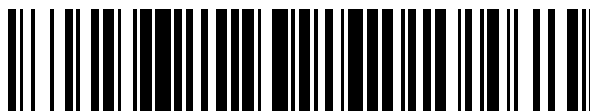


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 249**

51 Int. Cl.:
H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 21/318 (2006.01)
C09K 13/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02774613 .0**
96 Fecha de presentación: **13.09.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1435116**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.07.2004**

54 Título: **Sustancias de grabado y dopado combinadas**

30 Prioridad:
10.10.2001 DE 10150040

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.04.2012

73 Titular/es:
**MERCK PATENT GMBH
FRANKFURTER STRASSE 250
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:
**KLEIN, Sylke;
KÜBELBECK, Armin;
STOCKUM, Werner;
SCHMIDT, Wilfried y
SCHUM, Berthold**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 379 249 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

Sustancias de grabado y dopado combinadas

5 La presente invención se refiere por un lado a sustancias de grabado y dopado libres de HF/fluoruro, las cuales son apropiadas tanto para el grabado de capas inorgánicas como para el dopado de las capas situadas debajo. Por otro lado, la presente invención se refiere también a un procedimiento en el que se emplean estas sustancias.

Según la definición, el término "célula solar" se refiere en lo sucesivo a células solares de silicio mono- y multicristalinas, independientes de los tipos de células solares que se basan en otros materiales.

El modo de acción de una célula solar se basa en el efecto fotoeléctrico, es decir, en la transformación de la energía de los fotones en energía eléctrica.

10 Para las células solares de silicio, el material base de silicio ya dopado (por lo general Si dopado tipo p, zona 1 en la Figura 1) se dopa con los portadores de carga opuestos contrarios (p. ej., el dopado con fósforo produce conducción n^+), es decir, se produce una transición p-n.

15 Al entrar la energía de los fotones en la célula solar (radiación solar) se producen portadores de carga en esta transición p-n, lo que conduce a una ampliación de la zona de carga espacial y al aumento del voltaje. El voltaje se mide a través del contacto de las células solares y la corriente solar se desvía hacia el usuario.

La secuencia de proceso típica para la fabricación de células solares consiste simplícidamente en:

1. texturado de la parte delantera de los cristales de Si p-dopados
2. dopado n^+ (por lo general con fósforo)
3. grabado de PSG (vidrio de silicato de fósforo)
- 20 4. recubrimiento de pasivación/antirreflectante con capas de óxido de silicio o nitruro de silicio
5. metalizado de la parte delantera y la trasera

Para una consideración extensa de la invención es necesaria una descripción detallada de la etapa 4.

25 En algunos procedimientos de producción antiguos - desde el punto de vista histórico - la capa de pasivación se realiza mediante la formación de una capa de SiO_2 producida térmicamente [A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenenergie: Photovoltaik, pág.109]. El funcionamiento consiste en que los enlaces insaturados de la superficie de Si se saturan en su mayor parte y allí se hacen inefectivos. Con ello se reduce la densidad de impurezas y la tasa de recombinación. Mediante el ajuste del grosor de la capa de SiO_2 a aprox. 100 nm (=regla $\lambda/4$) se produce adicionalmente una superficie que reduce la reflexión.

30 A partir de la bibliografía también se conoce el recubrimiento con capas de TiO_2 , que aunque muestran sólo un pequeño efecto de pasivación, a causa del alto índice de refracción, pueden contribuir claramente a la reducción de la reflexión de una célula solar [A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenenergie: Photovoltaik, pág.134].

35 Para la fabricación de células solares de alta eficacia, en la práctica ha demostrado ser particularmente ventajoso el uso de capas de nitruro de silicio como capa de pasivación. Se conocen las extraordinarias propiedades de la pasivación a partir de la tecnología de semiconductores, por ejemplo, como capas de barrera, de pasivación en circuitos integrados, FET, condensadores, etc.

40 Para el uso en la fabricación de células solares, en particular para la pasivación del volumen de silicio multicristalino, se aplica nitruro de silicio con un elevado contenido en agua de $2,8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ sobre la parte trasera de la célula. A 820°C el hidrógeno difunde en el volumen y con ello aumenta la vida útil de portador minoritario. Para la pasivación del emisor se temple nitruro de silicio a 625°C en atmósfera de gas protector y se produce una mejora de la sensibilidad espectral en la zona UV.

Además de un comportamiento de pasivación muy bueno, el nitruro de silicio presenta excelentes propiedades antirreflectantes. El índice de refracción de las capas de nitruro de silicio producidas en plasma (PECVD) comprende un intervalo amplio de $n=1,6-2,7$, frente al óxido de silicio con $n=1,4-1,5$. Además, la absorción de luz del nitruro de silicio en la zona visible es muy baja. [R. Hezel, Gmelin Handbook, Sci. Suppl. Vol. B 5c, pág. 321]

Estas capas se producen normalmente mediante procedimientos CVD mejorados por plasma o de baja presión (PECVD o LPCVD), por ejemplo a partir de silano y amoníaco con un grosor de capa de aprox. 70 nm. En el intervalo del grosor de capa seleccionado, además de las excelentes bajas velocidades de recombinación de superficies [A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenenergie:Photovoltaik, pág.110; A. Ehrhardt, W. Wetzling, A. Bett, J. Appl. Phys. A53, 1991, pág.123], también se producen capas de baja reflexión en la zona $\lambda/4$. Este procedimiento se describe más detalladamente en [la patente US 4,751,191].

