



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 294 828**

51 Int. Cl.:
H01L 21/306 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99104008 .0**

86 Fecha de presentación : **12.03.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **0944114**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.1999**

54 Título: **Procedimiento de ataque químico textual piramidal por vía húmeda de superficies de silicio.**

30 Prioridad: **18.03.1998 DE 198 11 878**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2008

73 Titular/es: **Shell Solar GmbH**
Otto Hahn Ring 6
81739 München, DE

72 Inventor/es: **Holdermann, Konstantin**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 294 828 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 de ataque químico textural piramidal por vía húmeda de superficies de silicio.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el ataque químico textural piramidal por vía húmeda de superficies de silicio.

10 Una superficie texturizada reduce ampliamente la reflexión de la luz incidente y con esto aumenta la intensidad de luz absorbida. En la fabricación de células solares de silicio cristalino, una estructuración sistemática de la superficie de silicio conduce a un aumento del rendimiento de la célula solar. Sin embargo, un ataque químico por vía húmeda de este tipo de estructuras no sólo se limita a la elaboración o fabricación de células solares, sino que también es adecuado para biodetectores o biosensores ópticos, para electroquímicos, para catalizadores, para electrodos y similares.

15 Procedimientos conocidos para el ataque químico textural piramidal por vía húmeda de superficies de silicio de orientación (100) usan medios básicos, predominantemente con disoluciones de hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos, amoníaco o colina. También pueden usarse disoluciones de hidrazina o etilendiamina/pirocatecol; sin embargo, son desventajas debido a su toxicidad. Las formulaciones más corrientes están compuestas por agua, hidróxido sódico o potásico y alcohol. La proporción de alcohol usada es en este caso o etilenglicol o isopropanol. Sin embargo, en el procedimiento conocido para el ataque químico por vía húmeda de estructuras de silicio sólo se trata simplemente de la producción de una textura piramidal (tetragonal).

Sin embargo, en cuanto al metalizado de línea fina y aplicación de lacas de dopaje o fotolaca se desea una textura con pequeñas pirámides.

25 En el documento EP0477424A1 se describe un procedimiento que se basa en una disolución cáustica que contiene etilenglicol. La formulación de la disolución cáustica usada en ese documento contiene agua, hidróxido potásico, etilenglicol y silicio. Adicionalmente se introduce oxígeno como componente adicional. Mediante una aireación con oxígeno de la disolución cáustica se obtiene después del ataque químico estructural por vía húmeda de la superficie de silicio pirámides homogéneamente reproducibles. La altura de las pirámides puede variarse mediante la duración de la aireación de la disolución cáustica. Un aporte más prolongado de oxígeno, es decir, oxidación más fuerte del glicol, conduce a pirámides más pequeñas. De esta manera incluso pueden fabricarse desde el punto de vista de la tecnología de fabricación tamaños de pirámides $\leq 2 \mu\text{m}$. Sin embargo, en este caso es desventajoso que la disolución cáustica basada en etilenglicol no pueda usarse para un fin determinado, ya que requiere una disolución previa del silicio. Las investigaciones han mostrado que una fase de reposo posterior de varias horas resulta ventajosa para una formación de planos lisos (111). Una simple adición de disolución de silicato no conduce a ningún beneficio.

