

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 223**

51 Int. Cl.:

C11D 7/34 (2006.01)
C11D 7/36 (2006.01)
C11D 7/32 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
H01L 21/461 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2011 PCT/IB2011/052418**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11154875**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2011 E 11792023 (1)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2580303**

54 Título: **Composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza y procedimiento de tratamiento de la superficie de sustratos de silicio**

30 Prioridad:

09.06.2010 US 352831 P

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

08.02.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
 Carl-Bosch-Strasse 38
 67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**FERSTL, BERTHOLD;
 BRAUN, SIMON y
 FESSENBECKER, ACHIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

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

ES 2 699 223 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

Composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza y procedimiento de tratamiento de la superficie de sustratos de silicio

Campo de la invención

5 La presente invención está dirigida a una nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza útil para tratar la superficie de sustratos de silicio.

Además, la presente invención está dirigida a un nuevo procedimiento para tratar la superficie de sustratos de silicio haciendo uso de la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza.

10 Además, la presente invención está dirigida a un nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética haciendo uso de la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza 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 monocristalino o policristalino se cortan de lingotes masivos principalmente mediante aserrado. Esto crea una superficie rugosa que tiene una rugosidad superficial media de aproximadamente 20 a 30 μm , comúnmente denominada en la técnica como daño causado por la sierra. Este daño causado por la sierra generalmente es provocado por el desgaste del metal del alambre de corte y las sustancias abrasivas residuales. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo el llamado ataque del daño causado por la sierra para eliminar la rugosidad de la superficie y texturizar la superficie de la oblea de silicio. De esta manera, se crea una cierta rugosidad en la superficie, la cual permite la reflexión múltiple de la luz que incide en la superficie, lo que conduce a una mayor absorción de la luz dentro de la oblea de silicio, es decir, a un mayor efecto de confinamiento de la luz.

20 Después de la texturización, se pueden llevar a cabo tratamientos cortos de las obleas texturizadas con agua o soluciones alcalinas o ácidas. Alternativa o adicionalmente, puede llevarse 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 por la formación de enlaces de silicio-flúor. De esta manera, se crea una superficie de silicio hidrófoba activada.

25 El tetrafluoruro de silicio que se genera como intermediario por el tratamiento con ácido fluorhídrico puede reaccionar con el agua para producir partículas de dióxido de silicio coloidal que tienden a adherirse a la superficie de silicio activada y pueden formar puntos o manchas llamadas "turbidez". Además, debido a la tensión superficial del agua, la hidrofobicidad de la superficie conduce a la formación de gotitas de agua durante la etapa de enjuague. Sin embargo, las partículas coloidales tienden a concentrarse en los límites vapor-líquido de las gotitas. Durante la etapa de secado, las gotitas pueden rodar a lo largo de la superficie de la oblea de silicio de modo que las partículas coloidales contenidas en las gotitas se adhieran y contaminen nuevamente la superficie de la oblea de silicio.

30 Además, la superficie de la oblea de silicio hidrófobo difícilmente puede humedecerse mediante fuentes emisoras de fósforo en aerosol altamente polares sobre la superficie tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico. Por lo tanto, las superficies de las obleas de silicio tienen que hacerse hidrófilas antes de poder ponerlas en contacto con la fuente emisora de fósforo.

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

40 Por lo tanto, la solicitud de patente japonesa JP 50-158281 ya divulga el uso de una solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) y peróxido de hidrógeno para la limpieza de superficies de obleas semiconductoras.

45 La patente estadounidense US 4.239.661 propone el uso de una solución acuosa que contiene colina y peróxido de hidrógeno y que contiene adicionalmente tensioactivos no iónicos tales como ésteres alifáticos de alcoholes polihídricos o óxidos de o polietileno, agentes complejantes tales como cianuro o ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), trietanolamina, etilendiamina o cuproina, para el tratamiento y lavado de la superficie de productos semiconductores intermedios, el mordentado de capas metálicas y la eliminación de fotoprotectores de trabajo positivo.

50 La solicitud de patente alemana DE 27 49 636 divulga el uso de una composición acuosa que contiene TMAH, peróxido de hidrógeno, agentes complejantes tales como hidróxido de amonio o pirocatecol, compuestos fluorados como tensioactivos tales como hexafluoroisopropanol e inhibidores tales como fluoruro de amonio, bifosfato de amonio u oxígeno.

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

y peróxido de hidrógeno.

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

- 5 La patente estadounidense US 5.129.955 describe la limpieza y la hidrofiliación de superficies de obleas de silicio después del tratamiento con ácido fluorhídrico con una solución acuosa de colina o TMAH y peróxido de hidrógeno.

Asimismo, la patente estadounidense US 5.207.866 divulga el uso de tales composiciones para el mordentado anisotrópico de silicio monocristalino.

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

- 15 La patente estadounidense 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 complejantes tales como ácidos polifosfónicos, agentes humectantes tales como alcoholes polihídricos y tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y fluorados, aditivos orgánicos solubles en agua tales como alcoholes, glicoles, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos policarboxílicos y alcoholes polihídricos que también pueden ser oxidados.

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

- 20 La patente estadounidense US 5.466.389 divulga la limpieza de las obleas de silicio que conducen a una reducción de la microrrugosidad de la superficie con composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, tensioactivos no iónicos, agentes complejantes y componentes de regulación tales como ácidos minerales inorgánicos y sus sales, sales de amonio, ácidos orgánicos débiles y sus sales y ácidos débiles y sus bases conjugadas.

- 25 La patente estadounidense US 5.498.293 propone para este propósito composiciones acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, tensioactivos anfóteros tales como betainas, sulfobetainas, derivados de ácido aminocarboxílico, iminodiácidos, óxidos de amina, fluoroalquilsulfonatos o alquil fluorados anfóteros, agentes complejantes, y un disolvente de éter de polietilenglicol.

- 30 La patente estadounidense US 6.465.403 B1 divulga composiciones alcalinas de limpieza y decapado que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno, silicatos de amonio cuaternario, agentes complejantes, disolventes orgánicos solubles en agua y tensioactivos anfotéricos, no iónicos, aniónicos o catiónicos.

La patente estadounidense US 6.585.825 B1 divulga composiciones similares que contienen adicionalmente agentes estabilizadores del baño tales como compuestos débilmente ácidos o básicos, por ejemplo, ácido salicílico.

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

- 40 La solicitud internacional de patente WO 02/33033 A1 divulga composiciones de limpieza para obleas semiconductoras que tienen líneas y vías metálicas, conteniendo dichas composiciones TMAH, peróxido de hidrógeno, un agente estabilizador del baño tal como ácido salicílico, silicatos solubles en agua, agentes complejantes, y disolventes orgánicos.

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

- 45 La solicitud de patente estadounidense US 2006/0226122 divulga composiciones de grabado acuosas que contienen TMAH, peróxido de hidrógeno y ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido bencil sulfónico. Las composiciones se utilizan principalmente para la acción de grabado en húmedo en forma selectiva de nitruros metálicos.

- 50 La solicitud de patente estadounidense US 2010/0319735 A1 divulga composiciones de limpieza que son capaces de eliminar tanto la suciedad orgánica como la suciedad de partículas adheridas a un sustrato para un dispositivo electrónico. Las composiciones de limpieza contienen una sal soluble en agua que contiene un metal de transición, un agente quelante y un peróxido. Además, las composiciones de limpieza pueden contener agentes alcalinos tales como amoníaco, hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de tetraetilamonio, tensioactivos aniónicos tales como alquilbencenosulfonatos lineales, sulfatos de alquilo y sulfatos de alquiléter y tensioactivos no iónicos tales como aductos de óxido de alqueno y alcoholes superiores.

Sin embargo, el efecto hidrofílicante de estas composiciones de grabado y de limpieza de la técnica anterior necesita mejoras considerables para poder satisfacer las demandas cada vez más estrictas de los procesos modernos para la fabricación de células solares altamente eficientes.

