



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 531**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07834602 .0**
96 Fecha de presentación : **20.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2070128**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Método de fabricación de células solares de silicio cristalino con pasivación superficial mejorada.**

30 Prioridad: **25.09.2006 NL 2000248**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2011

73 Titular/es:
ECN Energieonderzoek Centrum Nederland
Westerduinweg 3
1755 LE Petten, NL

72 Inventor/es: **Komatsu, Yuji;**
Geerligts, Lambert, Johan y
Mihailetchi, Valentin, Dan

74 Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 359 531 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

Método de fabricación de células solares de silicio cristalino con pasivación superficial mejorada.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la producción de células solares. Más particularmente se refiere a un método de células solares de silicio cristalino de fabricación comprendiendo un estrato de pasivación de óxido de silicio y un recubrimiento dieléctrico.

10 Antecedentes

15 Las células solares hechas de silicio cristalino múltiple o simple están normalmente provistas de un recubrimiento dieléctrico en un lado frontal (es decir, el lado incidente de luz) para conducir la luz incidente eficazmente al estrato semiconductor. Tal recubrimiento dieléctrico es frecuentemente referido como película de revestimiento antirreflexión (ARC).

20 El rendimiento de una célula solar está en gran medida influido por el grado de supresión de recombinación de los portadores fotogenerados en la interfaz entre el estrato semiconductor y la película ARC. La supresión de recombinación de los portadores fotogenerados se realiza normalmente usando la llamada pasivación de superficie.

25 Frecuentemente se utiliza como película ARC para la célula solar de silicio multi-cristalino una película de nitruro de silicio porque tiene un buen efecto antirreflectante y se puede esperar un efecto de pasivación de superficie suficiente. También se usa para células solares de silicio cristalino simple por la misma razón. Alternativamente, se usa una película térmica de óxido, en cuyo caso puede esperarse que la pasivación de superficie sea más eficaz que por nitruro de silicio.

30 Normalmente, una película térmica de óxido con pasivación de superficie suficiente requiere un proceso de alta temperatura (aproximadamente 1000°C), que deteriorará la eficiencia de las células solares. Adicionalmente, el índice de refracción de la película térmica de óxido (1.45) es demasiado bajo para el ARC apropiado para células solares de silicio.

35 En células solares de silicio cristalino, un estrato de campo posterior de superficie (BSF) se forma normalmente por recubrimiento y aleación mediante tratamiento térmico de una pasta de aluminio en el lado posterior. El espesor de la célula solar de silicio cristalino ciertamente se reducirá más en el futuro debido a una reducción de la materia prima del silicio. Esto llevará a una eficacia peor del estrato BSF ya que éste plegará el sustrato fino y también reducirá la reflexión interna en el lado posterior. Hoy en día, para reemplazar el estrato BSF, una película dieléctrica, tal como una película de nitruro de silicio, o una película de óxido de silicio térmica se adopta con un área parcialmente eliminada para electrodos del lado posterior. Como se ha mencionado anteriormente, una película de nitruro de silicio puede proporcionar un buen efecto de pasivación y una película térmica de óxido puede ser aún mejor. Adicionalmente, estas películas dieléctricas pueden mejorar la reflexión interna en el lado posterior de las células solares en comparación con el BSF de aluminio.

45 Requisitos para una película dieléctrica depositada en un sustrato semiconductor para una célula solar de silicio cristalino son:

- formable a temperatura relativamente baja
- efecto de pasivación alto
- 50 • efecto de antirreflexión cuando se forma en el lado anterior
- efecto de antirreflexión o realce de la reflexión interna cuando se forma en el lado posterior.

55 Para este tipo de película dieléctrica, cuando se usa para un efecto de antirreflexión óptima, el índice de refracción debería ser inferior al del silicio (3.3) y superior al de la resina de embalaje o vidrio de cobertura (1.4~1.6). La película de nitruro de silicio puede satisfacer la mayor parte de las condiciones mencionadas, pero su efecto de pasivación es inferior a aquel de una película de óxido térmico. Un óxido térmico fino puede ser insertado entre el silicio y el nitruro de silicio, para satisfacer las condiciones anteriormente descritas, sin reducir ni el efecto óptico antirreflexión en la parte frontal ni aumentar la reflexión interna en la parte trasera a pesar del bajo índice de refracción (1.45) del óxido térmico. Una película de óxido térmico con pasivación de superficie suficiente requiere un proceso de alta temperatura (aproximadamente 1000°C), que deteriorará la eficiencia de las células solares. No obstante, es muy difícil formar un óxido térmico suficientemente fino (<70 nm) con una buena pasivación de superficie y bajo un buen control. Una posibilidad es proporcionar una película de óxido térmico en el sustrato de silicio y luego rebajar la película de óxido térmico mediante grabado, pero en este caso es imposible crear una película de óxido térmico con un espesor uniforme. 65 Aunque la oxidación térmica a temperaturas inferiores (alrededor de 800°C) puede formar una película de óxido fina hasta cierto punto, su efecto de pasivación de superficie es normalmente bajo y a veces incluso inferior al de una película de nitruro de silicio.