Según el estado de la técnica actual el recubrimiento de una célula solar mono- o multicristalina con nitruro de silicio representa el mejor procedimiento para la pasivación de superficies y reducción de la reflexión. Entretanto se emplea en las nuevas líneas de producción en fabricación a gran escala.

En los ensayos de laboratorio ha demostrado ser ventajoso para el aumento del grado de eficacia dopar más las zonas bajo los contactos del lado del emisor que la zona n^+ circundante, es decir, efectuar una difusión n^{++} con fósforo. Estas estructuras se denominan emisores selectivos o de dos etapas [A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenenergie: Photovoltaik, pág.115, pág.141]. El dopado en la zona n^+ se encuentra en un orden de magnitud de 10^{18} cm^{-3} y en la zona n^{++} en el intervalo de aprox. 10^{20} cm^{-3} . Con células solares altamente eficientes de este tipo se consiguen grados de eficacia de hasta el 24% a escala de laboratorio.

Para obtener estas zonas dopadas con distinta intensidad para los emisores selectivos, se describen varios procedimientos en la bibliografía que se basan todos en una etapa de estructuración. Para ello, en su mayoría mediante la utilización de métodos fotolitográficos, en capas de SiO_2 (capa 2 en la Figura 1) - que impiden un dopado en la fase vapor del silicio dispuesto debajo - se aplican aberturas dirigidas (en la capa 2, Figura 2) que permiten un dopado (n^{++}) local. Este dopado se realiza la mayoría de las veces en fase gas con POCl_3 o PH_3 (capa 3 en la Figura 3). Las ventanas de dopado se graban en el SiO_2 con ácido fluorhídrico o ácido fluorhídrico tamponado (Figura 2).

Tras el dopado n^{++} (capa 3 en la Figura 3), la máscara de SiO_2 se vuelve a eliminar completamente (Figura 4) y se realiza el dopado n^+ (capa 4 en la Figura 5). Finalmente se realiza la separación de la capa antirreflectante (capa 5 en la Figura 6).

A causa del caro y muy costoso control del proceso, este procedimiento no se realiza más allá de la fase de laboratorio.

Otro procedimiento se basa en el grabado de la zona n^{++} con una mezcla de grabado de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, con enmascaramiento simultáneo de la zona de contacto posterior. Este procedimiento tampoco se ha podido realizar en la práctica a causa de su costoso método.

Es común en todos estos procedimientos que la capa de pasivación se tenga que abrir localmente con ácido fluorhídrico o sales del ácido fluorhídrico. Además, tras una etapa de lavado y secado se tiene que realizar un dopado en fase gas.

Parece claramente superior a este procedimiento la apertura local de la capa de SiO_2 o nitruro de silicio con ayuda de una pasta de grabado, como se describe en los documentos DE 10101926 o WO01/83 339 y a continuación el dopado en fase gas, por ejemplo con POCl_3 .

A partir de la bibliografía se sabe que el nitruro de silicio se puede grabar selectivamente frente al SiO_2 mediante ácido ortofosfórico caliente [A.F. Bogenschütz, "Ätzpraxis für Halbleiter", Carl Hanser Verlag München, 1967]. Este es un procedimiento ampliamente extendido en microelectrónica. Así, el ácido fosfórico se emplea normalmente a temperaturas de aprox. 165°C y la oblea se sumerge en el baño ácido. Las tasas de grabado en este intervalo de temperatura son de aprox. 3 nm/min.

Este procedimiento es poco apropiado para el grabado de capas de nitruro de silicio sobre células solares. Las tasas de grabado son demasiado bajas para una fabricación a gran escala y además existe el problema de que para la estructuración aún son necesarias costosas etapas fotolitográficas.

Por eso, el objeto de la presente invención es proporcionar una sustancia de grabado apropiada, con cuya ayuda se puedan grabar selectivamente con altas tasas de grabado superficies inorgánicas, en particular capas de nitruro de silicio de células solares. También es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para el grabado selectivo de superficies inorgánicas para la fabricación de estructuras de emisor selectivas en células solares, lo que además del grabado permite también un dopado dirigido de fósforo para la producción de zonas n^{++} .

