(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 655 491**

(51) Int. CI.:

H01L 21/228 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)
C07F 9/50 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.08.2011 PCT/EP2011/064279**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12028476**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.08.2011 E 11757199 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2612348**

(54) Título: **Procedimiento para la producción de capas de silicio p-dopadas**

(30) Prioridad:

03.09.2010 DE 102010040231

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2018

(73) Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

(72) Inventor/es:

WIEBER, STEPHAN;
PATZ, MATTHIAS;
STÜGER, HARALD y
LEHMKUHL, JASMIN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de capas de silicio p-dopadas

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de capas de silicio p-dopadas, en especial de aquellas capas de silicio que se producen a partir de formulaciones líquidas que contienen silano. La invención se refiere además a un substrato revestido con una capa de silicio p-dopada. Por lo demás, la invención se refiere al empleo de determinados agentes de dopaje a base de compuestos de boro para el dopaje tipo p de una capa de silicio.

La síntesis de capas de silicio es de gran importancia para la industria de semiconductores, en especial para la producción de capas de componentes electrónicas u optoelectrónicas, por ejemplo para el empleo en pilas solares, fotodiodos y transistores.

En la producción de pilas silares se requieren capas semiconductoras de diferente dopaje. Mediante precipitación de una o varias capas de silicio sobre un subtrato apropiado se puede generar una o varias transiciones p-n, o bien transiciones pin o nip, que actúan como pila solar. La precipitación se efectúa por medio de un dispositivo de aplicación apropiado para capas finas, por ejemplo de un dispositivo de revestimiento rodillo-a-rodillo. Las capas producidas se estabilizan mediante un tratamiento térmico apropiado, de modo que éstas adoptan típicamente una mezcla de estructuras microcristalinas, nanocristalinas y amorfas. En tanto no se indique explícitamente lo contrario, en este caso todas las capas microcristalinas, nanocristalinas y/o amorfas se deben denominar generalmente “capas de Si convertidas“, ya que en la mayor parte de los casos una diferenciación y determinación exacta no es posible, o bien tiene un significado subordinado para el resultado obtenido.

En este caso, las capas de silicio p-dopadas se pueden producir en principio a través de diversos procedimientos. No obstante, entre éstos, las técnicas CVD tienen el inconveniente de tenerse que llevar a cabo en alto vacío. Los procedimientos basados en precipitaciones en fase gaseosa tienen además el inconveniente de que i) requieren el empleo de temperaturas muy elevadas en el caso de un control de reacción térmico, o ii) requieren densidad de energía elevadas en el caso de introducción de la energía necesaria para la descomposición del precursor en forma de radiación electromagnética. En ambos casos, solo con un gasto técnico máximo es posible introducir la energía necesaria para la descomposición del precursor de modo selectivo y unitario. Por consiguiente, ya que los demás procedimientos para la producción de capas de silicio p-dopadas son desventajosos, las capas de silicio p-dopadas se forman preferentemente a través de precipitaciones a partir de la fase líquida.

En tales procedimientos en fase líquida para la producción de capas de silicio p-dopadas se aplican eductos líquidos o disoluciones líquidas que contienen eductos sólidos o eductos, una substancia de dopaje, y en caso dado otros aditivos, sobre el substrato a revestir, y a continuación se éstos se convierten en una capa de silicio p-dopada por vía térmica y/o con radiación electromagnética.

En este caso, los eductos empleables preferentemente son hidrurosilanos, así como compuestos de boro a modo de substancias de dopaje. Los hidrurosilanos están constituidos esencialmente por átomos de silicio e hidrógeno, y tienen la ventaja de que reaccionan para dar silicio precipitado e hidrógeno gaseoso en la conversión. El silicio precipitado puede contener aún una fracción de hidrógeno residual necesaria para las propiedades electrónicas en este caso. Los compuestos de boro están constituidos esencialmente por átomos de boro y restos hidrocarburo, o bien átomos de hidrógeno.

