

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 222**

51 Int. Cl.:

C11D 11/00 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01)
C11D 7/06 (2006.01)
C11D 7/26 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)
C11D 7/34 (2006.01)
C11D 7/36 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2011 E 11176892 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2557147**

54 Título: **Composiciones alcalinas acuosas y procedimiento de tratamiento de la superficie de sustratos de silicio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.07.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FERSTL, BERTHOLD y
BERTHOLD, FERSTL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 222 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

Composiciones alcalinas acuosas y procedimiento de tratamiento de la superficie de sustratos de silicio

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una nueva composición alcalina acuosa útil para tratar la superficie de sustratos de silicio.

Además, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para tratar la superficie de sustratos de silicio haciendo uso de la nueva composición alcalina acuosa.

10 Adicionalmente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética haciendo uso de la nueva composición alcalina acuosa y el nuevo procedimiento para tratar la superficie de sustratos de silicio.

Antecedentes de la invención

15 En la producción industrial de células solares, las obleas de silicio monocristalinas o policristalinas se cortan a partir de grandes lingotes, principalmente mediante serrado. Esto crea una superficie áspera que tiene una rugosidad media de la superficie de aproximadamente 20 a 30 μm , que en la técnica normalmente se denomina daño por serrado. Este daño por serrado habitualmente se debe a la abrasión metálica del alambre de serrado y a los abrasivos residuales. Por tanto, es necesario llevar a cabo un denominado grabado del daño por serrado para eliminar la rugosidad de la superficie y texturizar la superficie de la oblea de silicio. De este modo se crea una cierta rugosidad en la superficie, rugosidad que permite la reflexión múltiple de la luz incidente sobre la superficie, lo que conduce a una mayor absorción de la luz al interior de la oblea de silicio, es decir a un efecto incrementado de confinamiento de la luz.

20 Tras la texturización, se pueden llevar a cabo cortos tratamientos de las obleas texturizadas con agua o soluciones alcalinas o ácidas. Como alternativa, o adicionalmente, se puede llevar a cabo un acabado convencional mediante un tratamiento corto con una solución que contiene fluoruro de hidrógeno. El fluoruro de hidrógeno elimina la capa de óxido natural en la superficie de las obleas de silicio acompañado de la formación de enlaces de flúor-silicio. De este modo, se crea una superficie de silicio hidrofoba activada.

25 El tetrafluoruro de silicio que se genera como intermedio mediante el tratamiento con ácido fluorhídrico puede reaccionar con agua para producir partículas de dióxido de silicio coloidal que tienden a adherirse a la superficie de silicio activada y puede formar puntos o manchas denominadas "turbiedad". Adicionalmente, debido a la tensión superficial del agua, la hidrofobicidad de la superficie conduce a la formación de gotas de agua durante la etapa de lavado. No obstante, las partículas coloidales tienden a concentrarse en los límites vapor-líquido de las gotas. Durante la etapa de desecado, las gotas se pueden enrollar a lo largo de la superficie de la oblea de silicio de un modo tal que las partículas coloidales contenidas en las gotas se adhieren y vuelven a contaminar la superficie de la oblea de silicio.

35 Además, la superficie de la oblea hidrofóbica de silicio apenas se puede humidificar mediante fuentes de emisores de alta polaridad proyectables, en particular fuentes de emisores de fósforo de alta polaridad proyectables, tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico. Por tanto, las superficies de la oblea de silicio tienen que hacerse hidrofílicas antes de que puedan contactar con la fuente de emisor proyectable.

En la técnica anterior se han propuesto muchas composiciones de limpieza y grabado alcalinas acuosas para el tratamiento de la superficie de las obleas de silicio.

40 Por ejemplo, el documento EP 1 808:480 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 18 de julio de 2007 (2007-07-18), el documento EP 2 281 867 A1 (AIR PROD & CHEM [US]) 9 de febrero de 2011 (2011-02-09) y el documento EP 1 914 296 A2 (AIR PROD & CHEM [US]) 23 de abril de 2008 (2008-04-23), forman la técnica anterior relevante para la presente invención.

45 La solicitud de patente japonesa JP 50-158281 divulga el uso de una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) y peróxido de hidrógeno para la limpieza de superficies de obleas de semiconductores.

La patente americana US 4.239.661 propone el uso de una solución acuosa que contiene colina y peróxido de hidrógeno y, adicionalmente, que contiene tensioactivos no iónicos tales como ésteres alifáticos de alcoholes polihídricos u óxidos de polietileno, agentes de formación de complejos tales como cianuro y ácido etilendiaminotetraacético, etilendiamina o cuproína, para tratar y lavar la superficie de productos semiconductores intermedios, el grabado de capas metálicas y la eliminación de resinas fotorresistentes positivas.

La solicitud de patente alemana DE 27 49 636 divulga el uso de una composición acuosa que contiene TMAH, peróxido de hidrógeno, agentes de formación de complejos tales como hidróxido amónico o pirocatecol; compuestos que se consideran agentes de formación de complejos por la referencia, compuestos fluorados como tensioactivos tales como hexafluoroisopropanol y fluoruro amónico, bifosfato amónico u oxígeno, compuestos que se consideran

inhibidores por la referencia.

La solicitud de patente japonesa JP 63-048830 divulga la eliminación de impurezas metálicas de las superficies de sustrato de silicio tras un tratamiento con ácido fluorhídrico con una composición acuosa que contiene colina y peróxido de hidrógeno.

- 5 La solicitud de patente japonesa JP 63-274149 divulga el desgrasado y la eliminación de contaminantes inorgánicos de las superficies de obleas de semiconductores con composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno y tensioactivos no iónicos.

La patente americana US 5.129.955 describe la limpieza y la hidrofiliación de superficies de obleas de silicio tras el tratamiento con ácido fluorhídrico con una solución acuosa de colina o TMAH y peróxido de hidrógeno.

- 10 Asimismo, la patente Americana US 5.207.866 divulga el uso de dichas composiciones para el grabado anisotrópico de silicio monocristalino.

La solicitud de patente europea EP 0 496 602 A2 describe la eliminación de impurezas metálicas de superficies de obleas de silicio con composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno y agentes de formación de complejos tales como ácidos fosfónicos o ácidos polifosfóricos.

- 15 La patente americana US 5.705.089 describe la eliminación de impurezas metálicas de las obleas de silicio con composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, agentes de formación de complejos tales como ácidos polifosfónicos, agentes humectantes tales como alcoholes polihídricos y tensioactivos catiónicos, no iónicos y fluorados, aditivos orgánicos hidrosolubles tales como alcoholes, glicoles, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos que también se pueden oxidar.

- 20 La solicitud de patente europea EP 0 665 582 A2 propone composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno y agentes de formación de complejos que tienen al menos tres grupos de N-hidroxilaminocarbamoilo como composiciones de tratamiento de superficies para semiconductores y para la eliminación de iones metálicos.

- 25 La patente americana US 5.466.389 divulga la limpieza de obleas de silicio que conduce a una reducción de la microrugosidad de la superficie con composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, tensioactivos no iónicos, agentes de formación de complejos y componente tampón, tal como ácidos minerales inorgánicos y sus sales, sales de amonio, ácidos orgánicos débiles y sus sales y ácidos débiles y sus bases conjugadas.

- 30 La patente americana US 5.498.293 propone para este fin composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, tensioactivos anfotéricos tales como betaínas, sulfobetaínas, derivados de ácido aminocarboxílico, iminodiácidos, óxidos de amina, sulfonatos de fluoroalquilo o anfotéricos de alquilo fluorado, agentes de formación de complejos y un disolvente de propilenglicoléter.

La patente americana US 6.465.403 B1 divulga composiciones alcalinas de limpieza y raspado que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, silicatos de amonio cuaternario, agentes de formación de complejos, disolventes orgánicos hidrosolubles y tensioactivos anfotéricos, no iónicos, aniónicos o catiónicos.

- 35 La patente americana US 6.585.825 B1 divulga composiciones similares que contienen adicionalmente agentes estabilizantes de baños tales como compuestos débilmente ácidos o básicos, por ejemplo ácido salicílico.

- 40 La patente americana US 6.417.147 describe composiciones de limpieza para eliminar la contaminación de la superficie de obleas de semiconductores, conteniendo las composiciones TMAH, peróxido de hidrógeno, tensioactivos aniónicos que contienen flúor tales como ácidos alquénilsulfónicos fluorados que tienen al menos 6 átomos de carbono en la molécula, alcanolaminas y tensioactivos no iónicos.

La solicitud de patente internacional WO 02/33033 A1 divulga composiciones de limpieza para obleas semiconductoras que tienen líneas y vías de metal, conteniendo dichas composiciones TMAH, peróxido de hidrógeno, un agente estabilizante del baño tal como ácido salicílico, silicatos hidrosolubles, agentes de formación de complejos y disolventes orgánicos.

- 45 La solicitud de patente americana US 2006/0154839 A1 divulga el uso de composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno y fosfito o hipofosfito como composiciones separación y limpieza principalmente para la eliminación de residuos de cenizas.

- 50 La solicitud de patente americana US 2006/0226122 divulga composiciones acuosas de grabado que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno y ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido bencilsulfónico. Las composiciones se usan principalmente para el grabado húmedo selectivo de nitruros metálicos.

La solicitud de patente americana US 2010/0319735 A1 divulga composiciones de limpieza que son capaces de eliminar tanto la suciedad orgánica como la suciedad particulada adherida a un sustrato para un dispositivo electrónico. Las composiciones de limpieza contienen una sal hidrosoluble que contiene un metal de transición, un

agente quelante y un peróxido. Adicionalmente, las composiciones de limpieza pueden contener agentes alcalinos tales como amoníaco, hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de tetraetilamonio, tensioactivos aniónicos tales como bencenosulfonatos de alquilo lineales, sulfatos de alquilo y sulfatos de alquiléter, y tensioactivos no iónicos tales como aductos de alquilenóxido de alcoholes superiores.