El objeto se alcanza mediante un procedimiento para el grabado de capas de pasivación y antirreflectantes de nitruro de silicio sobre células solares en el que un medio de grabado que contiene ácido fosfórico o sus sales se aplica en una etapa de procedimiento en toda la superficie o selectivamente sobre las zonas de la superficie a grabar, en particular mediante un procedimiento en el que el sustrato provisto de sustancia de grabado se calienta en toda la superficie o localmente a temperaturas en el intervalo de 250 a 350°C durante 30 a 120 segundos y, dado el caso, a continuación

para el dopado n^{++} adicional se calienta durante 20 a 40 minutos a temperaturas $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular a temperaturas en el intervalo de 800 a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5 Por tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento según las siguientes reivindicaciones 1 y 2, así como su configuración particular según las reivindicaciones 3 a 6. También es objeto de la invención el uso de un medio de grabado según las reivindicaciones 7-11.

El objeto según la invención se alcanza en particular mediante una sustancia de grabado en la cual las diferentes formas del ácido fosfórico o los compuestos o sales de fósforo apropiadas, las cuales al calentarse se descomponen en los correspondientes ácidos fosfóricos, se emplean como componentes de grabado y, dado el caso, como componentes de dopado.

10 Mediante ensayos se encontró que el ácido ortofosfórico, el ácido metafosfórico, el ácido pirofosfórico o sus sales y aquí en particular las sales de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), así como otros compuestos que en su descomposición térmica forman uno de estos compuestos, a temperaturas por encima de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ son capaces de corroer completamente capas de nitruro de silicio de 70 nm de grosor de capa en pocos segundos hasta minutos. A $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ el tiempo de grabado asciende a aprox. 60 segundos.

15 Mediante la aplicación selectiva, por ejemplo en serigrafía, a través del procedimiento de chorro de tinta u otros métodos, y el calentamiento de toda la superficie del sustrato de silicio recubierto se puede realizar también un grabado local. Se puede conseguir lo mismo mediante un recubrimiento completo, por ejemplo mediante revestimiento por rotación, revestimiento por atomización u otros procedimientos de revestimiento, y calentamiento local, por ejemplo con un láser IR.

20 Una ventaja de este procedimiento de grabado es que se puede grabar el nitruro de silicio sin emplear ácido fluorhídrico o sales de ácido fluorhídrico, que son tóxicos y caros de eliminar. Además, el inicio y el final del grabado se pueden controlar de forma sencilla mediante el instante y la duración de la excitación térmica. Una ventaja particular es que, con un ácido fosfórico impreso selectivamente (orto-, meta- o piro-) o una de sus sales o compuestos del mismo, por ejemplo, liberados por excitación térmica, en una segunda etapa del proceso directamente a continuación se puede
25 realizar un dopado n^{++} , como el necesario en el caso del emisor selectivo. Este procedimiento de dopado es conocido por el especialista y se puede realizar, por ejemplo, como se describe en [A. Goetzberger, B. Voß, J. Knobloch, Sonnenenergie:Photovoltaik, pág.115, pág. 141].

Por tanto, es objeto de la invención fabricar estructuras de emisor selectivas empleando sustancias de grabado y dopado combinadas, libres de HF/fluoruro e imprimibles.

30 Como sustancias de grabado se emplean ácidos minerales libres de HF/fluoruro fácilmente manipulables o sus sales y/o mezclas de las mismas, que se pueden encontrar en solución o en forma pastosa.

Sin embargo, más apropiado que el recubrimiento en toda la superficie es el recubrimiento selectivo del sustrato de silicio con una mezcla pastosa que contiene ácido fosfórico (véase Figura 11 para posible formato). Éste se puede
35 realizar mediante procedimientos de impresión conocidos por el especialista, por ejemplo serigrafía, impresión por clichés, estampado, tampografía. Tras la aplicación, en una etapa siguiente se realiza el calentamiento del sustrato para el inicio del grabado del nitruro de silicio. Esto se puede realizar en una placa calefactora o por radiación IR o mediante otro procedimiento conocido por el especialista para el calentamiento de sustratos. Son ejemplos de ello el calentamiento por microondas o el calentamiento en horno de convección. Para el grabado es ventajoso un intervalo de temperatura de 250 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. La duración del grabado para una capa de nitruro de silicio PECVD de 70 nm de grosor a
40 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ asciende a aprox. 60 segundos. A la etapa de grabado le puede seguir directamente otra etapa de calentamiento del sustrato a temperaturas $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$, como es necesario para el dopado n^{++} térmico con fósforo. Mediante la duración y la temperatura se puede controlar el perfil de difusión del fósforo en el silicio de la forma conocida por el especialista.

De forma ventajosa aquí se puede realizar el grabado y dopado mediante un hábil control del proceso en una etapa de temperatura.

45 Esta aplicación selectiva de la sustancia de grabado y dopado no sólo es más favorable respecto al gasto de material, sino que en rendimiento específico es considerablemente más rápida que la escritura en serie de una superficie con un láser.