5 En particular, la hidrofílicidad insatisfactoria de las superficies de los sustratos de silicio, especialmente de la superficie de las obleas de silicio, dificulta la distribución uniforme de fuentes de fósforo en aerosol altamente polares que, a su vez, conducen a un dopado insatisfactorio de fósforo y, en consecuencia, a células solares que tienen una eficiencia inaceptablemente baja.

10 Después de la eliminación de las composiciones de grabado y de limpieza, las fuentes emisoras de fósforo se pueden aplicar en una sola cara o en las dos caras sobre las superficies de la oblea de silicio en la siguiente etapa del proceso. Las fuentes emisoras de fósforo aplicadas se calientan, por ejemplo, en un horno de banda calentada por infrarrojos para que el emisor de fósforo se difunda en el sustrato de silicio.

En esta etapa del proceso, una capa o zona de vidrio de silicato de fósforo (PSG) y la segunda zona, la llamada capa muerta, que consiste en fósforo no eléctricamente activo, se forman en la parte superior de la superficie de las obleas de silicio.

15 Sin embargo, mientras que la capa de la capa de PSG se puede eliminar sustancialmente mediante un tratamiento con ácido fluorhídrico en la siguiente etapa del proceso, este no es el caso de la capa muerta. Sin embargo, la capa muerta perjudica las características eléctricas de las células solares y, en particular, disminuye la corriente de cortocircuito y, por lo tanto, la eficiencia.

20 En la técnica, las fuentes de fósforo gaseoso tales como POCl_3 también pueden usarse para la generación de emisores de fósforo en el sustrato de silicio. En este caso, no se requiere ninguna etapa de hidrofílicación después de la texturización del sustrato de silicio. Sin embargo, los problemas asociados con la capa muerta que queda después de la eliminación de la capa de PSG aún deben remediarse.

25 Además, la capa emisora de fósforo que está presente en ambos lados y/o en los bordes del sustrato de silicio después del dopaje de fósforo debe aislarse para evitar un cortocircuito en la célula solar. El aislamiento del borde se puede lograr mediante técnicas láser de aislamiento del borde después de la etapa de metalización o mediante ataque químico en húmedo.

30 El aislamiento del borde químico húmedo se logra sumergiendo el lado posterior y los bordes del sustrato de silicio en una composición que contiene fluoruro de hidrógeno. Debido a los efectos de tensión superficial entre el sustrato y la composición que contiene fluoruro de hidrógeno, la capa emisora en el lado frontal no está expuesta al ataque. Sin embargo, pueden quedar residuos de silicio poroso que deben eliminarse antes del procesamiento adicional del sustrato de silicio.

35 Por lo tanto, en las secuencias de procesos modernos para la fabricación de dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética, se realizan etapas adicionales de limpieza en húmedo y modificación de la superficie seguidos de enjuague y secado después de la etapa de eliminación de PSG y/o la etapa de aislamiento del borde húmedo y antes se aplica un revestimiento antirreflectante de nitruro de silicio (SiN_x : H), por ejemplo, mediante deposición físicamente mejorada de vapores químicos (PECVD). Por medio de tal etapa adicional de limpieza en húmedo y modificación de la superficie, se eliminan los residuos que quedan de la etapa de remoción de PSG y/o la etapa de aislamiento del borde húmedo y/o han vuelto a contaminar la superficie de la oblea de silicio así como la capa muerta y/o los residuos de silicio poroso y la superficie se modifica por ataque químico y oxidación.

40 Sería altamente deseable, tanto en términos económicos como técnicos, si las composiciones de grabado y de limpieza utilizadas en la etapa de hidrofílicación también pudieran usarse para las etapas adicionales de limpieza en húmedo y modificación de la superficie. Las composiciones de grabado y de limpieza de la técnica anterior pueden ser adecuadas para ambos propósitos hasta cierto punto. Sin embargo, se necesitan mejoras adicionales para satisfacer las crecientes demandas técnicas y económicas de los fabricantes de células solares.

Objetos de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar una nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza que sea particularmente adecuada para tratar la superficie de sustratos de silicio, en particular obleas de silicio, y no presenta las desventajas de las composiciones de grabado y de limpieza acuosas alcalinas del estado de la técnica.

50 Además, la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza debería tener una eficacia de limpieza particularmente alta, de modo que se evite la formación de turbidez y la contaminación de la superficie de los sustratos de silicio.

55 Además, la novedosa composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza debe tener un efecto hidrofílicante particularmente fuerte para que la superficie hidrófila resultante pueda ser excepcionalmente bien humedecida con fuentes emisoras de fósforo en aerosol altamente polares tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico, de modo

que la formación del emisor puede ser controlada con precisión.

Además, la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza también debe ser particularmente adecuada como una composición de limpieza y modificación en húmedo en la etapa adicional de limpieza y modificación en húmedo realizada después de la etapa de eliminación de PSG. En particular, en la etapa adicional de limpieza en húmedo y modificación de la superficie, la nueva composición alcalina de grabado y de limpieza debe ser capaz de remover sustancialmente por completo no solo los residuos que quedan de la etapa de remoción de PSG y/o que ha contaminado nuevamente la superficie de los sustratos de silicio, pero también la capa muerta. También debe ser capaz de modificar la superficie por ataque químico y oxidación. De esta manera, la corriente del circuito abierto y, por lo tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas o solares deberían mejorarse significativamente.

Por último, pero no menos importante, la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza también debería ser particularmente adecuada para eliminar los residuos de sílice porosa que quedan después de una etapa de aislamiento de borde húmedo.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio, en particular la superficie de las obleas de silicio, procedimiento que no presenta las desventajas de la técnica anterior.

Además, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio debería tener una eficacia de limpieza particularmente alta para evitar la formación de turbidez y la contaminación 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 hidrofiliante particularmente fuerte, de modo que la superficie hidrófila resultante se pueda humedecer excepcionalmente bien con fuentes de fósforo en aerosol altamente polares tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico, por lo que el dopaje y la formación de los emisores puedan ser controlados con precisión.

Además, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio también debe ser particularmente adecuado para llevar a cabo la etapa adicional de limpieza en húmedo y modificación después de la etapa de eliminación de PSG. En particular, la etapa adicional de limpieza en húmedo y modificación de la superficie debe ser capaz de remover sustancialmente por completo no solo los residuos que quedan de la etapa de remoción de PSG y/o ha contaminado nuevamente la superficie de la oblea de silicio, sino también la capa muerta. También debe ser capaz de modificar la superficie por ataque químico y oxidación. De esta manera, la corriente del circuito abierto y, por lo tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas o solares deberían mejorarse significativamente.

Por último, pero no menos importante, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de los sustratos de silicio también debe ser particularmente adecuado para eliminar los residuos de sílice porosa que quedan después de la etapa de aislamiento del borde húmedo.

Otro objetivo más de la invención es proporcionar procedimientos novedosos para la fabricación de dispositivos que generan electricidad al exponerse a la radiación electromagnética, en particular células fotovoltaicas o células solares, especialmente células solares de emisor selectivo, células solares de envoltura metálica (MWT) y células solares de envoltura emisora (EWT), cuyos dispositivos generan electricidad al exponerse a la radiación electromagnética con mayor eficiencia y factores de llenado (FF) y cuyo procedimiento ya no debe mostrar las desventajas de la técnica anterior.

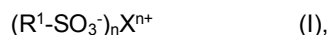
Sumario de la invención

Por consiguiente, se ha encontrado la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza, comprendiendo dicha composición:

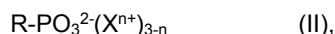
(A) al menos un hidróxido de amonio cuaternario; y

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

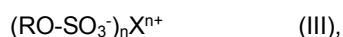
(b1) ácidos sulfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general I:



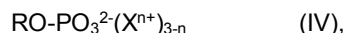
(b2) ácidos fosfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general III:



(b4) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (V):



en los que el índice $n = 1$ o 2 ; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metal alcalino y metal alcalinotérreo; la variable R^1 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 olefínicamente insaturado; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, y restos alquilarilo, en los 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 unidos cada uno a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático.

