



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 697**

51 Int. Cl.:  
**H01L 31/075** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04747712 .0**

96 Fecha de presentación : **12.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1650812**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.04.2006**

54 Título: **Célula solar de película delgada basada en silicio.**

30 Prioridad: **24.07.2003 JP 2003-279491**  
**17.10.2003 JP 2003-358362**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.10.2011**

73 Titular/es: **KANEKA CORPORATION**  
**2-4, Nakanoshima 3-chome**  
**Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8288, JP**

72 Inventor/es: **Sawada, Toru;**  
**Koi, Yohei;**  
**Sasaki, Toshiaki;**  
**Yoshimi, Masashi;;**  
**Goto, Masahiro y**  
**Yamamoto, Kenji**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 366 697 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**

Célula solar de película delgada basada en silicio.

**Campo de la técnica**

- 5 La presente invención se refiere a una celda solar de película delgada basada en silicio, y en particular a una celda solar de película delgada que permite la demostración del efecto de captura de la luz mediante la disposición de una capa que tiene un índice de refracción más pequeño que un índice de refracción de la capa de conversión fotoeléctrica en el lado posterior de una capa de conversión fotoeléctrica observado desde el lado incidente de la luz.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 En los últimos años, han llegado a usarse varias células solares de película delgada, además de células solares de película delgada amorfa convencional, también se han desarrollado células solares de película delgada cristalina y además también se empiezan a utilizar células solares de película delgada híbrida obtenidas estratificando juntas estas células solares.

- 15 Las células solares de película delgada comprenden, en general, un primer electrodo, una o más unidades de conversión fotoeléctrica de película delgada semiconductor, y un segundo electrodo estratificado en un orden sobre un sustrato. Y una unidad de conversión fotoeléctrica comprende una capa de tipo i emparedada entre una capa de tipo p y una capa de tipo n.

- 20 La capa de tipo i es sustancialmente una capa semiconductor intrínseca, ocupa un gran porcentaje del espesor de la unidad de conversión fotoeléctrica y después el efecto de conversión fotoeléctrica se genera principalmente dentro de esta capa de tipo i. Por esta razón, esta capa de tipo i se denomina habitualmente capa de conversión fotoeléctrica de tipo i, o simplemente capa de conversión fotoeléctrica. La capa de conversión fotoeléctrica no se limita a una capa semiconductor intrínseca, sino que puede ser una capa obtenida, al ser dopada, dentro de un intervalo en el que la pérdida de luz absorbida con la impureza de dopaje no cause problemas, en un tipo p o en un tipo n en un intervalo de cantidad muy pequeño. Aunque una capa de conversión fotoeléctrica más gruesa sea más preferible para la absorción de luz, una capa más gruesa de lo necesario puede causar el resultado de incrementar el coste de formación de película y de tiempo para la producción.

- 25 Por otra parte, las capas de tipo conductividad de un tipo p o de un tipo n muestran la función de generar un potencial de difusión en una unidad de conversión fotoeléctrica, una magnitud de este potencial de difusión influye en un valor de un voltaje de circuito abierto como una de las características importantes de una célula solar de película delgada. Sin embargo, estas capas de tipo conductividad son capas inertes que no contribuyen directamente a la conversión fotoeléctrica, y así luz absorbida con la impureza de dopaje en la capa de tipo conductividad da una pérdida que no contribuye a la generación de energía eléctrica. Por tanto, las capas de tipo conductividad del tipo p y del tipo n se mantienen preferiblemente para el espesor más pequeño posible dentro de un intervalo para la generación de un potencial de difusión suficiente.

- 30 Aquí, en lo anteriormente mencionado, una unidad de conversión fotoeléctrica de tipo p-i-n (n-i-p) o una célula solar de película delgada, cuando una capa de conversión fotoeléctrica que ocupa una parte principal es amorfa, se llama unidad amorfa o célula solar de película delgada amorfa, y cuando una capa de conversión fotoeléctrica sea cristalina, se llama unidad cristalina o célula solar de película delgada cristalina, sin tener en cuenta si las capas de tipo conductividad de tipo p y tipo n incluidas en dicho lugar son amorfas o cristalinas.