En este caso, pertenecen al estado de la técnica, sobre todo, procedimientos en fase líquida para la producción de capas de silicio p-dopadas a partir de H-silanos líquidos mediante adición del grupo principal III de compuestos elementales, o bien a partir de compuestos de silano heteroatómicos cíclicos de tipo $Si_aX_bY_c$.

El documento US 5,866,471 A describe, entre otros, el empleo de hidrurosilanos lineales o cíclicos, e hidrurosilanos lineales o cíclicos substituidos con grupos sililo, que se pueden descomponer térmicamente en una película semiconductora de tipo n, o bien de tipo p, en presencia de una substancia de dopaje. Las citadas substancias son sólidas, solubles en disolventes orgánicos, a temperatura ambiente, y presentan preferentemente un grado de polimerización de 3 a 10.000, preferentemente de 5 a 30. Además, éstas se descomponen por vía térmica de modo especialmente preferente entre 200 y 700ºC, situándose los tiempos de endurecimiento entre 10 minutos y 10 horas.

El documento US 7674926 B1 describe hidrurosilanos cíclicos y procedimientos para su producción, que están substituidos con grupos que presentan elementos para un dopaje.

El documento EP 1 085 579 A1 describe procedimientos para la producción de pilas solares, en los que se emplean composiciones líquidas, que contienen silanos y se convierten con calor, luz y/o tratamiento por láser. Las composiciones de revestimiento líquidas pueden contener un disolvente y un compuesto de silicio cíclico de la

fórmula Si_nX_m (X = H, Hal, n ≥ 5, m = n, 2n-n, 2n) y/o un compuesto de silano modificado de la fórmula $Si_aX_bY_c$ (X = H, Hal, Y = B, P, a ≥ 3, c = 1 hasta a y b = a hasta 2a+c+2). La transformación de las composiciones líquidas en una capa de Si p-dopada se puede efectuar a través de un paso de conversión que sigue a un paso de secado. Como temperatura de secado típica se indica un intervalo de 100 a 200ºC. También en este caso se indica que solo a partir de 300ºC resulta una conversión significativa a capas de silicio, que entre 300ºC y 550ºC se produce una capa amorfa, y que a partir de 550ºC se producen capas policristalinas.

El documento EP 1 357 154 A1 describe composiciones de "silanos superiores", que contienen un polisilano que se puede producir mediante irradiación de un silano fotopolimerizable con luz UV. En el caso de silano fotopolimerizable se puede tratar de un silano de la fórmula genérica Si_nX_m (con n ≥ 3, m ≥ 4, X = H, Hal), los compuestos citados a modo de ejemplo son silanos cíclicos de la fórmula Si_nX_{2n}, estructuras bi-, o bien policíclicas de la fórmula Si_nH_{2n-2} y otros silanos con una estructura cíclica en la molécula, que muestran una reactividad a la luz extremadamente elevada y se fotopolimerizan de modo eficiente. Las composiciones de “silano superior“ se pueden convertir en una película de silicio sobre un substrato mediante descomposición térmica o fotodescomposición. En este caso, se emplea el grupo principal III, o bien V, de compuestos elementales, antes o después de la polimerización. A tal efecto, la película húmeda se seca mediante calor (típicamente 100 a 200ºC), y después se convierte mediante calor y/o luz. Las películas amorfas se pueden generar mediante tratamiento térmico a temperaturas menores que 550ºC, a temperaturas más elevadas se producen películas policristalinas. En los ejemplos se indican tiempos de conversión de 10 minutos (350 °C, 400 °C, 500 °), y las substancias de dopaje PH_3, P_4, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$. Por lo tanto, en este caso son desfavorables tiempos de conversión largos debidos a agrupaciones estables, así como su toxicidad. Debido a la agrupación de átomos de boro, muy estable, se dificulta una distribución homogénea de boro, de modo que es necesaria una adición de boro relativamente elevada (10 % de Boro).