- 5 No obstante, el efecto hidrofílicante de estas composiciones de grabado y limpieza de la técnica anterior necesita una mejora considerable para poder cumplir las exigencias cada vez más estrictas de los procedimientos modernos para la fabricación de células solares altamente eficientes.

En particular, la hidrofílicidad poco satisfactoria de las superficies de los sustratos de silicio, especialmente de la superficie de las superficies de las obleas de silicio, dificulta la distribución uniforme de las fuentes de emisores de alta polaridad proyectables, en particular fuentes de emisores de fósforo de alta polaridad proyectables concretas que, a su vez, conduce a un dopaje de fósforo insatisfactorio y, en consecuencia, a células solares que tienen una eficiencia inaceptablemente baja.

Tras la eliminación de las composiciones de grabado y limpieza, las fuentes de emisores, en particular las fuentes de emisores de fósforo, se pueden aplicar en un lado o en dos lados sobre las superficies de las obleas de silicio en la siguiente etapa del procedimiento. Las fuentes de emisores aplicadas se calientan, por ejemplo, en un horno de cinta de infrarrojos para que el emisor se difunda en el sustrato de silicio.

En esta etapa del procedimiento, una capa o zona de vidrio de silicato SG, en particular vidrio de silicato de fósforo (PSG), y una segunda zona denominada capa muerta, que consiste en emisores no eléctricamente activos, en particular fósforo, se forman encima de la superficie de las obleas de silicio.

20 No obstante, mientras que la capa de SG, en particular la capa de PSG, puede eliminarse sustancialmente mediante un tratamiento de ácido fluorhídrico en la siguiente etapa del procedimiento, este no es el caso con la capa muerta. No obstante, la capa muerta altera las características eléctricas de las células solares y, en particular, disminuye la corriente de cortocircuito y, de este modo, la eficiencia.

En la técnica también se pueden usar fuentes de emisores gaseosas tales como haluros de boro o POCl_3 para la generación de emisores en el sustrato de silicio. En este caso, tras la texturización del sustrato de silicio no se requiere etapa de hidrofílicación. No obstante, se sigue teniendo que remediar los problemas asociados con la capa muerta que quedan después de la eliminación de la capa de SG.

Además, la capa emisora que está presente en ambos lados y/o en los bordes del sustrato de silicio tras el dopaje del emisor debe aislarse para prevenir el cortocircuito de la célula solar. El aislamiento del borde se puede conseguir mediante técnicas de aislamiento de bordes con láser tras la etapa de metalización o mediante grabado químico en húmedo.

El aislamiento químico en húmedo del borde se consigue mediante inmersión del lado posterior y los bordes del sustrato de silicio en una composición que contiene fluoruro de hidrógeno. Debido a los efectos de la tensión superficial entre el sustrato y la composición que contiene fluoruro de hidrógeno, la capa emisora en el lado frontal no se expone al grabado. No obstante, pueden quedar residuos de silicio poroso que deben eliminarse antes del procesamiento posterior del sustrato de silicio.

Por tanto, en las secuencias del procedimiento moderno para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética se llevan a cabo etapas adicionales de modificación de superficie y de limpieza en húmedo, seguido de aclarado y desecado después de la etapa de eliminación de SG, en particular PSG y/o la etapa de aislamiento del borde en húmedo y antes de aplicar un recubrimiento antirreflexión como un nitruro de silicio (SiN_xH), por ejemplo, mediante depósito de vapor químico potenciado físicamente. Mediante dicha etapa de modificación de superficie y de limpieza en húmedo, los residuos que quedan de la etapa de eliminación de SG y/o la etapa de aislamiento del borde en húmedo y/o ha vuelto a contaminar la superficie de la oblea de silicio, así como la capa muerta y/o los residuos de silicio porosos se eliminan y la superficie se modifica mediante grabado y oxidación.

Sería muy deseable, tanto en términos económicos como técnicos, que las composiciones de grabado y de limpieza usadas en la etapa de hidrofílicación pudieran usarse para las etapas adicionales de modificación de superficie y de limpieza en húmedo. Las quintas composiciones de grabado y limpieza de la técnica anterior pueden ser adecuadas para ambos fines en cierta medida. No obstante, se necesitan mejoras adicionales para cumplir las exigencias técnicas y económicas cada vez mayores de los fabricantes de las células solares.

Además, las composiciones de grabado y de limpieza de la técnica anterior muestran una disminución de su pH durante todo el baño, es decir el periodo de tiempo que se usan los baños para decapar y limpiar las obleas de silicio en la producción de células solares. La disminución puede ser rápida como, por ejemplo, dos unidades de pH durante de 250 a 300 horas de duración del baño. En consecuencia, el grabado y la limpieza no se pueden realizar en condiciones estables. Por tanto, con el fin de llevar a cabo el proceso en condiciones estables, el pH tiene que controlarse y ajustarse cuidadosamente durante la vida del baño y/o los baños tienen que renovarse con más frecuencia. Es tanto económica como técnicamente muy desventajoso.

Objetos de la invención

Es el objeto de la presente invención proporcionar una nueva composición alcalina acuosa que es particularmente adecuada para tratar, en particular decapar y limpiar, la superficie de los sustratos de silicio, en particular obleas de silicio, y no exhibe las desventajas de las composiciones alcalinas acuosas de la técnica anterior.

- 5 Adicionalmente, la nueva composición alcalina acuosa debería tener una eficiencia de limpieza particularmente alta de forma que se evita la formación de turbiedad y la recontaminación de la superficie de los sustratos de silicio.

Además, la nueva composición alcalina acuosa debería tener un efecto de hidrofiliación particularmente fuerte para que la superficie hidrofílica resultante pueda estar excepcionalmente bien humidificada con fuentes de emisores de alta polaridad proyectables, en particular fuentes de emisores de fósforo de alta polaridad proyectables tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico, de forma que la formación del emisor se pueda controlar con precisión.

10

Adicionalmente, la nueva composición alcalina acuosa debería ser particularmente bien adecuada como composición de modificación y limpieza en húmedo en la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional llevada a cabo tras la etapa de eliminación de SG, en particular la etapa de eliminación de PSG. En particular, en la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional, la nueva composición alcalina debería ser capaz de eliminar sustancialmente completamente, no solo los residuos que quedan de la etapa de eliminación de SG y/o ha recontaminado la superficie de los sustratos de silicio, sino también la capa muerta. Asimismo, debería ser capaz de modificar la superficie mediante grabado y oxidación. De este modo, la corriente de circuito abierto y, por tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas y solares deberían mejorar significativamente.

15

Adicionalmente, la nueva composición alcalina acuosa deberá ser particularmente adecuada para eliminar residuos de sílice poroso que quedan después de la etapa de aislamiento del borde en húmedo.

20

Por último, aunque no menos importante, la nueva composición alcalina acuosa debería mostrar un pH estable o únicamente una ligera disminución o incremento del pH durante el tiempo del baño, es decir el periodo de tiempo que se usan los baños para decapar y limpiar las obleas de silicio en la producción de células solares.

En otro objeto de la presente invención proporcionar un nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio, en particular la superficie de las obleas de silicio, en el que el procedimiento no exhibe las desventajas de la técnica anterior.

25

Adicionalmente, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio debería tener una eficiencia de limpieza particularmente alta de forma que se evita la formación de turbiedad y la recontaminación de la superficie de los sustratos de silicio.

Además, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio debería tener un efecto de hidrofiliación particularmente fuerte de forma que la superficie hidrofílica resultante pueda humedecerse excepcionalmente bien con fuentes de emisores de alta polaridad proyectables, tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico de forma que el dopaje y la formación de los emisores se pueden controlar con precisión.

30

Adicionalmente, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio debería ser particularmente adecuado para llevar a cabo la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional después de la etapa de eliminación de SG. En particular, la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional debería poder eliminar sustancialmente completamente, no solo los residuos que quedan de la etapa de eliminación de SG y/o ha recontaminado la superficie de las obleas de silicio, sino también la capa muerta. Asimismo, debería ser capaz de modificar la superficie mediante grabado y oxidación. De este modo, la corriente de circuito abierto y, por tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas y solares deberían mejorar significativamente.

35

40

Adicionalmente, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio también deberá ser particularmente adecuada para eliminar residuos de sílice poroso que quedan después de la etapa de aislamiento del borde en húmedo.

Por último pero no menos importante, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio debería llevarse a cabo en condiciones de pH estables durante el periodo de tiempo en el que se lleva a cabo el nuevo procedimiento. Esto significa que el pH no cambia o solo aumenta o disminuye ligeramente durante este periodo de tiempo.

45

Es otro objeto más de la invención proporcionar nuevos procedimientos para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, en particular células fotovoltaicas o células solares, especialmente células solares emisoras selectivas, célula de emisor pasivo trasero (PRC), células solares de tipo Metal Wrap Through (MWT) y células solares de tipo Emitter Wrap Through (EWT), o variaciones de los mismos, dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética con mayores eficiencias y procedimientos que ya no exhiben las desventajas de la técnica anterior.

