



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103038311 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201180037424. X

C11D 7/34(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 01

C11D 7/36(2006. 01)

(30) 优先权数据

C23F 1/24(2006. 01)

61/352, 831 2010. 06. 09 US

H01L 21/461(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 01. 30

CN 101720352 A, 2010. 06. 02,

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101248516 A, 2008. 08. 20,

PCT/IB2011/052418 2011. 06. 01

WO 2008/062953 A1, 2008. 05. 29,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101604615 A, 2009. 12. 16,

W02011/154875 EN 2011. 12. 15

JP 3893104 B2, 2007. 03. 14,

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

CN 1546627 A, 2004. 11. 17,

地址 德国路德维希港

TW 200833871 A, 2008. 08. 16,

(72) 发明人 B·费斯提尔 S·布劳恩

WO 2009/044647 A1, 2009. 04. 09,

A·费森贝克尔

审查员 魏燕

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09K 13/00(2006. 01)

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

含水碱性蚀刻和清洁组合物以及处理硅基材表面的方法

(57) 摘要

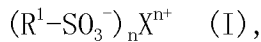
本发明涉及一种用于处理硅基材表面的含水碱性蚀刻和清洁组合物,所述组合物含有:(A)至少一种季铵氢氧化物;和(B)至少一种选自通式(I)至(V)的水溶性酸以及它们的水溶性盐:(R<sup>1</sup>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub>X<sup>n+</sup>(I), R-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(X<sup>n+</sup>)<sub>3-n</sub>(II), (RO-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sub>n</sub>X<sup>n+</sup>(III), RO-PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(X<sup>n+</sup>)<sub>3-n</sub>(IV), 和 [(RO)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>]<sub>n</sub>X<sup>n+</sup>(V);其中n=1或2;X是选自氢或碱金属或碱土金属;R<sup>1</sup>是烯属不饱和的脂族或脂环族结构部分;R是R<sup>1</sup>或烷基芳基结构部分;涉及所述组合物用于处理硅基材的用途,处理硅基材表面的方法,以及制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的方法。

1. 一种含水碱性蚀刻和清洁组合物,所述组合物由以下组分组成:

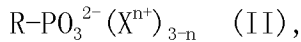
(A) 至少一种季铵氢氧化物;和

(B) 至少一种选自以下的组分:

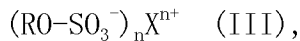
(b1) 通式 I 的水溶性磺酸以及它们的水溶性盐:



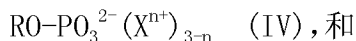
(b2) 通式 II 的水溶性磷酸以及它们的水溶性盐:



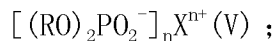
(b3) 通式 III 的水溶性硫酸酯以及它们的水溶性盐:



(b4) 通式 (IV) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐:



(b5) 通式 (V) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐:



其中指数  $n = 1$  或  $2$ ;  $X$  是选自氢、碱金属和碱土金属;  $R^1$  是选自具有 2-5 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂族结构部分,以及具有 4-6 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分;  $R$  是选自具有 2-5 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂族结构部分,具有 4-6 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分,以及烷基芳基结构部分,其中芳基结构部分是选自苯和萘,烷基结构部分是选自亚甲基、乙烷-二基和丙烷-二基,并且在通式 II 中的磷原子直接键连至脂族碳原子上,在通式 III 中的硫原子和在通式 IV 和 V 中的磷原子各自经由氧原子键连至脂族碳原子上,

(C) 任选地,选自以下的至少一种酸:无机矿物酸,以及水溶性羧酸;

(D) 任选地,至少一种碱,其选自含有至少一个氮原子的挥发性的无机碱和有机碱;

(E) 任选地,至少一种氧化剂,其选自水溶性的有机和无机的过氧化物;和

(F) 任选地,至少一种金属螯合剂。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于季铵氢氧化物 (A) 是选自四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于  $R^1$  是选自乙烯基、丙-1-烯-1-基、丙-2-烯-1-基(烯丙基)和  $\alpha$ -甲基-乙烯基,  $R$  是选自乙烯基、丙-1-烯-1-基、丙-2-烯-1-基(烯丙基)、 $\alpha$ -甲基-乙烯基和苄基。

4. 根据权利要求 3 的组合物,其特征在于  $R^1$  是丙-2-烯-1-基(烯丙基)。

5. 根据权利要求 1 的组合物,其特征在于金属螯合剂 (F) 是选自氨基酸二乙酸酯,羟基氨基酸二乙酸酯,以及它们的盐。

6. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其特征在于其 pH 是 8-13。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的含水碱性蚀刻和清洁组合物用于处理硅基材的用途。

8. 根据权利要求 7 的含水碱性蚀刻和清洁组合物的用途,用于硅基材的湿清洁和表面改性步骤。

9. 根据权利要求 7 或 8 的用途,其特征在于硅基材是硅晶片。

10. 根据权利要求 9 的用途,其特征在于硅晶片是用于制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置。

11. 根据权利要求 10 的用途,其特征在於所述装置是光电池和太阳能电池。

12. 根据权利要求 11 的用途,其特征在於所述太阳能电池是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通 (MWT) 太阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池。

13. 根据权利要求 10 的用途,其特征在於电磁辐射是太阳能辐射。

14. 根据权利要求 7 或 8 的用途,其特征在於含水碱性蚀刻和清洁组合物是用于通过蚀刻和氧化改性硅基材表面,除去由磷发射极掺杂产生的磷硅酸盐玻璃和死层,除去由湿边缘分离产生的多孔硅,和 / 或除去已经再污染硅基材表面的残余物。

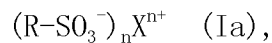
15. 一种处理硅基材表面的方法,所述方法包括以下步骤:

(1) 提供一种含水碱性蚀刻和清洁组合物,其由以下组分组成:

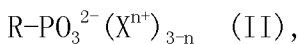
(A) 至少一种季铵氢氧化物;和

(B) 至少一种选自以下的组分:

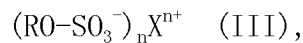
(b1a) 通式 I 的水溶性磺酸以及它们的水溶性盐:



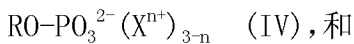
(b2) 通式 II 的水溶性磷酸以及它们的水溶性盐:



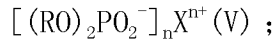
(b3) 通式 III 的水溶性硫酸酯以及它们的水溶性盐:



(b4) 通式 (IV) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐:



(b5) 通式 (V) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐:



其中指数  $n = 1$  或  $2$ ;  $X$  是选自氢、碱金属和碱土金属;  $R$  是选自具有 2-5 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂族结构部分,具有 4-6 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分,以及烷基芳基结构部分,其中芳基结构部分是选自苯和萘,烷基结构部分是选自亚甲基、乙烷 - 二基和丙烷 - 二基,并且在通式 Ia 和 II 中的硫原子和磷原子各自直接键连至脂族碳原子上,在通式 III 中的硫原子和在通式 IV 和 V 中的磷原子各自经由氧原子键连至脂族碳原子上;

(C) 任选地,选自以下的至少一种酸:无机矿物酸,以及水溶性羧酸;

(D) 任选地,至少一种碱,其选自含有至少一个氮原子的挥发性的无机碱和有机碱;

(E) 任选地,至少一种氧化剂,其选自水溶性的有机和无机的过氧化物;和

(F) 任选地,至少一种金属螯合剂;

(2) 使硅基材的至少一个主表面与所述含水碱性蚀刻和清洁组合物接触至少一次,其中接触时间和接触温度足以获得清洁的亲水性表面;和

(3) 从与含水碱性蚀刻和清洁组合物的接触除去至少一个主表面。

16. 根据权利要求 15 的方法,其特征在於硅基材的至少一个主表面与所述含水碱性蚀刻和清洁组合物接触至少两次。

17. 根据权利要求 15 或 16 的方法,其特征在於硅基材是硅晶片。

18. 一种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的方法,所述方法包括以下步骤:

(I) 用蚀刻组合物将硅基材的至少一个主表面纹理化,从而产生疏水性表面;

(II) 使用根据权利要求 15-17 中任一项的处理硅基材表面的方法将所述疏水性表面亲水化；

(III) 将至少一种喷雾式磷发射极源施用到亲水性表面上；

(IV) 加热与所述发射极源接触的硅基材，从而在硅基材内形成磷发射极，或者在硅基材内形成磷发射极和在硅基材表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃；