El documento EP 1640342 A1 describe composiciones de "silanos superiores", que contienen un polisilano, que tiene un peso molecular medio entre 800 y 5000 g/mol según GPC. Esta composición puede contener también un elemento del grupo principal 3 o 5. En el ejemplo se irradia ciclopentasilano con decaborano. La película se endurece a 400ºC durante 30 minutos y a continuación a 800ºC 5 minutos. En este caso son desfavorables los tiempos de conversión largos, debidos a la agrupación estable, así como su toxicidad. A causa de la agrupación de átomos de boro, muy estable, se dificulta una distribución homogénea de boro.

El documento US 2008022897 A1 describe el empleo de diferentes substancias de dopaje. En las reivindicaciones se describen solo composiciones, pero no se ofrece una descripción de procedimientos que conducen a capas de Si tipo n, o bien tipo p. La reivindicación 1 describe la composición de Si_nH_{2n+2} con n = 3 a 20, y un BR_3, en el que cada R puede ser H, alquilo, independientemente entre sí.

El documento JP2002100576 A1 describe el empleo de un complejo de sulfuro de BH_3 como substancia de dopaje. En este caso, el complejo, así como el hidrurosilano, se pirolizan y se precipitan conjuntamente en la fase de vapor sobre un substrato mediante un medio orgánico inerte apropiado. En los ejemplos se indican temperaturas de precipitación de 400ºC y al menos 20 minutos de tiempo de conversión.

No obstante, a todos estos procedimientos es común que requieren tiempos de endurecimiento muy largos para activar las substancias de dopaje empleadas, muy estables químicamente, en la capa de Si.

Por consiguiente, es tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la producción de capas de silicio p-dopadas, que evite los inconvenientes del estado de la técnica indicados. En especial, el procedimiento se debe basar en la precipitación de formulaciones de silano líquidas. Además se debe poner a disposición un procedimiento en fase líquida para la producción de capas de silicio p-dopadas, en el que las formulaciones empleadas sean estables, humecten convenientemente el substrato, y que conduzca a capas de silicio p-dopadas homogéneas con dopaje distribuido de manera homogénea. En este caso, sería especialmente ventajoso poder producir además capas de aSi p-dopadas con buenas conductividades.

Según la invención, la tarea citada anteriormente se soluciona mediante un procedimiento para la producción de al menos una capa de silicio p-dopada dispuesta sobre un substrato, que comprende los pasos:

a) puesta a disposición de un substrato,

b) puesta a disposición de una formulación que contiene al menos un compuesto de silicio y, como agente de dopaje, al menos un compuesto del grupo de agentes de hidroboración,

c) aplicación de la formulación sobre el substrato,

d) irradiación y/o tratamiento térmico del substrato revestido, bajo formación de una capa p-dopada, constituida predominantemente por silicio.

En el sentido de la presente invención, se entiende por agentes de hidroboración compuestos de boro, que presentan al menos un enlace boro-hidrógeno, excepto diborano. En el ámbito de la presente invención se exceptúa diborano de los agentes de hidroboración apropiados, ya que éste es desfavorable debido al estado gaseoso. Además, una reacción con diborano como agente de hidroboración transcurre muy lentamente. El agente de hidroboración es preferentemente líquido o sólido.

El compuesto del grupo de agentes de hidroboración empleado en el procedimiento según la invención se selecciona a partir de un complejo de BH_3 con un complejante seleccionado a partir del grupo constituido por THF; NR_3 con R = H, alquilo, arilo, así como SR'_2 con R' = H, alquilo, arilo. Son especialmente preferentes los compuestos BH_3*THF, BH_3*SMe_2, BH_3*NMe_3. Agentes de hidroboración muy especialmente preferentes son BH_3*THF, BH_3*NMe_3.

En este caso, en el sentido de esta invención se entiende por una formulación “que contiene al menos un compuesto de silicio y al menos un compuesto del grupo de agentes de hidroboración“ tanto una composición constituida por al menos un compuesto de silicio y al menos un compuesto del citado grupo de agentes de hidroboración, como también una composición que se puede producir a partir de al menos un compuesto de silicio y al menos un compuesto del grupo de agentes de hidroboración, en especial un producto de reacción de al menos un compuesto de silicio con al menos un compuesto del citado grupo de agentes de hidroboración.