50

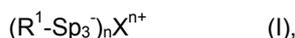
Sumario de la invención

De acuerdo con lo anterior se ha encontrado la nueva composición alcalina acuosa, comprendiendo dicha composición:

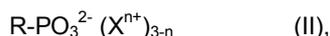
(A) al menos un hidróxido amónico cuaternario;

5 (B) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:

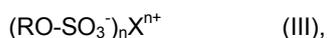
(b1) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



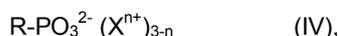
(b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



10 (b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:

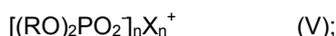


(b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



y

15 (b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



20 en las que el índice n = 1 o 2; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo; la variable R¹ se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, y restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace insaturado olefínicamente; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, y restos de alquilarilo, en el que los restos arilo se seleccionan de benceno y naftaleno, los restos alquilo se seleccionan de metileno, etano-diilo y propano-diilo, y el átomo de fósforo en la fórmula general II está unido directamente y el átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están cada uno unidos a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático; y

(C) un sistema tampón en el que al menos un componente distinto de agua es volátil.

30 A continuación en el presente documento, la nueva composición alcalina acuosa se denomina la "composición de la invención".

Adicionalmente, se ha descubierto el nuevo uso de la composición de la invención para el tratamiento de materiales semiconductores, uso que en lo sucesivo en el presente documento se denomina el "uso de la invención".

Además, se ha descubierto un nuevo procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

35 (1) proporcionar una composición alcalina acuosa que comprende

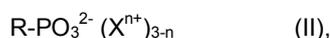
(A) al menos un hidróxido amónico cuaternario;

(B) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:

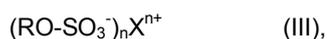
(b1a) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



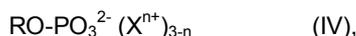
40 (b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:



(b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



10 en las que el índice $n = 1$ o 2 ; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace insaturado olefinicamente; y restos de alquilarilo, en el que los restos arilo se seleccionan de benceno y naftaleno, los restos alquilo se seleccionan de metileno, etano-diilo y propano-diilo, y el átomo de azufre y el átomo de fósforo en las fórmulas generales Ia y Ib están unidos directamente y el átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están cada uno unidos a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático; y

15 (C) un sistema tampón, en el que al menos un componente distinto de agua es volátil.

(2) poner en contacto al menos una superficie principal del sustrato de silicio al menos una vez con dicha composición alcalina acuosa durante un tiempo y una temperatura suficiente para obtener una superficie hidrófila limpia; y

(3) eliminar la al menos una superficie principal del contacto con la composición alcalina acuosa.

20 A continuación en el presente documento, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio se denomina "procedimiento de tratamiento de la invención".

Además, se ha descubierto un nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

25 (1.I) texturizar al menos una superficie principal de un sustrato de silicio con una composición de grabado, generando de este modo una superficie hidrófoba;

(1.II) hidrofilar la superficie hidrofóbica usando el procedimiento de tratamiento de la invención;

(1.III) aplicar al menos una fuente de emisor proyectable sobre la superficie hidrófila;

30 (1.IV) calentar el sustrato de silicio en contacto con la fuente de emisor, formando de este modo emisores dentro del sustrato de silicio o emisores dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato encima de la superficie del sustrato de silicio;

(1.V) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores o eliminar el vidrio de silicato de la superficie del sustrato de silicio y, después, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo una superficie hidrófoba;

(1.VI) hidrofilar la superficie hidrofóbica usando el procedimiento de tratamiento de la invención;

35 (1.VII) depositar una capa antirreflexión encima de la capa superior modificada del material de sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo un intermedio; y

(1.VIII) procesar adicionalmente el intermedio para obtener el dispositivo;

con la condición de que se lleve a cabo la etapa del procedimiento (1.II) o la etapa del procedimiento (1.VI) o que se lleven a cabo ambas etapas del procedimiento (1.II) y (1.VI).

40 A continuación en el presente documento, este nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética se denomina "primer procedimiento de fabricación de la invención".

Además, se ha descubierto un procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

45 (2.I) texturizar al menos una superficie principal de un sustrato de silicio con una composición de grabado, generando de este modo una superficie hidrófoba;

(2.II) tratar la superficie hidrófoba del sustrato de silicio en una atmósfera calentada que contiene al menos una

fuelle de emisor gaseosa, formando de este modo emisores dentro del sustrato de silicio o emisores dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato encima de la superficie del sustrato de silicio;

5 (2.III) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores o eliminar el vidrio de silicato de la superficie del sustrato de silicio y, después, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores mediante el procedimiento de tratamiento de la invención;

(2.IV) depositar una capa antirreflexión encima de la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo un intermedio; y

(2.V) procesar adicionalmente el intermedio para obtener el dispositivo.

10 A continuación en el presente documento, este nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética se denomina "segundo procedimiento de fabricación de la invención".

Ventajas de la invención

15 En vista de la técnica anterior tratada en lo que antecede, fue sorprendente y no podía preverlo el experto en la técnica el hecho de que los objetos subyacentes a la presente invención podían resolverse con la composición, el uso, el procedimiento de tratamiento y los procedimientos de fabricación primero y segundo de la invención.

Por tanto, fue sorprendente que la composición de la invención ya no exhibía las desventajas e inconvenientes de las composiciones alcalinas acuosas de la técnica anterior para tratar la superficie de los sustratos de silicio, en particular obleas de silicio.

20 Adicionalmente, fue sorprendente que la composición de la invención tenía una eficiencia de limpieza particularmente alta de forma que se evitaba la formación de turbiedad y la recontaminación de las superficies de los sustratos de silicio.

25 Además, fue sorprendente que la composición de la invención tenía un efecto de hidrofiliación particularmente fuerte de forma que la superficie hidrofílica resultante pueda humedecerse excepcionalmente bien con fuentes de emisores de alta polaridad proyectables, tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico de forma que el dopaje y la formación de los emisores se pueden controlar con precisión. Asimismo, la superficie podría hacerse hidrofílica de nuevo después de la modificación de la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores o después de la eliminación del vidrio de silicato de la superficie del sustrato de silicio y la modificación de la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores.

30 Además, la composición de la invención también era particularmente adecuada como una composición de modificación y limpieza en húmedo en la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional llevada a cabo después de la etapa de eliminación de SG en una secuencia del procedimiento para dispositivos de fabricación, en particular células fotovoltaicas y células solares, que general electricidad tras la exposición a radiación electromagnética. En particular, en la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional, la composición de la invención fue capaz de eliminar sustancialmente completamente, no solo los residuos que quedan de la etapa de eliminación de SG y/o ha recontaminado la superficie de las obleas de silicio, sino también la capa muerta. Asimismo, fue capaz de modificar la superficie mediante grabado y oxidación. De este modo, la corriente de circuito abierto y, por tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas y solares debería mejorar significativamente.

Adicionalmente, la composición de la invención era particularmente adecuada para eliminar residuos de sílice poroso que quedan después de la etapa de aislamiento del borde en húmedo.

40 Por ultimo, aunque no menos importante, la composición de la invención mostró un pH estable o únicamente una ligera disminución o incremento del pH durante el tiempo del baño, es decir el periodo de tiempo que se usan los baños que contienen la composición de la invención para decapar y limpiar las obleas de silicio en la producción de células solares. Y, también fue sorprendente que la disminución o incremento del pH podía adaptarse en un amplio intervalo de pH variando el pH de la composición virgen de la invención.

45 También fue sorprendente que el uso y el procedimiento de tratamiento de la invención no exhibían las desventajas e inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior para tratar la superficie de los sustratos de silicio, en particular obleas de silicio.

Además, el procedimiento de tratamiento de la invención tenía una eficiencia de limpieza particularmente alta de forma que se evitaba la formación de turbiedad y la recontaminación de las superficies de los sustratos de silicio.

50 Adicionalmente, el procedimiento de tratamiento de la invención tenía un efecto de hidrofiliación particularmente fuerte de forma que la superficie hidrofílica resultante pueda humedecerse excepcionalmente bien con fuentes de emisores de alta polaridad proyectables, tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico de forma que el dopaje y la formación de los emisores se pueden controlar con precisión. Asimismo, la superficie podría hacerse hidrofílica de nuevo después de la modificación de la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores o después de

la eliminación del vidrio de silicato de la superficie del sustrato de silicio y la modificación de la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores.

5 Adicionalmente, el procedimiento de tratamiento de la invención era particularmente adecuado para llevar a cabo la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional tras la etapa de eliminación de SG. En particular, la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional fue capaz de eliminar sustancialmente completamente, no solo los residuos que quedan de la etapa de eliminación de SG y/o ha recontaminado la superficie del sustrato de silicio, sino también la capa muerta. Asimismo, fue capaz de modificar la superficie mediante grabado y oxidación. De este modo, la corriente de circuito abierto y, por tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas y solares debería mejorar significativamente.

10 Adicionalmente, el procedimiento de tratamiento de la invención era particularmente adecuada para eliminar residuos de sílice poroso que quedan después de la etapa de aislamiento del borde en húmedo.

Por último, aunque no menos importante, el procedimiento de la invención podría llevarse a cabo en condiciones de pH estable en el periodo de tiempo durante el cual se realizó. Esto significa que el pH no cambió o solo aumentó o disminuyó ligeramente durante este periodo de tiempo.

15 Además, fue sorprendente que el primer y segundo procedimiento de fabricación de la invención ya no exhibió las desventajas e inconvenientes de los procedimientos de fabricación de la técnica anterior pero dio dispositivos, en particular células fotovoltaicas o células solares, especialmente células solares emisoras selectivas, células de emisor pasivo trasero (PERC), células solares de tipo Metal Wrap Through (MWT) y células solares de tipo Emitter Wrap Through (EWT), o variaciones de los mismos, en el que los dispositivos generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética con mayores eficiencias y factores de carga (FF).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la composición de la invención.