En contraposición al procedimiento de impresión mencionado arriba, se tiene que mencionar como otra variante la aplicación mediante impresión por chorro de tinta y la técnica de dispensador, ambos procedimientos sin contacto. De este modo un sustrato calentado se puede imprimir y grabar directamente. También aquí es posible un grabado y dopado simultáneo mediante un hábil
50 control del proceso.

Las pastas empleadas como sustancias de grabado se pueden aplicar en toda la superficie o selectivamente en los lugares a dopar.

Si las pastas contienen además elementos de dopado como fósforo, entonces pueden servir como fuente de dopado tras la propia etapa de grabado.

5 Para ello las células solares se someten a temperaturas de 800-1000 °C, de manera que el elemento de dopado contenido en la pasta difunde hacia el interior de la zona de contacto y la dopa. Todos los otros componentes de las pastas son líquidos a estas temperaturas y queman sin dejar residuos.

La pasta se aplica en una única etapa de procedimiento en la zona deseada de la superficie a grabar. La técnica de impresión es una técnica apropiada para la aplicación de la pasta en la superficie con elevado grado de automatización. Son procedimientos conocidos por el especialista especialmente las técnicas de serigrafía, impresión por clichés, tampografía, estampado.

10 El conjunto de etapas de enmascarado y litografía que son necesarias para la aplicación del procedimiento de grabado por química húmeda o el dopado selectivo en la fase gas prescinden, sin embargo, de los procesos de lavado. De este modo en el procedimiento según la invención se pueden ahorrar materiales y tiempo. Además se producen esencialmente pequeñas cantidades de productos químicos impuros, que tienen que volver a procesarse o tienen que eliminarse.

15 En las Figuras 7 - 10 se representa una posible secuencia de proceso. Tras un dopado n^+ convencional (capa 4 en Figura 7) y la separación del nitruro de silicio (como capa antirreflectante, capa 5 en Figura 8) la oblea se imprime selectivamente con la pasta combinada de grabado y dopado descrita según la invención (capa 6 en Figura 9). Ésta graba por un lado selectivamente la capa de nitruro de silicio y se puede recoger mediante el suministro de energía en la oblea de silicio. Así se forma la capa n^{++} bajo las estructuras impresas anteriormente (capa 3 en Figura 10).

20 Además, junto al procedimiento de grabado y dopado que transcurre en un proceso, es ventajoso que las zonas que tienen que contactar en la siguiente etapa ya se encuentren libres. Así se puede realizar inmediatamente un contactado electroquímico o se pueden emplear pastas metálicas que no se tienen que quemar con elevado gasto de energía.

Las pastas de grabado según la invención se componen de:

- a. componentes de grabado y, dado el caso, dopado
- b. disolvente
- 25 c. agente espesante
- d. dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaeradores, promotores de adhesión

30 El efecto de grabado de las pastas de grabado recomendadas se basa en un componente ácido que es eficaz por excitación térmica. Este componente procede del grupo de ácidos fosfóricos (orto, meta, piro) y sus sales, preferiblemente sales de amonio ((NH_4)₂HPO₄, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (NH_4)₃PO₄).

El componente de grabado se encuentra en un intervalo de concentraciones de 1 - 80% en peso respecto a la masa total de la pasta de grabado. Mediante la concentración de los componentes de grabado se puede influir claramente en la tasa de grabado y nivelado en nitruro de silicio.

35 En otros ensayos se ha mostrado que mediante la adición de un componente fuertemente oxidante, como por ejemplo ácido nítrico o nitrato, se puede aumentar más la tasa de grabado del ácido fosfórico.

La proporción de disolventes se puede encontrar en el intervalo de 20-80% en peso respecto a la masa total de la pasta de grabado. Los disolventes apropiados pueden ser disolventes inorgánicos u orgánicos puros o mezclas de los mismos, como agua, alcoholes simples y/o polivalentes, éteres, en particular etilenglicolmonobutiléter, trietilenglicolmonometiléter, acetato de [2,2-butoxi-(etoxi)]-etilo.

40 La proporción de agente espesante necesario para el ajuste preciso del intervalo de viscosidad y fundamentalmente para conseguir la capacidad de impresión de la sustancia de grabado, es decir, para la formación de una pasta capaz de imprimir, se encuentra en el intervalo de 1 - 20% en peso respecto a la masa total de pasta de grabado.

45 La viscosidad de la estructura de las pastas de grabado descritas se ajusta mediante agentes espesantes reticulantes que se hinchan en la fase líquida y se puede modificar según el ámbito de aplicación deseado. Como agente espesante se pueden emplear productos orgánicos o inorgánicos o mezclas de los mismos:

- celulosa/derivados de celulosa como etil-, hidroxipropil-, hidroxietil-, carboximetilcelulosa de sodio

- almidón/derivados de almidón como carboximetilalmidón sódico (vivastar®), heteropolisacárido aniónico)
- acrilato (Borchigel®)
- polímeros como polivinilalcoholes (Mowiol®), polivinilpirrolidona (PVP)
- ácidos silícicos altamente dispersos como Aerosil®

5 Los agentes espesantes inorgánicos, como por ejemplo los ácidos silícicos altamente dispersos, en contraposición a los agentes espesantes orgánicos, permanecen también sobre el sustrato en la siguiente etapa de dopado a >800°C y de este modo se pueden emplear para el ajuste de las propiedades del cristal dopado. Ambos tipos de agentes espesantes, orgánicos e inorgánicos, se pueden combinar de cualquier manera.