La clase de substancias de dopaje citada anteriormente se empleó hasta el momento en la química sintética organica, en especial para la hidroboración de alquenos, para obtener el correspondiente producto anti-Markovnikov en la hidroxilación subsiguiente. Por lo tanto, es especialmente sorprendente que esta clase de compuestos se pueda emplear para el dopaje de capas de Si para componentes optoelectrónicos. Éstos se encuentran disponibles comercialmente y son estables al almacenaje. En la mayor parte de los casos, éstos no son tóxicos y no muestran formación de agrupaciones, que dificulta una distribución homogénea del átomo de dopaje en la capa de Si.

El procedimiento según la invención ofrece varias ventajas. De este modo, en el paso d) se pueden obtener tiempos más cortos, que conducen a capas p-dopadas. Esto podría radicar en que el elemento de dopaje se libera más fácilmente que a partir de compuestos que se emplean en el estado de la técnica. También el resto producido en la liberación del elemento de dopaje es estable y convenientemente evaporable. Otra ventaja consiste en que se pueden emplear substancias no tóxicas disponibles comercialmente. Sorprendentemente, con la nueva clase de substancias de dopaje son accesibles además capas de silicio p-dopadas con muy buena conductividad.

El compuesto de silicio empleado preferentemente en el procedimiento según la invención es un compuesto de silicio-hidrógeno, preferentemente de la fórmula general Si_nH_{2n+2} o Si_nH_{2n} con n= 3 a 20; un halogenuro de silicio; un organilo de silicio; un compuesto de silicio oligómero Si_nR_{2n+2} o Si_nR_{2n}, respectivamente con n= 8 a 100 y R= H, halógeno, organilo, pudiéndose seleccionar cada R independientemente; o cualquier mezcla de tales compuestos de silicio. Por lo demás, los citados compuestos orgánicos, en especial los compuestos de silicio-hidrógeno de la fórmula general Si_nH_{2n+2} o Si_nH_{2n} con n= 3 a 20, antes de emplearse en el paso b), se oligomerizan parcialmente o por completo, pudiéndose ajustar pesos moleculares de 330 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente 400 g/mol a 3000 g/mol, de modo especialmente preferente 500 g/mol a 1000 g/mol. En este caso, la oligomerización se puede efectuar parcialmente o por completo, mediante irradiación o tratamiento térmico.

De modo especialmente preferente se emplean compuestos de silicio-hidrógeno, es decir, silanos y oligo-, o bien polisilanos, ya que éstos son accesibles a través de síntesis químicas o anelación catalítica de SiH_4, y presentan una fracción de silicio elevada respecto al peso molecular de los compuestos. De los silanos son apropiados especialmente aquellos de la fórmula general Si_nH_{2n+2} con n = 3 a 10, preferentemente n = 4 a 8, o Si_nH_{2n} con n= 4 a 8, preferentemente n = 5 y 6, para el procedimiento según la invención.

El compuesto de silicio oligómero Si_nR_{2n+2} o Si_nR_{2n} con n= 8 a 100 y R= H se puede producir, por ejemplo, mediante oligomerización de uno o varios compuestos de silicio de la fórmula general Si_nH_{2n+2} o Si_nH_{2n} con n= 3 a 20. El compuesto de silicio oligómero Si_nR_{2n+2} o Si_nR_{2n}, respectivamente con n= 8 a 100 y R= halógeno se puede producir, por ejemplo, mediante oligomerización de uno o varios halogenuros de silicio. Finalmente, el compuesto de silicio oligómero Si_nR_{2n+2} o Si_nR_{2n}, respectivamente con n= 8 a 100 y R= organilo, se puede producir mediante oligomerización de uno o varios organilos de silicio. En todos los casos, cada R citado anteriormente se puede seleccionar de modo independiente entre sí.