En lo sucesivo, la nueva composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza se denomina "composición de la invención".

Adicionalmente, se ha encontrado el nuevo uso de la composición de la invención para el tratamiento de materiales semiconductores, cuyo uso se denomina en lo sucesivo "el uso de la invención".

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

(1) proporcionar una composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza que comprende

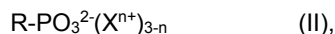
(A) al menos un hidróxido de amonio cuaternario; y

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

25 (b1a) ácidos sulfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general I:



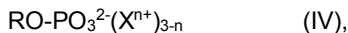
(b2) ácidos fosfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general III:



(b4) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (V):



en los que el índice $n = 1$ o 2 ; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metal alcalino y metal alcalinotérreo; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefínicamente insaturado, y restos alquilarilo, en los 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 II están unidos cada uno directamente y 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;

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

(3) eliminar al menos una superficie principal del contacto con el de grabado alcalino acuoso y la composición de limpieza.

En lo sucesivo, el nuevo procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio se denomina "procedimiento de tratamiento de la invención".

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

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

(II) hidrofilar la superficie hidrófoba empleando el procedimiento de tratamiento de la invención;

10 (III) aplicar al menos una fuente emisora de fósforo en aerosol sobre la superficie hidrófila;

(IV) calentar el sustrato de silicio en contacto con la fuente emisora, formando así emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio o emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato de fósforo en la parte superior de la superficie del sustrato de silicio;

15 (V) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo o retirar el vidrio de silicato de fósforo de la superficie del sustrato de silicio y, a continuación, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo;

(VI) depositar una capa antirreflectante sobre la capa superior modificada del material de sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo, obteniendo así un sustrato intermedio; y

(VII) seguir procesando el sustrato intermedio para obtener el dispositivo.

20 En lo sucesivo, este nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética se denomina "primer procedimiento de fabricación de la invención".

Por último, pero no menos importante, se ha encontrado un procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

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

(II) tratar la superficie hidrófoba del sustrato de silicio en una atmósfera caliente que contiene al menos una fuente emisora de fósforo gaseoso, formando así emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio o emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato de fósforo en la parte superior de la superficie del sustrato de silicio;

30 (III) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo o retirar el vidrio de silicato de fósforo de la superficie del sustrato de silicio y, a continuación, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo mediante el procedimiento de tratamiento de la invención;

(IV) depositar una capa antirreflectante sobre la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo, obteniendo así un sustrato intermedio; y

35 (V) procesar adicionalmente el sustrato intermedio para obtener el dispositivo.

En lo sucesivo, este nuevo procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética se denomina "segundo procedimiento de fabricación de la invención".

Ventajas de la invención

40 En vista de la técnica anterior discutida anteriormente, fue sorprendente y el experto en la materia no podía esperar que los objetivos subyacentes a la presente invención pudieran resolverse mediante la composición, el uso, el procedimiento de tratamiento y el primero y segundo procedimientos de fabricación de la invención.

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

45 Además, fue sorprendente que la composición de la invención tuviera una eficacia de limpieza particularmente alta, de modo que se evitara la formación de turbidez y la nueva contaminación de las superficies de los sustratos de silicio.

Además, fue sorprendente que la composición de la invención tuviera un efecto hidrofilitante particularmente fuerte,

de modo que la superficie hidrófila resultante pudiera humedecerse excepcionalmente bien con fuentes emisoras de fósforo en aerosol altamente polares tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico, de modo que el dopaje y la formación de los emisores podrían ser controlados con precisión.

5 Además, la composición de la invención también fue particularmente adecuada como una composición de limpieza y modificación en húmedo en la etapa adicional de limpieza y modificación en húmedo llevada a cabo después de la etapa de eliminación de PSG en una secuencia de proceso para fabricar dispositivos, en particular células fotovoltaicas y células solares, que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética. En particular, en la etapa adicional de limpieza en húmedo y modificación de la superficie, la composición de la invención fue capaz de eliminar sustancialmente por completo no solo los residuos que quedaron de la etapa de eliminación de PSG y/o que había vuelto a contaminar la superficie de la oblea de silicio, sino también la capa muerta. También fue capaz de modificar la superficie por ataque químico y oxidación. De esta manera, la corriente del circuito abierto y, por tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas o solares se mejoró significativamente.

Por último, pero no menos importante, la composición de la invención fue particularmente adecuada para eliminar los residuos de sílice porosa que quedan después de una etapa de aislamiento de borde húmedo.

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

Además, el procedimiento de tratamiento de la invención tenía una eficacia de limpieza particularmente alta, de modo que se evitaba la formación de turbidez y la nueva contaminación de las superficies de los sustratos de silicio.

20 Además, el procedimiento de tratamiento de la invención tuvo un efecto hidrofílicante particularmente fuerte, de modo que la superficie hidrófila resultante podría humedecerse excepcionalmente bien con fuentes emisoras de fósforo en aerosol altamente polares tales como ácido fosfórico acuoso o alcohólico, de modo que el dopaje y la formación de los emisores podría ser controlada con precisión.

25 Además, el procedimiento de tratamiento de la invención era particularmente adecuado para llevar a cabo la etapa adicional de limpieza y modificación en húmedo después de la etapa de eliminación de PSG. En particular, la etapa adicional de limpieza en húmedo y modificación de la superficie fue capaz de remover sustancialmente por completo no solo los residuos que quedaron de la etapa de eliminación de PSG y/o habían contaminado nuevamente la superficie del sustrato de silicio, sino también la capa muerta. También fue capaz de modificar la superficie por ataque químico y oxidación. De esta manera, se mejoró significativamente la corriente del circuito abierto y, por lo tanto, la eficiencia de las células fotovoltaicas o solares.

Por último, pero no menos importante, el procedimiento de tratamiento de la invención fue particularmente adecuado para eliminar los residuos de sílice porosa que quedan después de una etapa de aislamiento de borde húmedo.

35 Además, fue sorprendente que el primer y el segundo procedimiento de fabricación de la invención ya no presentaran las desventajas y los inconvenientes de los procedimientos de fabricación de la técnica anterior, sino que proporcionaron dispositivos, en particular células fotovoltaicas o células solares, especialmente células solares de emisores selectivos, células solares de envoltura metálica (MWT) y células solares de envoltura emisora (EWT), que generan electricidad al exponerse a la radiación electromagnética con mayor eficiencia y factores de llenado (FF).

Descripción detallada de el invento

40 La presente invención está dirigida 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 materiales de aleación de silicio, en particular materiales de aleación de germanio y silicio.

Los sustratos de silicio pueden ser materiales semiconductores de silicio amorfo, monocristalino o policristalino.

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

50 Como es conocido en la técnica, las obleas de silicio pueden producirse de acuerdo con procedimientos conocidos y habituales. Por lo tanto, las obleas de silicio se pueden fabricar cortando lingotes o bloques de silicio. Los lingotes de cristal único son, por ejemplo, cultivados con el procedimiento Czochralski (CZ), extrayendo lentamente un eje de semilla del silicio fundido, que está contenido en un horno de fusión. También se puede utilizar el proceso de crecimiento alimentado por película definida en el borde (EFG) o de crecimiento continuo de cinta cristalina. 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 juntas formando un bloque masivo de silicio también llamado lingote. Este lingote se corta en bloques a menudo utilizando sierras de cinta. Los bloques finalmente se cortan en obleas con sierras de alambre. Sin embargo, como se explicó anteriormente, se debe mordentar el daño causado por la sierra después del aserrado.