35 Se conocen procedimientos que usan una disolución cáustica basada en isopropanol, por ejemplo, del documento US3.998.659, de "Uniform Pyramid Formation on Alkaline-etched Polished Monocrystalline (100) Silicon Wafers", Bressers y col., Progress in Photovoltaics, volumen 4, 435-438 (1996), y de "Experimental Optimization of an Anisotropic Etching Progress for random Texturization of Silicon Solar Cells", King y col., IEEE 1991, 303-308. A diferencia de la disolución cáustica basada en etilenglicol, una disolución cáustica basada en IPA puede utilizarse inmediatamente para el ataque textural. Esta disolución cáustica puede usarse con y sin silicato. Sin embargo, en este tipo de disolución es desventajosa la alta velocidad de evaporación, debido a un punto de ebullición del isopropanol de sólo 82°C. Con esto aparecen problemas en cuanto a un ataque uniforme o una reproducibilidad de la superficie con forma de pirámide. A diferencia de la disolución cáustica basada en etilenglicol, la disolución cáustica basada en IPA tiende a pirámides grandes. Según Bressers y col., mediante la utilización de nitrógeno para desplazar el oxígeno disuelto durante el proceso de ataque pueden conseguirse pirámides pequeñas. Sin embargo, en este caso se informa de experimentos de laboratorio en los que se usa una disolución cáustica con 10% en volumen de isopropanol, un flujo de nitrógeno de 25 l/min y una temperatura de proceso de 80°C. Para una utilización de fabricación en tanques debe contarse con un enorme consumo de isopropanol. Esto trae consigo altos costes, ya que el tiempo de vida de la disolución cáustica es pequeño debido a una alta volatilización de IPA tal. Esto conduce al mismo tiempo a altos costes de eliminación de los productos químicos usados.

55 El documento US3.909.325 describe una disolución cáustica para silicio policristalino, que contiene hidróxido potásico, etilenglicol y agua, en la que se introducen pastillas de silicio humedecidas con isopropanol.

60 Para la fabricación industrial de células solares es importante la garantía de una calidad eléctrica constantemente buena de las células solares producidas en grandes cantidades. Debe garantizarse una buena calidad invariable en la formación de la estructura de pirámide, así como una estructuración homogénea de toda la superficie de silicio. Además, es ventajosa la posibilidad de poder variar el tamaño de las pirámides en un determinado intervalo.

Sin embargo, ni la disolución cáustica basada en etilenglicol ni la disolución basada en isopropanol pueden satisfacer simultáneamente de manera satisfactoria estas exigencias. Como se resume anteriormente, concretamente la disolución cáustica alcalina acuosa mezclada con etilenglicol puede fabricar pirámides con una altura $\leq 2 \mu\text{m}$; sin embargo, no puede usarse inmediatamente. Sin embargo, esto es precisamente inconveniente para una utilización industrial. Por otro lado, concretamente la disolución cáustica que contiene isopropanol puede utilizarse inmediatamente para el ataque textural; sin embargo, tiende a grandes pirámides y resulta desventajoso por una alta velocidad de evaporación del isopropanol, ya que esto perjudica la reproducibilidad de una textura piramidal uniforme.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el ataque químico textural piramidal por vía húmeda de superficies de silicio que pueda producir - análogamente a la disolución cáustica basada en etilenglicol - tamaños de pirámides reproduciblemente pequeños ($\leq 2 \mu\text{m}$), en el que puedan ajustarse diferentes tamaños de pirámides dentro de una cierta dispersión, con textura simultáneamente completa de la superficie de silicio y reducción simultánea de costes.

Este objetivo se alcanza según la invención mediante un procedimiento según la reivindicación 7 mediante la disolución cáustica según la reivindicación 1.

En las reivindicaciones subordinadas se exponen configuraciones ventajosas de la invención.

La idea central de la invención consiste en que la disolución cáustica usada para la estructuración piramidal de la superficie de silicio contiene tanto isopropanol como disolución de etilenglicol alcalina acuosa. La disolución de etilenglicol alcalina acuosa se hace reaccionar ventajosamente con oxígeno, como se conoce, por ejemplo, del documento EP0477424A1. Cuanto mayor sea la cantidad de oxígeno que reaccione, menor puede elegirse la cantidad de disolución de etilenglicol usada en la disolución cáustica. El objetivo se alcanza de manera sorprendente sólo por el uso simultáneo de isopropanol y etilenglicol en la disolución cáustica y adicionalmente se alcanzan las siguientes ventajas. En este sentido, el uso de agua ya previamente calentada y por tanto pobre en oxígeno repercute adicionalmente - como también se describe por Bressers y col. - al inicio del ataque en lo referente a pequeñas pirámides, pero no es necesariamente indispensable, ya que puede compensarse mediante la corrección correspondiente en la proporción de glicol. El isopropanol previamente calentado - también descrito por Bressers y col. - es problemático debido a motivos de la técnica de fabricación.