10 Los aditivos con propiedades ventajosas para la finalidad deseada son antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo/ agentes anticontrol del flujo, desaeradores y promotores de adhesión. El especialista puede seleccionar sin más de entre los aditivos disponibles comercialmente los aditivos apropiados que cumplan con los requerimientos vigentes para la fabricación de células solares. Mediante la adición controlada de estos aditivos se puede influir positivamente en la capacidad de impresión de la pasta de grabado.

15 Para obtener una eficiencia elevada en una célula solar es importante que todos los productos de partida para la fabricación de la pasta de grabado sean lo bastante puros. En particular los elementos que difunden fácilmente, como por ejemplo cobre, hierro, sodio, que reducen considerablemente la vida útil del portador en el silicio, deberían encontrarse en concentraciones < 200 ppb.

Según la invención, estas nuevas pastas de grabado y dopado se emplean en la industria de células solares para la fabricación fotovoltaica: elementos de construcción, como células solares o fotodiodos. En particular, las pastas según la invención se pueden emplear en un procedimiento de dos etapas para la fabricación de estructuras de emisor.

20 En la Fig. 11 se muestra un formato de una estructura grabada sobre una superficie de nitruro de silicio, que se ha fabricado con una pasta de grabado según el Ejemplo 2 (impresión microscópica, Figura 12).

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

Ejemplo 1:

25 Fabricación y composición de la pasta

100 g de ácido ortofosfórico 85% (Merck Art. 1.00573) se mezclan con 6 g de Aerosil 200 (Degussa-Huels AG) bajo agitación. La pasta formada se agita 20 min más con un agitador de palas.

Ejemplo 2:

Fabricación y composición de la pasta

30 A una mezcla compuesta por 48,5 % en peso de H₃PO₄ (al 85%) y 48,5 % en peso de 1-metil-2-pirrolidona se añade bajo agitación 3 % en peso de PVP K90. La pasta formada se agita 20 min más con un agitador de palas.

35 Una pasta de grabado fabricada del modo descrito se imprime con una malla de poliéster tipo 120 T en una serigrafiadora comercial. Sobre la malla se forma el formato representado en la Fig. 11 y se aplica sobre el sustrato. Como sustrato se emplea una célula solar multicristalina de 100x100 mm de tamaño con una capa de pasivación de nitruro de silicio en toda la superficie. Directamente tras la impresión el sustrato se calienta 100 segundos a 300°C sobre una placa calefactora. El grabado completo de la capa de nitruro de silicio ya se puede reconocer visualmente después de 60 segundos (Fig. 12). Después el sustrato se introduce 30 min a 850°C en un horno de difusión con aire atmosférico.

40 Tras la eliminación de la capa de cristal de fósforo se puede comprobar el elevado dopado local con fósforo en la zona de aprox. 10²⁰ cm⁻³.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para el grabado de capas de pasivación y antirreflectantes de nitruro de silicio sobre una célula solar de silicio, **caracterizado porque** una sustancia de grabado en forma de pasta imprimible contiene un ácido fosfórico o sus sales se aplica en una etapa de procedimiento en toda la superficie o selectivamente sobre las zonas de la superficie a grabar y se calienta a una temperatura en el intervalo de 250 a 350 °C durante 30 a 120 segundos.
- 2.** Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** el sustrato de silicio provisto de la sustancia de grabado se calienta en toda la superficie o localmente a temperaturas en el intervalo de 250 a 350 °C durante 30 a 120 segundos y, dado el caso, a continuación se calienta para el dopado n⁺⁺ adicional durante 20 a 40 minutos a temperaturas > 800 °C, en particular a temperaturas en el intervalo de 800 a 1054°C.
- 10 **3.** Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2 **caracterizado porque** la sustancia de grabado se aplica según la consistencia mediante impresión por serigrafía, clichés, templado, estampado, tamponado o chorro de tinta y técnica de dispensado.
- 4.** Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3 **caracterizado porque** el calentamiento se realiza en una placa calefactora, en el horno de convección, mediante radiación IR, radiación UV o microondas.
- 15 **5.** Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3 **caracterizado porque** para el calentamiento local se emplea un láser, en particular un láser IR para el calentamiento a temperaturas > 800 °C.
- 6.** Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5 para la fabricación de células solares con emisores de dos etapas.
- 20 **7.** Uso de una sustancia de grabado en forma de pasta imprimible, que contiene como componentes activos ácidos orto-, meta-, pirofosfórico y/o metapentóxido de fósforo o mezclas de los mismos, los cuales actúan tanto como componentes de grabado como de dopado, para el grabado de capas inorgánicas de pasivación y antirreflectantes sobre células solares y para el dopado n⁺⁺ del silicio en las capas sucesivas.
- 8.** Uso de una sustancia de grabado según la reivindicación 7 que contiene una o diferentes sales de amonio del ácido fosfórico y/o mono- o diésteres de un ácido fosfórico, que por entrada de energía térmica liberan los ácidos fosfóricos que graban.
- 25 **9.** Uso de una sustancia de grabado según las reivindicaciones 7 - 8 en forma de pasta que, aparte de componentes de grabado y dopado, contiene disolventes, agentes espesantes y, dado el caso, aditivos como antiespumantes, agentes tixotrópicos, agentes de control del flujo, desaeradores y promotores de adhesión.
- 10.** Uso de una sustancia de grabado según las reivindicaciones 7 - 9 para la fabricación de una célula solar con emisores de dos etapas.
- 30 **11.** Uso de una sustancia de grabado según las reivindicaciones 7 - 9 en un procedimiento según las reivindicaciones 1 - 6.