(V) 改性含有所述磷发射极的硅基材的上层，或从硅半导体表面除去磷硅酸盐玻璃，然后改性含有所述磷发射极的硅基材的上层；

(VI) 在含有磷发射极的硅基材的改性上层的顶部上沉积抗反射层，从而获得中间体；  
和

(VII) 进一步加工所述中间体以获得所述装置。

19. 根据权利要求 18 的制造方法，其特征在于根据权利要求 15-17 中任一项的处理硅基材表面的方法用于工艺步骤 (V) 中。

20. 根据权利要求 18 的制造方法，其特征在于在工艺步骤 (VI) 之前进行湿边缘分离步骤。

21. 根据权利要求 20 的制造方法，其特征在于在湿边缘分离步骤之后进行根据权利要求 15-17 中任一项的处理硅基材表面的方法。

22. 根据权利要求 18-21 中任一项的制造方法，其特征在于所述装置是光电池和太阳能电池。

23. 根据权利要求 22 的制造方法，其特征在于所述太阳能电池是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通 (MWT) 太阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池。

24. 一种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的方法，所述方法包括以下步骤：

(I) 用蚀刻组合物将硅基材的至少一个主表面纹理化，从而产生疏水性表面；

(II) 在含有至少一种气态磷发射极源的加热气氛中处理硅基材的疏水性表面，从而在硅基材内形成磷发射极，或者在硅基材内形成磷发射极和在硅基材表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃；

(III) 根据权利要求 15-17 中任一项的处理硅基材表面的方法，改性含有所述磷发射极的硅基材的上层，或从硅半导体表面除去磷硅酸盐玻璃，然后改性含有所述磷发射极的硅基材的上层；

(IV) 在含有磷发射极的硅基材的改性上层的顶部上沉积抗反射层，从而获得中间体；  
和

(V) 进一步加工所述中间体以获得所述装置。

25. 根据权利要求 24 的制造方法，其特征在于在工艺步骤 (VI) 之前进行湿边缘分离步骤。

26. 根据权利要求 25 的制造方法，其特征在于在湿边缘分离步骤之后进行根据权利要求 15-17 中任一项的处理硅基材表面的方法。

27. 根据权利要求 24-26 中任一项的制造方法，其特征在于所述装置是光电池和太阳能电池。

28. 根据权利要求 27 的制造方法，其特征在于所述太阳能电池是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通 (MWT) 太阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池。

## 含水碱性蚀刻和清洁组合物以及处理硅基材表面的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于处理硅基材表面的新型含水碱性蚀刻和清洁组合物。

[0002] 此外,本发明涉及一种处理硅基材表面的新方法,其中使用所述新型含水碱性蚀刻和清洁组合物。

[0003] 另外,本发明涉及一种制造在暴露于电磁辐射时发电的装置的新方法,其中使用所述新型含水碱性蚀刻和清洁组合物和所述处理硅基材表面的新方法。

[0004] 引用的文件

[0005] 将在本申请中提到的文件的全部内容引入本文供参考。

### 发明背景

[0006] 在太阳能电池的工业生产中,单晶或多晶的硅晶片是主要用锯开从大型坯料切割下来的。这产生了粗糙表面,具有平均表面粗糙度为约 20-30 微米,在本领域中通常称为锯损伤。这种锯损伤通常是由锯线和残余磨料的金属磨损引起的。所以必须进行所谓的锯损伤蚀刻以除去表面粗糙并且将硅晶片表面纹理化。以此方式,在表面上产生一定的粗糙度,所述粗糙度能多次反射在表面上入射的光,从而导致在硅晶片内侧更多地吸收光,即增加光限定作用。

[0007] 在纹理化之后,可以用水或碱性溶液或酸性溶液对纹理化的晶片进行短暂处理。作为替代或另外,可以用含氟化氢的溶液短暂处理进行常规整理操作。氟化氢除去了位于硅晶片表面处的天然氧化物层,伴随着形成硅-氟键。以此方式,产生活化的疏水性硅表面。

[0008] 通过氢氟酸处理作为中间体产生的四氟化硅可以与水反应,产生胶态二氧化硅粒子,这些粒子倾向于粘附到活化硅表面上,并且可以形成点或斑,即所谓的“浑浊”。另外,由于水的表面张力,表面的疏水性导致在清洗步骤期间形成水滴。但是,胶态粒子倾向于在液滴的气体-液体边界上浓缩。在干燥步骤期间,液滴可以沿着硅晶片表面滚动,使得在液滴中所包含的胶态粒子粘附和再次污染硅晶片表面。

[0009] 此外,疏水性硅晶片表面很难被高极性的喷雾式磷发射极源润湿,磷发射极源例如是含水或含醇的磷酸。所以,硅晶片表面必须在其与磷发射极源接触之前被赋予亲水性。

[0010] 在现有技术中已经建议了许多用于处理硅晶片表面的含水碱性蚀刻和清洁组合物。

[0011] 因此,日本专利申请 JP50-158281 公开了四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和过氧化氢的水溶液用于清洁半导体硅晶片表面。

[0012] 美国专利 US4, 239, 661 建议使用含有胆碱和过氧化氢和另外含有非离子性表面活性剂、配合剂的水溶液用于处理和洗涤中间体半导体产品的表面、用于蚀刻金属层和除去正型操作的光致抗蚀剂的用途,非离子性表面活性剂例如是多元醇或聚氧乙烯的脂族酯,配合剂例如是氰化物或乙二胺四乙酸(EDTA)、三乙醇胺、乙二胺或安息香亏。

[0013] 德国专利申请 DE2749636 公开了使用一种含水组合物,其含有 TMAH,过氧化氢,配

合剂例如氢氧化铵或邻苯二酚,作为表面活性剂的氟化化合物例如六氟异丙醇,以及抑制剂,例如氟化铵、磷酸氢铵或氧气。

[0014] 日本专利申请 JP63-048830 公开了在用含有胆碱和过氧化氢的含水组合物进行氢氟酸处理之后从硅基材表面除去金属杂质。

[0015] 日本专利申请 JP63-274149 公开了用含有 TMAH、过氧化氢和非离子性表面活性剂的含水组合物从半导体晶片表面脱脂和除去无机污染物。

[0016] 美国专利 US5, 129, 955 描述了在用含有胆碱或 TMAH 和过氧化氢的水溶液进行氢氟酸处理之后对硅晶片表面进行清洁和亲水化。

[0017] 同样,美国专利 US5, 207, 866 公开了使用这些组合物对单晶硅进行各向异性蚀刻。

[0018] 欧洲专利申请 EP0496602A2 描述了用含有 TMAH、过氧化氢和配合剂、例如磷酸或多磷酸的含水组合物从硅晶片表面除去金属杂质。

[0019] 美国专利 US5, 705, 089 描述了用含水组合物从硅晶片除去金属杂质,所述含水组合物含有 TMAH,过氧化氢,配合剂例如多磷酸,润湿剂例如多元醇,以及阴离子性、阳离子性、非离子性和氟化的表面活性剂,水溶性有机添加剂例如醇、二醇、羧酸、羟基羧酸、多羧酸和多元醇,其也可以被氧化。

[0020] 欧洲专利申请 EP0665582A2 建议了含水组合物作为表面处理组合物用于半导体和用于除去金属离子,所述含水组合物含有 TMAH、过氧化氢和具有至少三个 N-羟基氨基氨基甲酰基的配合剂。

[0021] 美国专利 US5, 466, 389 公开了用含水组合物清洁硅晶片,使得表面微粗糙度降低,所述含水组合物含有 TMAH、过氧化氢、非离子性表面活性剂、配合剂和缓冲组分,缓冲组分是例如无机矿物酸以及它们的盐,铵盐,弱有机酸以及它们的盐,和弱酸以及它们的共轭碱。

[0022] 美国专利 US5, 498, 293 建议为此目的使用含水组合物,其含有 TMAH,过氧化氢,两亲性表面活性剂例如甜菜碱、磺基甜菜碱、氨基酸衍生物、亚氨基二酸、氧化胺、氟烷基磺酸盐或氟化烷基两亲性物质,配合剂,以及丙二醇醚溶剂。