- 35 Como método para mejorar la eficiencia de conversión de una célula solar de película delgada, puede mencionarse un método de estratificar dos o más unidades de conversión fotoeléctrica para obtener una unidad tándem. En este método, una unidad frontal que comprende una capa de conversión fotoeléctrica con una banda prohibida mayor está dispuesta en un lado incidente de la luz de una célula solar de película delgada, y una unidad posterior que comprende una capa de conversión fotoeléctrica con una banda prohibida más pequeña está dispuesta en un orden en el lado posterior de la unidad frontal, y esta configuración permite de ese modo la conversión fotoeléctrica sobre un amplio intervalo de onda de una luz incidente, y logra la mejora en la eficiencia de la conversión como célula solar global. Entre tales células solares tándem, especialmente una célula solar con una unidad de conversión fotoeléctrica amorfa y una unidad de conversión fotoeléctrica cristalina estratificadas juntas se denomina célula solar de película delgada híbrida.

- 40 Por ejemplo, en un lado de longitud de onda mayor, una silicón amorfa de tipo i muestra función de conversión fotoeléctrica a una longitud de onda de luz de hasta aproximadamente 800 nm, mientras que una silicón cristalina de tipo i puede mostrar función de conversión fotoeléctrica con una luz de longitud de onda mayor de aproximadamente 1100 nm. Sin embargo, aunque puede realizarse una uniforme absorción de luz con un espesor suficiente de aproximadamente no mayor que 0,3 micrómetros en una capa de conversión fotoeléctrica de silicón amorfa con un coeficiente de absorción de luz mayor, en una capa de conversión fotoeléctrica de silicón cristalina con un coeficiente de absorción de luz menor, para absorber completamente luz de una longitud de onda mayor, la capa tiene preferiblemente un espesor de aproximadamente 1,5 a 3 micrómetros. Es decir, habitualmente una capa

de conversión fotoeléctrica cristalina tiene preferiblemente un espesor de aproximadamente 5 a 10 veces tan ancho como un espesor de una capa de conversión fotoeléctrica amorfa.

5 En una célula solar de película delgada monomolecular de silicio amorfo, y también en la célula solar de película delgada híbrida anteriormente mencionada, un espesor de una capa de conversión fotoeléctrica se mantiene deseablemente lo más pequeño posible, desde un punto de vista de mejora de la productividad, es decir, de la reducción de los costes. Por esta razón, generalmente, se emplea una estructura utilizando lo que se denomina efecto de captura de la luz en el que una disposición de una capa con un menor índice de refracción que el índice de refracción de una capa de conversión fotoeléctrica, en el lado posterior de la capa de conversión fotoeléctrica observada desde el lado incidente de la luz permite la reflexión eficaz de luz de una longitud de onda particular. Una  
10 disposición en un lado posterior de una capa de conversión fotoeléctrica observada desde un lado incidente de la luz significa una disposición que contacta con la capa de conversión fotoeléctrica en un lado de la cara posterior, o una disposición en un lado de una cara posterior en un estado de emparedar otra cara dispuesta sobre una cara posterior de la capa de conversión fotoeléctrica.

15 El informe oficial de la patente japonesa abierta a consulta por el público nº 02-73672 describe una estructura de una célula solar en la que un primer electrodo translúcido, una película delgada semiconductor de silicio amorfo (en lo sucesivo denominada simplemente película delgada semiconductor), una película de óxido de cinc con un espesor de menos que 1200 angstrom, un segundo electrodo no translúcido (electrodo metálico) se estratifican en este orden desde un lado incidente de la luz. La película de óxido de cinc tiene la función de impedir un siliciuro formado en una interfaz entre la película delgada semiconductor y el electrodo metálico incrementa la pérdida de absorción. Ya que  
20 existe una diferencia de índice de refracción entre la película de óxido de cinc y la película delgada semiconductor, un espesor de película de óxido de cinc limitado a un intervalo de menos que 120 nm y preferiblemente a un intervalo de 30 nm a 90 nm tiene el efecto de mejorar la reflectancia en una interfaz de película delgada semiconductor/la película de óxido de cinc. Por esta razón, una densidad de corriente de cortocircuito de la célula solar y consecuentemente mejora la eficiencia de conversión. Sin embargo, ya que la película de óxido de cinc se forma por una técnica de deposición catódica, de pulverización, etc., se requieren diferentes instalaciones de las que para la película delgada semiconductor formada en general por métodos CVD de plasma, etc., que conducen a la aparición de problemas de elevación del coste de instalación y un tacto de producción más largo. Además, pueden aparecer problemas que, especialmente, emplean el método de deposición catódica en la formación de la película de óxido de cinc puede causar la reducción del rendimiento por daño por pulverización iónica a una película delgada semiconductor enterrada. De acuerdo con los ejemplos, la película delgada semiconductor anteriormente mencionada consiste en una película de a-SiC:H de tipo P, una película de a-Si:H no dopada y una película de a-Si:H de tipo n. En este caso, para generar suficiente potencial de difusión en una película de a-Si:H no dopada, un espesor de una película de a-Si:H de tipo n requiere 15 nm a 30 nm en general, que no permitirá ignorar la pérdida de absorción de luz que pasa a través de la película de a-Si:H de tipo n.