ES 2 359 531 T3

El documento EP-A-0 729189 describe un método para producir silicio para aplicaciones de células solares.

Resumen

5 Es un objetivo de la presente invención el proporcionar un método de fabricación de una célula solar de silicio cristalino como se nombra en la reivindicación 1, con un sustrato de silicio y una estructura doble estratificada para la pasivación de superficie, donde se mejora la eficiencia de la célula solar.

10 El objeto se consigue mediante un método de fabricación de una célula solar de silicio cristalino, comprendiendo:

- 10 - proporcionar un sustrato de silicio cristalino con un lado anterior y un lado posterior;
- 15 - formar una fina película de óxido de silicio en al menos uno de los lados anterior y posterior mediante remojo del sustrato de silicio cristalino en una solución química;
- 15 - formar una película de revestimiento dieléctrico en la fina película de óxido de silicio en al menos uno de los lados anterior y posterior.

20 En el método según una forma de realización, una película de revestimiento dieléctrico y una fina película de óxido de silicio se fabrica en el lado anterior y/o en el lado posterior del sustrato. La fina película de óxido de silicio se forma por remojo del sustrato de silicio cristalino en una solución química. El proceso de remojo se controla bien y se realiza a una temperatura relativamente baja (<150°C). Así, la formación de este estrato no afectará las propiedades semiconductoras del (ya dopado) sustrato. Además, el efecto de pasivación es comparable o incluso mejor que el de un óxido térmico. También se puede formar un fino estrato uniforme de óxido de silicio usando una solución química para oxidación.

30 Cabe destacar que puede que el sustrato de silicio cristalino que es proporcionado esté ya parcialmente procesado. Además, se puede proporcionar un sustrato de silicio que se encuentre parcialmente protegido de ser oxidado, por ejemplo, por un nitruro de silicio u otra película que cubra parcialmente la superficie.

35 Preferiblemente, la película de revestimiento dieléctrico estará actuando como recubrimiento antirreflectante cuando se forme en el lado anterior, y estará actuando como recubrimiento antirreflectante o de reflexión interna cuando se forme en el lado posterior, dependiendo de si el módulo solar es bifacial o no, respectivamente.

40 En la forma de realización la fina película de óxido de silicio se forma con un espesor de 0.5-10 nm. Cabe destacar que en una superficie de silicio desprotegida a temperatura ambiente crecerá una película del llamado "óxido nativo". Esta delgadísima película (aprox. 0.5 nm de grosor) no tiene propiedades de pasivación buenas. Por lo tanto, según una forma de realización, la película de óxido nativo se quita, después de lo cual una nueva película de óxido de silicio se crea mediante remojo del sustrato cristalino en una solución química. La fina película de óxido de silicio desempeñará su tarea de pasivación y será transparente para la luz incidente en el lado anterior de la célula solar.

45 En la forma de realización, la película de óxido de silicio se forma por tratamiento del sustrato de silicio cristalino en la solución química a una temperatura por debajo de 150°C. Esta baja temperatura evitará una disminución en la calidad de las propiedades de semiconductor. Preferiblemente la temperatura es aproximadamente temperatura ambiente, de modo que los ajustes de temperatura puedan conseguirse muy fácilmente.

50 La solución química puede comprender ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ozono, ácido acético, agua en ebullición, o hidruro de amonio o una combinación de estos.

55 La fina película de óxido se puede formar mediante una reacción electroquímica mejorada. Esto tiene la ventaja de reducir el tiempo de oxidación y la concentración de la solución.

En una forma de realización, la película de recubrimiento dieléctrico comprende hidrógeno. La película de recubrimiento dieléctrico puede comprender por ejemplo nitruro de silicio o carburo de silicio amorfo incluyendo hidrógeno.