La composición de la invención es particularmente útil y adecuada para tratar la superficie de sustratos de silicio, incluyendo óxidos de silicio, materiales de aleación de silicio, en particular materiales de aleación de germanio silicio.

25 Los sustratos de silicio pueden ser materiales semiconductores de silicio amorfos, monocristalinos o policristalinos.

30 Lo más preferentemente, los sustratos de silicio son obleas de silicio útiles para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, en particular células fotovoltaicas o solares. Dichas obleas de silicio pueden tener diferentes tamaños. Preferentemente, son de 100 a 210 mm cuadrados o seudocuadrados. Asimismo, el grosor de las obleas puede variar. Preferentemente, el grosor está en el intervalo de 80 a 300 µm.

35 Como se sabe en la técnica, las obleas de silicio se pueden producir de acuerdo con procedimientos conocidos y habituales. Por tanto, las obleas de silicio se pueden fabricar cortando lingotes o bloques de silicio. Los lingotes monocristalinos se fabrican, por ejemplo, con el procedimiento de Czochralski (CZ), sacando lentamente una vaina de la semilla del silicio fundido que está contenido en un horno de fusión. Asimismo se puede usar el crecimiento alimentado por película definida por el borde (EFG) y el procedimiento String-ribbon. El silicio policristalino se puede producir calentando piezas de silicio en un crisol justo por encima de su temperatura de fusión. Esto permite que las piezas de silicio crezcan formando un gran bloque de silicio también denominado lingote. Este lingote se corta en bloques a menudo usando sierras de cinta. Por último, los bloques se cortan en obleas con sierras de hilo. No obstante, como se ha explicado en lo que antecede el presente documento, debe llevarse a un grabado del daño producido por la sierra después del serrado.

40 Después de la separación y limpieza de la suspensión de cote, habitualmente se comprueba la existencia de roturas y otros errores en las obleas de silicio y se clasifican en los procedimientos de producción de células fotovoltaicas o solares.

45 Habitualmente, el procedimiento de producción comienza con a texturización y la eliminación de los daños producidos por la sierra. A menudo, esto le sigue la inmersión de las obleas de silicio en soluciones diferentes, incluidas soluciones acuosas alcalinas y ácidas, de modo que se obtiene una superficie hidrofóbica.

La composición de la invención es una composición acuosa. Esto significa que los componentes de la composición descritos a continuación en el presente documento se disuelven completamente a nivel molecular en agua, preferentemente agua desionizada y, lo más preferentemente, en agua ultrapura.

50 Preferentemente, la composición de la invención se aplica a la superficie de agua hidrofóbica.

Preferentemente, la composición de la invención es una solución acuosa altamente diluida de los componentes descritos a continuación en el presente documento. Más preferentemente, contiene, en base al peso completo de la composición de tratamiento, de 40 a 99,9 % en peso, más preferentemente de 45 a 99,8 % en peso y, lo más preferentemente, de 50 a 99,7 % en peso de agua.

La composición de la invención es una composición alcalina o básica. Su pH puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferentemente, el pH de 8 a 13, los más preferentemente de 8,5 a 12.

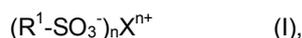
- 5 El primer componente esencial de la composición de la invención es al menos uno, preferentemente uno, hidróxido de amonio cuaternario (A).

Los hidróxidos de amonio cuaternarios (A) son bien conocidos en la técnica y se describen en, por ejemplo, la solicitud de patente americana US 2006/0226122 A1, página 2, párrafo hasta la página 3, párrafo [0028], y página 4, párrafo con detalle. Preferentemente, los hidróxidos de amonio cuaternarios (A) se seleccionan del grupo que
10 consiste en hidróxidos de tetraalquilamonio, en los que los grupos alquilo tienen de 1 a 4 átomos de carbono y, lo más preferentemente, de 1 a 2 átomos de carbono, como, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) o hidróxido de tetraetilamonio (TEAH).

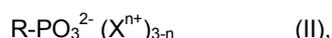
La concentración del hidróxido de amonio cuaternario (A) también puede variar ampliamente y, por tanto, se puede
15 ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración está en el intervalo de 0,01 a 6 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 5,5 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,03 a 5 % en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

El segundo componente esencial de la composición de la invención es al menos uno, preferentemente uno, componente (B) seleccionado del grupo que consiste en

- 20 (b1) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



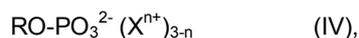
- (b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



- (b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:

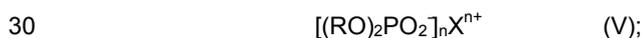


- (b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



y

- (b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



En el contexto de la presente invención, "hidrosoluble" significa que el componente (B) relevante está completamente disuelto en agua a nivel molecular.

En las formulas generales I y II, el índice n equivale a 1 o 2, preferentemente 1.

35 La variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo, preferentemente hidrógeno, amonio y metal alcalino, lo más preferentemente hidrógeno, amonio y sodio.

La variable R¹ de la fórmula general I se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4 y, lo más preferentemente 2 o 3 átomos de carbono y al menos uno, preferentemente un
40 doble enlace insaturado olefinicamente, y restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6, preferentemente 5 o 6 y, lo más preferentemente, 6 átomos de carbono y al menos uno, preferentemente uno, doble enlace insaturado olefinicamente.

Los restos R¹ pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente inerte, es decir no reactivo, tal como flúor o cloro, si dicho sustituyente no altera la solubilidad del componente (b1) en agua. Más preferentemente, los restos R¹ están no sustituidos.

Incluso más preferentemente, los restos R¹ se seleccionan del grupo que consiste en los grupos

- 45 - vinilo;
- prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo), alfa-metil-vinilo;
- but-1-en-, but-2-en- y but-1-en-1-ilo, 2-metil-prop-1-en-1-ilo, but-2-en-2-ilo;
- pent-1-en-1-ilo, -2-en-1-ilo, -3-en-1-ilo y -4-en-1-ilo;

- pent-1-en-2-ilo, -1-en-2-ilo, -3-en-2-ilo y -4-en-2-ilo;
- pent-1-en-3-ilo y -2-en-3-ilo;
- 3-metil-but-1-en-1-ilo, -2-en-1-ilo y -3-en-1-ilo;
- 3-metil-but-2-en-2-ilo y -3-en-2-ilo;
- 5 - neopent-1-en-1-ilo y -2-en-1-ilo;
- ciclobut-1-en-1-ilo y -2-en-1-ilo;
- ciclopent-1-en-1-ilo, -2-en-1-ilo y -3-en-1-ilo;
- ciclohex-1-en-1-ilo, -2-en-1-ilo y -3-en-1-ilo.

Los más preferentemente usados son los grupos vinilo, prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo) y alfa-metil-vinilo;

- 10 Por tanto, los componentes (b1) usados más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido prop-1-en-1-il-sulfónico y ácido alfa-metil-vinil-sulfónico y sus sales de sodio y amonio.

- 15 La variable R de las fórmulas generales II a V se selecciona del grupo que consiste en los restos mencionados anteriormente R¹ y los restos alquilarilo. En los restos alquilarilo, los restos arilo se seleccionan de benceno y naftaleno, preferentemente benceno y naftaleno, preferentemente benceno, y los restos alquilo se seleccionan de metileno, etano-diilo y propano-diilo, preferentemente metileno, el átomo de fósforo en la fórmula general II está unido directamente a un átomo de carbono alifático. El átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están unidos cada uno a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático.

- 20 Los restos arilo pueden estar sustituidos con al menos un sustituyente inerte, es decir no reactivo, tal como flúor o cloro, si dicho sustituyente no altera la solubilidad del componente (b2) en agua. Más preferentemente, los restos arilo están no sustituidos.

- 25 Por tanto, los componentes (b2) usados más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido prop-1-en-1-il-sulfónico y ácido alfa-metil-vinil-sulfónico y ácido bencilfosfónico y sus sales de sodio.

Los componentes (b3) usados más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácido monovinílico, monoalílico, monoprop-1-en-1-ilico, mono-alfa-metil-vinílico y monobencilsulfúrico y sus sales de sodio.

Los componentes (b4) usados más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácido monovinílico, monoalílico, monoprop-1-en-1-ilico, mono-alfa-metil-vinílico y monobencilfosfórico y sus sales de sodio.

- 30 Los componentes (b5) usados más preferentemente se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácido divinílico, dialílico, diprop-1-en-1-ilico, di-alfa-metil-vinílico y dibencilfosfórico y sus sales de sodio. También se pueden usar esterres mixtos de ácido fosfórico que contienen dos residuos R diferentes.

- 35 La concentración del componente (B) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento relevante y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración está en el intervalo de 0,001 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,005 a 4,5 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,01 a 4 % en peso basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

- 40 El tercer componente esencial de la composición de la invención es un sistema tampón (C), en el que al menos un componente distinto del agua es volátil. Preferentemente, todos los componentes del sistema tampón (C) son volátiles.

En el contexto de la presente invención, "volátil" significa que un componente volátil es capaz de evaporar sin dejar completamente un residuo no volátil.

- 45 El componente volátil puede ser un ácido volátil que se fija sin el sistema tampón (C) tras la evaporación. Preferentemente, el ácido volátil se selecciona del grupo que consiste en ácidos orgánicos e inorgánicos volátiles, más preferentemente ácido clorhídrico, ácido carbónico, ácido fórmico y ácido acético y, lo más preferentemente, ácido carbónico.

- 50 El componente volátil puede ser una base volátil que se fija sin el sistema tampón tras la evaporación. Preferentemente, la base volátil se selecciona del grupo que consiste en bases orgánicas e inorgánicas volátiles, más preferentemente amoníaco, metilamina, dimetilamina, trimetilamina y etilamina y, lo más preferentemente, amoníaco.