En una variante del procedimiento según la invención, la formulación que contiene silicio se puede producir mediante oligomerización y/o polimerización de una mezcla que contiene al menos un silano superior de la fórmula general Si_nH_{2n+2} con n = 3 a 10, preferentemente n = 4 a 8, o Si_nH_{2n} con n= 4 a 8, preferentemente n = 5 y 6. Para la oligomerización por medio de radiación UV o tratamiento térmico se emplean silanos superiores de las fórmulas

citadas anteriormente con n ≥ 3. De este modo, a partir de una mezcla líquida de baja viscosidad se puede producir en un paso una mezcla líquida de viscosidad más elevada, que contiene oligo-/polisilanos.

En otra variante del procedimiento según la invención, la formulación que contiene silicio se puede producir mediante oligomerización y/o polimerización de una mezcla que contiene al menos un compuesto que contiene silicio, y al menos una substancia de dopaje del grupo de reactivos de hidroboración por medio de un proceso energético, por ejemplo irradiación UV, tratamiento térmico (cooligomerización). La adición del compuesto del grupo de agentes de hidroboración se puede efectuar antes o después, o también durante una oligomerización y/o polimerización, efectuada en caso dado, del compuesto que contiene silicio.

La formulación que contiene silicio empleada en el procedimiento según la invención es típicamente una formulación líquida. Ésta está constituida por los compuestos de silicio citados anteriormente y, en caso dado, en mezcla con disolventes. Preferentemente son empleables disolventes del grupo constituido por hidrocarburos lineales, ramificados o cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, con uno a 12 átomos de carbono (en caso dado halogenados parcial o completamente), alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres, nitrilos, aminas, amidas, sulfóxidos y agua. Son especialmente preferentes n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, diciclopentano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, indano, indeno, tetrahidronaftalina, decahidronaftalina, dietiléter, dipropiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, etilenglicolmetiletiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicolmetiletiléter, tetrahidrofurano, p-dioxano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, diclorometano y cloroformo. Disolventes empleables de modo especialmente preferente son los hidrocarburos n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, dodecano, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, benceno, tolueno, m-xileno, p-xileno, mesitileno, indano e indeno.

En caso dado se puede/n añadir adicionalmente otros disolventes, otras substancias de dopaje y/u otras substancias auxiliares. En este caso, éstos agentes, o bien substancias ulteriores, independientemente entre sí, se pueden añadir a la mezcla ya antes de la oligomerización y/o polimerización, o solo después de la misma. También en este caso, la oligomerización y/o polimerización se puede efectuar parcial o completamente mediante irradiación o tratamiento térmico, pudiéndose ajustar pesos moleculares de 330 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente 400 g/mol a 3000 g/mol, de modo especialmente preferente 500 g/mol a 1000 g/mol. La fracción de disolventes, referida a la formulación total, puede ascender a un 5 hasta un 99 % en peso, preferentemente a un 25 hasta un 85 % en peso, de modo especialmente preferente a un 50 hasta un 85 % en peso.

El revestimiento del substrato con la formulación que contiene silicio se puede efectuar de modo conocido. La formulación se precipita preferentemente a través de un procedimiento seleccionado a partir de procedimientos de impresión, o bien revestimiento (en especial impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión offset digital y serigrafía), procedimientos de pulverización, procedimientos de revestimiento por rotación ("revestimiento por centrifugado"), procedimientos de inmersión ("revestimiento por inmersión"), y procedimientos seleccionados a partir de revestimiento por menisco, revestimiento por ranura, revestimiento por toberas y revestimiento de cortina.