60 En otra forma de realización, después de la formación de la película de recubrimiento dieléctrico, el método comprende el recocido. La temperatura de recocido es preferiblemente a más de 50°C por encima de la temperatura de deposición de la película de recubrimiento dieléctrico. Este método permite al hidrógeno de dicho estrato de recubrimiento dieléctrico emitirse y penetrar la fina película de óxido de silicio, reaccionando con los estados de imperfección presentes en la superficie del semiconductor o en la película de óxido de silicio, aumentando así el efecto de pasivación del silicio cristalino.

65 La película de recubrimiento dieléctrico, cuando actúa como una película de recubrimiento antirreflexión, tiene preferiblemente un índice de refracción entre 1.8-3.0, ya que debería ser inferior al del silicio (3.3) y superior al de la resina de embalaje o vidrio de cobertura (1.4~1.6).

Breve descripción de los dibujos

Más ventajas y características de la presente invención se aclaran basándose en una descripción de varias formas de realización, en la que se hace referencia a los dibujos anexos, en los que:

Figura 1 muestra un ejemplo de una formación práctica de una célula solar según el estado de la técnica;

Figura 2 muestra un flujograma de un proceso de fabricación de un estado de la técnica correspondiente a la célula solar de la figura 1;

Figura 3 muestra un ejemplo de una formación práctica de una forma de realización de la célula solar;

Figura 4 muestra un flujograma de un posible proceso de fabricación según el estado de la técnica;

Figura 5 muestra un flujograma de un proceso de fabricación según una forma de realización de la invención.

Descripción detallada de formas de realización ejemplares

Para explicar los beneficios de la invención, abajo se describen algunos ejemplos de células solares usando métodos conocidos y usando el método según la forma de realización de la invención. Las obleas seleccionadas para estos ejemplos prácticos consisten en un sustrato de silicio (Si) multicristalino tipo N con una resistividad de 0.3~1.5 Ohmio-cm. Las obleas fueron cortadas de un lingote fundido que se cortó previamente a 12.5 x 12.5 cm². Las obleas se dividen en cuatro grupos, cada grupo tiene 25 obleas. De aquí en adelante, los grupos se nombran como grupo A, grupo B, grupo C, y grupo D.

El grupo A es el grupo de referencia de una célula solar de silicio multicristalino convencional cuya pasivación de superficie se obtiene mediante el estrato de recubrimiento de antirreflexión de nitruro de silicio. La estructura de las células solares se muestra en la figura 1 y sus pasos de proceso de fabricación se muestran en la figura 2. La célula solar 100 comprende un sustrato de silicio 101 con un estrato posterior de fósforo difundido 103 y un estrato anterior de boro difundido 102. En ambos lados del sustrato 101, se forma una película de nitruro de silicio; véase la película de nitruro de silicio del lado posterior 105 y la película de nitruro de silicio del lado anterior 104. A ambos lados se han fabricado los electrodos 106,107. Las condiciones específicas del proceso en cada paso del proceso se muestran en la figura 2. En un primer paso 201 un sustrato de silicio tipo N se obtiene, por ejemplo, cortando una oblea de un lingote. Luego en un paso 202, se realiza una superficie texturizada usando una solución química de NaOH. Después, en un paso 203, el boro se difunde en el sustrato en el lado anterior, a una temperatura de 900-950°C. Esto puede hacerse usando, por ejemplo, una configuración posterior donde dos sustratos se colocan con sus lados posteriores prensados juntos. Luego en un paso 204 se difunde el fósforo en el lado posterior, a una temperatura de 850-880°C con una configuración anterior con anterior donde dos sustratos se colocan con sus lados anteriores prensados juntos. A un paso 204 le sigue un paso 205 en el que el sustrato se sumerge en una solución de ácido fluorhídrico para eliminar el óxido nativo de la superficie antes de la deposición de estrato antirreflectante. Luego, se deposita el nitruro de silicio (SiN) (en un paso 206) en el lado anterior usando deposición de vapor químico realizada por plasma (PECVD) a 300-500°C con gases mezclados de SiH₄/NH₃/N₂. En un paso siguiente 207, el nitruro de silicio se deposita también en el lado posterior usando PECVD a 300-500°C con gases mezclados de SiH₄/NH₃/N₂. Finalmente en un paso 208, se lleva a cabo una serigrafía usando una mezcla de pastas de plata y aluminio para el lado anterior y una pasta de plata para el lado posterior como sabe el experto en la materia. Después de la serigrafía se usa una combustión simultánea (recocido térmico) de las pastas anterior y posterior a una temperatura entre 750-950°C.