[0023] 美国专利 US6, 465, 403B1 公开了碱性清洁和剥离组合物,其含有 TMAH、过氧化氢、季铵硅酸盐、配合剂、水溶性有机溶剂、以及两亲性、非离子性、阴离子性或阳离子性表面活性剂。

[0024] 美国专利 US6, 585, 825B1 公开了相似的组合物,其另外含有浴稳定试剂,例如弱酸性或碱性化合物,例如水杨酸。

[0025] 美国专利 US6, 417, 147 描述了用于从半导体晶片表面除去污染物的清洁组合物,所述组合物含有 TMAH,过氧化氢,含氟的阴离子性表面活性剂例如按分子计具有至少 6 个碳原子的氟化链烯基磺酸,链烷醇胺,以及非离子性表面活性剂。

[0026] 国际专利申请 W002/33033A1 公开了用于具有金属线和通路的半导体硅晶片的清洁组合物,所述组合物含有 TMAH,过氧化氢,浴稳定剂例如水杨酸,水溶性硅酸盐,配合剂以及有机溶剂。

[0027] 美国专利申请 US2006/0154839A1 公开了含有 TMAH、过氧化氢和亚磷酸酯或次磷酸酯的含水组合物作为剥离和清洁组合物主要用于灰尘残余物的清洁。

[0028] 美国专利申请 US2006/0226122 公开了含水蚀刻组合物,其含有 TMAH、过氧化氢和芳族磺酸,例如苯基磺酸。所述组合物主要用于金属氮化物的选择性润湿蚀刻。

[0029] 美国专利申请 US2010/0319735A1 公开了清洁组合物,其能除去粘附在用于电子装置的基材上的有机污垢和颗粒污垢。所述清洁组合物含有含过渡金属的水溶性盐、螯合剂和过氧化物。另外,所述清洁组合物可以含有碱性试剂,例如氨、四甲基氢氧化铵和四乙基氢氧化铵,阴离子性表面活性剂,例如直链烷基苯磺酸盐、烷基硫酸盐和烷基醚硫酸盐,以及非离子性表面活性剂,例如高级醇的氧化烯加合物。

[0030] 但是,这些现有技术的蚀刻和清洁组合物的亲水化作用需要显著改进,从而能满足制造高效太阳能电池的现代工艺的日益严格的要求。

[0031] 尤其是,硅基材表面、尤其硅晶片表面的不满意的亲水性使得难以均匀分布高极性的喷雾式磷源,这进而导致不满意的磷掺杂,所以导致具有不可接受的低效率的太阳能电池。

[0032] 在除去所述蚀刻和清洁组合物之后,磷发射极源可以在下一个工艺步骤中施用到硅晶片表面的一侧或两侧上。所施用的磷发射极源进行加热,例如在红外加热的带式炉中,从而使磷发射极扩散到硅基材中。

[0033] 在此工艺步骤中,在硅晶片表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃(PSG)的一层或区域以及所谓死层的第二个区域,后者由非电子活性的磷组成。

[0034] 但是,虽然 PSG 层可以基本上通过在下一个工艺步骤中通过氢氟酸处理除去,但是对于死层而言并不是这种情况。死层会损害太阳能的电性能,尤其是降低短路电流和进而损害效率。

[0035] 在现有技术中,气态磷源例如  $\text{POCl}_3$  也可以用于在硅基材中产生磷发射极。在这种情况下,在硅基材的纹理化之后不需要亲水化步骤。但是,与在 PSG 层去除之后剩余的死层相关的问题仍然需要弥补。

[0036] 此外,在磷掺杂之后存在于硅基材的两侧和 / 或边缘上的磷发射极层必须分离,从而防止太阳能电池短路。边缘分离可以通过在金属化步骤之后的激光边缘分离技术进行,或通过湿化学蚀刻进行。

[0037] 湿化学边缘分离是通过将硅基材的后侧和边缘浸入含有氟化氢的组合物中进行的。由于在基材和含有氟化氢的组合物之间的表面张力作用,在前侧上的发射极层并没有暴露于蚀刻。但是,多孔硅的残余物可能保留,其必须在硅基材的进一步加工之前除去。

[0038] 所以,在用于制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的现代工艺中,额外的湿清洁和表面改性步骤以及随后的淋洗和干燥操作是在 PSG 去除步骤和 / 或湿边缘分离步骤之后、且在施加氮化硅 ( $\text{SiN}_x:\text{H}$ ) 抗反射涂层之前进行的,例如通过物理改进的化学气相沉积 (PECVD)。通过这种额外的湿清洁和表面改性步骤,从 PSG 去除步骤和 / 或湿边缘分离步骤留下的和 / 或已经再次污染硅晶片表面的残余物以及死层和 / 或多孔硅残余物被除去,并且表面通过蚀刻和氧化得到改性。

[0039] 十分希望在经济和技术方面,在亲水化步骤中使用的蚀刻和清洁组合物也可以用于额外湿清洁和表面改性步骤。现有技术的蚀刻和清洁组合物可以在一定程度上对于这两种目的都是合适的。但是,仍然需要进一步改进,从而满足太阳能制造者的日益增加的技术和经济要求。

[0040] 发明目的

[0041] 本发明的目的是提供一种新型的含水碱性蚀刻和清洁组合物,其特别适用于处理硅基材表面、尤其是硅晶片的表面,并且不具有现有技术的含水碱性蚀刻和清洁组合物的缺点。

[0042] 另外,新型含水碱性蚀刻和清洁组合物应当具有特别高的清洁效率,从而避免形成浑浊和再污染硅基材表面。

[0043] 此外,所述新型含水碱性蚀刻和清洁组合物应当具有特别强的亲水化作用,从而所得的亲水性表面可以特别好地用高极性喷雾式磷发射极源润湿,所述磷发射极源是例如含水或含醇的磷酸,从而能准确地控制发射极的形成。

[0044] 另外,所述新型含水碱性蚀刻和清洁组合物应当也特别好地适合在 PSG 去除步骤之后进行的额外湿清洁和改性步骤中作为湿清洁和改性组合物。尤其是,在额外的湿清洁和表面改性步骤中,新型碱性蚀刻和清洁组合物应当能基本上完全地不仅除去在 PSG 去除步骤之后留下的和 / 或再污染硅基材表面的那些残余物,而且能除去死层。其应当还能通过蚀刻和氧化改性表面。以此方式,开放电路电流和进而光电池或太阳能电池的效率应当得到显著改进。

[0045] 最后、但并不是不重要,所述新型含水碱性蚀刻和清洁组合物应当也特别适合用于除去在湿边缘分离步骤之后剩余的多孔二氧化硅残余物。

[0046] 本发明的另一个目的是提供一种处理硅基材表面、尤其硅晶片表面的新方法,所述方法不具有现有技术的缺点。

[0047] 另外,所述处理硅基材表面的新方法应当具有特别高的清洁效率,从而避免形成浑浊和再污染硅基材表面。

[0048] 此外,所述处理硅基材表面的新方法应当具有特别强的亲水化作用,从而所得的亲水性表面可以特别好地用高极性喷雾式磷发射极源润湿,所述磷发射极源是例如含水或含醇的磷酸,从而能准确地控制发射极的形成。

[0049] 另外,所述处理硅基材表面的新方法应当也特别好地适合在 PSG 去除步骤之后进行额外的湿清洁和改性步骤。尤其是,额外的湿清洁和表面改性步骤应当能基本上完全地不仅除去在 PSG 去除步骤之后留下的和 / 或再污染硅晶片表面的那些残余物,而且能除去死层。其应当还能通过蚀刻和氧化改性表面。以此方式,开放电路电流和进而光电池或太阳能电池的效率应当得到显著改进。

[0050] 最后、但并不是不重要,所述处理硅基材表面的新方法应当也特别适合用于除去在湿边缘分离步骤之后剩余的多孔二氧化硅残余物。

[0051] 本发明的另一个目的是提供一种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的新方法,所述装置尤其是光电池或太阳能电池,特别是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通 (MWT) 太阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池,所述能在暴露于电磁辐射时发电的装置具有提高效率 and 填充因子 (FF), 并且所述方法应当不再具有现有技术的缺点。