El tratamiento térmico del substrato revestido se puede efectuar de modo conocido, en especial bajo exclusión sensible de O_2 y H_2O. De este modo, el substrato revestido con la formulación se puede calentar a temperaturas de 200 a 1000ºC, preferentemente 250 a 700ºC, de modo más preferente 300 a 650ºC. En este caso, según la invención se forma una capa convertida parcialmente, y constituida predominantemente por silicio. En el caso de capas recién producidas, también se puede efectuar un endurecimiento previo mediante reticulación con una lámpara UV (por ejemplo longitud de onda 254 nm o longitud de onda 180 nm). En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, el substrato revestido se puede alimentar a un tratamiento térmico sin irradiación. En principio, el temperado se puede efectuar mediante el empleo de hornos, cilindros calentados, placas de calefacción, radiación infrarroja o de microondas, o similares. No obstante, debido al gasto reducido resultante, el temperado se lleva a cabo de modo especialmente preferente con una placa de calefacción o con cilindros calentados en el procedimiento rodillo-a-rodillo. Las temperaturas se extienden de 200ºC a 1000ºC. Las capas también se pueden tratar adicionalmente mediante calentamiento bajo mezclas de gas de formación constituido por hidrógeno y nitrógeno, o por hidrógeno y argón (por ejemplo H_2/N_2 en proporción volumétrica 5/95 a 10/90 o H_2/Ar en proporción volumétrica 5/95 a 10/90) a temperaturas de 250°C a 700°C, preferentemente 300°C a 650°C.

En el caso de tratamiento térmico del substrato revestido, la conversión de la película, al menos parcialmente oligomerizada y constituida de modo predominante por silicio, se efectúa generalmente en un intervalo de menos de 10 minutos, preferentemente menos de 5 minutos. La conversión puede tener lugar bajo presiones de 200 mbar hasta a 50 bar. La conversión tiene lugar preferentemente a presiones de 500 mbar hasta 10 bar, de modo muy especialmente preferente entre 800 mbar y 1300 mbar. En este caso, las temperaturas se pueden situar entre 250ºC y 700ºC, preferentemente éstas se sitúan entre 300ºC y 650ºC para capas de aSi p-dopadas. La conversión puede tener lugar en uno o varios pasos de temperatura sucesivos.

Mediante tiempos de conversión más largos, las capas producidas pierden más hidrógeno, que satura los defectos, los denominados enlaces colgantes. Estos defectos pueden representar trampas para los soportes de cargas de dopaje, y ocasionar de este modo peores eficiencias de dopaje. Los tiempos de conversión más largos, como se describen en el estado de la técnica, son además desfavorables, ya que se producen costes de proceso más elevados a través de calles de revestimiento más largas debido a los mismos.

Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento según la invención es apropiado para la producción de "al menos" una capa de silicio dispuesta en un substrato. Para poder obtener varias capas de silicio correspondientes sobre un substrato, los pasos de procedimiento (b) a (d) se pueden llevar a cabo varias veces. En el caso de varias repeticiones de los pasos de procedimiento, los pasos aislados se pueden configurar en concreto independientemente entre sí, de modo que las propiedades de cada capa se pueden ajustar individualmente para el fin deseado.

Para el procedimiento según la invención se pueden emplear una pluralidad de substratos. Son preferentes substratos constituidos por vidrio, vidrio de cuarzo, grafito, metal, silicio, o constituidos por una capa de silicio, óxido de indio y estaño, ZnO:F o SnO_2:F. Metales preferentes son aluminio, acero refinado, acero al cromo, titanio, cromo, o bien molibdeno. Además se pueden emplear láminas de material sintético, por ejemplo constituidas por PEN, PET o poliimidas.

No obstante, como substrato también se puede emplear un substrato revestido, que se produjo ya según el procedimiento descrito en este caso.

Mediante el procedimiento según la invención es accesible un substrato revestido que comprende un substrato y una capa de silicio p-dopada, siendo el dopaje tipo p un dopaje de boro, e introduciéndose el boro por medio de un compuesto del grupo de agentes de hidroboración, como se describe anteriormente.

Como substratos entran en consideración todos los materiales y disposiciones citados anteriormente, en especial aquellos que son electroconductores, o presentan una superficie electroconductora.

Bajo aplicación del procedimiento según la invención descrito en este caso, o de sus variantes, se puede producir un aparato fotovoltaico, en especial una pila solar, o combinaciones de pilas solares.