La figura 3 muestra un ejemplo de una célula solar 300 según el estado de la técnica. La célula solar 300 es escogida de entre un grupo de referencia, referido como grupo B. La célula solar 300 comprende un sustrato de silicio 301 con un estrato posterior de fósforo difundido 303 y un estrato anterior de boro difundido 302. En ambos lados del sustrato 301, se forma una película de nitruro de silicio; véase la película de nitruro de silicio del lado posterior 305 y la película de nitruro de silicio del lado anterior 304. A ambos lados se fabrican los electrodos 306, 307. En comparación con la célula solar de la figura 1, entre el sustrato 301 y las películas de nitruro de silicio 304, 305, se forman estratos de óxido térmico 308, 309 *in situ*.

Figura 4 muestra un flujograma de un proceso de fabricación del grupo B. La condición específica del proceso en cada paso del proceso es como sigue:

paso 401: igual que el paso 201.

paso 402: igual que el paso 202.

paso 403: igual que el paso 203.

paso 404: igual que el paso 204.

ES 2 359 531 T3

En la fase 405 se crea una película de óxido de silicio 20 nm usando un proceso de oxidación térmica calentando el sustrato en un horno de tubo a una temperatura de entre 850-900°C.

paso 406: igual que el paso 206.

paso 407: igual que el paso 207.

paso 408: igual que el paso 208.

El grupo C es el ejemplo típico de la invención. El proceso de fabricación es el mismo que el del grupo B excepto que las películas de óxido de silicio 308, 309, como se muestra en la figura 3, se forman por remojo de las obleas en una solución química de 68% ácido nítrico a temperatura ambiente con una duración de 15 minutos. El espesor del óxido de silicio creado es de 1.4 nm. La figura 5 es un flujograma que muestra un ejemplo del proceso de fabricación según esta forma de realización. La condición específica del proceso a cada paso del proceso es como sigue:

paso 501: igual que el paso 201.

paso 502: igual que el paso 202.

paso 503: igual que el paso 203.

paso 504: igual que el paso 204.

paso 505: igual que el paso 205.

En la fase 506 se crea una película de óxido de silicio con un espesor de 1.4 nm mediante remojo de las obleas en una solución química de 68% ácido nítrico a temperatura ambiente con una duración de 15 minutos.

paso 507: igual que el paso 206.

paso 508: igual que el paso 207.

paso 509: igual que el paso 208.

En otra forma de realización de la invención, el proceso de fabricación es el mismo que el del grupo B como se muestra en figura 3, excepto que la película de óxido de silicio 308, 309 se desarrolla por remojo de las obleas en una solución química de 68% de ácido nítrico a una temperatura de 120°C con una duración de 15 minutos. Las células solares que resultan de esta forma de realización son referidas como grupo D.

Las propiedades de las células solares se clasifican según la condición de IEC 60904 como sabrá el experto en la materia. Los valores calculados según el promedio de los parámetros de la célula solar se muestran en la tabla I para cada uno de los grupos mencionados arriba, donde Jsc es la corriente de circuito corto, Voc es el voltaje de circuito abierto y FF es el Factor de relleno.

Grupo	Método de pasivación de la superficie Si	Jsc [mA/cm ²]	Voc [mV]	FF [%]	Eficiencia [%]
A	SiN	32.4	577	69.7	13.0
B	Óxido térmico/SiN	31.5	599	74.5	14.1
C	Óxido químico generado a temperatura ambiente/SiN	31.7	620	75.6	14.8
D	Óxido químico generado a 120°C/SiN	31.7	624	75.7	14.9

ES 2 359 531 T3

Comparando el grupo A con los grupos C y D, uno puede ver que el Voc y la eficiencia de conversión de potencia son mejoradas. Debido al fino estrato intermedio de óxido de silicio entre el del nitruro de silicio antirreflectante y la superficie semiconductor de los grupos C y D, la pasivación de la superficie del semiconductor se mejora considerablemente reduciendo la probabilidad de recombinación de cargas fotogeneradas.

5

Comparando el grupo B con los grupos C y D, uno puede ver que el Voc y la eficiencia de la potencia se mejora posteriormente como resultado de una mejor pasivación del fino óxido químico comparado con el óxido térmico.

