean tan eficientes como las células de silicio cristalino individuales. El silicio amorfo, que no tiene estructura cristalina, también se puede usar, de nuevo en un intento de reducir los costes de producción. Otros materiales usados en la célula solar fabricada incluyen arseniuro de galio, diseleniuro de indio y cobre y telururo de cadmio.

25

Una configuración típica de célula solar de silicio es la siguiente:

30

- (a) un contacto trasero;
- (b) un Si de tipo-P;
- (c) un Si de tipo-N;
- (d) un revestimiento anti-reflectante;
- (e) una rejilla de contacto; y
- (f) un vidrio de cubrimiento.

35

Debido a que el silicio es extremadamente reflectante, típicamente se aplica un revestimiento anti-reflectante a la parte superior de la célula para reducir las pérdidas por reflexión. Típicamente, se aplica una placa de cubierta de vidrio sobre la capa anti-reflectante para proteger la célula frente a los elementos.

40

Preferentemente, se producen células solares de eficiencia baja y media de manera eficiente con el fin de mantener los costes totales en la cifra más baja posible. Como tales, estas células solares se pueden fabricar en una línea de alto rendimiento continua en la cual se mantiene la manipulación de las obleas en un valor mínimo. El número de etapas se mantiene tan bajo como resulte posible y las etapas de proceso se escogen para permitir el procesado continuo sin interrupción o con interrupción mínima.

45

Las células solares convencionales se pueden preparar usando obleas de silicio cristalinas. Las obleas de Si (+4) comienzan como tipo-p con un agente de impurificación de boro (+3). Con el fin de capturar mejor la luz, la oblea se somete a texturización con hidróxido o ácidos nítrico/fluorhídrico para que la luz se refleje de forma oblicua en el silicio. La junta p-n se forma por medio de difusión con fósforo usando deposición de vapor y se aplica una capa de pasivación superficial, de nuevo en un equipo de vacío, para conferir la película de nitruro de silicio.

50

En un proceso convencional de fabricación de célula solar de silicio, se reviste el lado frontal de la oblea de silicio con una capa de pasivación anti-reflectante, que típicamente comprende nitruro de silicio. Esta capa de nitruro de silicio tiene la doble finalidad de maximizar el porcentaje de luz absorbida por la célula (no reflejada), así como también someter a pasivación la superficie, lo cual evita la recombinación de electrones en la superficie y, de este modo, aumenta la eficiencia de célula.

55

Tras la deposición del revestimiento anti-reflectante, típicamente la célula se somete a formación de patrón con una pasta de plata que contiene frita usando un método de serigrafía. La pasta de plata se somete posteriormente a combustión con el fin de penetrar en la capa de pasivación de nitruro y formar un contacto eléctricamente conductor con el material de silicio en masa. Al mismo tiempo, el circuito se puede completar en el lado trasero de la célula, por ejemplo con pastas de aluminio y plata, plata para preparar el contacto con el silicio y aluminio para formar el campo superficial trasero.

60

Tal y como se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos n.º 5.698.451, un método típico de formación

65

de una célula solar de silicio implica las siguientes etapas: (1) proporcionar un sustrato de silicio que tiene una junta p-n y una capa de nitruro de silicio sobre su superficie frontal (adyacente a la junta), (2) revestir selectivamente la capa de nitruro de silicio con una pasta o tinta que contiene partículas de plata y una frita de vidrio, de manera que el revestimiento forme un patrón de contacto seleccionado sobre el nitruro de silicio, y (3) calentar el sustrato hasta una temperatura en exceso de aproximadamente 750 °C, durante un tiempo suficiente para provocar de forma rápida que el revestimiento de plata/frita de vidrio penetre en la capa de nitruro de silicio y forme un contacto óhmico sobre la superficie frontal del sustrato.