- 5 Después de su separación y limpieza de la suspensión de corte, las obleas de silicio se revisan habitualmente para detectar roturas y otros errores, y se clasifican en el proceso de producción de células fotovoltaicas o solares.

Normalmente, el proceso de producción comienza con la texturización y la eliminación de daños causados por la sierra. A menudo esto es seguido sumergiendo las obleas de silicio en diferentes soluciones, incluyendo soluciones acuosas alcalinas y ácidas, por lo que se obtiene una superficie de oblea hidrófoba.

- 10 La composición de la invención es una composición acuosa. Esto significa que los componentes de la composición que se divulgan a continuación se disuelven completamente a nivel molecular en agua, preferiblemente agua desionizada y lo más preferiblemente agua ultrapura.

Preferiblemente, la composición de la invención se aplica a la superficie de la oblea hidrófoba.

- 15 Preferiblemente, la composición de la invención es una solución acuosa altamente diluida de los componentes que se describen a continuación. Más preferiblemente, contiene, basado en el peso completo de la composición de tratamiento, de 80 a 99,9% en peso, más preferiblemente de 82,5 a 99,8% en peso y lo más preferiblemente de 85,5 a 99,75% en peso de agua.

- 20 La composición de la invención es una composición alcalina o básica. Su pH puede variar ampliamente y, por lo tanto, puede ajustarse con facilidad y precisión a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferiblemente, el pH es de 8 a 13, lo más preferiblemente de 9 a 12.

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

- 25 Los hidróxidos de amonio cuaternario (A) son bien conocidos en la técnica y se divulgan, por ejemplo, en la solicitud de patente estadounidense US 2006/0226122 A1, página 2, párrafo [0025] 2 página 3, párrafo [0028] y página 4, párrafo [0037] en detalle. El hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) y/o el hidróxido de tetraetilamonio (TEAH) se usa o se usan más preferiblemente.

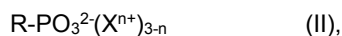
- 30 La concentración del hidróxido de amonio cuaternario (A) también puede variar ampliamente y, por lo tanto, puede ajustarse de manera fácil y precisa a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferiblemente, la concentración está en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 4,5% en peso y lo más preferiblemente de 0,3 a 4% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso completo de la composición de la invención.

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

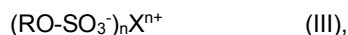
(b1) ácidos sulfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general I:

- 35 $(R^1-SO_3^-)_n X^{n+}$ (I),

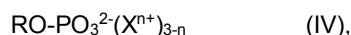
(b2) ácidos fosfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general III:



- 40 (b4) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (V):

- 45 $[(RO)_2PO_2^-]_n X^{n+}$ (V);

En el contexto de la presente invención, "soluble en agua" significa que el componente relevante (B) se disuelve completamente en agua a nivel molecular.

En las fórmulas generales I y II, el índice n es igual a 1 o 2, preferiblemente 1.

La variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metal alcalino y metal alcalinotérreo, preferiblemente hidrógeno y metal alcalino, lo más preferiblemente hidrógeno y sodio.

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

10 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 perjudica la solubilidad del componente (b1) en agua. Más preferiblemente, los restos R¹ no están sustituidos.

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

- vinilo;
- prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo), alfa-metil-vinilo;
- but-1-en-1-ilo, but-2-en-1-ilo y but-1-en-1-ilo, 2-metil-prop-1-en-1-ilo, but-2-en-2-ilo;
- 15 - pent-1-en-1-ilo, pent-2-en-1-ilo, pent-3-en-1-ilo y pent-4-en-1-ilo;
- pent-1-en-2-ilo, pent-1-en-2-ilo, pent-3-en-2-ilo y pent-4-en-2-ilo;
- pent-1-en-3-ilo y pent-2-en-3-ilo;
- 3-metil-but-1-en-1-ilo, 3-metil-but-2-en-1-ilo y 3-metil-but-3-en-1-ilo;
- 3-metil-but-2-en-2-ilo y 3-metil-but-3-en-2-ilo;
- 20 - neopent-1-en-1-ilo y neopent-2-en-1-ilo;
- ciclobut-1-en-1-ilo y ciclobut-2-en-1-ilo;
- ciclopent-1-en-1-ilo, ciclopent-2-en-1-ilo y ciclopent-3-en-1-ilo; y
- grupos ciclohex-1-en-1-ilo, ciclohex-2-en-1-ilo y ciclohex-3-en-1-ilo.

Los grupos vinilo, prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo) y alfa-metil-vinilo son los más preferidos.

25 Por lo tanto, los componentes (b1) más preferiblemente usados 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.

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

35 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 perjudica la solubilidad del componente (b2) en agua. Más preferiblemente, los restos arilo no están sustituidos. Por lo tanto, los componentes (b2) más preferiblemente usados se seleccionan del grupo que consiste en ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácido prop-1-en-1-il-fosfónico, ácido alfa-metil-vinil-fosfónico y bencilfosfónico y sus sales de sodio.

Los componentes (b3) más preferiblemente usados se seleccionan del grupo que consiste en monovinilo, monoalilo, monoprop-1-en-1-ilo, mono-alfa-metil-vinilo y ésteres de ácido monobencil sulfúrico y sus sales de sodio.

40 Los componentes (b4) más preferiblemente usados se seleccionan del grupo que consiste en monovinilo, monoalilo, monoprop-1-en-1-ilo, mono-alfa-metil-vinilo y ésteres de ácido monobencil fosfórico y sus sales de sodio.

Los componentes (b5) más preferiblemente usados se seleccionan del grupo que consiste en divinilo, dialilo, diprop-1-en-1-ilo, di-alfa-metil-vinilo y ésteres de ácido dibencil fosfórico y sus sales de sodio. También se pueden usar ésteres mixtos de ácido fosfórico que contienen dos residuos R diferentes.

45 La concentración del componente (B) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por lo tanto, puede ajustarse fácil y precisamente a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento relevante y el

procedimiento de fabricación de la invención. Preferiblemente, la concentración está en el intervalo de 0,001 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,005 a 1,25% en peso y, más preferiblemente, de 0,01 a 1% en peso, los porcentajes en peso se basan en el peso completo de la composición de la invención.

- 5 En una realización preferida, la composición de la invención contiene adicionalmente al menos un ácido (C). Preferiblemente, los ácidos (C) son volátiles de modo que son capaces de evaporarse sin la formación de residuos a temperaturas comparativamente bajas, es decir, temperaturas por debajo de 200°C. Más preferiblemente, se usan al menos dos y lo más preferiblemente dos ácidos (C).

- 10 De manera particularmente preferida, los ácidos (C) se seleccionan del grupo que consiste en ácidos minerales inorgánicos, lo más preferiblemente ácido clorhídrico y ácido nítrico, y ácidos carboxílicos solubles en agua, lo más preferiblemente ácido fórmico y ácido acético. Más particularmente preferiblemente, se usan un ácido mineral (C) y un ácido carboxílico soluble en agua (C).

- 15 Las concentraciones de los ácidos (C) en la composición de la invención pueden variar ampliamente y, por lo tanto, pueden ajustarse fácil y precisamente a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento relevante y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferiblemente, la concentración del ácido mineral inorgánico (C) está en el intervalo de 0,005 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 1,75% en peso y lo más preferiblemente de 0,015 a 1,5% 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, preferiblemente una, base volátil soluble en agua (D) seleccionada del grupo que consiste en bases inorgánicas y orgánicas que contienen al menos un átomo de nitrógeno.

- 20 Más preferiblemente, la base inorgánica (D) volátil, soluble en agua, que contiene al menos uno, preferiblemente un, átomo de nitrógeno es amoníaco o hidroxilamina, incluso más preferiblemente amoníaco.

Más preferiblemente, la base orgánica (D) volátil soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en metilamina, dimetilamina, etilamina, metiletilamina, dietilamina, 1-propilamina e isopropilamina, etanolamina, dietanolamina y etilendiamina.