La presente invención comprende en especial también el empleo de un compuesto del grupo de agentes de hiroboración para el dopaje tipo p de una capa de silicio. Y ciertamente tales capas de silicio, que se producen mediante un procedimiento que comprende los pasos aplicación de una formulación que contiene al menos un compuesto de silicio e irradiación y/o tratamiento térmico del substrato revestido bajo formación de una capa p-dopada constituida predominantemente por silicio.

Ejemplos:

Los grosores de capa indicados se midieron con un elipsómetro SENpro, firma Sentech, Berlín. Las medidas eléctricas indicadas se llevaron a cabo en una vitrina de guantes de seguridad con una atmósfera de N_2, que presentaba una concentración de oxígeno inferior a 1 ppm y un contenido en agua de un máximo de 1 ppm, con un aparato Keithley.

Ejemplo 1: producción de una capa de Si p-dopada con un agente de hidroboración (BH_3*THF)

En una vitrina de guantes de seguridad con una atmósfera de N_2, que presenta una concentración de oxígeno inferior a 1 ppm y un contenido en agua de un máximo de 1 ppm, se mezclan 3 mL de ciclopentasilano con 3 mL de tolueno y 0,5 mL de complejo BH_3*THF, y se irradian irradian en el recipiente abierto con una lámpara UV de longitud de onda 254 nm durante un intervalo de tiempo de 150 min. En este caso, el silano muy fluido se vuelve más viscoso (formulación 1).

Cuatro gotas de la formulación 2, constituida por 0,2 mL de la formulación 1 y 0,9 mL de ciclooctano, se aplican sobre una plaqueta de vidrio de tamaño 2,5 cm x 2,5 cm, y se distribuyen uniformemente sobre la plaqueta de vidrio con ayuda de un dispositivo de revestimiento por rotación a 6000 rpm. A continuación, con ayuda de una placa de calefacción se calienta la película a 500ºC durante un tiempo de 1 minuto. Se produce una capa de silicio oscura, sensiblemente exenta de oxígeno, p-dopada, sobre el substrato. El grosor de capa asciende a 134 nm. Las medidas de conductividad proporcionan una fotorresistencia en oscuridad específica de 2 x 10E+05 Ohmcm.

Ejemplo 2 (comparación): producción de una capa de Si p-dopada con 9-borabiciclononano

En una vitrina de guantes de seguridad con una atmósfera de N_2, que presenta una concentración de oxígeno inferior a 1 ppm y un contenido en agua de un máximo de 1 ppm, se mezclan 4 mL de ciclopentasilano con 4 mL de ciclooctano, y se irradian irradian en el recipiente abierto con una lámpara UV de longitud de onda 254 nm durante un intervalo de tiempo de 160 min. En este caso, el silano muy fluido se vuelve más viscoso (formulación 3).

Cuatro gotas de la formulación 4, constituida por 0,075 mL de la formulación 3, 0,141 mL de ciclooctano, 0,103 mL de tolueno y 0,056 mL de ciclopentasilano se mezclan con 9 mg de 9-BBN, y se aplican sobre una plaqueta de vidrio de tamaño 2,5 cm x 2,5 cm, y se distribuyen uniformemente sobre la plaqueta de vidrio con ayuda de un dispositivo de revestimiento por rotación a 3000 rpm. A continuación, con ayuda de una placa de calefacción se calienta la película a 500ºC durante un tiempo de 1 minuto. Se produce una capa de silicio oscura, sensiblemente exenta de oxígeno, p-dopada, sobre el substrato. El grosor de capa asciende a 149 nm. Las medidas de conductividad proporcionan una fotorresistencia en oscuridad específica de aproximadamente 7 x 10E+04 Ohmcm.

Ejemplo 3 (comparativo): producción de una capa de Si p-dopada con decaborano

En una vitrina de guantes de seguridad con una atmósfera de N_2, que presenta una concentración de oxígeno inferior a 1 ppm y un contenido en agua de un máximo de 1 ppm, se mezclan 1,7 g de una mezcla 1 : 1 de ciclopentasilano en tolueno con 0,05 g de decaborano, y se irradian en el recipiente abierto con una lámpara UV de longitud de onda 254 nm durante un intervalo de tiempo de 90 min. En este caso, el silano muy fluido se vuelve más viscoso (formulación 5). Además se irradian 2,5 mL de ciclopentasilano por separado durante 55 minutos. En este caso, el ciclopentasilano se oligomeriza para dar un oligómero viscoso. Se mezclan 0,2 mL de este oligómero viscoso con 0,05 mL de la formulación 5 y 0,5 mL de tolueno (formulación 6).