[0052] 发明概述

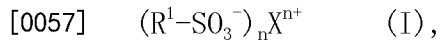
[0053] 因此,发现了一种新型含水碱性蚀刻和清洁组合物,所述组合物含有:

[0054] (A) 至少一种季铵氢氧化物;和

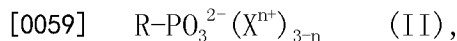
[0055] (B) 至少一种选自以下的组分:



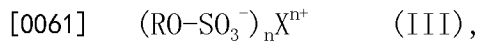
[0056] (b1) 通式 I 的水溶性磺酸以及它们的水溶性盐：



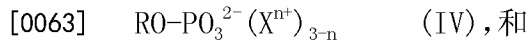
[0058] (b2) 通式 II 的水溶性磷酸以及它们的水溶性盐：



[0060] (b3) 通式 III 的水溶性硫酸酯以及它们的水溶性盐：



[0062] (b4) 通式 (IV) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐：



[0064] (b5) 通式 (V) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐：



[0066] 其中指数  $n=1$  或  $2$ ；符号  $X$  是选自氢、碱金属和碱土金属； $R^1$  是选自具有 2-5 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂族结构部分，以及具有 4-6 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分； $R$  是选自具有 2-5 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂族结构部分，具有 4-6 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分，以及烷基芳基结构部分，其中芳基结构部分是选自苯和萘，烷基结构部分是选自亚甲基、乙烷 - 二基和丙烷 - 二基，并且在通式 II 中的磷原子直接键连至脂族碳原子上，在通式 III 中的硫原子和在通式 IV 和 V 中的磷原子各自经由氧原子键连至脂族碳原子上。

[0067] 在下文中，所述新型含水碱性蚀刻和清洁组合物称为“本发明组合物”。

[0068] 另外，发现了本发明组合物用于处理半导体材料的新用途，所述用途在下文中称为“本发明用途”。

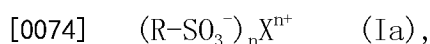
[0069] 此外，发现了一种处理硅基材表面的新方法，所述方法包括以下步骤：

[0070] (1) 提供一种含水碱性蚀刻和清洁组合物，其含有：

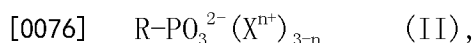
[0071] (A) 至少一种季铵氢氧化物；和

[0072] (B) 至少一种选自以下的组分：

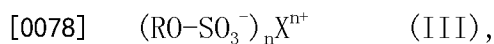
[0073] (b1a) 通式 I 的水溶性磺酸以及它们的水溶性盐：



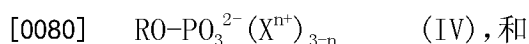
[0075] (b2) 通式 II 的水溶性磷酸以及它们的水溶性盐：



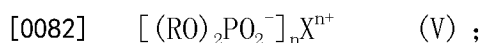
[0077] (b3) 通式 III 的水溶性硫酸酯以及它们的水溶性盐：



[0079] (b4) 通式 (IV) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐：



[0081] (b5) 通式 (V) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐：



[0083] 其中指数  $n=1$  或  $2$ ； $X$  是选自氢、碱金属和碱土金属； $R$  是选自具有 2-5 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂族结构部分，具有 4-6 个碳原子和至少一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分，以及烷基芳基结构部分，其中芳基结构部分是选自苯和萘，烷基结构部分是选自亚甲基、乙烷 - 二基和丙烷 - 二基，并且在通式 Ia 和 II 中的硫原子和磷原子各自直接键连至脂族碳原子上，在通式 III 中的硫原子和在通式 IV 和 V 中的磷原子各自经由氧

原子键连至脂族碳原子上；

[0084] (2) 使硅基材的至少一个主表面与所述含水碱性蚀刻和清洁组合物接触至少一次,其中接触时间和接触温度足以获得清洁的亲水性表面;和

[0085] (3) 从与含水碱性蚀刻和清洁组合物的接触除去至少一个主表面。

[0086] 在下文中,所述处理硅基材表面的新方法称为“本发明处理方法”。

[0087] 此外,发现了一种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的新方法,所述方法包括以下步骤:

[0088] (I) 用蚀刻组合物将硅基材的至少一个主表面纹理化,从而产生疏水性表面;

[0089] (II) 使用本发明处理方法将所述疏水性表面亲水化;

[0090] (III) 将至少一种喷雾式磷发射极源施用到亲水性表面上;

[0091] (IV) 加热与所述发射极源接触的硅基材,从而在硅基材内形成磷发射极,或者在硅基材内形成磷发射极和在硅基材表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃;

[0092] (V) 改性含有所述磷发射极的硅基材的上层,或从所述硅基材表面除去磷硅酸盐玻璃,然后改性含有所述磷发射极的硅基材的上层;

[0093] (VI) 在含有磷发射极的硅基材材料的改性上层的顶部上沉积抗反射层,从而获得中间体;和

[0094] (VII) 进一步加工所述中间体以获得所述装置。

[0095] 在下文中,这种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的新方法称为“本发明的第一制造方法”。

[0096] 最后、但并非不重要,发现了一种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的新方法,所述方法包括以下步骤:

[0097] (I) 用蚀刻组合物将硅基材的至少一个主表面纹理化,从而产生疏水性表面;

[0098] (II) 在含有至少一种气态磷发射极源的加热气氛中处理硅基材的疏水性表面,从而在硅基材内形成磷发射极,或者在硅基材内形成磷发射极和在硅基材表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃;

[0099] (III) 通过本发明处理方法,改性含有所述磷发射极的硅基材的上层,或从所述硅基材表面除去磷硅酸盐玻璃,然后改性含有所述磷发射极的硅基材的上层;

[0100] (IV) 在含有磷发射极的硅基材的改性上层的顶部上沉积抗反射层,从而获得中间体;和

[0101] (V) 进一步加工所述中间体以获得所述装置。

[0102] 在下文中,这种制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的新方法称为“本发明的第二制造方法”。

[0103] 本发明的优点

[0104] 基于上述现有技术,本领域技术人员惊奇地且无法预见地发现本发明目的能通过所述组合物、用途、处理方法和本发明的第一和第二制造方法实现。

[0105] 因此,惊奇的是,本发明组合物不再具有现有技术的用于处理硅基材表面、尤其硅晶片表面的含水碱性蚀刻和清洁组合物的缺点和缺陷。

[0106] 另外,惊奇的是,本发明组合物具有特别高的清洁效率,从而避免形成浑浊和再污染硅基材表面。

[0107] 另外,惊奇的是,本发明组合物具有特别强的亲水化作用,从而所得的亲水性表面可以特别好地用高极性喷雾式磷发射极源润湿,所述磷发射极源是例如含水或含醇的磷酸,从而能准确地控制发射极的掺杂和形成。

[0108] 另外,本发明组合物也特别好地适合在制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置的工艺中的 PSG 去除步骤之后进行的额外湿清洁和改性步骤中作为湿清洁和改性组合物,所述装置尤其是光电池和太阳能电池。尤其是,在额外的湿清洁和表面改性步骤中,本发明组合物能基本上完全地不仅除去在 PSG 去除步骤之后留下的和 / 或已经再污染硅晶片表面的那些残余物,而且能除去死层。其还能通过蚀刻和氧化改性表面。以此方式,开放电路电流和进而光电池或太阳能电池的效率得到显著改进。

[0109] 最后、但并不是不重要,本发明组合物也特别适合用于除去在湿边缘分离步骤之后剩余的多孔二氧化硅残余物。

[0110] 同样,惊奇的是,本发明用途和本发明处理方法不具有现有技术的处理硅基材表面、尤其硅晶片表面的方法的缺点和缺陷。

[0111] 另外,本发明处理方法具有特别高的清洁效率,从而避免形成浑浊和再污染硅基材表面。

[0112] 另外,本发明处理方法具有特别强的亲水化作用,从而所得的亲水性表面可以特别好地用高极性喷雾式磷发射极源润湿,所述磷发射极源是例如含水或含醇的磷酸,从而能准确地控制发射极的掺杂和形成。

[0113] 另外,本发明处理方法特别好地适合在 PSG 去除步骤之后进行额外湿清洁和改性步骤。尤其是,额外的湿清洁和表面改性步骤能基本上完全地不仅除去在 PSG 去除步骤之后留下的和 / 或再污染硅基材表面的那些残余物,而且能除去死层。其还能通过蚀刻和氧化改性表面。以此方式,开放电路电流和进而光电池或太阳能电池的效率得到显著改进。