- 25 También la concentración de la base volátil (D), soluble en agua puede variar ampliamente y, por lo tanto, puede ajustarse de manera fácil y precisa a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento relevante y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferiblemente, la concentración está en el intervalo de 0,05 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,075 a 2,5% en peso y lo más preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso completo de la composición de la invención.

- 30 En otra realización preferida, la composición de la invención contiene adicionalmente al menos uno, preferiblemente un, agente oxidante (E) seleccionado del grupo que consiste en peróxidos orgánicos e inorgánicos solubles en agua, más preferiblemente peróxidos inorgánicos.

Preferiblemente, los peróxidos orgánicos (E) solubles en agua se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de bencilo, ácido peracético, urea, aducto de peróxido de hidrógeno y peróxido de di-t-butilo.

- 35 Preferiblemente, los peróxidos inorgánicos (E) se seleccionan del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, percarbonatos, perboratos, monopersulfatos, dipersulfatos y peróxido de sodio.

- 40 La concentración del agente oxidante (E) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por lo tanto, puede ajustarse de manera fácil y precisa a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento relevante y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferiblemente, la concentración está en el intervalo de 0,1 a 1,5% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 1,2% en peso y lo más preferiblemente de 0,3 a 1% en peso, basándose los porcentajes en peso en el peso completo de la composición de la invención.

- 45 En incluso otra realización preferida, la composición de la invención contiene al menos un agente quelante de metales (F) para aumentar la capacidad de la composición para retener iones metálicos en solución y mejorar la disolución de residuos metálicos en la superficie de las obleas de silicio. En principio, cualquier agente quelante de metales conocido y habitual (F) puede usarse siempre que no interfiera adversamente con los otros componentes de la composición de la invención, por ejemplo, causando descomposiciones o precipitados no deseados.

- 50 Preferiblemente, el agente quelante de metales (F) se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, aminoácidos, ácidos hidroxiamino, ácidos fosfónicos y ácidos hidroxifosfónicos y sus sales, alcoholes y fenoles que contienen al menos dos grupos hidroxilo, conteniendo dichos compuestos o no grupos funcionales que contienen al menos un átomo de nitrógeno.

Preferiblemente, las sales de los agentes quelantes de metales (F) se seleccionan del grupo que consiste en sales de amonio, en particular, sales de amonio, sales de metilamonio, dimetilamonio, trimetilamonio, etilamonio, metiletilamonio, dietilamonio, metildietilamonio, trietilamonio, 1-propilamonio e isopropilamonio, y sales de etanolamonio, dietanolamonio y etilendiamonio; y sales de metales alcalinos, en particular, sales de sodio y potasio.

Más preferiblemente, el agente quelante de metales (F) se selecciona del grupo que consiste en diacetatos de aminoácidos y diacetatos de hidroxiaminoácidos y sus sales, en particular, diacetato de metilglicina (MGDA; Trilon^{MR} 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, en particular preferiblemente MGDA y sus sales; ácido (etilendinitrilo)tetraacético (EDTA), ácido butilendiaminotetraacético, ácido (1,2-ciclohexilendinitrilo)tetraacético (CyDTA), ácido dietilentriaminopentaacético, ácido etilendiaminotetrapropiónico, ácido (hidroxietil) etilenediaminotriacético (HEDTA), ácido N,N,N',N'-etilendiaminotetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido trietilentetraaminohexaacético (TTHA), ácido 1,3-diamino-2-hidroxipropano-N,N,N',N'-tetraacético (DHPTA), ácido metiliminodiacético, ácido propilendiaminotetraacético, 1,5,9-triazaciclododecano-N,N',N"-tris (ácido metilenfosfónico) (DOTRP), 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-N,N',N",N"-tetrakis(ácido metilenfosfónico), (DOTP), ácido nitrilotris (metilen)trifosfónico, dietilentriaminopenta(ácido metilenfosfónico) (DETAP), aminotri(ácido metilenfosfónico), ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfónico, ácido bis(hexametileno)triamina fosfónico, 1,4,7-triazaciclono-nano-N,N',N"-tri(ácido 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 (F) se divulgan en la solicitud estadounidense US 2010/0319735 A1, página 2, párrafos [0039] a [0042] y página 7, párrafos [0133] a [0143].

Más preferiblemente, el agente quelante de metales (F) contiene al menos un grupo que tiene un pKa de 10 a 13 porque dichos agentes quelantes de metales tienen una alta afinidad por los residuos que contienen metales.

La concentración del agente quelante de metales (F) en la composición de la invención puede variar ampliamente y, por lo tanto, puede ajustarse fácil y precisamente a los requisitos particulares del procedimiento de tratamiento relevante y el procedimiento de fabricación de la invención. Preferiblemente, la concentración está en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 2,5% en peso y lo más preferiblemente de 0,1 a 2% en peso, los porcentajes en peso se basan en un peso completo de la composición de la invención.

Más preferiblemente, la composición de la invención contiene los componentes (A), (B), (C) y (E) y lo más particularmente preferible (A), (B), (C), (D) y/o (F) y (E) en las concentraciones preferidas mencionadas anteriormente, el resto es agua en cada caso.

La preparación de la composición de la invención no ofrece ninguna particularidad, pero puede llevarse a cabo preferiblemente añadiendo los componentes (A) y (B) descritos anteriormente y opcionalmente (C), opcionalmente (D) y opcionalmente (F), más preferiblemente (A), (B), (C) y opcionalmente (D) y opcionalmente (F) y más preferiblemente (A), (B), (C) y (D) al agua en concentraciones que pueden ser más altas que las concentraciones en la composición de la invención cuando se usan en el procedimiento de tratamiento y en los procedimientos de fabricación de la invención. De esta manera, se prepara un concentrado que se puede manipular y almacenar sin problemas y se puede diluir más con agua antes de su uso en el procedimiento de tratamiento y los procedimientos de fabricación de la invención. Preferiblemente, el componente (E) se agrega poco antes de su uso.

Para la preparación de la composición de la invención, se pueden usar procesos de mezcla habituales y estándar y dispositivos de mezcla resistentes a la corrosión tales como recipientes agitados, disolventes en línea, propulsores de alto cizallamiento, mezcladores ultrasónicos, boquillas homogeneizadoras o mezcladores de contraflujo.

La composición de la invención es excelentemente adecuada para el uso de la invención.

El uso de la invención se refiere al tratamiento de sustratos de silicio, en particular el tratamiento de obleas de silicio.

Según el uso de la invención, las obleas de silicio se usan para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética, en particular la fabricación de células fotovoltaicas y células solares, especialmente de células solares de emisor selectivo, células solares de envoltura metálica (MWT) y células solares de envoltura emisora (EWT). Por lo tanto, la radiación electromagnética es preferentemente la radiación solar.

De acuerdo con el uso de la invención, la composición de la invención se usa más preferiblemente para la modificación de la superficie de los sustratos de silicio mediante ataque químico y oxidación, la eliminación de vidrio de silicato de fósforo y las capas muertas generadas por el dopaje del emisor de fósforo, la eliminación del silicio poroso generado por el aislamiento del borde húmedo y/o la eliminación de residuos que han contaminado nuevamente 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 hidrófila y/o modifique la superficie de los sustratos de silicio mediante ataque químico y oxidación.

En la primera etapa del procedimiento de tratamiento de la invención, se proporciona una composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza, preferiblemente mediante los procedimientos descritos anteriormente en este documento.

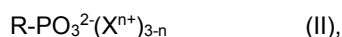
La composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza comprende al menos un hidróxido de amonio cuaternario (A) como se describió anteriormente en este documento.

