

**THE PROCESS OF TEXTURED PYRAMIDS IN CRYSTALLINE SILICON WAFERS  
TYPE – P – FOR THE MANUFACTURE OF HIGHLY EFFICIENT SOLAR CELLS**

**PROCESO DE TEXTURIZACION EN SUBSTRATOS DE SILICIO CRISTALINO TIPO  
P PARA LA FABRICACION DE CELULAS SOLARES DE ALTO RENDIMIENTO**

**PhD. Ivaldo Torres Chavez, PhD. Oscar Eduardo Gualdron Guerrero**

**Universidad de Pamplona**

Ciudadela Universitaria. Pamplona, Norte de Santander, Colombia.

Tel.: 57-7-5685303, Fax: 57-7-5685303, Ext. 156

E-mail: {ivaldo.torres, oscar.gualdron}@unipamplona.edu.co

**Abstract:** This paper deals with the manufacturing process for textured pyramids in crystalline silicon wafers type-p and crystallographic orientation  $\langle 100 \rangle$  used as a substrate in the manufacturing of high-efficiency solar cells. For the manufacture of the pyramids the solution Tetra Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH) with a high pH ( $> 12$ ) is used combined with Isopropanol (IPA) at a ratio of 2:1. In the manufacturing process a cleansing step was used with the technique of wafer-cleansing with hydrofluoric acid diluted to 2%. The temperature used in the texturing process is  $80^\circ \text{C}$  with an etching time between 50 and 60 minutes. The samples were characterized by using the Electronic Scanning Microscopy (SEM) technique to monitor the formation of the pyramids on the surface of the wafer of c-Si with a resolution of 10 KV. The technique TMAH combined with IPA obtains pyramids with 4 to 8  $\mu\text{m}$  average size and a  $45^\circ$  inclination.

**Resumen:** En este trabajo se habla del proceso de fabricación de pirámides para texturizado en obleas de silicio cristalino tipo p con orientación cristalográfica  $\langle 100 \rangle$  utilizada como sustrato en la fabricación de células solares de alta eficiencia. Para la fabricación de las pirámides se utilizó la solución de Tetra Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH) con alto nivel de pH ( $> 12$ ) combinado con Isopropanol (IPA) a una relación de 2:1. En el proceso de fabricación se empleó un paso previo de limpieza utilizando la técnica de wafer-clean utilizando ácido fluorhídrico diluido al 2%. La temperatura utilizada en el proceso de texturización es de  $80^\circ \text{C}$  con un tiempo de ataque entre 50 y 60 minutos. Las muestras fueron caracterizadas utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para realizar el seguimiento de la formación de las pirámides en la superficie de la oblea de c-Si con una resolución de 10 KV. La técnica de TMAH combinada con el IPA permite obtener pirámides con tamaño promedio de 4 a 8  $\mu\text{m}$  de altura con una inclinación de  $45^\circ$ .

**Keywords:** Hydrofluoric acid, crystallographic orientation, isopropanol, scanning electron microscopy, tetra methyl ammonium hydroxide, textured pyramids.

## 1. INTRODUCCION

La célula solar es un dispositivo que convierte la energía solar en electricidad, utilizando el efecto fotovoltaico. La evolución de la célula solar ha sido consecuencia de las diferentes investigaciones sobre las técnicas de fabricación que han aportado los investigadores dedicados al caso [1].

La eficiencia de la célula solar, es un parámetro que permite medir su rendimiento de trabajo, siendo las de más baja eficiencia, aquellas que tienen una estructura básica (Substrato, emisor tipo  $p$  o  $n$  y contactos metálicos). En los años 50 la estructura básica era una unión tipo  $p^+n$  con el emisor dopado con boro, pero no fue hasta el 1961 cuando se consiguió una célula con un rendimiento razonable del 14.5% [2] [3]. En 1973 la configuración  $n^+p$  elevó la eficiencia de la celda a un 15.2%, eliminando el efecto de capa muerta dejada por la introducción de uniones muy superficiales con las difusiones de fósforo [3].

La eficiencia de la célula puede ser mejorada si se complica su estructura básica incluyendo pasos dentro del proceso de fabricación (texturización, capa antirreflectante y/o pasivante), aumentando su eficiencia a un rendimiento considerable [4]. La configuración  $n^+p$  alcanzó un nivel bastante elevado de desarrollo y la diferencia entre una estructura  $n^+p$  o  $p^+n$  estuvo condicionada a limitaciones tecnológicas o de aplicación. Se ha estudiado la célula solar durante muchas décadas, y aun no se ha definido la estructura ideal [5].