[0114] 最后、但并不是不重要,本发明处理方法也特别适合用于除去在湿边缘分离步骤之后剩余的多孔二氧化硅残余物。

[0115] 另外,惊奇的是,本发明的第一和第二制造方法不再具有现有技术制造方法的缺点和缺陷,而是获得这样的装置,尤其是光电池或太阳能电池,特别是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通 (MWT) 太阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池,所述装置能在暴露于电磁辐射时以提高的效率和填充因子 (FF) 发电。

[0116] 本发明的详细描述

[0117] 本发明涉及所述的本发明组合物。

[0118] 本发明组合物特别有用地且合适地用于处理硅基材表面,包括硅合金材料,尤其是硅锗合金材料。

[0119] 硅基材可以是无定形的、单晶的或多晶的硅半导体材料。

[0120] 最优选,所述硅基材是硅晶片,其用于制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置,尤其是光电池或太阳能电池。这些硅晶片可以具有不同的尺寸。优选,它们是 100-210mm 正方形或假方形。同样,硅晶片的厚度可以变化。优选,所述厚度是 80-300  $\mu\text{m}$ 。

[0121] 如本领域中公知的那样,硅晶片可以根据公知的和常规的方法制备。因此,硅晶片可以通过将硅坯料或块料切割来生产。单晶坯料例如是用 Czochralski (CZ) 方法生长的,其中通过从装在熔融炉中的熔融的硅缓慢拉出种子轴。也可以使用边缘限定的膜进料生长

(EFG) 或绳 - 带法。多晶硅可以通过将硅物质在恰好高于其熔融温度的温度下加热生产。这使得硅物质一起生长, 形成大块的硅块料, 也称为坯料。这种坯料通常用钢丝锯切割成块料。这些块料最后用带锯切成晶片。但是, 如上所述, 锯损伤蚀刻必须在锯操作之后进行。

[0122] 在硅晶片从切割浆液分离和清洁之后, 通常检查硅晶片的断裂和其它错误, 并将其送到光电池或太阳能电池生产工艺。

[0123] 通常, 所述生产工艺是从纹理化和除去锯损伤开始的。这之后通常是将硅晶片浸入不同的溶液中, 包括含水的碱性和酸性溶液, 从而获得疏水性晶片表面。

[0124] 本发明组合物是一种含水组合物。这表示在下文中所述的组合物的组分能以分子水平完全溶解在水中, 优选去离子水, 最优选超纯水。

[0125] 优选, 将本发明组合物施用于疏水性晶片表面上。

[0126] 优选, 本发明组合物是在下文中所述组分的高度稀释的含水溶液。更优选, 其含有基于所述处理组合物总重量计的 80-99.9 重量%、更优选 82.5-99.8 重量%、最优选 85.5-99.75 重量% 的水。

[0127] 本发明组合物是碱性或碱性的组合物。其 pH 可以在宽范围内变化, 所以可以根据本发明处理方法和制造方法的具体要求容易地和精确地调节。优选, pH 是 8 - 13, 最优选 9 - 12。

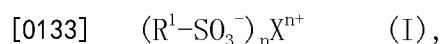
[0128] 本发明组合物的第一种基本组分是至少一种、优选一种季铵氢氧化物 (A)。

[0129] 季铵氢氧化物 (A) 是本领域公知的, 例如参见美国专利申请 US2006/0226122A1, 详见第 2 页 [0025] 段, 第 3 页 [0028] 段, 和第 4 页第 [0037] 段。最优选使用四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和 / 或四乙基氢氧化铵 (TEAH)。

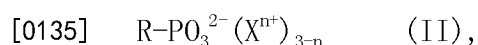
[0130] 季铵氢氧化物 (A) 的浓度也可以在宽范围内变化, 所以, 可以根据本发明处理方法和制造方法的具体要求容易地和精确地调节。优选, 所述浓度是 0.1-5 重量%, 更优选 0.2-4.5 重量%, 最优选 0.3-4 重量%, 所述重量百分比是基于本发明组合物的总重量计。

[0131] 本发明组合物的第二种基本组分是至少一种、优选一种选自以下的组分 (B) :

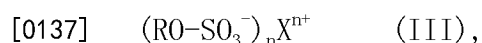
[0132] (b1) 通式 I 的水溶性磺酸以及它们的水溶性盐 :



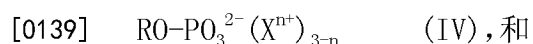
[0134] (b2) 通式 II 的水溶性磷酸以及它们的水溶性盐 :



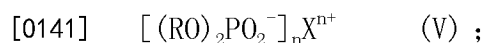
[0136] (b3) 通式 III 的水溶性硫酸酯以及它们的水溶性盐 :



[0138] (b4) 通式 (IV) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐 :



[0140] (b5) 通式 (V) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐 :



[0142] 在本发明中, “水溶性” 表示相应的组分 (B) 以分子水平完全溶解在水中。

[0143] 在通式 I 和 II 中, 指数 n 等于 1 或 2, 优选 1。

[0144] X 是选自氢、碱金属和碱土金属, 优选选自氢和碱金属, 最优选选自氢和钠。

[0145] 通式 I 中的 R<sup>1</sup> 是选自具有 2 - 5 个、优选 2 - 4 个、最优选 2 或 3 个碳原子且具有至少一个、优选一个烯属不饱和双键的脂族结构部分, 和具有 4 - 6 个、优选 5 或 6 个、最优选

选 6 个碳原子且具有至少一个、优选一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分。

[0146] 结构部分 R<sup>1</sup>可以被至少一种惰性的、即非反应性的取代基取代,例如氟或氯,如果这种取代基不损害组分 (b1) 在水中的溶解性的话。更优选,结构部分 R<sup>1</sup>是未取代的。

[0147] 甚至更优选,结构部分 R<sup>1</sup>是选自:

[0148] - 乙烯基;

[0149] - 丙-1-烯-1-基,丙-2-烯-1-基(烯丙基), $\alpha$ -甲基-乙烯基;

[0150] - 丁-1-烯-1-基,丁-2-烯-1-基和丁-1-烯-1-基,2-甲基-丙-1-烯-1-基,丁-2-烯-2-基;

[0151] - 戊-1-烯-1-基,戊-2-烯-1-基,戊-3-烯-1-基和戊-4-烯-1-基;

[0152] - 戊-1-烯-2-基,戊-1-烯-2-基,戊-3-烯-2-基和戊-4-烯-2-基;

[0153] - 戊-1-烯-3-基和戊-2-烯-3-基;

[0154] -3-甲基-丁-1-烯-1-基,3-甲基-丁-2-烯-1-基和3-甲基-丁-3-烯-1-基;

[0155] -3-甲基-丁-2-烯-2-基和3-甲基-丁-3-烯-2-基;

[0156] - 新戊-1-烯-1-基和新戊-2-烯-1-基;

[0157] - 环丁-1-烯-1-基和环丁-2-烯-1-基;

[0158] - 环戊-1-烯-1-基,环戊-2-烯-1-基和环戊-3-烯-1-基;和

[0159] - 环己-1-烯-1-基,环己-2-烯-1-基和环己-3-烯-1-基基团。

[0160] 最优选使用乙烯基、丙-1-烯-1-基、丙-2-烯-1-基(烯丙基)和 $\alpha$ -甲基-乙烯基。

[0161] 所以,最优选使用的组分 (b1) 是选自:乙烯基磺酸,烯丙基磺酸,丙-1-烯-1-基-磺酸,和 $\alpha$ -甲基-乙烯基-磺酸以及它们的钠盐。

[0162] 通式 II-V 中的 R 是选自上述结构部分 R<sup>1</sup>和烷基芳基结构部分,其中芳基结构部分是选自苯和萘,优选苯,烷基结构部分是选自亚甲基、乙烷-二基和丙烷-二基,优选亚甲基,在通式 II 中的磷原子是直接键连至脂族碳原子上,在通式 III 中的硫原子和在通式 IV 和 V 中的磷原子是各自经由氧原子键连至脂族碳原子上。