La disolución cáustica según la invención puede texturizarse inmediatamente después de la fabricación, es decir, después de la fabricación de la disolución puede realizarse inmediatamente un proceso de ataque.

Además, el resultado del ataque es relativamente indiferente a la composición exacta de la disolución cáustica, es decir, no es necesaria una optimización precisa de las proporciones de disolución individuales, lo que es ventajoso especialmente en cuanto a una aplicación industrial.

Otra ventaja es la buena reproducibilidad del resultado del ataque. Simultáneamente puede ajustarse el tamaño de las pirámides, a textura simultáneamente completa de la superficie de silicio.

Otra ventaja resulta del hecho de que la disolución cáustica de la presente invención no presenta en tan gran medida la desventaja de una disolución cáustica habitual solamente basada en isopropanol, es decir, una gran velocidad de evaporación. Esto significa que la disolución cáustica según la invención puede usarse esencialmente para el ataque durante más tiempo que una disolución habitual solamente basada en isopropanol. Por esto la disolución cáustica debe sustituirse con menos frecuencia. Esto reduce los costes, ya que disminuye el tiempo muerto y con ello se reduce la cantidad de eliminación de residuos de los productos químicos usados.

A continuación se describe la invención mediante algunos ejemplos de realización en relación a las figuras adjuntas. En ellas muestra

la fig. 1 una fotografía de MEB de la superficie atacada de un primer ejemplo de realización;

la fig. 2 una fotografía de MEB de la superficie atacada de un segundo ejemplo de realización;

la fig. 3 una fotografía de MEB de la superficie atacada de un tercer ejemplo de realización y

la fig. 4 una fotografía de MEB de la superficie atacada de un cuarto ejemplo de realización.

La disolución según la invención para atacar un primer ejemplo de realización está compuesta por 15 l de agua, 300 ml de disolución de hidróxido sódico al 50%, 400 ml de silicato disuelto, 600 ml de isopropanol y 15 ml de disolución de etilenglicol alcalina acuosa. La temperatura de la disolución cáustica se ajustó hasta 78°C y las obleas de silicio se sumergieron durante 20 minutos en esta disolución. Las pastillas de silicio usadas en este documento presentan un tamaño de hasta 6 pulgadas (15,24 cm), se atacan hasta 120 μm de espesor y antes del proceso de ataque tienen superficies especulares. En la fig. 1 se representa una fotografía de MEB de la superficie del silicio atacado con esta disolución y muestra una estructura de pirámides homogénea y completa con una altura de pirámides de aproximadamente 6 μm .

En un segundo ejemplo de realización se usó una disolución cáustica que estaba compuesta por 15 l de agua, 600 ml de disolución de hidróxido sódico al 50%, 300 ml de isopropanol y 30 ml de disolución de etilenglicol alcalina acuosa. No se añadió silicato. Esta disolución se calentó hasta una temperatura de 78°C y las obleas de silicio se sumergieron durante 10 minutos en esta disolución. En la fig. 2 se representa la superficie de la oblea de silicio estructurada con esta disolución cáustica. Puede verse una superficie de silicio piramidal homogénea con una altura de pirámides de aproximadamente 3 μm .

ES 2 294 828 T3

En otro ejemplo de realización se usó una disolución cáustica que contenía 15 l de agua, 50 ml de disolución de hidróxido sódico al 50%, 100 ml de isopropanol y 50 ml de disolución de etilenglicol alcalina acuosa, también sin adición de silicato. Esta disolución también se calentó hasta una temperatura de 78°C y se realizó un posterior proceso de ataque durante 5 minutos. En la fotografía de MEB mostrada en la fig. 3 se representa la superficie de silicio estructurada con esta disolución. Aquí también se aprecia una estructura piramidal homogénea y completa. Las pirámides presentan una altura inferior a 1,5 μm .

Se atacaron otras muestras de silicio con una disolución cáustica que contenía 15 l de agua, 400 ml de disolución de hidróxido sódico al 50%, 400 ml de isopropanol y 25 ml de disolución de etilenglicol alcalina acuosa (sin adición de silicato). Esta disolución se calentó hasta una temperatura de 60°C y a continuación se atacó la muestra de silicio 10 minutos en esta disolución. El resultado puede verse en la fig. 4. La superficie también presenta aquí una estructura piramidal, con una altura de pirámides de aproximadamente 1,5 μm .