Más preferentemente, el sistema de tampón volátil (C) se selecciona del grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino/amoníaco, acetatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino/amoníaco, acetato amónico, acetato amónico/amoníaco, carbonato amónico y carbonato amónico/amoníaco.

Incluso más preferentemente, el sistema tampón (C) se selecciona del grupo que consiste en carbonato sódico,

carbonato sódico/amoníaco, carbonato amónico y carbonato amónico/amoníaco.

Lo más preferentemente, el sistema tampón (C) se selecciona del grupo que consiste en carbonato sódico, carbonato sódico/amoníaco, carbonato amónico y carbonato amónico/amoníaco.

5 La concentración del sistema tampón (C) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento relevante y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración está en el intervalo de 0,001 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,005 a 9 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,01 a 8 % en peso basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

10 En una realización preferida, la composición de la invención contiene adicionalmente al menos un ácido (D), Preferentemente, el ácido (D) es volátil de forma que es capaz de evaporarse sin la formación de residuos a temperaturas comparativamente bajas, es decir temperaturas inferiores a 200 °C.

15 Particularmente preferentemente, el ácido (D) se selecciona del grupo que consiste en ácidos de minerales inorgánicos, lo más preferentemente ácido clorhídrico y ácido nítrico, y ácidos carboxílicos hidrosolubles, lo más preferentemente ácido fórmico y ácido acético. Lo más particularmente preferentemente, se usan un ácido carboxílico hidrosoluble (D) y un ácido de mineral inorgánico (D).

20 La concentración de los ácidos (D) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento relevante y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración del ácido (D) está en el intervalo de 0,005 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,001 a 4 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,015 a 3 % en peso basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

En otra realización preferida, la composición de la invención contiene adicionalmente al menos una, preferentemente una, base hidrosoluble volátil (E), seleccionada preferentemente del grupo que consiste en bases inorgánicas y orgánicas que contienen al menos un átomo de nitrógeno.

25 Más preferentemente, la base inorgánica hidrosoluble volátil (E) que contiene al menos un, preferentemente un, átomo de nitrógeno es amoníaco o hidroxilamina, incluso más preferentemente amoníaco.

Lo más preferentemente, la base orgánica hidrosoluble volátil (E) se selecciona del grupo que consiste en metil-, dimetil-, etil-, metiletil-, dietil-, 1-propil e isopropilamina, 1-aminoetanol, 2-aminoetanol (etanolamina), dietanolamina y etilendiamina.

30 Asimismo, la concentración de la base hidrosoluble volátil (E) puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento relevante y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración está en el intervalo de 0,05 a 3 % en peso, más preferentemente de 0,075 a 2,5 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,1 a 2 % en peso basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

35 En otra realización más, la composición de la invención contiene adicionalmente al menos un, preferentemente un, agente oxidante (F), seleccionado preferentemente del grupo que consiste en peróxidos orgánicos e inorgánicos hidrosolubles, más preferentemente peróxidos inorgánicos, y ozono.

Preferentemente, los peróxidos orgánicos hidrosolubles (F) se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de benzóilo, ácido peracético, aducto de hidrógeno y peróxido de hidrógeno y peróxido de di-t-butilo.

40 Preferentemente, los peróxidos inorgánicos (F) se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, percarbonatos, perboratos, monopersulfatos, dipersulfatos y peróxido sódico.

45 La concentración del agente oxidante (F) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento relevante y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración está en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 8 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,3 a 6 % en peso basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

50 En otra realización preferida más, la composición de la invención contiene al menos un agente quelante metálico (G) para aumentar la capacidad de la composición para retener iones metálicos en solución y potenciar la disolución de residuos metálicos sobre la superficie de las obleas de silicio. En principio, se puede usar cualquier agente quelante metálico (G) habitual y conocido, siempre que no interfiera de forma adversa a los otros componentes de la composición de la invención, por ejemplo produciendo descomposiciones o precipitados no deseados.

Preferentemente, el agente metálico (G) se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, aminoácidos, hidroxiaminoácidos, ácidos fosfónicos y ácidos hidroxifosfónicos y sus sales, alcoholes y fenoles que contienen al menos dos grupos hidroxilo, conteniendo dichos compuestos o no conteniendo grupos funcionales que contienen al menos un átomo de hidrógeno.

Preferentemente, las sales de los agentes quelantes de metales (G) se seleccionan del grupo que consiste en sales de amonio, en particular sales de amonio, sales de metil-, dimetil-, trimetil-, etil-, metiletil-, dietil-, metildietil-, trietil-, 1-propil- e isopropilamonio, y sales de etanolamonio, dietanolamonio y etilendiamonio, y sales de metales alcalinos, en particular sales de sodio y de potasio.

- 5 Más preferentemente, el agente quelante metálico (G) se selecciona del grupo que consiste en diacetatos de aminoácido y diacetatos de hidroxiaminoácido y sus sales, en particular diacetato de metilglicina (MGDA; Trilon™ M; diacetato de alfa-alanina), diacetato de beta-alanina, diacetato de ácido glutámico, diacetato de ácido aspártico, diacetatos de serina y diacetatos de treonina y sus sales, particularmente preferentemente MGDA y sus sales; ácido (etilendinitrilo)tetraacético (EDTA), ácido butilendiaminotetraacético, ácido (1,2-ciclohexilendinitrilo)tetraacético (CyDTA), ácido dietilentriaminopentaacético, ácido etilendiaminotetrapropiónico, ácido (hidroxietil)etilendiaminotriacético (HEDTA), ácido N,N,N',N'-etilendiaminotetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido trietilentetraaminohexaacético (TTHA), ácido 1,3-diamino-2-hidroxiopropano-N,N,N',N'-tetraacético (DHPTA), ácido metiliminodiacético, ácido propilendiaminotetraacético, ácido 1,5,9-triazaciclododecano-N,N',N''-tris(metilenfosfónico) (DOTRP), 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N',N'',N'''-tetraquis(ácido metilenfosfónico), (DOTP), ácido nitrilotris(metilen)trifosfónico, ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico) (DETAP), aminotri(ácido metilenfosfónico), ácido 1-hidroxietilen-1,1-difosfónico, ácido bis(hexametilen)triaminofosfónico, ácido 1,4,7-triazaciclononano-N,N',N''-tri(metilenfosfónico) (NOTP), ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glucónico, ácido sacárico, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido mandélico, ácido malónico, ácido láctico, ácido salicílico, ácido 5-sulfosalicílico, cisteína y acetilcisteína, ácido gálico y sus sales; catecol,, galato de propilo, pirogalol y 8-hidroxiquinolina.

Ejemplos adicionales de agentes quelantes de metales adecuados (G) se divulgan en la solicitud americana US 2010/0319735 A1, página 2, párrafos [0039] a [0042] y página 7, párrafos [0133] a [0143].

Lo más preferentemente, el agente quelante metálico (G) contiene al menos un grupo que tiene una pKa de 10 a 13 porque dichos agentes quelantes de metales tienen una elevada afinidad por residuos que contienen metales.

- 25 La concentración del agente quelante metálico (G) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por tanto, se puede ajustar fácilmente y con precisión a los requisitos concretos del procedimiento de tratamiento relevante y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferentemente, la concentración está en el intervalo de 0,001 a 5 % en peso, más preferentemente de 0,005 a 2,5 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,01 a 2 % en peso basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.
- 30 Lo más preferentemente, la composición de la invención contiene los componentes (A), (B), (C) y (G) y lo más particularmente preferentemente (A), (B), (C), (D), (F) y (G) en las concentraciones preferidas mencionadas anteriormente, siendo el resto agua en cada caso.

- La preparación de la composición de la invención no ofrece ninguna particularidad pero se puede llevar a cabo, preferentemente, añadiendo los componentes esenciales descritos anteriormente (A), (B) y (C) y los componentes opcionales componentes (D), (E), (F) y/o (G) al agua a concentraciones que pueden ser superiores a las concentraciones en la composición de la invención cuando se usan en el procedimiento de tratamiento y los procedimientos de fabricación de la invención. De este modo se prepara un concentrado que se puede manipular y almacenar sin problemas y puede diluirse adicionalmente con agua antes de su uso en el procedimiento de tratamiento y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferentemente, el componente (F) opcional se añade poco antes de usar.

Preferentemente, el pH de la composición de la invención se ajusta en el intervalo de 8 a 13, lo más preferentemente de 8,5 a 13.

- Para la preparación de la composición de la invención, se pueden usar procedimientos de mezclado habituales y convencionales y los dispositivos de mezcla resistentes a la corrosión, tal como vasos de agitación, aparato de disolución in line, impulsores de alta cizalladura, mezcladores ultrasónicos, boquillas homogeneizantes o mezcladores de contracorriente.

La composición de la invención es adecuada excelentemente para el tratamiento de sustratos de silicio, en particular el tratamiento de obleas de silicio.

- 50 De acuerdo con la invención, las obleas de silicio se usan para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, en particular la fabricación de células fotovoltaicas y células solares, especialmente de células solares emisoras selectivas, células de emisor pasivo trasero (PERC), células solares de tipo Metal Wrap Through (MWT) y células solares de tipo Emitter Wrap Through (EWT). Por tanto, la radiación electromagnética es, preferentemente, radiación solar.

- 55 De acuerdo con la invención, la composición de la invención se usa lo más preferentemente para la modificación de la superficie de los sustratos de silicio mediante grabado y oxidación, la eliminación de vidrio de silicato (SG) y las capas muertas generadas por el dopante emisor, la eliminación de silicio poroso generado mediante aislamiento del borde en húmedo y/o la eliminación de residuos que han recontaminado la superficie de los sustratos de silicio.