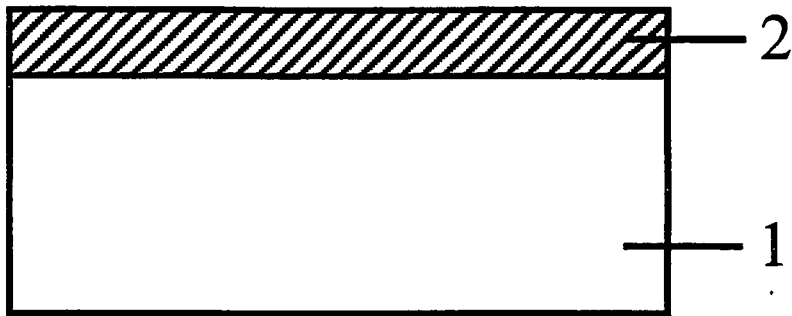


Fig. 1

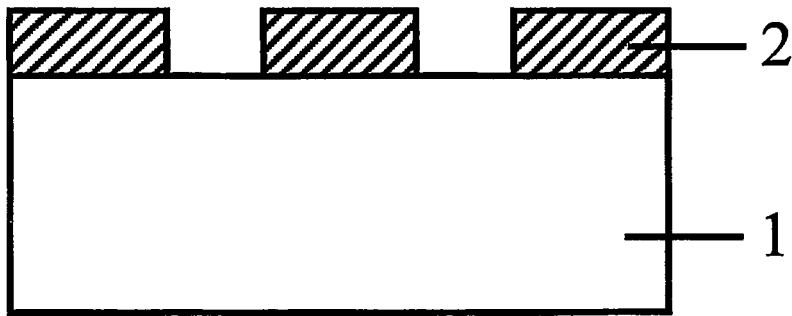


Fig. 2

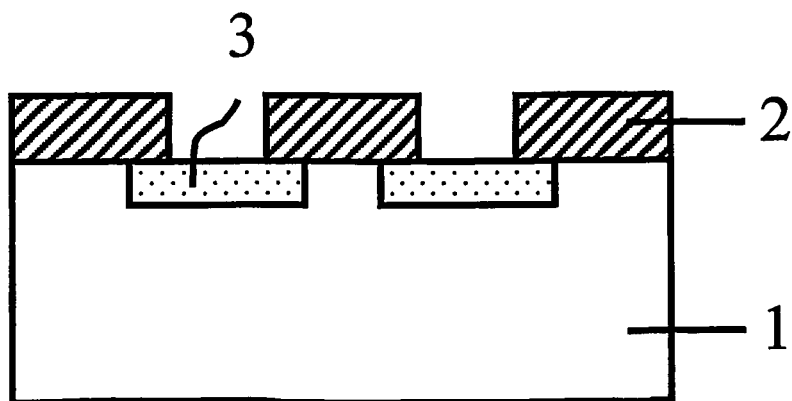


Fig. 3

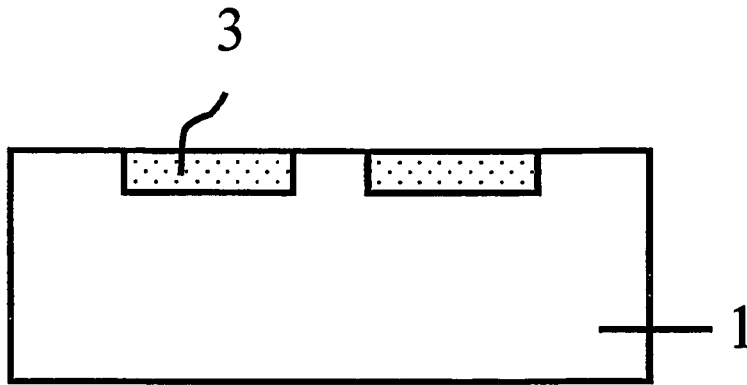


Fig. 4