[0163] 芳基结构部分可以被至少一种惰性的、即非反应性的取代基取代,例如氟或氯,如果这种取代基不会损害组分 (b2) 在水中的溶解性的话。更优选,芳基结构部分是未取代的。

[0164] 所以,最优选使用的组分 (b2) 是选自乙烯基膦酸、烯丙基膦酸、丙-1-烯-1-基-膦酸、 $\alpha$ -甲基-乙烯基-膦酸和苄基膦酸,以及它们的钠盐。

[0165] 最优选使用的组分 (b3) 是选自单乙烯基硫酸酯、单烯丙基硫酸酯、单丙-1-烯-1-基硫酸酯、单- $\alpha$ -甲基-乙烯基硫酸酯和单苄基硫酸酯,以及它们的钠盐。

[0166] 最优选使用的组分 (b4) 是选自单乙烯基磷酸酯、单烯丙基磷酸酯、单丙-1-烯-1-基磷酸酯、单- $\alpha$ -甲基-乙烯基磷酸酯和单苄基磷酸酯,以及它们的钠盐。

[0167] 最优选使用的组分 (b5) 是选自二乙烯基磷酸酯、二烯丙基磷酸酯、二丙-1-烯-1-基磷酸酯、二- $\alpha$ -甲基-乙烯基磷酸酯和二苄基磷酸酯,以及它们的钠盐。也可以使用含有两种不同残基 R 的混合的磷酸酯。

[0168] 本发明组合物中的组分 (B) 的浓度可以在宽范围内变化,所以可以根据本发明相关处理方法和制造方法的具体要求而容易和精确地调节。优选,浓度是 0.001-1.5 重量%,

更优选 0.005-1.25 重量%，最优选 0.01-1 重量%，重量百分比是基于本发明组合物的总重量计。

[0169] 在一个优选实施方案中，本发明组合物另外含有至少一种酸 (C)。优选，酸 (C) 是挥发性的，以致它们能蒸发且不会在较低温度下形成残余物，即低于 200° C 的温度。更优选，使用至少两种、最优选两种酸 (C)。

[0170] 特别优选，酸 (C) 是选自无机矿物酸，最优选盐酸和硝酸，以及水溶性羧酸，最优选甲酸和乙酸。最特别优选使用一种矿物酸 (C) 和一种水溶性羧酸 (C)。

[0171] 本发明组合物中的酸 (C) 的浓度可以在宽范围内变化，所以可以根据本发明相关处理方法和制造方法的具体要求而容易和精确地调节。优选，无机矿物酸 (C) 的浓度是 0.005-2 重量%，更优选 0.01-1.75 重量%，最优选 0.015-1.5 重量%，重量百分比是基于本发明组合物的总重量计。

[0172] 在另一个优选实施方案中，本发明组合物另外含有至少一种、优选一种挥发性的水溶性碱 (D)，其选自含有至少一个氮原子的无机碱和有机碱。

[0173] 更优选，含有至少一个、优选一个氮原子的挥发性水溶性无机碱 (D) 是氨或羟基胺，甚至更优选氨。

[0174] 最优选，挥发性的水溶性有机碱 (D) 是选自甲基胺，二甲基胺，乙基胺，甲基乙基胺，二乙基胺，1-丙基胺，异丙基胺，乙醇胺，二乙醇胺和乙二胺。

[0175] 挥发性的水溶性碱 (D) 的浓度也可以在宽范围内变化，所以可以根据本发明相关处理方法和制造方法的具体要求而容易和精确地调节。优选，浓度是 0.05-3 重量%，更优选 0.075-2.5 重量%，最优选 0.1-2 重量%，重量百分比是基于本发明组合物的总重量计。

[0176] 在另一个优选实施方案中，本发明组合物另外含有至少一种、优选一种氧化剂 (E)，其选自水溶性的有机和无机过氧化物，更优选无机过氧化物。

[0177] 优选，水溶性有机过氧化物 (E) 是选自苜基过氧化物，过乙酸，脲过氧化氢加合物，以及过氧化二叔丁基。

[0178] 优选，无机过氧化物 (E) 是选自过氧化氢、过碳酸盐、过硼酸盐、单过硫酸盐、二过硫酸盐和过氧化钠。

[0179] 氧化剂 (E) 在本发明组合物中的浓度可以在宽范围内变化，所以可以根据本发明相关处理方法和制造方法的具体要求而容易和精确地调节。优选，浓度是 0.1-1.5 重量%，更优选 0.2-1.2 重量%，最优选 0.3-1 重量%，重量百分比是基于本发明组合物的总重量计。

[0180] 在另一个优选实施方案中，本发明组合物含有至少一种金属整合剂 (F)，从而提高组合物将金属离子保留在溶液中的能力和改进金属残余物在硅晶片表面上的溶解。原则上，可以使用任何常规和公知的金属整合剂 (F)，只要其不会不利地干扰本发明组合物的其它组分即可，例如引起分解或不需要的沉淀。

[0181] 优选，金属整合剂 (F) 是选自羧酸，羟基羧酸，氨基酸，羟基氨基酸，膦酸和羟基膦酸，以及它们的盐，含有至少两个羟基的醇和酚，所述化合物含有或不含有至少一个氮原子的官能团。

[0182] 优选，金属整合剂 (F) 的盐是选自：铵盐，尤其是铵盐，甲基铵盐，二甲基铵盐，三甲基铵盐，乙基铵盐，甲基乙基铵盐，二乙基铵盐，甲基二乙基铵盐，三乙基铵盐，1-丙基铵盐，异丙基铵盐，以及乙醇铵，二乙醇铵和亚乙基二铵盐；以及碱金属盐，尤其是钠盐和钾

盐。

[0183] 更优选,金属螯合剂(F)是选自氨基酸二乙酸酯,羟基氨基酸二乙酸酯,以及它们的盐,尤其是甲基甘氨酸二乙酸酯(MGDA;Trilon™ M; $\alpha$ -丙氨酸二乙酸酯), $\beta$ -丙氨酸二乙酸酯,谷氨酸二乙酸酯,天冬氨酸二乙酸酯,丝氨酸二乙酸酯和苏氨酸二乙酸酯,以及它们的盐,特别优选MGDA及其盐;(亚乙基二次氨基)四乙酸(EDTA),亚丁基二胺四乙酸,(1,2-亚环己基二次氨基)四乙酸(CyDTA),二亚乙基三胺五乙酸,乙二胺四丙酸,(羟基乙基)乙二胺三乙酸(HEDTA),N,N,N',N'-乙二胺四(亚甲基膦酸)(EDTMP),三亚乙基四胺六乙酸(TTHA),1,3-二氨基-2-羟基丙烷-N,N,N',N'-四乙酸(DHPTA),甲基亚氨基二乙酸,丙二胺四乙酸,1,5,9-三氮杂环十二烷-N,N',N''-三(亚甲基膦酸)(DOTRP),1,4,7,10-四氮杂环十二烷-N,N',N'',N'''-四(亚甲基膦酸),(DOTP),次氨基三(亚甲基)三膦酸,二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)(DETAP),氨基三(亚甲基膦酸),1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸,二(六亚甲基)三胺膦酸,1,4,7-三氮杂环壬烷-N,N',N''-三(亚甲基膦酸)(NOTP),2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸,次氨基三乙酸(NTA),柠檬酸,酒石酸,戊二酸,糖酸,甘油酸,草酸,邻苯二甲酸,马来酸,扁桃酸,丙二酸,乳酸,水杨酸,5-磺基水杨酸,半胱氨酸和乙酰基半胱氨酸,五倍子酸,以及它们的盐;间苯二酚,鞣酸丙基酯,焦鞣酚和8-羟基喹啉。

[0184] 合适的金属螯合剂(F)的其它例子参见美国申请US2010/0319735A1,第2页[0039]-[0042]段和第7页[0133]-[0143]段。

[0185] 最优选,金属螯合剂(F)含有至少一种具有pKa为10-13的基团,这是因为这些金属螯合剂具有对于含金属的残余物的高亲和性。

[0186] 本发明组合物中的金属螯合剂(F)的浓度可以在宽范围内变化,所以可以根据本发明相关处理方法和制造方法的具体要求而容易和精确地调节。优选,浓度是0.01-5重量%,更优选0.05-2.5重量%,最优选0.1-2重量%,重量百分比是基于本发明组合物的总重量计。