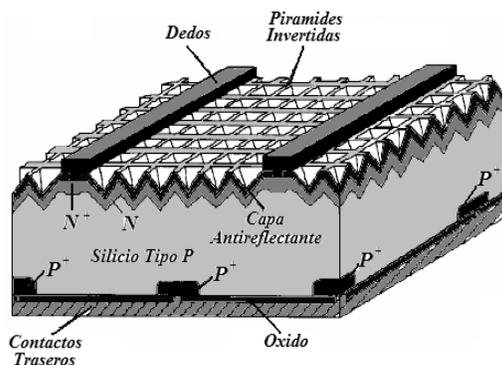


Fig. 1: Célula solar (PERL) de más alta eficiencia construida [3]

En la figura 1 se muestra la estructura de la célula solar PERL (*Passivated Emitter, Rear Locally-diffused*) tipo  $pn^+$  de alta eficiencia con un trabajo de texturizado con pirámides invertidas, pasivación, oxidación, contactos y emisor difundido [3].

El proceso de fabricación de una célula solar se basa en la construcción de un emisor de tipo  $p^+$  o  $n^+$ , contactos metálicos, pasivación y proceso de texturizado en la superficie.

Las funciones de la capa pasivante de óxido de silicio ( $SiO_2$ ) pueden ser analizadas desde el punto de vista eléctrico y óptico. Desde el punto de vista eléctrico las funciones de la capa hacen referencia a su condición de aislante entre el contacto metálico y la base. Y como capa pasivante debe minimizar la velocidad de recombinación superficial en el interfaz del óxido semiconductor de la cara posterior [4].

La texturización es un proceso que permite disminuir la reflexión de la luz hasta en un 4%, y con ayuda de la capa pasivadora puede conseguirse, bajar la reflexión hasta en un 2%, con una doble capa anti-reflectante; La texturización se realiza en la superficie de la oblea y consiste en construir pirámides en sentido normal o invertidas con dimensiones en el orden de los milímetros [5].

Este proceso se realiza utilizando diversos métodos, como los son el ataque húmedo y el de plasma. Los ataques de plasma, requieren de procesos de litografía para hacer un recubrimiento de la superficie de la oblea y atacar con iones el material para obtener pirámides muy finas. En los ataques húmedos o químicos, se utilizan soluciones muy corrosivas con un pH superior a los 12 grados de acidez y están clasificadas en acuosas e inorgánicas [6]. Las soluciones acuosas más utilizadas son el Hidróxido de Potasio (KOH), Hidróxido de Sodio (NaOH), entre otros. Y dentro de las soluciones orgánicas, la más empleada es el Tetra Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH-( $CH_3$  4NOH)) [6].

La velocidad de ataque del TMAH decrece con el incremento de la concentración y el aumento de la temperatura. Esta solución ataca los índices cristalográficos en las direcciones  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  obteniéndose pirámides con un ángulo de inclinación de  $\sim 45^\circ$  para obleas de silicio cristalino con orientación  $\langle 100 \rangle$  [7]. El TMAH es una sustancia baja en toxicidad y compatible con la tecnología C-MOS; además es utilizada como líquido de revelado en procesos de litografía (LSI) [6, 7].

El seguimiento de la formación de las pirámides, así como su tamaño son confirmadas con un equipo de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). La cual es una técnica no invasiva que permite caracterizar materiales, con una potencia óptica de alta resolución. El SEM funciona con un rayo de electrones emitido por una lámpara de tungsteno que atraviesa la muestra delgada analizando los rayos que salen [7].

En este trabajo se explica el proceso de fabricación de pirámides en la superficie de substratos de silicio cristalino, con un tamaño promedio de 7 a 8  $\mu\text{m}$ , utilizando ataques húmedos isotropicos de TMAH combinada con temperatura. La caracterización de las muestras se hizo aplicando la técnica de SEM.

## 2. PROCESO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de etapa experimental se utilizaron obleas de silicio cristalino (c-Si) tipo p con 400  $\mu\text{m}$  de grosor, orientada cristalográficamente en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , la resistividad de la oblea es de 0,95  $\Omega\text{cm}$  pulida por ambas caras.