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

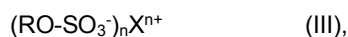
(b1a) ácidos sulfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general I:



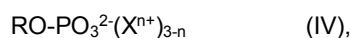
(b2) ácidos fosfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general III:

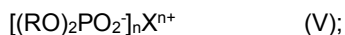


10 (b4) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (V):



15 en el que el índice $n = 1$ o 2 ; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metal alcalino y metal alcalinotérreo; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen 2 a 5, preferiblemente 2 a 4 y lo más preferiblemente 2 o 3 átomos de carbono y al menos uno, preferiblemente un doble enlace olefínicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen 4 a 6, preferiblemente 5 o 6 y lo más preferiblemente 6 átomos de carbono y al menos uno, preferiblemente un doble enlace olefínicamente insaturado, y

20 restos alquilarilo, en los que los restos arilo se seleccionan de benceno y naftaleno, preferiblemente benceno, los restos alquilo se seleccionan de metileno, etano-diilo y propano-diilo, preferiblemente etano-diilo, y el átomo de azufre y el átomo de fósforo en las fórmulas generales la y II están unidos cada uno 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.

25 Preferiblemente, la variable R se selecciona del grupo que consiste en los restos R como se describió anteriormente en este documento.

Más preferiblemente, el componente (B) se selecciona del grupo que consiste en los ácidos solubles en agua usados más preferiblemente mencionados anteriormente y sus sales solubles en agua (b1), (b2), (b3), (b4) y (b5) y ácido bencilsulfónico y sus sales.

30 Más preferiblemente, la composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza contiene además los componentes (C), (E) y opcionalmente (D), lo más preferiblemente (C), (D) y (E).

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, preferiblemente de la oblea de silicio, están o se ponen en contacto al menos una vez con la composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza durante un tiempo,

35 preferiblemente de 30 segundos a 10 minutos, y a una temperatura, preferiblemente de 20°C a 60°C, que son suficientes para obtener una superficie hidrófila limpia o dos superficies hidrófilas limpias.

Esto se puede lograr, por ejemplo, sumergiendo al menos un sustrato de silicio, en particular al menos una oblea de silicio, en su totalidad, ya sea horizontal o verticalmente en un tanque lleno con la composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza o transportando al menos un sustrato de silicio, preferiblemente mediante un sistema de rodillos transportadores, esencialmente horizontal a través de un tanque lleno con dicha composición.

40

En la tercera etapa del procedimiento de tratamiento de la invención, la al menos una superficie principal se retira del contacto con el aguafuerte alcalino acuoso y la composición de limpieza.

La composición y el procedimiento de tratamiento de la invención pueden usarse ventajosamente en procesos de fabricación de diversos dispositivos semiconductores. Lo más preferiblemente, se usan en los procedimientos de fabricación de la invención.

45

El primer y el segundo procedimientos de fabricación de la invención producen 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 primero y segundo procedimientos de fabricación de la invención está precedida por las etapas de proceso habituales y conocidas en la técnica de fabricación de células solares.

5 En la primera etapa del primero y segundo procedimientos de fabricación de la invención, al menos una superficie principal de un sustrato de silicio, preferiblemente una oblea de silicio, se texturiza con una composición de grabado conocida en la técnica. De esta manera, se obtiene una superficie hidrófoba.

La primera etapa puede ir seguida por etapas de neutralización, enjuague y secado.

10 En la segunda etapa del primer procedimiento de fabricación de la invención, al menos una superficie principal de dicho sustrato se somete al procedimiento de tratamiento de la invención como se divulgó anteriormente en detalle. De esta manera, la superficie o superficies hidrófobas anteriores están o se convierten en una superficie hidrófila o en superficies hidrófilas.

La segunda etapa también puede ir seguida de etapas de enjuague y secado.

En la tercera etapa del primer procedimiento de fabricación de la invención, al menos una, preferiblemente una, fuente emisora de fósforo en aerosol, preferiblemente una fuente emisora de fósforo líquido, particularmente ácido fosfórico acuoso o alcohólico diluido, se aplica sobre la superficie o superficies hidrófilas.

15 A continuación, en la cuarta etapa del primer procedimiento de fabricación de la invención, la superficie o las superficies del sustrato de silicio en contacto con la fuente emisora de fósforo se calientan, por ejemplo, en un horno de cinta calentado por infrarrojos, formando así los emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio. Una capa de vidrio de silicato de fósforo (PSG) también se puede formar sobre la superficie o las superficies del sustrato de silicio en esta etapa del proceso.

20 En la quinta etapa del primer procedimiento de fabricación de la invención, la capa de PSG, si está presente, se elimina de la superficie o las superficies del sustrato de silicio, preferiblemente mediante un tratamiento con ácido fluorhídrico.

Esta etapa opcional puede ir seguida por etapas de neutralización, enjuague y secado.

25 En la quinta etapa del primer procedimiento de fabricación de la invención, se modifica la capa superior del material del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo. Más preferiblemente, la modificación se realiza mediante el procedimiento de tratamiento de la invención.

De nuevo, la quinta etapa puede ir seguida por etapas de enjuague y secado.

30 En la sexta etapa del primer procedimiento de fabricación de la invención, se deposita una capa antirreflectante sobre la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo, obteniendo así un sustrato intermedio para su posterior procesamiento.

35 En el curso adicional del primer procedimiento de fabricación de la invención, el sustrato intermedio se procesa adicionalmente a través de las etapas del proceso habituales y conocidas en la técnica de fabricación de células solares, lo que proporciona dispositivos, en particular células fotovoltaicas y solares, con rendimientos excepcionalmente altos, cuyos dispositivos generan electricidad con la exposición a la radiación electromagnética y tienen una alta eficiencia y una apariencia uniforme.

En el segundo procedimiento de fabricación de la invención, la superficie hidrófoba del sustrato de silicio se trata en una atmósfera caliente que contiene al menos una fuente emisora de fósforo gaseoso, preferiblemente POCl_3 , formando así emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio o emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato de fósforo (PSG) en la parte superior de la superficie del sustrato de silicio.

40 Preferiblemente, el tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno de difusión, en particular un horno tubular para aplicaciones de difusión. Con este fin, los sustratos de silicio se montan verticalmente en un soporte de la cápsula de cuarzo, luego se insertan por tandas en el horno y luego se someten a un tratamiento por tandas.

45 A continuación, en la siguiente etapa del segundo procedimiento de fabricación de la invención, la superficie o las superficies del sustrato de silicio en contacto con la fuente emisora de fósforo gaseoso se calientan, por ejemplo, en un horno de cinta calentado por infrarrojos.

En la siguiente etapa del segundo procedimiento de fabricación de la invención, la capa de PSG, si está presente, se elimina de la superficie o superficies del sustrato de silicio, preferiblemente mediante un tratamiento con ácido fluorhídrico.

Esta etapa opcional puede ir seguida por las etapas de neutralización, enjuague y secado.

50 En la siguiente etapa del segundo procedimiento de fabricación de la invención, se modifica la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo. Más preferiblemente, la modificación se realiza mediante el

procedimiento de tratamiento de la invención.

De nuevo, esta etapa puede ir seguida de etapas de enjuague y secado.

5 En la siguiente etapa del segundo procedimiento de fabricación de la invención, se deposita una capa antirreflectante sobre la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo, obteniendo así un sustrato intermedio para su posterior procesamiento.

10 En el curso adicional del segundo procedimiento de fabricación de la invención, el sustrato intermedio se procesa adicionalmente a través de las etapas del proceso habituales y conocidas en la técnica de fabricación de células solares, lo que proporciona dispositivos, en particular células fotovoltaicas y solares, especialmente células solares emisoras seleccionadas con rendimientos excepcionalmente altos, dispositivos que generan electricidad al exponerse a la radiación electromagnética y tienen una alta eficiencia y una apariencia uniforme.