10

Adoptando la invención anteriormente descrita, se consigue una mejora de 0.8-1.9 puntos en la eficiencia de conversión de potencia en comparación con el proceso convencional de la célula solar de sustrato multicristalino tipo N.

15

Se entenderá que a los expertos en la técnica se les ocurran variantes al leer el texto anterior. Se considera que dichas variantes se encuentran dentro del campo de la invención como se describe en las reivindicaciones anexas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 359 531 T3

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de una célula solar de silicio cristalino, comprendiendo:

- proporcionar un sustrato de silicio cristalino con un lado anterior y un lado posterior;
- remojo del sustrato de silicio cristalino en una solución química formando una fina película de óxido de silicio en al menos uno de dichos lados anterior y posterior;
- formar una película de recubrimiento dieléctrico en dicha fina película de óxido de silicio en al menos uno de dicho lado anterior y dicho lado posterior, donde dicha fina película de óxido de silicio se forma por tratamiento de dicho sustrato de silicio cristalino en dicha solución química a una temperatura bajo 150°C y donde dicha fina película de óxido de silicio se forma con un espesor de 0.5-10 nm.

2. Método según la reivindicación 1, donde dicha temperatura es temperatura ambiente.

3. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha solución química comprende al menos una solución seleccionada del grupo que consiste en:

- A. una solución que contiene ácido nítrico,
- B. una solución que contiene peróxido de hidrógeno,
- C. una solución que contiene ácido sulfúrico,
- D. una solución que contiene ácido clorhídrico,
- E. una solución que contiene ozono,
- F. una solución que contiene ácido acético,
- G. una solución que contiene agua en ebullición,
- H. una solución que contiene hidruro de amonio.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha fina película de óxido se forma por una reacción electroquímica mejorada.

5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha película de recubrimiento dieléctrico comprende hidrógeno.

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha película de recubrimiento dieléctrico comprende nitruro de silicio incluyendo hidrógeno, o carburo de silicio amorfo incluyendo hidrógeno.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde después de la formación de dicha película de recubrimiento dieléctrico, el método comprende recocido.

8. Método según la reivindicación 7, donde una temperatura de recocido es más de 50°C superior a una temperatura de deposición de dicha película de recubrimiento dieléctrico.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha película de recubrimiento dieléctrico tiene un índice de refracción entre 1.8-3.0.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha película de recubrimiento dieléctrico, al menos en uso, funciona como una película de recubrimiento antirreflexión.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde dicha película de recubrimiento dieléctrico, al menos en uso, funciona como una película de recubrimiento de reflexión interna.