De los ejemplos de realización 1 a 3 se deduce cómo disminuye el tamaño de las pirámides con proporción creciente de glicol. En el 4º ejemplo de realización se parte de una disolución de etilenglicol alcalina acuosa fuertemente aireada, por eso aquí la proporción pudo disminuir para producir como en el ejemplo 3 tamaños de pirámides $\leq 1,5 \mu\text{m}$.

Cada disolución cáustica usada en los ejemplos de realización puede usarse inmediatamente después la fabricación, es decir, la disolución cáustica puede texturizarse inmediatamente. Se suprime una disolución lenta de silicio, como es necesario en las disoluciones conocidas basadas en etilenglicol.

No es necesaria una adición de silicato; sin embargo, tampoco repercute de una manera perjudicial. Esto se deduce, por ejemplo, del primer ejemplo de realización, en el que en la disolución cáustica están contenidos 400 ml de silicato disuelto. En este ejemplo de realización también se consiguió una estructuración piramidal completa homogénea.

La disolución cáustica propuesta solamente contiene un bajo contenido de isopropanol de preferiblemente aproximadamente del 2 al 5% en volumen para minimizar el consumo de isopropanol.

Adicionalmente, de los ejemplos de realización anteriormente descritos se deduce que no se llega a una optimización precisa de las proporciones de disolución individuales ya que diferentes concentraciones de diferentes proporciones de disolución hacen posible una textura satisfactoria de la superficie de silicio. Es decir, la ventana de proceso de la disolución cáustica según la invención presenta un tamaño considerable, lo que es especialmente ventajoso para un proceso de estructuración industrial. Además, como es evidente de las fotografías de MEB de los ejemplos de realización individuales, el tamaño de las pirámides puede variarse mediante una composición diferente de la disolución, con estructuración exacta invariable y completa. En este caso, la temperatura de proceso se ajusta entre 60°C y 80°C, y el tiempo de ataque asciende a, dependiendo del tamaño deseado de las pirámides, entre 5 minutos y 20 minutos.

Además, debe mencionarse que el óxido crecido de forma nativa, que se forma con la posición durante semanas de la pastilla de silicio que va a atacarse, repercute exactamente de manera poco perjudicial, como por ejemplo una constitución diferente de la superficie de silicio (por ejemplo, áspera o pulida).

Para estudiar una posible influencia del óxido crecido de forma nativa se sumergieron obleas secas, que previamente permanecieron varias semanas al aire ambiente, en la disolución cáustica, y obleas, que permanecieron antes de la etapa de ataque aproximadamente 60 minutos en cubeta de agua, se sumergieron húmedas en la disolución cáustica. El óxido crecido de forma nativa no da como resultado en ambos casos una alteración del ataque de texturas. No es necesario un mojado previo de ácido fluorhídrico para eliminar este óxido.

Un consumo de la disolución cáustica puede compensarse mediante adición de los medios necesarios, en el que éstos no deben calentarse adicionalmente para minimizar, por ejemplo, el oxígeno disuelto.

La disolución cáustica según la invención es adecuada para distintas formas de movimiento de medios. Son posibles burbujeadores, agitadores, dispositivos elevadores o una recirculación de la disolución, así como una combinación de tales dispositivos.

REIVINDICACIONES

1. Disolución cáustica para el ataque químico textural piramidal por vía húmeda de superficies de silicio, compuesta por al menos

a) agua,

b) un reactivo básico y simultáneamente

c) isopropanol y

d) una disolución de etilenglicol alcalina acuosa, **caracterizada** porque

e) la proporción de isopropanol contenida en la disolución cáustica es mayor que la proporción de etilenglicol.

2. Disolución cáustica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque se añade silicato a la disolución cáustica.

3. Disolución cáustica según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la disolución cáustica presenta un contenido de isopropanol del 0,5 al 5% en volumen.

4. Disolución cáustica según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el reactivo básico es hidróxido sódico o potásico.