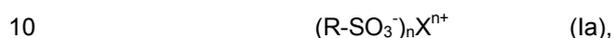
El procedimiento de tratamiento de la invención hace que la superficie de los sustratos de silicio, en particular la superficie de las obleas de silicio, sea hidrofílica y/o modifica la superficie de los sustratos de silicio mediante grabado y oxidación.

5 En la primera etapa del procedimiento de tratamiento de la invención se proporciona una composición alcalina acuosa, preferentemente mediante los procedimientos descritos anteriormente en el presente documento.

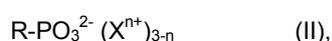
La composición alcalina acuosa comprende al menos un hidróxido de amonio cuaternario (A) como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Adicionalmente comprende al menos un componente (B) seleccionado del grupo que consiste en

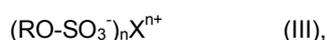
(b1a) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



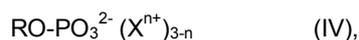
(b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:

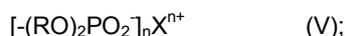


15 (b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



20 en las que el índice n= 1 o 2; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, amoníaco, metal alcalino y metal alcalino térreo; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en

- restos alifáticos que tienen de 2 a 5, preferentemente de 2 a 4 y, lo más preferentemente, 2 o 3 átomos de carbono y al menos un, preferentemente uno, doble enlace olefinicamente insaturado.
- 25 - restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6, preferentemente de 5 o 6 y, lo más preferentemente, 6 átomos de carbono y al menos un, preferentemente uno, doble enlace olefinicamente insaturado; y
- restos alquilarilo, en los que los restos arilo se seleccionan de benceno y naftaleno, preferentemente benceno, y los restos alquilo se seleccionan de metileno, etano-diílo y propano-diílo, preferentemente etano-diílo.

30 El átomo de azufre y el átomo de fósforo en las fórmulas generales Ia y II están cada uno unidos directamente a un átomo de carbono alifático. El átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están unidos cada uno a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático.

Preferentemente, la variable R se selecciona del grupo que consiste en los restos R como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

35 Lo más preferentemente, el componente (B) se selecciona del grupo que consiste en los ácidos hidrosolubles más preferentemente usados citados en lo que antecede y sus sales hidrosolubles (b1), (b2), (b3), (b4) y (b5) y ácido bencilsulfónico y sus sales.

Además, la composición alcalina acuosa contiene un sistema tampón (C), preferentemente carbonato amónico (C).

Más preferentemente, la composición alcalina acuosa contiene adicionalmente los componentes opcionales (D), (E) (F) y/o (G).

40 Lo más preferentemente, los componentes esenciales y opcionales se usan en las cantidades descritas anteriormente en el presente documento.

45 En la segunda etapa del procedimiento de tratamiento de la invención, una de las superficies principales o las dos superficies principales opuestas del sustrato de silicio, preferentemente de la oblea de silicio, están o se ponen en contacto al menos una vez con la composición alcalina acuosa durante un tiempo, Preferentemente de 30 segundos a 10 minutos y a una temperatura de, preferentemente, 20 °C a 60 °C, suficiente para obtener una superficie hidrófila limpia o dos superficies hidrófilas limpias.

Esto se puede conseguir, por ejemplo, sumergiendo al menos un sustrato de silicio, en particular al menos una oblea de silicio, en su totalidad horizontal o verticalmente en un tanque cargado con la composición alcalina acuosa o transportando al menos un sustrato de silicio, preferentemente mediante un sistema de rodillos transportadores, esencialmente horizontalmente a través de un tanque cargado con dicha composición.

- 5 En la tercera etapa del procedimiento de tratamiento de la invención, la al menos una superficie principal se elimina del contacto con la composición alcalina acuosa.

La composición y el procedimiento de tratamiento de la invención se pueden usar de forma ventajosa en el procedimiento de fabricación de varios dispositivos semiconductores. Lo más preferentemente, se usan en los procedimientos de fabricación de la invención.

- 10 Los procedimientos de fabricación primero y segundo de la invención proporcionan dispositivos semiconductores, en particular células fotovoltaicas o solares, que son capaces de generar electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, en particular luz solar.

La primera etapa de los procedimientos de fabricación primero y segundo de la invención está precedida por las etapas del procedimiento habituales y se conocen en la técnica de fabricación de las células solares.

- 15 En la primera etapa de los procedimientos de fabricación primero y segundo de la invención, al menos una superficie principal de un sustrato de silicio, preferentemente una oblea de silicio, se texturiza con una composición de grabado que se conoce en la técnica. De este modo se obtiene una superficie hidrófoba.

A la primera etapa le puede seguir las etapas de neutralización, aclarado y secado.

- 20 En una etapa posterior del primer procedimiento de fabricación de la invención, al menos una superficie principal de dicho sustrato se puede someter al procedimiento de tratamiento de la invención como se ha descrito anteriormente en el presente documento con detalle. De este modo, la superficie o superficies hidrófobas anteriores son o se convierten en una superficie hidrófila o en superficies hidrófilas.

A dicha etapa le puede seguir etapas de aclarado y secado.

- 25 En la etapa siguiente del primer procedimiento de fabricación de la invención, al menos una, preferentemente una, fuente de emisor proyectable, se aplica sobre la superficie o superficies hidrófilas.

Preferentemente, se usa una fuente de emisor de fósforo líquido tal como ácido fosfórico o una fuente de emisor de boro líquido tal como ácido bórico. Más preferentemente, se usa una fuente de emisor de fósforo líquido, en particular ácido fosfórico acuoso o alcohólico diluido concreto.

- 30 Después, en la etapa siguiente del primer procedimiento de fabricación de la invención, la superficie o superficies del sustrato de silicio en contacto con la fuente de emisor se calienta o se calientan, por ejemplo, en un horno de cinta calentado con infrarrojos, formando de este modo los emisores, preferentemente los emisores de boro o fósforo, más preferentemente los emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio. También se puede formar una capa de vidrio de silicio (SG), preferentemente una capa de vidrio de silicato de boro (BSG) o una capa de vidrio de silicato de fósforo (PSG), lo más preferentemente una capa de PSG encima de la superficie o las superficies del sustrato de silicio en esta etapa del procedimiento.

- 35 En la etapa siguiente del primer procedimiento de fabricación de la invención, la capa de SG, si está presente, se elimina de la superficie o superficies del sustrato de silicio, preferentemente mediante un tratamiento de ácido fluorhídrico.

A la etapa opcional le puede seguir las etapas de neutralización, aclarado y secado.

- 40 En la etapa posterior del primer procedimiento de fabricación de la invención, se modifica la capa superior del material de sustrato de silicio que contiene los emisores. Lo más preferentemente, la modificación se consigue mediante el procedimiento de tratamiento de la invención.

De nuevo, a la etapa opcional le puede seguir las etapas de aclarado y secado.

- 45 En una etapa posterior del primer procedimiento de fabricación de la invención, al menos una superficie principal de dicho sustrato se puede someter al procedimiento de tratamiento de la invención como se ha descrito anteriormente en el presente documento con detalle. De este modo, la superficie o superficies hidrófobas anteriores son o se convierten en una superficie hidrófila o en superficies hidrófilas.

A dicha etapa le puede seguir etapas de aclarado y secado.

- 50 En la etapa posterior del primer procedimiento de fabricación de la invención, una capa antirreflexión se deposita encima de la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo un intermedio para el procesamiento posterior.

- Es esencial para el primer procedimiento de fabricación de la invención llevar a cabo al menos una etapa de hidrofiliación de la superficie hidrófoba. Dicha etapa de hidrofiliación se puede llevar a cabo después del primer procedimiento antes de aplicar la fuente de emisor proyectable. La etapa de hidrofiliación se puede llevar a cabo después de la modificación de la capa superior del sustrato de silicio antes de aplicar la capa antirreflexión. No obstante, ambas etapas de hidrofiliación se pueden llevar a cabo en el transcurso del primer procedimiento de fabricación de la invención.
- En el curso posterior del primer procedimiento de fabricación de la invención, el intermedio se procesa después mediante las etapas de procedimiento habituales y conocidas en la técnica de fabricación de las células solares, dando de este modo dispositivos, en particular células fotovoltaicas y solares, con rendimientos excepcionalmente altos, de modo que dichos dispositivos generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética y tienen eficiencias elevadas y un aspecto uniforme.
- En el segundo procedimiento de fabricación de la invención, la superficie hidrófoba del sustrato de silicio se trata en una atmósfera calentada que contiene al menos una fuente de emisor gaseosa, preferentemente una fuente de emisor de boro o una fuente de emisor de fósforo, más preferentemente una fuente de emisor de fósforo, formando de este modo emisores, preferentemente emisores de boro o de fósforo, más preferentemente emisores de fósforo, dentro del sustrato de silicio o emisores, preferentemente emisores de boro o de fósforo, más preferentemente emisores de fósforo, dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato (SG), preferentemente un BSG o PSG, más preferentemente un PSG, encima de la superficie del sustrato de silicio.
- Ejemplos de fuentes de emisores de boro gaseosas adecuadas son haluros de boro, en particular trifluoruro de boro, tricloruro de boro y tribromuro de boro.
- Un ejemplo de fuentes de emisores de fósforo gaseosas adecuadas es POCl_3 .
- Preferentemente, el tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno de difusión, en particular un horno de tubo para aplicaciones de difusión. Con este fin, los sustratos de silicio se montan verticalmente en un soporte de cuarzo, después se inserta de forma discontinua en el horno y después se somete a un tratamiento discontinuo.
- Después, en la siguiente etapa del segundo procedimiento de fabricación de la invención, la superficie o superficies del sustrato de silicio en contacto con la fuente de emisor gaseosa se calienta o se calientan en, por ejemplo, un horno de cinta calentado con infrarrojos.
- En la etapa siguiente del segundo procedimiento de fabricación de la invención, la capa de SG, si está presente, se elimina de la superficie o superficies del sustrato de silicio, preferentemente mediante un tratamiento de ácido fluorhídrico.
- A la etapa opcional le puede seguir las etapas de neutralización, aclarado y secado.
- En la etapa posterior del segundo procedimiento de fabricación de la invención, se modifica la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores. Lo más preferentemente, la modificación se consigue mediante el procedimiento de tratamiento de la invención.
- De nuevo, a la etapa opcional le puede seguir las etapas de aclarado y secado.
- En la siguiente etapa del segundo procedimiento de fabricación de la invención, una capa antirreflexión se deposita encima de la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo un intermedio para el procesamiento posterior.
- En el curso posterior del segundo procedimiento de fabricación de la invención, el intermedio se procesa después mediante las etapas de procedimiento habituales y conocidas en la técnica de fabricación de las células solares, dando de este modo dispositivos, en particular células fotovoltaicas y solares, especialmente emisores seleccionados de células solares con rendimientos excepcionalmente altos, de modo que dichos dispositivos generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética y tienen eficiencias elevadas y un aspecto uniforme.
- Ambos, en los procedimientos de fabricación primero y segundo de la invención, se puede llevar a cabo una etapa de aislamiento del borde en húmedo antes de depositar una capa antirreflexión encima del material semiconductor modificado que contiene los emisores. Después, el silicio poroso generado mediante el aislamiento del borde en húmedo y los residuos de recontaminación se pueden eliminar mediante el procedimiento de tratamiento de la invención. De este modo, se mejoran adicionalmente las propiedades de aplicación de las células fotovoltaicas y las células solares, especialmente las células solares emisoras selectivas, células de emisor pasivo trasero (PERC), células solares de tipo Metal Wrap Through (MWT) y células solares de tipo Emitter Wrap Through (EWT).