La patente ,451 también divulga un proceso que implica las siguientes etapas: (1) proporcionar un sustrato de silicio que tiene una junta p-n y una capa de nitruro de silicio sobre la superficie frontal, (2) revestir el lado trasero del sustrato de silicio con una pasta de aluminio, (3) calentar el sustrato de silicio para provocar de forma rápida y eficaz que el aluminio forme un contacto de lado trasero conductor y adherente, (4) revestir el nitruro de silicio con una pasta que contiene partículas de plata y una frita de vidrio para formar un patrón de electrodo con forma de rejilla sobre el nitruro de silicio, y (5) calentar el sustrato a una temperatura en exceso de 760 °C, durante un período de tiempo suficiente para provocar que el metal y los componentes de frita de la pasta penetren en la capa de nitruro de silicio y formen un contacto de lado frontal conductor y adherente.

Existen varias desventajas notables con respecto al método actual de formación de patrón de células solares de silicio que incluyen (1) la ruptura debida al contacto implicado en serigrafía; (2) pérdida de eficiencia de célula debida al sombreado del lado frontal de la célula debido a la rejilla, y (3) pérdida de eficiencia de célula debida a un contacto eléctrico impropio entre la pasta de plata y el silicio subyacente debido a una disolución de nitruro incompleta y otros contaminantes presentes en la interfaz de plata/silicio.

Por tanto, las mejoras del método de serigrafía actual para la formación de patrones de células solares resultan deseables.

También se han sugerido técnicas de formación de conductor como alternativa a la pasta de serigrafía, incluyendo por ejemplo la deposición de un revestimiento anti-reflectante (ARC) resistente a la tinta y al ataque químico, deposición de aerosol de pasta de plata, ablación con láser de ARC y fotolitografía. Posteriormente, se puede usar metalizado electrolítico y/o no electrolítico para construir el conductor. Por ejemplo, se puede usar una capa fina de níquel no electrolítico para preparar el contacto eléctrico con el silicio que se puede metalizar posteriormente con cobre – generalmente la capa fina de níquel es necesaria para evitar el envenenamiento del silicio.

El documento US 6 379 995 B1 divulga la formación de una capa repelente al agua (tal como un tensioactivo que contiene flúor) sobre una capa anti-reflectante de nitruro de silicio de una batería solar antes de la formación de un electrodo de película revestido. El electrodo de película revestido se forma por medio de serigrafía de una disolución de revestimiento sobre la capa repelente de agua. La disolución de revestimiento se encuentra limitada en cuanto a dispersión sobre la superficie de la capa repelente de agua y se forma un electrodo de película fina con forma de cresta estrecha.

El documento US 2005/0287816 A1 divulga la formación de un revestimiento anti-reflectante poroso sobre un sustrato semiconductor. Se proporciona un fluido reductor de condición foto-resistente (tal como perfluoro-1-butanosulfonato) dentro de los poros del revestimiento anti-reflectante poroso. Se forma una estructura foto-resistente positiva sobre el revestimiento anti-reflectante poroso que tiene el fluido en el interior. La estructura foto-resistente porosa se somete a formación de patrón y se desarrolla para formar una capa foto-resistente con patrón, siendo el fluido del interior de los poros eficaz para reducir la condición foto-resistente de la capa foto-resistente con patrón que, de lo contrario, tendría lugar en ausencia del fluido del interior de los poros.

El documento US 2007/0148336 A1 divulga un método de formación de un patrón conductor sobre un sustrato semiconductor, donde se deposita una capa anti-reflectante de nitruro de silicio sobre el sustrato semiconductor, seguido de la formación de un patrón foto-resistente sobre la superficie de la capa anti-reflectante. Posteriormente, la capa anti-reflectante se somete a ataque químico, y los materiales metálicos se depositan sobre las áreas expuestas del sustrato. No obstante, todavía se necesitan mejoras adicionales con estas técnicas alternativas de formación de conductor.

Sumario de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método mejorado de formación de patrón de células solares de silicio para formar un conductor sobre una superficie de las mismas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un tratamiento de modificación de la superficie de la capa anti-reflectante para mejorar la definición de la estructura resistente depositada sobre el revestimiento.

A tal fin, la presente invención proporciona un método definido en la reivindicación 1. Las características adicionales de la invención se definen en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención hace referencia generalmente a la formación de un patrón resistente sobre una superficie de semiconductor de silicio, y posteriormente a la formación de un conductor. En una realización de la invención, se deposita un patrón resistente sobre el lado frontal de una célula de silicio que se ha revestido previamente con una capa de pasivación anti-reflectante. El área de la capa anti-reflectante expuesta tras la formación del patrón se somete a ataque químico selectivo por medio de un proceso químico húmedo, y a continuación se somete a metalizado secuencial con diversos metales con el fin de formar un conductor de lado frontal. Preferentemente, la estructura resistente se separa de la superficie de silicio antes del proceso de deposición del metal.