Cuatro gotas de la formulación 6 se aplican sobre una plaqueta de vidrio de tamaño 2,5 cm x 2,5 cm, y se distribuyen uniformemente sobre la plaqueta de vidrio con ayuda de un dispositivo de revestimiento por rotación a 3000 rpm. A continuación, con ayuda de una placa de calefacción se calienta la película a 500ºC durante un tiempo de 1 minuto. Se produce una capa de silicio oscura, sensiblemente exenta de oxígeno, p-dopada, sobre el substrato. El grosor de capa asciende a 173 nm. Las medidas de conductividad proporcionan una fotorresistencia en oscuridad específica de 2,6 x 10E+09 Ohmcm.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de al menos una capa de silicio p-dopada dispuesta sobre un substrato, que comprende los pasos:

a) puesta a disposición de un substrato,

b) puesta a disposición de una formulación que contiene al menos un compuesto de silicio y, como agente de dopaje, al menos un complejo de BH_3 con un complejante seleccionado a partir del grupo constituido THF; NR_3 con R = H, alquilo, arilo, así como SR'_2 con R' = H, alquilo, arilo,

c) aplicación de la formulación sobre el substrato,

d) irradiación y/o tratamiento térmico del substrato revestido, bajo formación de una capa p-dopada, constituida predominantemente por silicio.

2.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, siendo el compuesto de silicio un compuesto de silicio-hidrógeno, preferentemente de la fórmula general Si_nH_{2n+2} o Si_nH_{2n} con n= 3 a 20; un halogenuro de silicio; un organilo de silicio; un compuesto de silicio oligómero Si_nR_{2n+2} o Si_nR_{2n} con n= 8 a 100 y R= H, halógeno, organilo, pudiéndose seleccionar cada R independientemente; o cualquier mezcla de tales compuestos de silicio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, oligomerizándose el compuesto de silicio, preferentemente el compuesto de silicio-hidrógeno de la fórmula general Si_nH_{2n+2} o Si_nH_{2n} con n= 3 a 20, antes de empleo en el paso b), parcialmente o por completo, ajustándose el peso molecular del compuesto de silicio oligomerizado a 330 g/mol hasta 10000 g/mol, preferentemente 400 g/mol a 3000 g/mol, de modo especialmente preferente 500 g/mol a 1000 g/mol.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo un disolvente la formulación que contiene silicio.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, efectuándose el revestimiento del substrato por medio de impresión flexográfica, impresión por chorro de tinta, impresión offset, impresión offset digital y serigrafía, procedimientos de pulverización, procedimientos de revestimiento por rotación, procedimientos de inmersión y procedimientos seleccionados a partir de revestimiento por menisco, revestimiento por ranura, revestimiento por toberas y revestimiento de cortina.

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, llevándose a cabo el tratamiento térmico a temperaturas de 200 a 1000ºC, preferentemente 250 a 700ºC, de modo más preferente 300 a 650ºC.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, llevándose a cabo los pasos (b) a (d) reiteradamente.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, siendo el substrato electroconductor, o presentando el mismo una superficie electroconductora.

9.- Empleo de complejos de BH_3 con un complejante seleccionado a partir del grupo constituido por THF; NR_3 con R = H, alquilo, arilo, así como SR'_2 con R' = H, alquilo, arilo para el dopaje tipo p de una capa de silicio, que se produce mediante un procedimiento que comprende los pasos aplicación de una formulación que contiene al menos un compuesto de silicio e irradiación y/o tratamiento térmico del substrato revestido bajo formación de una capa p-dopada constituida predominantemente por silicio.