La texturización de las obleas de c-Si se hicieron en un equipo diseñado para trabajar con soluciones de TMAH, conformado por una sistema de calefacción integrado por un hiter para calentar la solución, un recipiente hecho en material de fibra resistente a la corrosión de las mezclas y tolerante a temperaturas superiores a los 90  $^{\circ}\text{C}$ , un termopar acoplado a un controlador tipo PID que permite regular y controlar la temperatura a un valor constante, optimo para desarrollar el experimento, la rampa de subida de la temperatura del equipo de TMAH es de 2  $^{\circ}\text{C}$  por minuto y las muestras de c-Si son colocadas en un casete hecho con el mismo material del recipiente.

El tipo de ataque empleado en el proceso es isotropico utilizando como solución base el Tetra Methyl Ammonium Hydroxide (TMAH) diluido al 10% más isopropanol (IPA) diluido al 5% para obtener una relación de concentración de 2:1. En la tabla 1 se puede ver las proporciones de cada componente de la solución de TMAH. La combinación del TMAH con el IPA permite conseguir una velocidad de ataque eficiente y al mismo tiempo limpiar la superficie de la oblea de c-Si tratada.

Tabla 1. Proporciones de la solución de TMAH.

Solución	TMAH	IPA	Agua
Compuesto químico	$\text{CH}_3\text{4NOH}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$
Partes por volumen	2	1	5,5

Una vez la mezcla está preparada se procede a calentar la solución utilizando el equipo de TMAH, partiendo de la temperatura ambiente hasta llegar a la temperatura del proceso, la cual es de 80  $^{\circ}\text{C}$ . La oblea de c-Si antes de ser procesada, es necesario realizar un paso de limpieza previa para eliminar el oxido nativo que crece en la superficie. Utilizando la técnica de wafer-clean con una mezcla constituida por ácido fluorhídrico (HF) diluido al 2%. Debido a que el HF tiene una gran velocidad de ataque al oxido, basta con sumergir la oblea de c-Si durante 30 o 40 segundos máximo.

Después de tener la oblea limpia y la solución de TMAH a temperatura de proceso se procede a colocar las obleas en el soporte y sumergirlo totalmente dentro de la solución, durante varios tiempos para deteminar las mejores condiciones de ataque.

La velocidad de ataque de la solución de TMAH es de 0,13 a 0,16  $\mu\text{m}$  por minuto, atacando la oblea en los planos cristalográficos  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . En la figura 2 se puede ver los índices de los planos cristalográficos de Miller para un cubo de caras centradas, en donde la orientación  $\langle 100 \rangle$  es la preferencial en el corte de las obleas de c-Si [8,9].

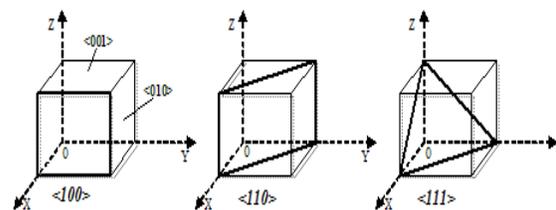


Fig. 2: Índice de Miller para un cubo de caras centradas [9]

Una vez ha transcurrido el tiempo de proceso, se procede a retirar el soporte con las obleas ya procesadas y se sumergen en agua para detener el ataque, durante 20 segundos. El secado de las obleas se realiza con aire seco o utilizando la técnica de wafer-clean aumentando la concentración de HF a 5%, que además elimina el oxido nativo que se forma una vez la oblea entra en contacto con el ambiente.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 3 se puede ver una foto hecha con SEM de una oblea de c-Si atacada con la solución de TMAH diluida al 10% a una temperatura de 60°C durante 60 minutos. En el proceso de ataque de ésta muestra se omitió la etapa previa de limpieza con HF.

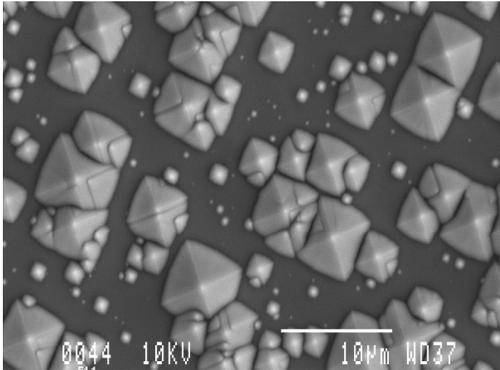


Fig. 3: Oblea de c-Si atacada con una solución de TMAH

En la figura 3 se puede ver zonas des pobladas de pirámides y las obtenidas están en el orden de 5 a 7  $\mu\text{m}$ . Esto es a causa de la relación de ataque de la solución, la cual no es uniforme en todas las zonas, debido a la velocidad de ataque del TMAH, el cual es más rápida en una dirección cristalográfica que en otra.