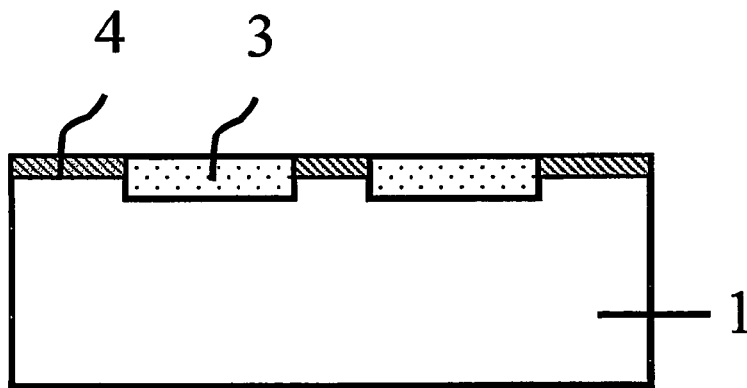


Fig. 5

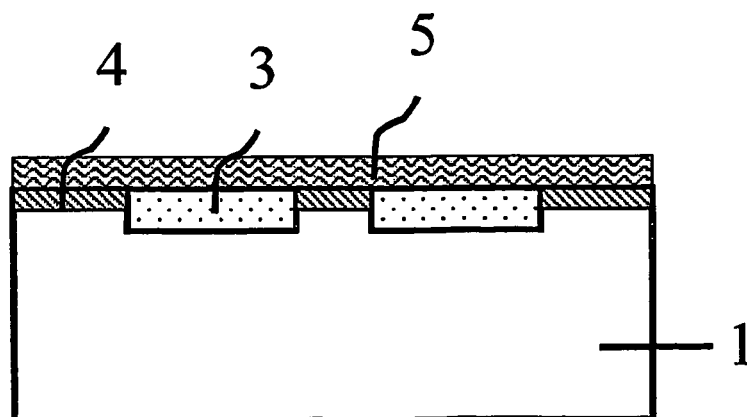


Fig. 6

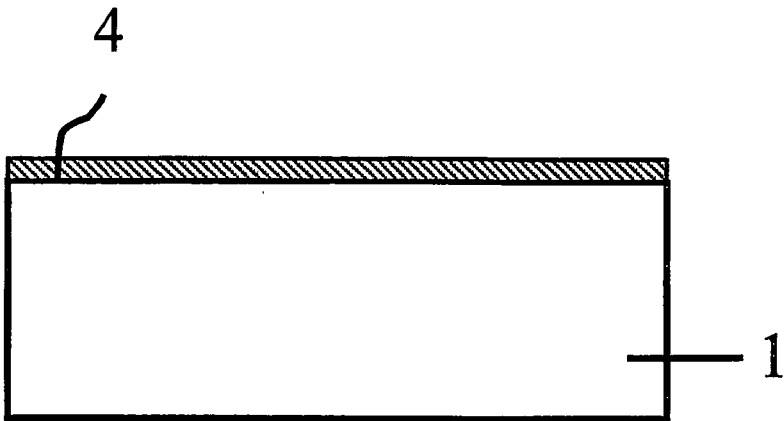


Fig. 7

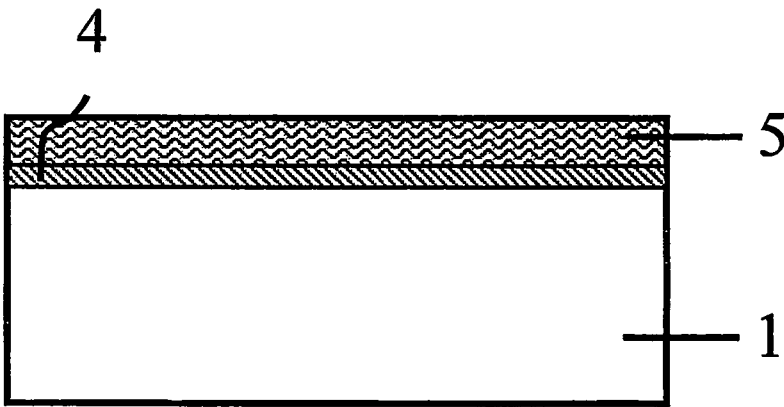


Fig. 8