15 Tanto en el primer como en el segundo procedimiento de fabricación de la invención, se puede llevar a cabo una etapa de aislamiento de borde húmedo antes de depositar una capa antirreflectante sobre el material semiconductor modificado que contiene los emisores de fósforo. Posteriormente, el silicio poroso generado por el aislamiento del borde húmedo y los residuos que producen nueva contaminación se puede eliminar mediante el procedimiento de tratamiento de la invención. De esta manera, las propiedades de aplicación de las células fotovoltaicas y las células solares, especialmente de las células solares de emisor selectivo, las células solares de envoltura metálica (MWT) y las células solares de envoltura emisora (EWT), se mejoran aún más.

Ejemplos y Experimentos comparativos

Ejemplos 1 a 3 y Experimentos comparativos C1 a C5

20 La eficacia hidrofílica de las composiciones acuosas alcalinas de grabado y de limpieza que contienen sal sódica de ácido alilsulfónico (ejemplos 1 a 3) y sal sódica de ácido no alilsulfónico (Experimentos comparativos C2 a C5), y agua (experimento comparativo C1)

25 Para los ejemplos y los Experimentos comparativos, las composiciones acuosas alcalinas de grabado y de limpieza se prepararon disolviendo sus componentes en agua ultrapura. Las composiciones relevantes se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1: Las composiciones en porcentaje en peso de las composiciones acuosas alcalinas y de limpieza de los Ejemplos 1 a 3 y los Experimentos comparativos C2 a C5

EC ^{a)} / Ej. ^{b)}	Agua (%)	TMAH ^{c)} (%)	Hac ^{d)} (%)	NH ₃ (%)	HCl (%)	Acido alilsulfónico (%)	pH
C1	100	-	-	-	-	-	7
C2	95,42	3,5	-	-	1,08	-	9,6
C3	94,58	3,5	1,2	-	0,72	-	9,6
C4	94,06	3,5	-	1	1,44	-	9,6
C5	92,86	3,5	1,2	1	1,44	-	9,6
1	92,66	3,5	1,2	1	1,44	0,2	9,6
2	92,26	3,5	1,2	1	1,44	0,6	9,6
3	91,86	3,5	1,2	1	1,44	1	9,6

a) EC = Experimento comparativo;
 b) Ej. = Ejemplo;
 c) TMAH = hidróxido de tetrametilamonio;
 d) Hac = ácido acético

5 Para los experimentos de humectación, es decir, la determinación de las eficiencias de hidrofiliación, 1 parte en peso de cada composición de los Experimentos Comparativos C2 a C5 y de los Ejemplos 1 a 3 se diluyó con 6 partes en peso de agua ultrapura y 1 parte en peso de peróxido de hidrógeno (30% en peso en agua), de modo que se obtuvieron en cada caso composiciones acuosas alcalinas de grabado y limpiadoras con un contenido de peróxido de hidrógeno de 0,83% en peso, con base en el peso completo de la composición relevante.

Las eficiencias de hidrofiliación de dichas composiciones diluidas y del agua se determinaron de la siguiente manera.

10 Las piezas de oblea de silicio que tienen una superficie hecha hidrófoba por un tratamiento con ácido fluorhídrico se sumergieron en agua (Experimento comparativo C1) y en cada una de las composiciones obtenidas diluyendo cada una de las composiciones de los Experimentos comparativos C2 a C5 y los Ejemplos 1 a 3 (véase la Tabla 1) a 40°C durante 2 minutos. Posteriormente, las piezas de oblea de silicio se enjuagaron y se secaron.

15 En cada caso, se colocaron seis gotas de 200 µl de ácido fosfórico (2% en peso en alcohol) sobre la misma superficie de cada pieza de oblea de silicio seca. En cada caso, se midieron las áreas de cada una de las seis gotitas extendidas procesando la imagen fotográfica con ayuda del software después de 5 minutos de tiempo de propagación. En cada caso, se calcularon el valor del área promedio corregida y la desviación estándar corregida. Para fines de claridad, los valores obtenidos del área promedio se compararon con el área de una moneda de 1 euro como referencia, cuya área se definió como 100%. Los valores así obtenidos se recopilan en la Tabla 2.

20 Tabla 2: Eficiencia de hidrofiliación del agua (Experimento comparativo C1) y de las composiciones diluidas de los Experimentos comparativos C2 a C5 y los Ejemplos 1 a 3 en porcentaje del área de la moneda de 1 euro como referencia

EC ^{a)} / Ej. ^{b)}	Eficiencia de hidrofiliación (% de área de una moneda de 1 euro)
C1	22,70
C2	82,72
C3	50,86
C4	74,31
C5	78,42
1	51,26
2	101,96
3	62,10
a) EC = Experimento comparativo;	
b) Ej. = Ejemplo	

25 Aunque las composiciones diluidas de los Experimentos comparativos C2, C4 y C5 exhibieron una mayor eficacia de humectación que las composiciones diluidas de los Ejemplos 1 y 3, no pudieron utilizarse en un proceso industrial para fabricar células fotovoltaicas o solares porque no eran estables bajo las condiciones del proceso. Además, el efecto de grabado de dichas composiciones diluidas causó una calidad inferior de la superficie hidrofiliada. Además, los resultados de grabado y de limpieza fueron difíciles de reproducir. Esto se aplica igualmente a la composición del Experimento comparativo C3. Además, todas las composiciones diluidas de los Experimentos comparativos C2 a C5 no se pudieron usar como composiciones de limpieza y modificación en húmedo en la etapa adicional de limpieza y modificación en húmedo llevada a cabo después de la etapa de eliminación de PSG.

30 En contraste con esto, las composiciones diluidas de los Ejemplos 1 a 3 eran particularmente estables. En particular, debido a su excelente capacidad de regulación, el pH de dichas composiciones diluidas no cambió al aumentar la concentración de ácido en un amplio intervalo. Por lo tanto, su eficiencia de hidrofiliación se mantuvo estable en las condiciones de un proceso industrial para la fabricación de células fotovoltaicas o solares. Además, produjeron superficies mordentadas suaves que tienen una microrrugosidad ventajosa. Además, los resultados de grabado y de limpieza fueron reproducibles de una manera excelente. Por último, pero no menos importante, fueron excelentes como composiciones de limpieza y modificación en húmedo en la etapa adicional de limpieza y modificación en húmedo realizada después de la eliminación de PSG.

Ejemplo 4

La producción a escala de planta piloto de células solares que emplean la composición diluida del Ejemplo 2

5 Las células solares se produjeron en una línea de producción a escala de planta piloto. En las etapas de proceso relevantes, en las que se empleó la composición diluida del Ejemplo 2, las obleas de silicio se transportaron horizontalmente a través de los baños de grabado y de limpieza por medio de rodillos transportadores alcalinos estables.

Las superficies relevantes de las obleas de silicio se texturizaron con una composición de grabado acuosa ácida que contenía ácido fluorhídrico. De esta manera, se obtuvieron superficies hidrófobas. Después de eso, las obleas de silicio hidrófobas se neutralizaron, se enjuagaron y se secaron.

10 Después, las obleas de silicio hidrófobas se transportaron a través de un baño que contenía la composición diluida del Ejemplo 2 a 40°C a una velocidad de transporte en la que cada oblea de silicio se puso en contacto con la composición diluida durante 2 minutos. De esta manera, las anteriores superficies hidrófobas de las obleas se convirtieron en superficies hidrófilas. Después de eso, las obleas de silicio se enjuagaron y se secaron.

15 En la siguiente etapa, se aplicó ácido fosfórico (2% en peso en alcohol) como la fuente emisora de fósforo líquido sobre las superficies hidrófilas de las obleas de silicio.

Posteriormente, las superficies de las obleas de silicio recubiertas con la fuente emisora líquida se calentaron, formando así los emisores de fósforo dentro del material de sustrato de silicio y una capa de PSG sobre las superficies de la oblea de silicio.

20 Luego, las capas de PSG se eliminaron de la superficie de las obleas de silicio mediante un tratamiento con ácido fluorhídrico al 10%. Después de eso, las obleas de silicio se neutralizaron, se enjuagaron y se secaron.