[0187] 最优选,本发明组合物含有上述优选浓度的组分(A)、(B)、(C)和(E),最特别优选(A)、(B)、(C)、(D)和/或(F)和(E),在每种情况下余量是水。

[0188] 本发明组合物的制备没有任何限制,但是可以优选通过向水中加入上述组分(A)和(B)和任选地(C)、任选地(D)和任选地(F)来制备,更优选加入(A)、(B)、(C)和任选地(D)和任选地(F),最优选加入(A)、(B)、(C)和(D),当用于本发明处理方法和本发明制造方法中时,它们的浓度可以高于在本发明组合物中的浓度。以此方式,制得浓缩物,其可以毫无问题地处理和储存,并且可以在其用于本发明处理方法和本发明制造方法中之前用水进一步稀释。优选,组分(E)在使用之前不久加入。

[0189] 为了制备本发明组合物,可以使用常规和标准的混合方法以及抗腐蚀性混合装置,例如搅拌容器、在线溶解器、高剪切高速搅拌机、超声波混合器、均化器喷嘴或逆流混合器。

[0190] 本发明组合物尤其适用于本发明用途。

[0191] 本发明用途涉及处理硅基材,尤其是处理硅晶片。

[0192] 根据本发明用途,硅晶片是用于制造能在暴露于电磁辐射时发电的装置,尤其是用于制造光电池和太阳能电池,特别是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通(MWT)太

阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池。所以,电磁辐射优选是太阳能辐射。

[0193] 根据本发明用途,本发明组合物最优选用于通过蚀刻和氧化改性硅基材表面,除去由磷发射极掺杂产生的磷硅酸盐玻璃和死层,除去由湿边缘分离产生的多孔硅,和/或除去已经再污染硅基材表面的残余物。

[0194] 本发明处理方法使得硅基材的表面、尤其是硅晶片的表面具有亲水性,和/或通过蚀刻和氧化改性硅基材的表面。

[0195] 在本发明处理方法的第一步中,提供含水碱性蚀刻和清洁组合物,优选通过上文所述的方法。

[0196] 所述含水碱性蚀刻和清洁组合物含有至少一种上述季铵氢氧化物 (A)。

[0197] 其另外含有至少一种选自以下的组分 (B) :

[0198] (b1a) 通式 I 的水溶性磺酸以及它们的水溶性盐 :

[0199]  $(R-SO_3^-)_n X^{n+}$  (Ia),

[0200] (b2) 通式 II 的水溶性磷酸以及它们的水溶性盐 :

[0201]  $R-PO_3^{2-} (X^{n+})_{3-n}$  (II),

[0202] (b3) 通式 III 的水溶性硫酸酯以及它们的水溶性盐 :

[0203]  $(RO-SO_3^-)_n X^{n+}$  (III),

[0204] (b4) 通式 (IV) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐 :

[0205]  $RO-PO_3^{2-} (X^{n+})_{3-n}$  (IV), 和

[0206] (b5) 通式 (V) 的水溶性磷酸酯以及它们的水溶性盐 :

[0207]  $[(RO)_2PO_2^-]_n X^{n+}$  (V) ;

[0208] 其中指数  $n=1$  或  $2$ ;  $X$  是选自氢、碱金属和碱土金属;  $R$  是选自具有  $2-5$  个、优选  $2-4$  个、最优选  $2$  或  $3$  个碳原子和具有至少一个、优选一个烯属不饱和双键的脂族结构部分,具有  $4-6$  个、优选  $5$  或  $6$  个、最优选  $6$  个碳原子和具有至少一个、优选一个烯属不饱和双键的脂环族结构部分,以及烷基芳基结构部分,其中芳基结构部分是选自苯和萘,优选苯,烷基结构部分是选自亚甲基、乙烷-二基和丙烷-二基,优选乙烷-二基,并且在通式 Ia 和 II 中的硫原子和磷原子各自直接键连至脂族碳原子上,在通式 III 中的硫原子和在通式 IV 和 V 中的磷原子各自经由氧原子键连至脂族碳原子上。

[0209] 优选,  $R$  是选自上述结构部分 R。

[0210] 最优选,组分 (B) 是选自上述最优选使用的水溶性酸以及它们的水溶性盐 (b1)、(b2)、(b3)、(b4) 和 (b5),和苯基磺酸及其盐。

[0211] 更优选,含水碱性蚀刻和清洁组合物另外含有组分 (C)、(E) 和任选地 (D)。最优选 (C)、(D) 和 (E)。

[0212] 在本发明处理方法的第二步中,使硅基材、优选硅晶片的一个主表面或两个相对的主表面与含水碱性蚀刻和清洁组合物接触至少一次,其中接触温度和接触时间足以获得一个或两个清洁的亲水性表面,接触时间优选是  $30$  秒至  $10$  分钟,接触温度优选是  $20^\circ C-60^\circ C$ 。

[0213] 这可以例如通过将至少一种硅基材、尤其至少一种硅晶片,全部地以水平方式或垂直方式浸入到填充有含水碱性蚀刻和清洁组合物的罐中进行,或通过将至少一种硅基材、优选通过输送辊系统、基本上以水平方式输送通过填充有所述组合物的罐进行。



[0214] 在本发明处理方法的第三个步骤中,从与含水碱性蚀刻和清洁组合物的接触除去至少一个主表面。

[0215] 所述本发明组合物和本发明处理方法可以有利地用于制造各种半导体装置的方法中。最优选,它们用于本发明制造方法中。

[0216] 本发明的第一和第二制造方法获得了半导体装置,尤其是光电池或太阳能电池,它们能在暴露于电磁辐射、尤其是太阳光时发电。

[0217] 本发明的第一和第二制造方法的第一步之前是本领域常规和公知的制造太阳能电池的工艺步骤。

[0218] 在本发明的第一和第二制造方法的第一步中,硅基材、优选硅晶片的至少一个主表面用本领域公知的蚀刻组合物进行纹理化。以此方式,获得疏水性表面。

[0219] 第一步之后可以是中和、淋洗和干燥步骤。

[0220] 在本发明的第一制造方法的第二步中,所述基材的至少一个主表面进行如上所述的本发明处理方法。以此方式,先前的一个或多个疏水性表面被转化成一个或多个亲水性表面。

[0221] 第二步之后也可以是淋洗和干燥步骤。

[0222] 在本发明的第一制造方法的第三步中,将至少一种、优选一种喷雾式磷发射极源、优选液体磷发射极源、特别是稀释的含水或含醇的磷酸施用到一个或多个亲水性表面上。

[0223] 然后,在本发明的第一制造方法的第四步中,与磷发射极源接触的硅基材的一个或多个表面例如在红外加热的带式炉中加热,从而在硅基材内形成磷发射极。在此工艺步骤中,也可以在硅基材的一个或多个表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃 (PSG) 层。

[0224] 在本发明的第一制造方法的第五步中,从硅基材的一个或多个表面除去若存在的 PSG 层,这优选通过氢氟酸处理进行。

[0225] 此任选步骤之后可以是中和、淋洗和干燥步骤。

[0226] 在本发明第一制造方法的第五步中,含有磷发射极的硅基材材料的上层被改性。最优选,所述改性通过本发明处理方法进行。

[0227] 同样,第五步之后可以是淋洗和干燥步骤。

[0228] 在本发明第一制造方法的第六步中,抗反射层沉积在含有磷发射极的硅基材的改性上层的顶部上,从而获得用于进一步加工的中间体。

[0229] 在本发明第一制造方法的进一步工艺过程中,中间体进一步通过本领域常规和公知的制造太阳能电池的工艺步骤加工,从而获得装置、尤其是光电池和太阳能电池,特别是以高产率获得,所述装置能在暴露于电磁辐射时发电,并且具有高效率 and 均匀的外观。

[0230] 在本发明第二制造方法中,硅基材的疏水性表面在含有至少一种气态磷发射极源的加热的气氛中处理,优选  $\text{POCl}_3$ , 从而在硅基材内形成磷发射极,或在硅基材内形成磷发射极和在位于硅基材表面的顶部上形成磷硅酸盐玻璃 (PSG)。