En la figura 4 se puede ver una muestra atacada con la solución de TMAH manteniendo la temperatura de proceso y el tiempo de ataque, incluyendo el paso de la limpieza previa con la técnica de wafer-clean utilizando HF diluido al 2%.

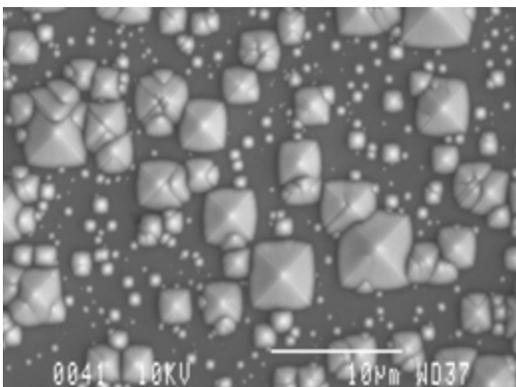


Fig. 4: Oblea de c-Si atacada con TMAH con proceso limpieza previa de HF

La limpieza previa de la superficie de la oblea de c-Si antes del ataque, permite eliminar las impurezas de la superficie y descartar la influencia de alguna contaminación a la hora de efectuar el texturizado. A diferencia de los resultados de la figura 3, en la figura 4 se puede observar que hay mayor número de pirámides formadas y se disminuyen las zonas des pobladas donde el ataque del TMAH actúa más rápido. El tamaño de estas pirámides en promedio baja a una relación de 3 a 5  $\mu\text{m}$ .

En la figura 5 se puede ver una muestra atacada con TMAH, adicionando a la solución isopropanol diluido al 5% para obtener una relación de concentración de 2:1. Para esta muestra se mantuvo el paso de limpieza previa con HF y la temperatura de proceso se elevó a 80 °C.

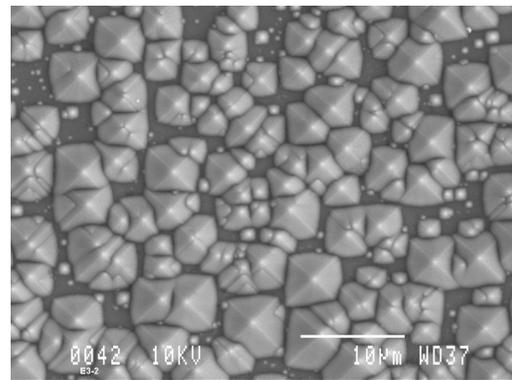


Fig. 5: Oblea de c-Si atacada con TMAH + IPA, con limpieza previa de HF

A diferencia de las muestras de la figuras 3 y 4, en la muestra de la figura 5 se puede observar mayor número de pirámides formadas en las áreas de la superficie atacada. Esta homogeneidad del ataque es consecuencia de la combinación del TMAH con el IPA que actúa en la solución equilibrando la velocidad de ataque en ambas direcciones cristalográficas, al igual que el aumento de la temperatura de proceso que afecta el tiempo de ataque de la solución. El tamaño de las pirámides obtenidas es de 4 a 7  $\mu\text{m}$  de altura y el tiempo empleado para el ataque es de 60 minutos.

En la figura 6 se puede ver una muestra tratada con limpieza previa utilizando HF y atacada con una solución de TMAH más IPA durante un tiempo de 50 minutos a una temperatura de 80 °C.

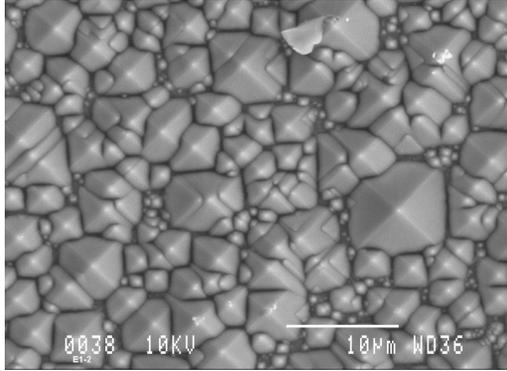


Fig. 6: Oblea de c-Si atacada con TMAH + IPA durante 50 minutos a 80 °C, con limpieza previa

En la figura 5 a diferencia se puede apreciar que la formación de las pirámides está en todas las áreas de la zona atacada, indicando que la relación de ataque de la solución fue más efectiva. Y el tamaño de las pirámides obtenidas está entre 3 y 8  $\mu\text{m}$  de altura.