Ejemplos**Ejemplos 1 a 4**

La estabilidad al pH de las composiciones alcalinas acuosas 1 a 4 de los ejemplos 1 a 4 que contiene carbonato amónico o carbonato sódico y de la composición alcalina acuosa C1 del ejemplo comparativo C1.

- 5 Para los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativa C1, las respectivas composiciones alcalinas acuosas se prepararon disolviendo sus componentes en agua ultrapura. Las composiciones relevantes 1 a 4 y C1 se enumeran en la Tabla 1. Los valores de pH se ajustaron variando los componentes tampón y sus cantidades. Los porcentajes son porcentajes en peso basados en el peso completo de las composiciones.

10 Tabla 1: La composición de las composiciones alcalinas acuosas 1 a 4 de los ejemplos 1 a 4 y de la composición alcalina acuosa C1 del ejemplo comparativo C1

Ej. ^{a)}	C1	1	2	3	4
Agua / %	64,2	63,7	63,9	72,7	71,2
TEAH ^{b)} / %	25	25	25	20	20
HAc ^{c)} / %	1	1	1	1	1
HCl ^{d)} / %	3,7	3,7	3,7	-	-
NH ₃ ^{e)} / %	2	2	2	2,3	-
1-aminoetanol / %	2	-	-	-	-
Carbonato sódico ^{f)} / %	-	2,5	-	-	-
Carbonato amónico ^{f)} / %	-	-	2,3	2	5,8
Ácido sulfónico (B) / %	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5
Agente quelante metálico (G) / %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
pH ^{g)} Duración del baño = 5 min	8,7	9	8,55	8,65	8,55
pH ^{g)} Duración del baño = 400 min	7,55	9,4	8,3	8,6	8,3

a) Ej. = Ejemplo o Ejemplo Comparativo;

b) TEAH = hidróxido de tetraetilamonio (20 % en agua);

c) HAc = ácido acético (100 %);

d) HCl, 36 % en agua;

e) amoníaco, 28 % en agua;

f) sólidos;

g) pH a 65 °C

Los datos de la Tabla 1 muestran que es posible ajustar el comportamiento del pH de los baños durante la duración del baño desde una ligera disminución o incremento del pH hasta un nivel de pH casi constante simplemente variando el sistema tampón y/o variando las cantidades de sus componentes.

- 15 Para los experimentos de humidificación, es decir la determinación de la eficiencia de hidrofiliación, 1 parte en peso de la composición 3 del ejemplo 3 se diluyó con 6 partes en peso de agua ultra pura y 1 parte en peso de peróxido de hidrógeno (31 % en peso en agua) para obtener una composición alcalina acuosa que tiene un contenido en peróxido de hidrógeno de 3,87 % en peso en base al peso completo de la composición.

Las eficiencias de hidrofiliación de dicha composición diluida y de agua se determinó del siguiente modo.

Una pieza de oblea de silicio que tiene una superficie que se ha hecho hidrófoba mediante un tratamiento de ácido fluorhídrico se sumergió en agua y en la composición obtenida a 40 °C durante 2 minutos. Después, la pieza de oblea de silicio se aclaró y se secó.

- 5 Seis gotas de 200 µl de ácido fosfórico (2 % en peso en alcohol se sumergieron sobre la superficie de la pieza de oblea de silicio seca. El área de cada una de las seis gotas extendidas se midió mediante procesamiento de imágenes fotográficas soportadas en software tras 5 minutos de tiempo de extensión. El valor del promedio del área corregido y la desviación estándar corregida se calcularon en cada caso. A efectos de claridad, los valores promedio del área obtenidos se compararon con el área de una moneda de 1 euro como referencia, cuya área se definió que era del 100 %. La eficiencia de hidrofiliación (HE) se determinó a partir de la proporción
- 10

Descenso del área/área de la moneda x 100

El incremento de la HE en comparación con solo agua estaba en el intervalo del 100 %.

- 15 La composición diluida 3 del ejemplo 3 fue particularmente estable. En particular, debido a la excelente capacidad tampón, el pH de dicha composición diluida no varió con el incremento de la concentración de ácido en un amplio intervalo. Por tanto, la HE permaneció estable en las condiciones de un procedimiento industrial para fabricar células fotovoltaicas o solares. Adicionalmente, dio superficies decapadas suaves que tienen una microrugosidad ventajosa. Adicionalmente, los resultados de grabado y de limpieza fueron reproducibles de un modo excelente. Por último pero no menos importante, era excelentemente adecuada como composición de modificación y de limpieza en húmedo en la etapa de modificación y limpieza en húmedo adicional llevada a cabo tras la eliminación de PSG. La eficiencia de limpieza del metal se demostró mediante análisis de superficie de espectrometría de masas de ion secundario (SIMS). Los resultados de limpiezas fueron sobresalientes incluso a temperaturas reducidas (45 °C). En particular, la contaminación con hierro de las superficies de las obleas de silicio podrían reducirse significativamente.
- 20

Ejemplo 5

La producción a escala de planta piloto de células solares que usan la composición diluida 3 del ejemplo 3

- 25 Las células solares se produjeron en una línea de producción a escala de planta piloto. En las etapas relevantes del procedimiento, en las que se usó la composición diluida 3 del ejemplo 3, las obleas de silicio se transportaron horizontalmente a través de los baños de grabado y limpieza mediante rodillos transportadores estables alcalinos.

- 30 Las superficies relevantes de las obleas de silicio se texturizaron con una composición de grabado ácido acuoso que contiene ácido fluorhídrico. De este modo se obtuvieron las superficies hidrófobas. Después, las obleas de silicio hidrófobas se neutralizaron, se aclararon y se secaron.

Después, las obleas de silicio hidrófobas se transportaron a través de un baño que contiene la composición diluida 3 del ejemplo 3 a 40 °C a una velocidad de transporte tal que cada oblea de silicio se puso en contacto con la composición diluida durante 2 minutos. De este modo, las superficies hidrófobas anteriores de las obleas se convirtieron en superficies hidrófilas. Después, las obleas de silicio se aclararon y se secaron.

- 35 En la etapa siguiente se aplicó ácido fosfórico (2 % en peso en agua) como la fuente de emisor de fósforo líquido sobre las superficies hidrófilas de las obleas de silicio.

Después, las superficies de las obleas de silicio recubiertas con la fuente de emisor líquida se calentaron, formando de este modo los emisores de fósforo dentro del material sustrato de silicio y una capa de PSG sobre las superficies de las obleas de silicio.

- 40 Después, las capas de PSG se eliminaron de la superficie de las obleas de silicio mediante un tratamiento con ácido fluorhídrico al 10 %. Después, las obleas de silicio se neutralizaron, se aclararon y se secaron.

En la etapa siguiente, las superficies relevantes de cada oblea de silicio se limpiaron de residuos de PSG y se modificaron tratando las obleas con la composición diluida 3 del ejemplo 3 a aproximadamente 50 °C durante 2 minutos. Después, las obleas de silicio se trataron con un ácido fluorhídrico al 1 %, se lavaron y se secaron.

- 45 Después se aplicó una capa de nitruro de silicio dopada con hidrógeno encima de una de las superficies modificadas de las obleas de silicio como capa de pasivación y antirreflexión mediante depósito de vapor química potenciada físicamente (PECVD) para obtener intermedios.

- 50 Después, los intermedios se procesaron adicionalmente mediante las etapas del procedimiento habituales y conocidas en la técnica de fabricación de células solares, dando de este modo células solares con elevadas eficiencias y una aparición uniforme de rendimientos altos.

La determinación de las características eléctricas de las células solares obtenidas de este modo dio resultados superiores que indican ganancias de eficiencia celular en el intervalo de 0,1 - 0,4 % en comparación con las

eficiencias de las células solares producidas mediante procedimientos de la técnica anterior.