5. Disolución cáustica según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque la disolución de etilenglicol alcalina acuosa se hace reaccionar con oxígeno.

6. Disolución cáustica según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la disolución cáustica tiene una temperatura entre 60°C y 80°C.

7. Procedimiento para el ataque químico por vía húmeda textural piramidal de superficies de silicio, que comprende las siguientes etapas:

a) Proporcionar una disolución cáustica según una de las reivindicaciones 1 a 6,

b) Proporcionar una oblea de silicio,

c) Sumergir la oblea de silicio en la disolución cáustica.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el tiempo de ataque asciende a 5 a 20 minutos.

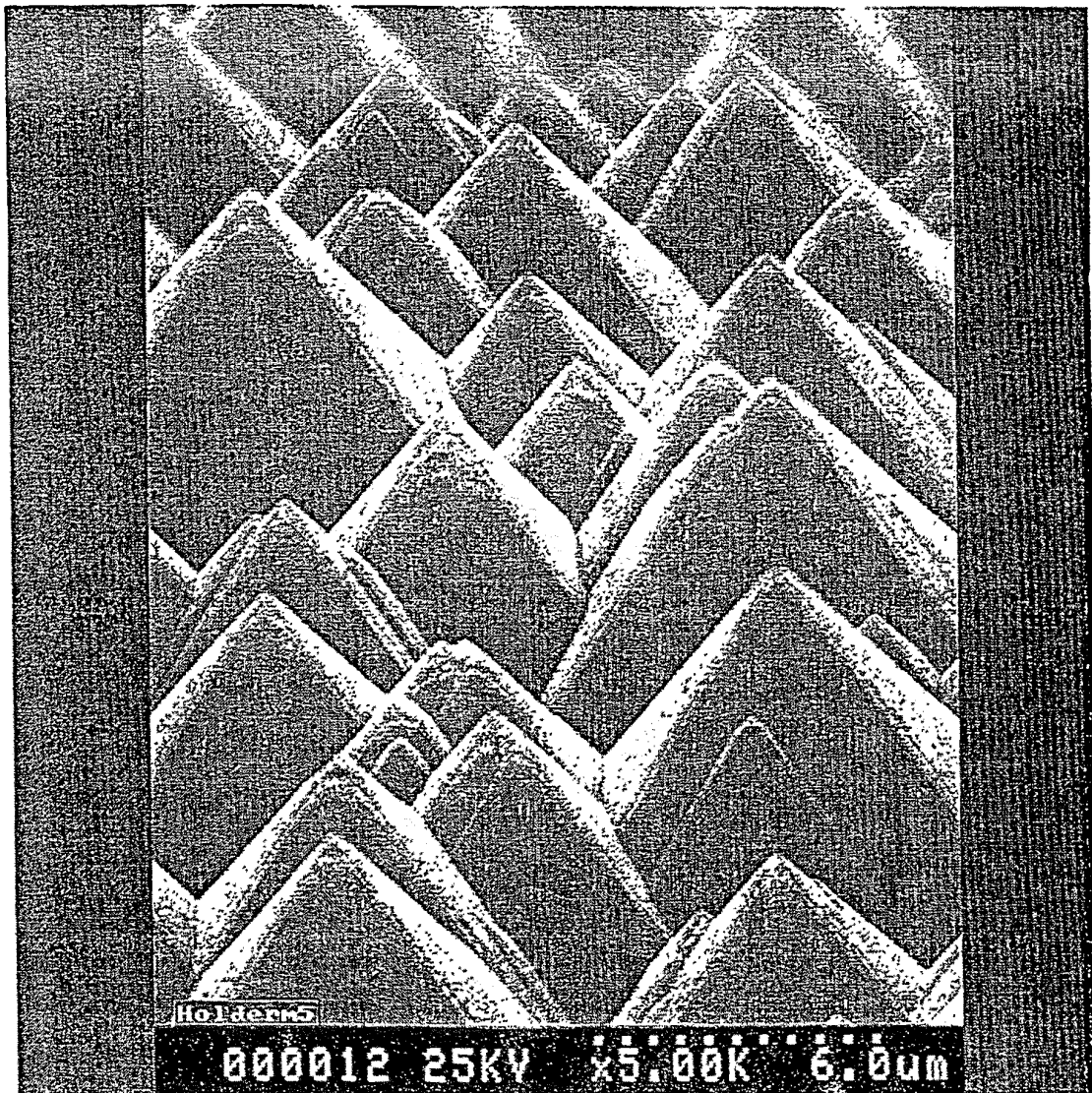


Fig. 1

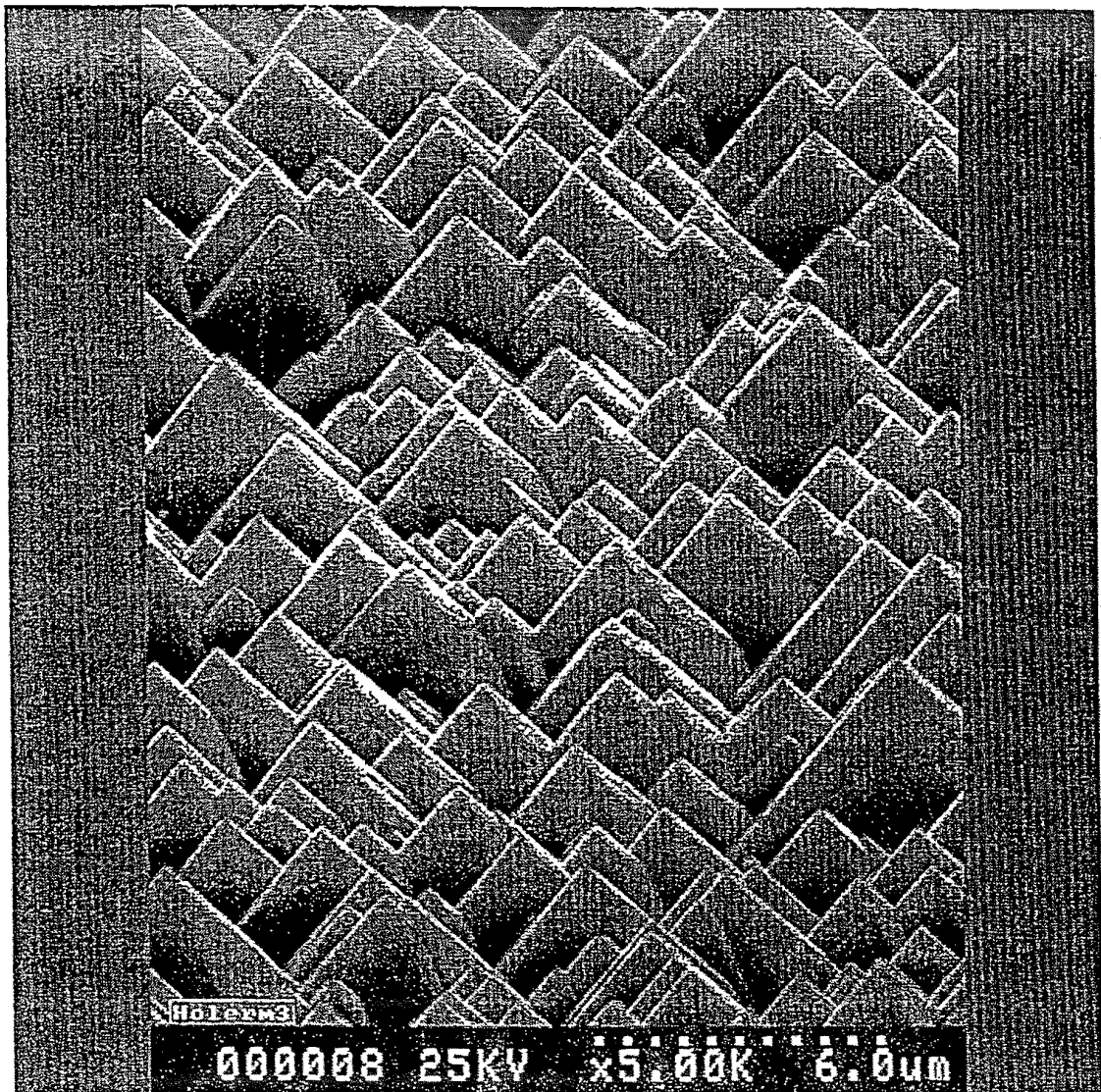


Fig. 2

ES 2 294 828 T3

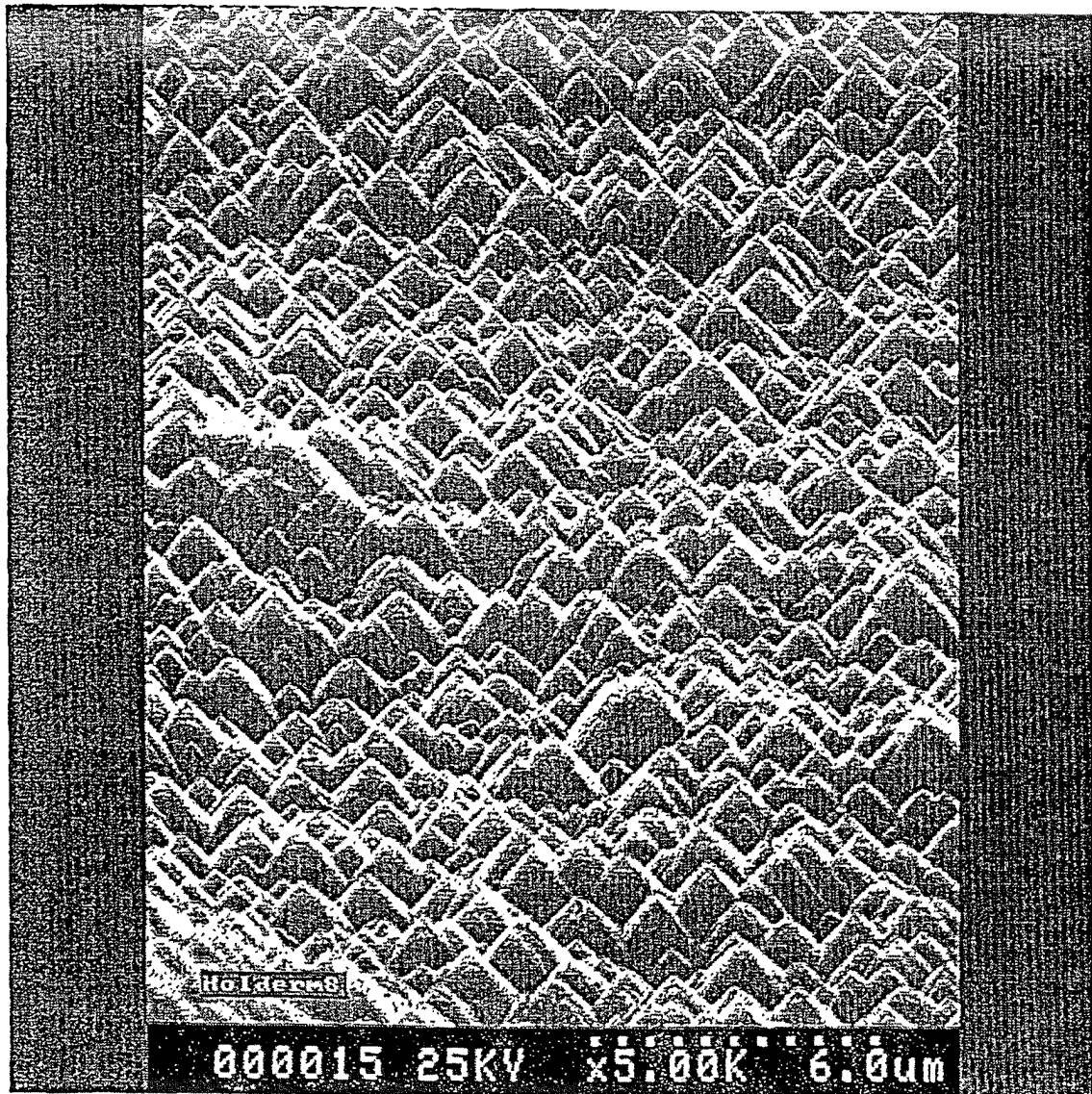


Fig. 3

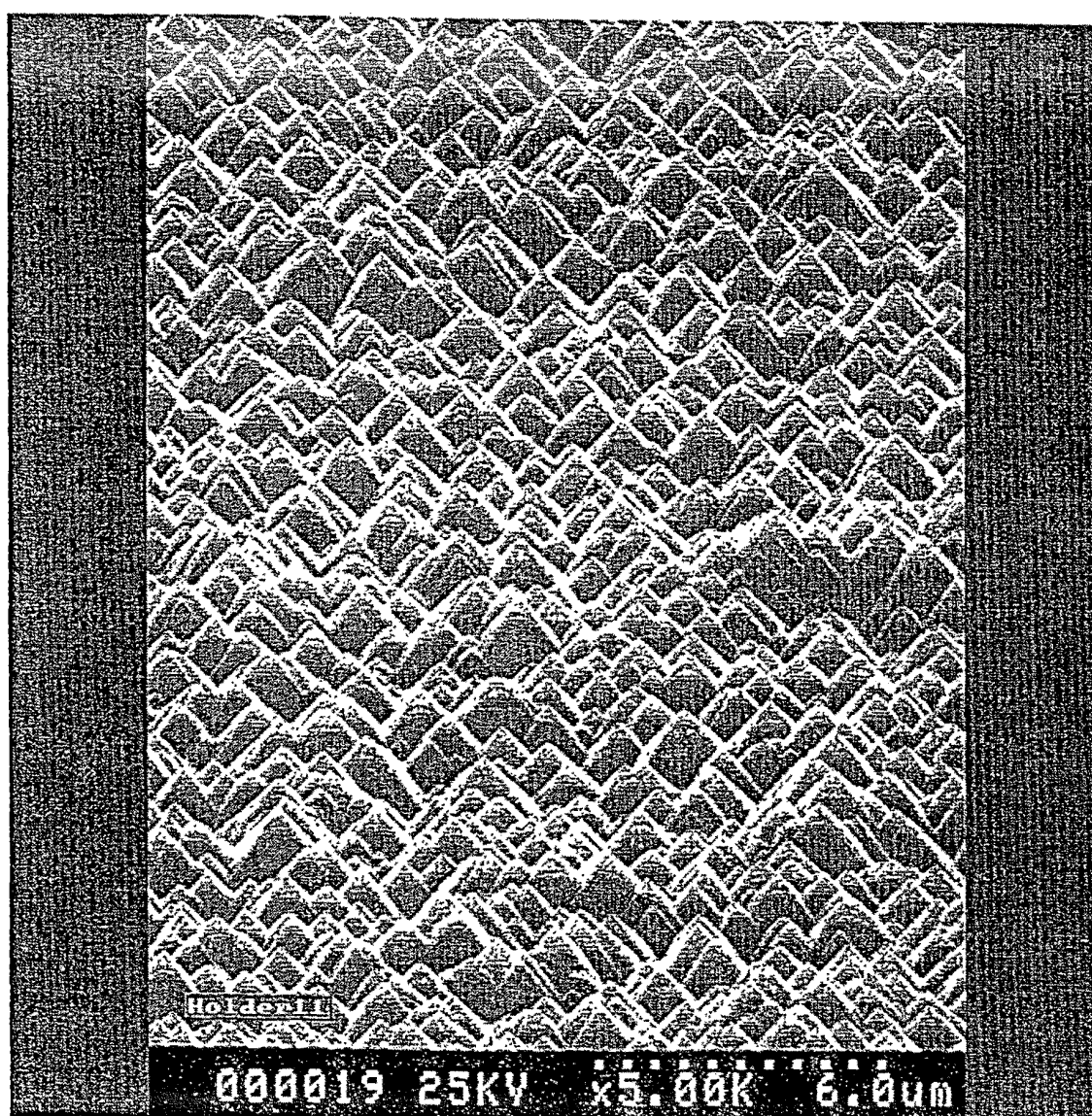


Fig. 4