La relación de la concentración utilizada en la muestra de figura 5 junto con la temperatura de proceso permitió optimizar el proceso de fabricación, hasta el punto que disminuyó el tiempo de ataque de 60 a 50 minutos y obtener un resultado muy bueno. No obstante, el aumento de la temperatura de proceso de 60 a 80 °C permitió conseguir equilibrar la relación de ataque de la solución y obtener homogeneidad en toda la zona texturizada.

En la tabla 2 se puede ver un resumen del proceso de texturizado empleado en la puesta a punto de la técnica de fabricación de pirámides utilizado en el procesamiento de las cuatro muestras de c-Si.

Tabla 2. Resumen del proceso empleado en la texturización.

N°	HF	TMAH	IPA	T°	t	Result
1	NO	SI-(10%)	NO	60 °C	60 (min)	Piramies de 5 a 7 $\mu\text{m}$
2	SI-(2%)	SI-(10%)	NO	60 °C	60 (min)	Piramies de 4 a 6 $\mu\text{m}$
3	SI-(2%)	SI-(10%)	Si-(5%)	80 °C	60 (min)	Piramies de 4 a 7 $\mu\text{m}$
4	SI-(2%)	SI-(10%)	Si-(5%)	80 °C	50 (min)	Piramies de 3 a 8 $\mu\text{m}$

#### 4. CONCLUSIONES

La temperatura empleada en el proceso de fabricación de las pirámides influye de forma directa, debido a que desacelera la velocidad de ataque de la solución, permitiendo equilibrar la relación de ataque en ambos planos cristalográficos.

La combinación del TMAH más IPA permite que la solución alcance la temperatura de proceso en menos tiempo y equilibre la velocidad del ataque a 0,12 y 0,14  $\mu\text{m}$  en promedio por minuto en los planos cristalográficos  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ .

Al incluir dentro del proceso de texturizado el paso de limpieza con la técnica de wafer-clean utilizando HF diluido al 2% permite limpiar la superficie a tratar de impurezas contaminantes que trunquen el ataque de la solución.

El tamaño de pirámides conseguidas con esta técnica es de 3 a 8 manómetros de altura, empleando una concentración de TMAH diluido al 10% combinado con IPA al 5% con un paso previo de limpieza con HF al 2%.

#### AGRADEMIENTOS

El autor I. Torres agradece al grupo de Micro and Nanotechnology (MNT) de la Universidad Politécnica de Cataluña por permitir el uso de las instalaciones de sala blanca y al grupo de Grupo de Nanoelectronic and Photonic Systems (NePHoS) de la Universidad Rovira i Virgili por la colaboración en las medidas de SEM.

#### REFERENCIAS

- [1]. Martin A. Green and David Jordan, Technology and Economics of Three Advanced Silicon Solar Cells, Prog. Photovolt, Res. Appl. 6, 1998.
- [2]. D.M. Chapin, C.S. Fuller y G.L. Pearson. A new junction photocell for converting solar radiation into power. J. Applied Physics, Vol. 25, 1954.
- [3]. M. Green. Silicon Solar Cell. Advanced Principles & Practice. University of New South Wales, Sydney, 1995.

- [4]. A.W. Blakers y M.A. Green. 20% efficiency silicon solar cell. *Applied Physics letters*, Vol. 48, 1986.
- [5]. A. Moehelecke. *Conceptos Avanzados de Tecnología Para Células Solares Con Emisores P<sup>+</sup> Dopados Con Boro*, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, 1996.
- [6]. A. Cuevas, R. Sinton y R.M. Swanson. Point-and Planar Junction p-i-n silicon solar cell for concentration applications. Fabrication, performance and atability. *Conference Record, 21 th IEEE Photovoltaic Specialists conference*, 1990.
- [7]. W. Sonphao, S. Chaisirikul, Silicon anisotropic etching of TMAH solution, *Industrial Electronics, 2001. Proceedings. ISIE 2001. IEEE International Symposium on*, 1991.
- [8]. W. F. Beadle, J. C. C. Tsai and R. D. Plumner, Eds, *Quick reference manual forsemiconductor engineers*, John Wiley & Son, 1995.
- [9]. S. M. Sze, *Semiconductor Devices Physics and Technology*, 2<sup>a</sup> Edition, John Wiley & Son, 2002.