[0231] 优选,热处理是在扩散炉中进行的,尤其是用于扩散应用的管式炉。为此,将硅基材垂直地安装在石英船式夹具中,然后间歇地插入炉中,然后进行间歇处理。

[0232] 然后在本发明第二制造方法的下一个步骤中,所述与气态磷发射极源接触的一个或多个硅基材表面进行加热,例如在红外加热的带式炉中加热。

[0233] 在本发明第二制造方法的下一个步骤中,从一个或多个硅基材表面除去若存在的

PSG 层, 优选通过氢氟酸处理进行。

[0234] 此任选步骤之后可以是中和、淋洗和干燥步骤。

[0235] 在本发明第二制造方法的下一个步骤中, 对含有磷发射极的硅基材的上层进行改性。最优选, 所述改性通过本发明处理方法完成。

[0236] 同样, 此步骤之后可以是淋洗和干燥步骤。

[0237] 在本发明第二制造方法的下一个步骤中, 在含有磷发射极的硅基材的改性上层的顶部上沉积抗反射层, 从而获得用于进一步加工的中间体。

[0238] 在本发明第二制造方法的进一步工艺过程中, 中间体进一步通过本领域常规和公知的制造太阳能电池的工艺步骤加工, 从而以高产率获得获得装置、尤其是光电池和太阳能电池, 特别是选择性太阳能电池, 所述装置能在暴露于电磁辐射时发电, 并且具有高效率 and 均匀的外观。

[0239] 在本发明第一和第二制造方法中, 湿边缘分离步骤可以在抗反射层沉积在含有磷发射极的改性半导体材料顶部上之前进行。然后, 通过湿边缘分离产生的多孔硅以及再污染残余物可以通过本发明处理方法除去。以此方式, 进一步改进了光电池和太阳能电池的应用性能, 特别是选择性发射极太阳能电池、金属电极绕通 (MWT) 太阳能电池和发射极电极绕通 (EWT) 太阳能电池的应用性能。

[0240] 实施例和对比试验

[0241] 实施例 1-3 和对比试验 C1-C5

[0242] 含有烯丙基磺酸钠盐的含水碱性蚀刻和清洁组合物 (实施例 1-3) 和不含烯丙基磺酸钠盐的含水碱性蚀刻和清洁组合物 (对比试验 C2-C5) 和水 (对比试验 C1) 的亲水化效率

[0243] 关于实施例和对比试验, 含水碱性蚀刻和清洁组合物是通过将它们组分溶解在超纯水中制备的。相应组成列在表 1 中。

[0244] 表 1: 实施例 1-3 和对比试验 C2-C5 的含水碱性蚀刻和清洁组合物的重量百分比组成

[0245]

CE. <sup>a)</sup> / Ex. <sup>b)</sup>	水 (%)	TMAH <sup>c)</sup> (%)	HAc <sup>d)</sup> (%)	NH <sub>3</sub> (%)	HCl (%)	烯丙基磺酸 (%)	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

[0246] a) CE. = 对比试验；

[0247] b) Ex. = 实施例；

[0248] c) TMAH= 四甲基氢氧化铵；

[0249] d) Hac= 乙酸

[0250] 关于润湿实验、即检测亲水化效率，将 1 重量份的对比试验 C2-C5 和实施例 1-3 的各个组合物用 6 重量份的超纯水和 1 重量份的过氧化氢（30 重量 % 在水中）稀释，从而在每种情况下获得含水碱性蚀刻和清洁组合物，其具有过氧化氢含量为 0.83 重量 %，基于相应组合物的总重量计。

[0251] 所述稀释的组合物和水的亲水化效率如下检测。

[0252] 于 40℃，将具有通过氢氟酸处理而被赋予疏水性的表面的硅晶片块料浸入水中（对比试验 C1）和浸入通过稀释对比试验 C2-C5 和实施例 1-3（参见表 1）的组合物所获得的组合物中，达到 2 分钟。然后，硅晶片块料进行淋洗和干燥。

[0253] 在每种情况下，六个 200 μl 磷酸液滴（2 重量 % 在醇中）滴到每个经干燥的硅晶片块料的相同表面上。在每种情况下，六个扩散液滴的各自面积在 5 分钟扩散时间之后通过软件支持的照片图像处理检测。在每种情况下计算校准的平均面积值和校准的标准偏差。为了清楚起见，所得的平均面积值与作为参比的 1 欧元硬币的面积进行比较，1 欧元硬币的面积定义为 100%。所获得的数值汇总在表 2 中。

[0254] 表 2: 水（对比试验 C1）以及对比试验 C2-C5 和实施例 1-3 的稀释组合物的亲水化效率，作为在参比 1 欧元硬币面积基础上的百分比

[0255]

CE. <sup>a)</sup> / Ex. <sup>b)</sup>	亲水化效率（占 1 欧元硬币面积的 %）
C1	22.70

C2	82.72
C3	50.86
C4	74.31
C5	78.42
1	51.26
2	101.96
3	62.10

[0256] a) CE. = 对比试验；

[0257] b) Ex. = 实施例

[0258] 尽管对比试验 C2、C4 和 C5 的稀释组合物显示出比实施例 1 和 3 的稀释组合物更高的润湿效率，但是它们不能用于制造光电池或太阳能电池的工业方法中，这是因为它们在加工条件下是不稳定的。此外，所述稀释组合物的蚀刻效果引起亲水化表面的质量较差。另外，所述蚀刻和清洁结果难以重现。这同样适用于对比试验 C3 的组合物。此外，对比试验 C2-C5 的所有稀释组合物不能在 PSG 去除步骤之后进行的额外湿清洁和改性步骤中用作润湿清洁和改性组合物。

[0259] 与此相比，实施例 1-3 的稀释组合物是特别稳定的。尤其是，由于它们具有优异的缓冲能力，当在宽范围内提高酸浓度时，所述稀释组合物的 pH 不会改变。所以，它们的亲水化效率在制造光电池或太阳能电池的工业方法的条件下能保持稳定。此外，它们获得了平滑的蚀刻表面，具有有利的微观粗糙度。另外，蚀刻和清洁结果能以优异的方式重现。最后，但并非不重要，它们特别适合在 PSG 去除步骤之后进行的额外湿清洁和改性步骤中用作润湿清洁和改性组合物。

[0260] 实施例 4

[0261] 使用实施例 2 的稀释组合物以中试规模制造太阳能电池

[0262] 在中试规模生产线中制造太阳能电池。在相应的工艺步骤中，其中使用实施例 2 的稀释组合物，用对碱稳定的输送辊将硅晶片以水平方式输送经过蚀刻和清洁浴。

[0263] 硅晶片的相应表面用含有氢氟酸的含水酸性蚀刻组合物进行纹理化。以此方式，获得疏水性表面。然后，疏水性硅晶片进行中和、淋洗和干燥。

[0264] 然后，将疏水性硅晶片于 40° C 输送经过含有实施例 2 稀释组合物的浴，其输送速度使得每个硅晶片与稀释组合物接触 2 分钟。以此方式，晶片的先前的疏水性表面被转化成亲水性表面。然后，硅晶片进行淋洗和干燥。

[0265] 在以下步骤中，磷酸（2 重量 % 在醇中）作为液体磷发射极源施用到硅晶片的亲水性表面上。

[0266] 然后，被液体发射极源涂覆的硅晶片表面进行加热，从而在硅基材料内形成磷发射极，和在硅晶片表面的顶部上形成 PSG 层。

[0267] 然后，从硅晶片表面通过 10% 氢氟酸处理除去 PSG 层。然后，硅晶片进行中和、淋

洗和干燥。

[0268] 在下一个步骤中,通过用实施例 2 的稀释组合物于约 50° C 处理晶片 2 分钟,从每个硅晶片的相应表面除去 PSG 残余物和改性。然后,硅晶片用 1% 氢氟酸处理、淋洗和干燥。

[0269] 然后,通过物理改进的化学气相沉积 (PECVD),将氢掺杂的氮化硅层施用到硅晶片的改性表面之一的顶部上,作为钝化和抗反射层,从而获得中间体。

[0270] 然后,中间体通过本领域常规和公知的制造太阳能电池的工艺步骤进一步加工,以高产率得到太阳能电池,其具有高效率 and 均匀的外观。

[0271] 如此获得的太阳能电池的电性能的检测获得了优异的结果,显示出与通过现有技术方法制造的太阳能电池的效率相比,电池效率提高了 0.1-0.4%。