Generalmente, la presente invención hace referencia a un método de formación de un patrón de conductor sobre un sustrato semiconductor de silicio que tiene una capa anti-reflectante de nitruro de silicio sobre el mismo, comprendiendo el método las etapas de:

- (a) modificar la energía superficial de la capa anti-reflectante por medio del contacto de la capa anti-reflectante con una composición que comprende un tensioactivo que contiene flúor, donde el tensioactivo que contiene flúor está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido perfluoroalquil sulfónico y sales del mismo, fosfatos de perfluoroalquilo, aminas de perfluoroalquilo, óxidos de perfluoroalquilo y sulfonatos de perfluoroalquilo;
- (b) aplicar una estructura resistente al ataque químico a la capa anti-reflectante tratada formada en la etapa (a) creando de este modo áreas expuestas de la capa anti-reflectante y áreas cubiertas con la estructura resistente de la capa anti-reflectante;
- (c) poner en contacto las áreas expuestas de la capa anti-reflectante formada a partir de la etapa (b) con una composición de agente de ataque químico para retirar la capa anti-reflectante de las áreas expuestas, creando de este modo áreas expuestas de sustrato de semiconductor de silicio;
- (d) aplicar un revestimiento metálico sobre las áreas expuestas del sustrato de semiconductor de silicio; y
- (e) separar la estructura resistente de ataque químico, donde la etapa (e) se lleva a cabo entre las etapas (c), y (d), o después de la etapa (d).

El presente método presenta una alternativa a los métodos convencionales para la formación del conductor del lado frontal. En una realización, se aplica una estructura resistente al ataque químico por medio de un método de contacto, tal como deposición de chorro de tinta o estructura resistente apta para curado por ultravioleta (uv). El sustrato de silicio, ahora con el patrón con la estructura resistente UV, se expone posteriormente a una composición de agente de ataque químico húmedo con el fin de retirar las áreas expuestas de material anti-reflectante y para exponer el silicio subyacente. Una vez que el material resistente se ha separado y se ha limpiado la superficie de silicio, se puede metalizar el patrón de silicio expuesto por medio de deposición no electrolítica (o deposición electrolítica) de níquel, cobre, plata y/u otros metales preferidos, incluyendo las combinaciones de uno o más de dichos metales. El metal también puede experimentar un proceso de tratamiento térmico ("sinterización") con el fin de mejorar la adhesión y su contacto eléctrico al sustrato de silicio.

Posteriormente, el sustrato expuesto se puede metalizar de forma adicional para formar un patrón de conductor sobre el mismo. Además, el patrón de conductor metalizado se puede sinterizar para mejorar la adhesión del patrón de conductor metalizado al sustrato de silicio.

En una realización, la superficie de la capa anti-reflectante se trata con una composición que disminuye la energía superficial de la superficie de la capa anti-reflectante. Esta disminución de la energía superficial aumenta la resolución del proceso de aplicación de la estructura resistente, proporcionando de este modo más fidelidad a la imagen resistente con respecto a la imagen teórica que se pretende aplicar. El inventor ha descubierto que una composición de tratamiento químico que comprende una disolución de un tensioactivo que contiene flúor en un alcohol, tal como iso-propanol y/o agua disminuye ventajosamente la energía superficial de la superficie del revestimiento anti-reflectante. La disolución puede contener de aproximadamente 0,01 % a aproximadamente 5,0 % de tensioactivo que contiene flúor y un alcohol y/o agua y puede aplicarse por medio de revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión o un proceso de inmersión. Dependiendo del fluoro-tensioactivo escogido, se puede disolver en agua, disolventes tales como alcohol o combinaciones de los mismos.

El tratamiento de la superficie anti-reflectante con el tensioactivo que contiene flúor tiene como resultado una disminución de la energía superficial de la superficie, y de este modo una reducción de la dispersión del material resistente durante la deposición. La menor dispersión de la resina depositada con chorro de tinta permite la impresión de características de resolución más finas.