Fig 1

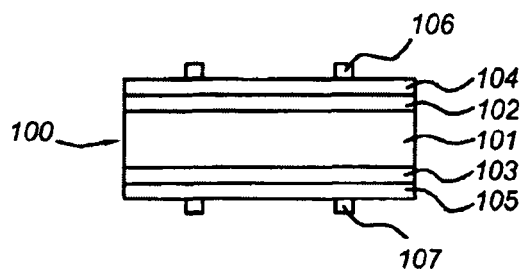


Fig 2

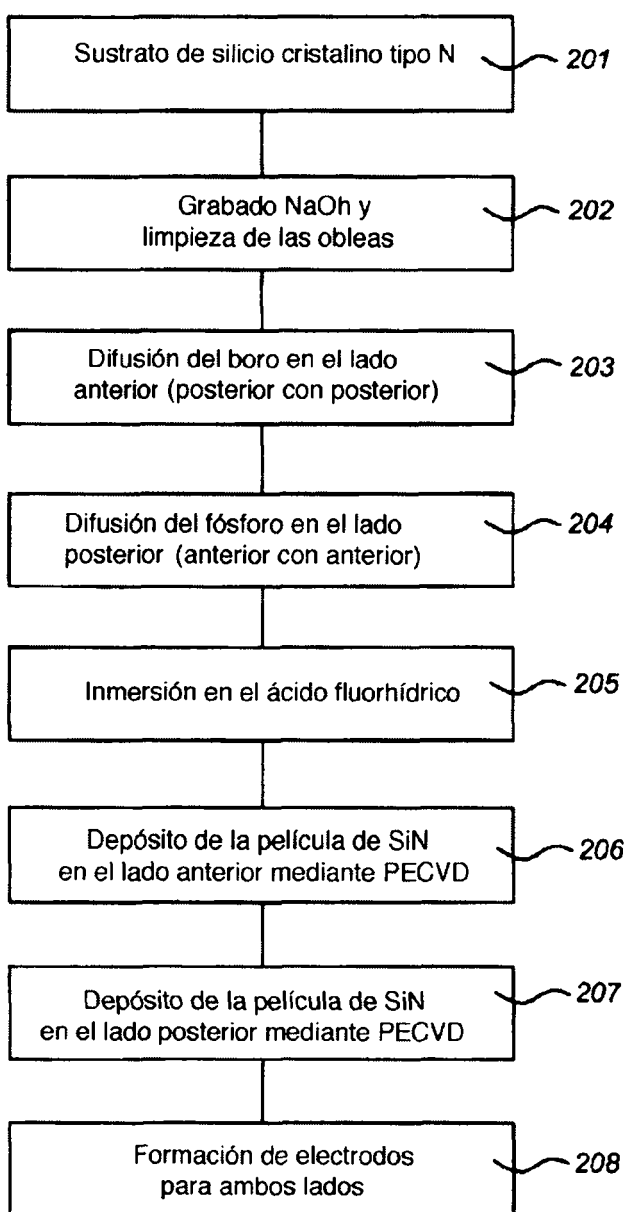


Fig 3

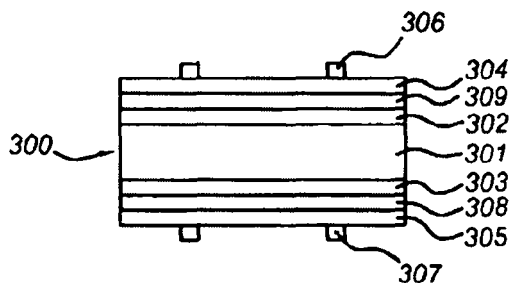


Fig 4

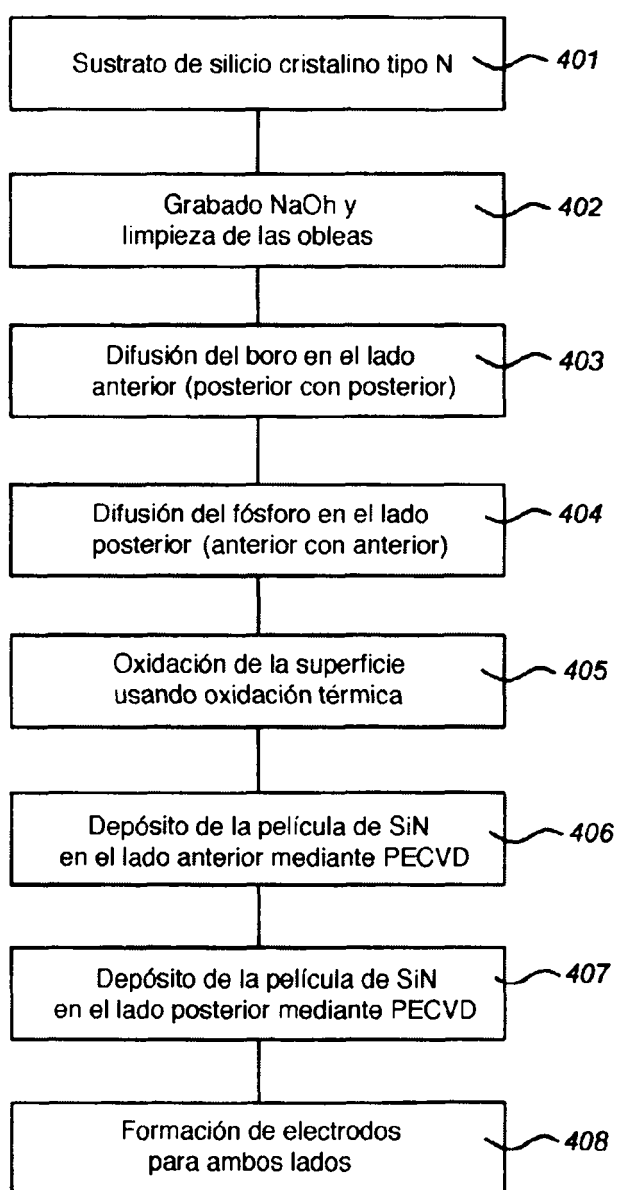


Fig 5