Ejemplo 6

La producción a escala de planta piloto de células solares que usan la composición diluida 3 del ejemplo 3

5 Las células solares se produjeron en una línea de producción a escala de planta piloto. En la etapa relevante del procedimiento, en las que se usó la composición diluida 3 del ejemplo 3, las obleas de silicio se transportaron horizontalmente a través de los baños de grabado y limpieza mediante rodillos transportadores estables alcalinos.

Las superficies relevantes de las obleas de silicio se texturizaron con una composición de grabado ácido acuoso que contiene ácido fluorhídrico. De este modo se obtuvieron las superficies hidrófobas. Después, las obleas de silicio hidrófobas se neutralizaron, se aclararon y se secaron.

10 Las superficies hidrófobas relevantes de las obleas de silicio se trataron en una atmósfera calentada que contenía POCl_3 , formando de este modo emisores de fósforo dentro de las obleas de silicio y un vidrio de silicato de fósforo encima de las superficies de las obleas de silicio;

Después, las capas de PSG se eliminaron de las superficies de las obleas de silicio mediante un tratamiento con ácido fluorhídrico al 10 %. Después, las obleas de silicio se neutralizaron, se aclararon y se secaron.

15 En la etapa siguiente, las superficies relevantes de cada oblea de silicio se limpiaron de residuos de PSG y se modificaron tratando las obleas con la composición diluida 3 del ejemplo 3 a aproximadamente 50 °C durante 2 minutos. Después, las obleas de silicio se trataron con un ácido fluorhídrico al 1 %, se lavaron y se secaron.

20 Después se aplicó una capa de nitruro de silicio dopada con hidrógeno encima de una de las superficies modificadas de las obleas de silicio como capa de pasivación y antirreflexión mediante depósito de vapor química potenciada físicamente (PECVD) para obtener intermedios.

Después, los intermedios se procesaron adicionalmente mediante las etapas del procedimiento habituales y conocidas en la técnica de fabricación de células solares, dando de este modo células solares con elevadas eficiencias y una aparición uniforme de rendimientos altos.

25 La determinación de las características eléctricas de las células solares obtenidas de este modo dio resultados superiores que indican ganancias de eficiencia celular en el intervalo de 0,1 - 0,4 % en comparación con las eficiencias de las células solares producidas mediante procedimientos de la técnica anterior.

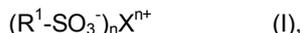
REIVINDICACIONES

1. Una composición alcalina acuosa que comprende:

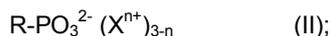
(A) al menos un hidróxido amónico cuaternario;

(B) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:

5 (b1) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



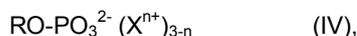
(b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:



(b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



en las que el índice n = 1 o 2; la variable X es seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo; la variable R¹ es seleccionada del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, y restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace insaturado olefínicamente; y la variable R es seleccionada del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, y restos de alquilarilo, en el que los restos arilo son seleccionados de benceno y naftaleno, los restos alquilo son seleccionados de metileno, etano-diilo y propano-diilo, y el átomo de fósforo en la fórmula general II está unido directamente y el átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están cada uno unidos a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático; y

(C) un sistema tampón, en el que al menos un componente distinto de agua es volátil.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el sistema de tampón volátil (C) se selecciona del grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino/amoniaco, acetatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino/amoniaco, acetato amónico, acetato amónico/amoniaco, carbonato amónico y carbonato amónico/amoniaco.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** contiene al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en ácidos (D), bases (E), agentes oxidantes (F) y agentes quelantes de metales (G).

4. Un procedimiento de tratar la superficie de un sustrato de silicio que comprende las etapas de:

(1) proporcionar una composición alcalina acuosa que comprende

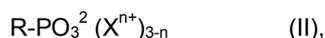
(A) al menos un hidróxido amónico cuaternario;

(B) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:

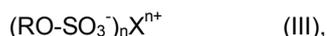
(b1a) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



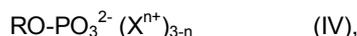
(b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:



(b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



10 en las que el índice n = 1 o 2; la variable X es seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo; y la variable R es seleccionada del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace insaturado olefinicamente; y restos de alquilarilo, en el que los restos arilo son seleccionados de benceno y naftaleno, los restos alquilo son seleccionados de metileno, etano-diilo y propano-diilo, y el átomo de azufre y el átomo de fósforo en las fórmulas generales Ia y II están unidos directamente y el átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están cada uno unidos a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático; y

15 (C) un sistema tampón, en el que al menos un componente distinto de agua es volátil.

(2) poner en contacto al menos una superficie principal del sustrato de silicio al menos una vez con dicha composición alcalina acuosa durante un tiempo y una temperatura suficiente para obtener una superficie hidrófila limpia; y

(3) eliminar la al menos una superficie principal del contacto con la composición alcalina acuosa.

20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** el sistema de tampón volátil (C) es seleccionado del grupo que consiste en carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino/amoníaco, acetatos de metal alcalino, acetatos de metal alcalino/amoníaco, acetato amónico, acetato amónico/amoníaco, carbonato amónico y carbonato amónico/amoníaco.

25 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, **caracterizado porque** la composición alcalina acuosa hace la modificación de la superficie de los sustratos de silicio mediante grabado y oxidación, la eliminación de vidrio de silicato (SG) y las capas muertas generadas por el dopante emisor, la eliminación de silicio poroso generado mediante aislamiento del borde en húmedo y/o la eliminación de residuos que han recontaminado la superficie de los sustratos de silicio.

30 7. Un procedimiento de fabricación de dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética que comprende las etapas de

(1.I) texturizar al menos una superficie principal de un sustrato de silicio con una composición de grabado, generando de este modo una superficie hidrófoba;

(1.II) hidrofilar la superficie hidrófoba usando el procedimiento para tratar la superficie del sustrato de silicio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6;

35 (9.III) aplicar al menos una fuente de emisor proyectable sobre la superficie hidrófila;

(1.IV) calentar el sustrato de silicio en contacto con la fuente de emisor, formando de este modo emisores dentro del sustrato de silicio o emisores dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato encima de la superficie del sustrato de silicio;

40 (1.V) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores o eliminar el vidrio de silicato de la superficie del semiconductor de silicio y, después, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo una superficie hidrófoba;

(1.VI) hidrofilar la superficie hidrófoba usando el procedimiento para tratar la superficie del sustrato de silicio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6;

45 (1.VII) depositar una capa antirreflexión encima de la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo un intermedio; y

(1.VIII) procesar adicionalmente el intermedio para obtener el dispositivo;

con la condición de que se lleve a cabo la etapa del procedimiento (1.II) o la etapa del procedimiento (1.VI) o que se lleven a cabo ambas etapas del procedimiento (1.II) y (1.VI).

50 8. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** se lleva a cabo una etapa de aislamiento del borde en húmedo antes de la etapa del procedimiento (1.VI).

9. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 se lleva a cabo después de la etapa de aislamiento del borde en húmedo.

10. El procedimiento de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado**

porque los dispositivos son células fotovoltaicas y células solares.

11. Un procedimiento de fabricación de dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética que comprende las etapas de

- 5 (2.I) texturizar al menos una superficie principal de un sustrato de silicio con una composición de grabado, generando de este modo una superficie hidrófoba;
- (2.II) tratar la superficie hidrófoba del sustrato de silicio en una atmósfera calentada que contiene al menos una fuente de emisor gaseosa, formando de este modo emisores dentro del sustrato de silicio o emisores dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato encima de la superficie del sustrato de silicio;
- 10 (2.III) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores o eliminar el vidrio de silicato de la superficie del semiconductor de silicio y, después, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores mediante el procedimiento de tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6;
- (2.IV) depositar una capa antirreflexión encima de la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores, obteniendo de este modo un intermedio; y
- 15 (2.V) procesar adicionalmente el intermedio para obtener el dispositivo.

12. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** se lleva a cabo una etapa de aislamiento del borde en húmedo antes de la etapa del procedimiento (2.IV).

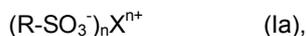
13. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6 se lleva a cabo después de la etapa de aislamiento del borde en húmedo.

14. El procedimiento de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** los dispositivos son células fotovoltaicas y células solares.

15. El uso de un sistema tampón, en el que al menos un componente distinto de agua es volátil para estabilizar el pH de las composiciones alcalinas acuosas que contienen

- 25 (A) al menos un hidróxido amónico cuaternario; y
(B) al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:

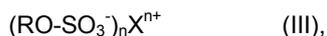
(b1a) ácidos sulfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general I:



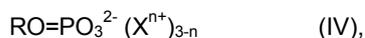
(b2) ácidos fosfónicos hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general III:

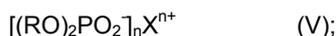


(b4) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (IV):



35 y

(b5) ésteres de ácido fosfórico hidrosolubles y sus sales hidrosolubles de la fórmula general (V):



40 en las que el índice n = 1 o 2; la variable X es seleccionada del grupo que consiste en hidrógeno, amonio, metal alcalino y metal alcalino térreo; y la variable R es seleccionada del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace insaturado olefínicamente; y restos de alquilarilo, en el que los restos arilo son seleccionados de benceno y naftaleno, los restos alquilo son seleccionados de metileno, etano-diilo y propano-diilo, y el átomo de azufre y el átomo de fósforo en las fórmulas generales Ia y II están unidos directamente y el átomo de azufre en la fórmula general III y el átomo de fósforo en las fórmulas generales IV y V están cada uno unidos a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático.

45