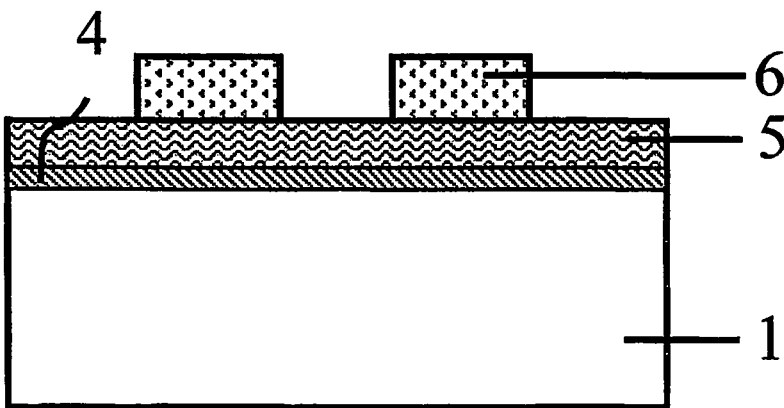


Fig. 9

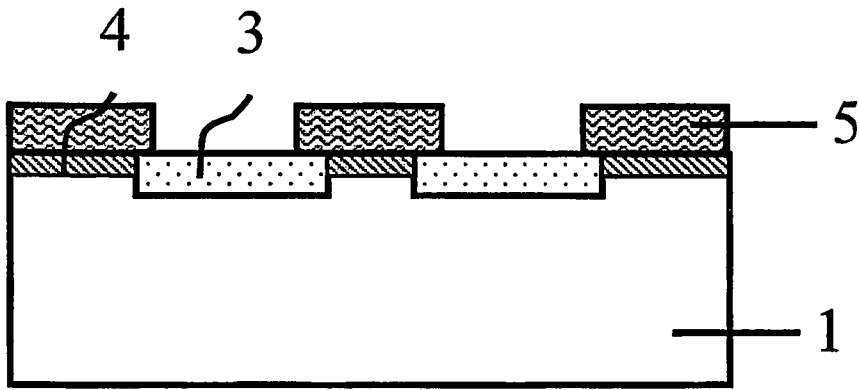


Fig. 10

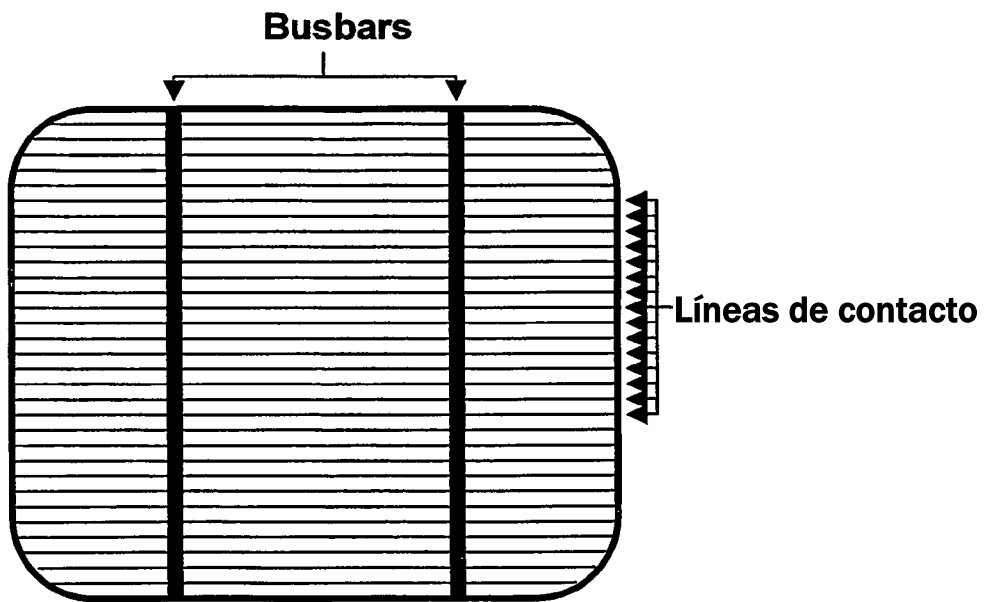


Fig. 11

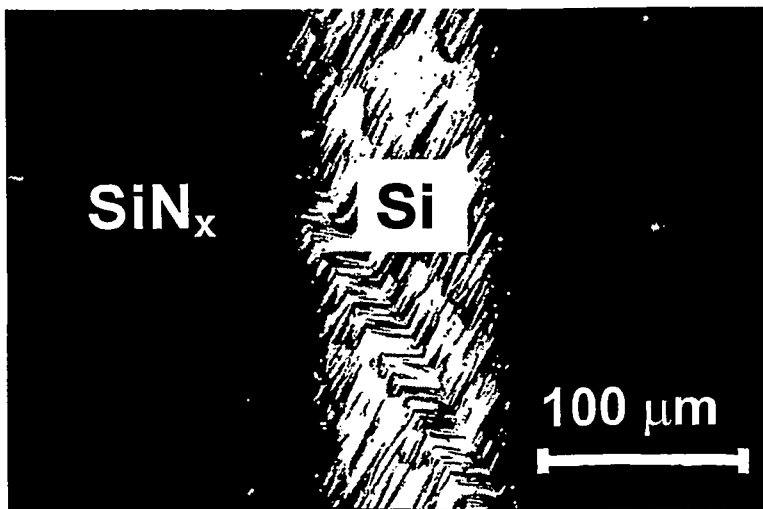


Fig. 12