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

25 Se aplicó luego una capa de nitruro de silicio dopada con hidrógeno sobre una de las superficies modificadas de las obleas de silicio como una capa de pasivación y antirreflectante mediante deposición química de vapor físicamente mejorada (FECVD) para obtener sustratos intermedios.

A continuación, los compuestos intermedios se procesaron adicionalmente por medio de las etapas del proceso habituales y conocidas en la técnica de fabricación de células solares, produciendo así células solares que tienen altas eficiencias y una apariencia uniforme con altos rendimientos.

30 La determinación de las características eléctricas de las células solares así obtenidas produjo resultados superiores que indican ganancias de eficiencia de las células en el intervalo de 0,1-0,4% en comparación con las eficiencias de las células solares producidas por los procesos de la técnica anterior.

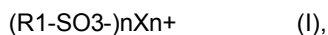
REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza que comprende:

(A) al menos un hidróxido de amonio cuaternario; preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de tetraetilamonio; y

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

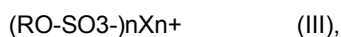
(b1) ácidos sulfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general I:



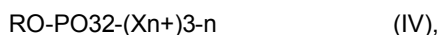
(b2) ácidos fosfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general II:



10 (b3) ésteres de ácido sulfúrico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general III:

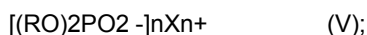


(b4) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (IV):



y

15 (b5) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (V):



en las que el índice $n = 1$ o 2 ; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metal alcalino y metal alcalinotérreo; 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 olefinicamente insaturado, y restos cicloalifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado; preferiblemente, por lo que R1 se selecciona de vinilo, prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo) y alfa-metil-vinilo; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado, y restos alquilarilo, en los que los restos arilo se seleccionan de benceno y naftaleno, los restos alquilo se seleccionan de metileno, etano-diilo y propano-diilo, y R se selecciona preferiblemente de vinilo, prop-1-en-1-ilo, prop-2-en-1-ilo (alilo), alfa-metil-vinilo y bencilo; 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 unidos cada uno a través de un átomo de oxígeno a un átomo de carbono alifático;

preferiblemente, por lo que la composición se **caracteriza porque** su pH es de 8 a 13.

30 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** contiene al menos un ácido (C) seleccionado del grupo de ácidos minerales inorgánicos y ácidos carboxílicos solubles en agua.

3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** contiene al menos una base (D) seleccionada del grupo de bases inorgánicas y orgánicas volátiles que contienen al menos un átomo de nitrógeno.

35 4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** contiene al menos un agente oxidante (E) seleccionado del grupo que consiste en peróxidos orgánicos e inorgánicos solubles en agua.

40 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** contiene al menos un agente quelante de metales (F), preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en diacetatos de aminoácidos y diacetatos de hidroxiaminoácidos y sus sales.

6. El uso de la composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para el tratamiento de sustratos de silicio.

45 7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada porque** los sustratos de silicio son obleas de silicio, preferiblemente obleas de silicio que se usan para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a radiación electromagnética, más preferiblemente células fotovoltaicas y células solares, especialmente células solares de emisor selectivo, células solares de envoltura metálica (MWT) y células solares de envoltura emisora (EWT).

8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizada porque** la composición acuosa alcalina de limpieza y de grabado se utiliza para la modificación de la superficie de los sustratos de silicio mediante acción de grabado y oxidación, la eliminación de vidrio de silicato de fósforo y capas muertas generadas por el dopaje del emisor de fósforo, la eliminación del silicio poroso generado por el aislamiento del borde húmedo y/o la eliminación de residuos que han contaminado nuevamente la superficie de los sustratos de silicio.

9. Un procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio, preferiblemente una oblea de silicio, que comprende las etapas de:

(1) proporcionar una composición acuosa alcalina de grabado y de limpieza que comprende

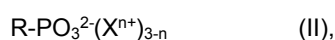
(A) al menos un hidróxido de amonio cuaternario; y

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

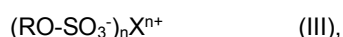
(b1a) ácidos sulfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general I:



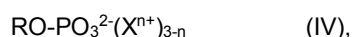
(b2) ácidos fosfónicos solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general II:



(b3) ésteres de ácido sulfúrico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general III:

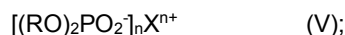


(b4) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (IV):



y

(b5) ésteres de ácido fosfórico solubles en agua y sus sales solubles en agua de fórmula general (V):



en las que el índice $n = 1$ o 2 ; la variable X se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metal alcalino y metal alcalinotérreo; y la variable R se selecciona del grupo que consiste en restos alifáticos que tienen 2 a 5 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado, restos cicloalifáticos que tienen 4 a 6 átomos de carbono y al menos un doble enlace olefinicamente insaturado, y restos alquilarilo, en los 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 II están unidos cada uno directamente y 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;

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

(3) eliminar al menos una superficie principal del contacto con el de grabado alcalino acuoso y la composición de limpieza.

10. Un procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética, preferiblemente células fotovoltaicas y células solares, especialmente células solares de emisor selectivo, células solares de envoltura metálica (MWT) y células solares de envoltura emisora (EWT), que comprenden las etapas de

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

(II) hidrofilar la superficie hidrófoba empleando el procedimiento de tratamiento de la superficie del sustrato de silicio de acuerdo con la reivindicación 9;

(III) aplicar al menos una fuente emisora de fósforo en aerosol sobre la superficie hidrófila;

(IV) calentar el sustrato de silicio en contacto con la fuente emisora, formando así emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio o emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato de fósforo en la parte superior de la superficie del sustrato de silicio;

- (V) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo o retirar el vidrio de silicato de fósforo de la superficie del semiconductor de silicio y, a continuación, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo;
- 5 (VI) depositar una capa antirreflectante sobre la capa superior modificada del material de sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo, obteniendo así un sustrato intermedio; y
- (VII) seguir procesando el sustrato intermedio para obtener el dispositivo.
11. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con la reivindicación 9 se emplea en la etapa del proceso (V).
- 10 12. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 10 y 11, **caracterizado porque** una etapa de aislamiento de borde húmedo se lleva a cabo antes de la etapa de proceso (VI), preferiblemente mediante el cual se lleva a cabo el procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con la reivindicación 9 después de la etapa de aislamiento de borde húmedo.
- 15 13. Un procedimiento para fabricar dispositivos que generan electricidad tras la exposición a la radiación electromagnética, preferiblemente células fotovoltaicas y células solares, especialmente células solares de emisor selectivo, células solares de envoltura metálica (MWT) y células solares de envoltura del emisor (EWT), que comprenden las etapas de
- (I) texturizar al menos una superficie principal de un sustrato de silicio con una composición de grabado, generando así una superficie hidrófoba;
- 20 (II) tratar la superficie hidrófoba del sustrato de silicio en una atmósfera caliente que contiene al menos una fuente emisora de fósforo gaseoso, formando así emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio o emisores de fósforo dentro del sustrato de silicio y un vidrio de silicato de fósforo en la parte superior de la superficie del sustrato de silicio;
- (III) modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo o retirar el vidrio de silicato de fósforo de la superficie del sustrato de silicio y, a continuación, modificar la capa superior del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo mediante el procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con la reivindicación 9;
- 25 (IV) depositar una capa antirreflectante sobre la capa superior modificada del sustrato de silicio que contiene los emisores de fósforo, obteniendo así un sustrato intermedio; y
- 30 (V) procesar adicionalmente el sustrato intermedio para obtener el dispositivo.
14. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizada porque** se lleva a cabo una etapa de aislamiento de borde húmedo antes de la etapa de proceso (IV).
15. El procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizada porque** el procedimiento para tratar la superficie de un sustrato de silicio de acuerdo con la reivindicación 9 se lleva a cabo después de la
- 35 etapa de aislamiento del borde húmedo.