Los tensioactivos que contienen flúor que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen ácido perfluoroalquilo sulfónico y sales del mismo, fosfatos de perfluoroalquilo, perfluoroalquilo aminas, sulfonatos de perfluoroalquilo y óxidos de perfluoroalquilo. Estos fluorotensioactivos pueden ser catiónicos, aniónicos, no iónicos o anfóteros. Se prefieren los fluorotensioactivos aniónicos. Los fluorotensioactivos comerciales apropiados incluyen ZONYL® FSO, FSN, FS62, FSA, FSP o FSE, cada uno de ellos disponible en DuPont. También resultan apropiados CAPSTONE® FS10 y FS50. Otro fluorotensioactivo apropiado es FLUORAD® FC-135 disponible en 3-M.

5 Se aplica la estructura resistente a ataque químico UV de acuerdo con un negativo de un patrón de electrodo predeterminado, de forma que el patrón de electrodo se pueda formar posteriormente sobre las superficies expuestas del sustrato de silicio. Un patrón de electrodo apropiado es un electrodo de rejilla que comprende una pluralidad de dedos estrechos unidos en un extremo a una corredera o barra colectora. Como se ha comentado anteriormente, resulta deseable aplicar una estructura resistente de ataque químico por medio de un método de contacto tal como deposición de chorro de tinta UV.

10 Una vez que se ha aplicado la estructura resistente a ataque químico UV, se puede lograr el material dieléctrico basado en silicio (por ejemplo, nitruro, óxido y oxinitruro) usando un agente de ataque químico húmedo basado por ejemplo en ácido fluorhídrico u otras especies que contienen flúor. También se pueden usar otros agentes de ataque químico húmedos, incluyendo ácido sulfúrico, conocidos por los expertos en la técnica, en la práctica de la presente invención.

15 El nitruro de silicio que queda en el lado frontal de los dispositivos terminados sirve como revestimiento anti-reflectante eficaz.

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de un patrón de conductor sobre un sustrato semiconductor de silicio que tiene una capa anti-reflectante de nitruro de silicio sobre el mismo, comprendiendo el método las etapas de:
- 5 (a) modificar la energía superficial de la capa anti-reflectante por medio de contacto de la capa anti-reflectante con una composición que comprende un tensioactivo que contiene flúor, donde el tensioactivo que contiene flúor está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido perfluoroalquil sulfónico y sales del mismo, fosfatos de perfluoroalquilo, aminas de perfluoroalquilo, óxidos de perfluoroalquilo y sulfonatos de perfluoroalquilo;
- 10 (b) aplicar una estructura resistente al ataque químico a la capa anti-reflectante tratada formada en la etapa (a) creando de este modo áreas expuestas de la capa anti-reflectante y áreas cubiertas con la estructura resistente de la capa anti-reflectante;
- (c) poner en contacto las áreas expuestas de la capa anti-reflectante formada a partir de la etapa (b) con una composición de agente de ataque químico para retirar la capa anti-reflectante de las áreas expuestas, creando
- 15 de este modo áreas expuestas de sustrato de semiconductor de silicio;
- (d) aplicar un revestimiento metálico sobre las áreas expuestas del sustrato de semiconductor de silicio; y
- (e) separar la estructura resistente de ataque químico, donde la etapa (e) se lleva a cabo entre las etapas (c) y (d), o después de la etapa (d).
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el revestimiento metálico se aplica por medio de metalizado.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, donde el revestimiento metálico se crea por medio de metalizado electrolítico o no electrolítico de un metal seleccionado entre el grupo que consiste en níquel, cobre, plata y combinaciones de uno o más de los anteriores.
- 25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende la etapa de sinterizar el revestimiento metálico para mejorar la adhesión del revestimiento metálico al sustrato de silicio.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la composición de tratamiento químico comprende entre un 0,01 y un 1,0 % en peso del tensioactivo que contiene flúor.
- 30 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la estructura resistente de ataque químico se aplica al sustrato por medio de un método de contacto.
- 35 7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la estructura resistente de ataque químico se aplica por medio de impresión por chorro de tinta.