35 El informe oficial de la patente japonesa abierta a consulta por el público nº 4-167473 describe una estructura, en un orden secuencial desde el lado incidente de la luz, de un electrodo transparente/una capa semiconductor amorfa de tipo conductor eléctrico/una capa semiconductor amorfa intrínseca/un oxinitruro de silicio amorfo o un óxido de silicio amorfo (en lo sucesivo denominado a-SiON o a-SiO)/una capa de óxido metálico/una capa de metal hiperreflejante/un sustrato. Sin embargo, esta capa de a-SiON (a-SiO) se forma para impedir el incremento de la pérdida de absorción por reducción de la capa de óxido de metal que puede obtenerse cuando se forma la capa semiconductor amorfa en la capa de óxido de metal, y no se expone ninguna descripción que pueda realizarse la captura de la luz usando la diferencia del índice de refracción entre la capa de a-SiON (a-SiO) y la capa semiconductor amorfa intrínseca. Específicamente, en los Ejemplos, un espesor de la capa a-SiON (a-SiO) fijado tan delgado como 20 nm no permite esperar un efecto de captura de la luz suficiente.

45 La JP-11-186574 A describe un método para producir un convertidor fotoeléctrico de película delgada basado en Si que comprende preparar una película delgada de óxido de silicio y una capa de conversión fotoeléctrica en la película delgada de óxido de silicio con un espesor de 0,5 a 50 nm.

La US 6384319 B1 describe un método que comprende preparar una capa interfaz p-i con un espesor de 10 a 50 nm y una capa p sobre la capa interfaz p-i.

50 El informe oficial de la patente japonesa abierta a consulta por el público nº 6-267868 describe un método para formar una película de a-SiO que incluye una fase microcristalina de silicio caracterizada por estar basada en la descomposición de un gas original que tiene no mayor que 0,6 de un valor de  $\text{CO}_2/(\text{SiH}_4+\text{CO}_2)$ . El informe oficial describe que esta película representa una gran fotoconductividad no menor de  $10^{-6}$  S/cm, y un bajo coeficiente de absorción, y es adecuado para una capa ventana de células solares basadas en silicio amorfo. Sin embargo, este informe oficial no consigue describir acerca de un índice de refracción de la película obtenida, y no consigue describir que la película puede estar dispuesta sobre una parte posterior de una capa de conversión fotoeléctrica de la célula solar observada desde un lado de incidencia de la luz. Los autores de la presente invención llevaron a cabo la investigación para la aplicación de una capa de óxido de silicio por un método de CVD de plasma de alta frecuencia para una capa de tipo n de una célula solar de película delgada basada en silicio de tipo p-i-n usando  
55  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , y  $\text{PH}_3$  como gas reactivo, basado en las enseñanzas obtenidas mediante materiales documentales.  
60

Como resultado, se encontró lo presente empleando una técnica de disponer una capa de óxido de silicio en el lado posterior de una capa de conversión fotoeléctrica, y de fijar una mayor relación de  $\text{CO}_2/\text{SiH}_4$ , se mostró el efecto de captura de la luz y se incrementó una corriente de cortocircuito de la célula solar cuando se incrementaba una cantidad de oxígeno en la capa y una diferencia del índice de refracción con la capa de conversión fotoeléctrica. Sin embargo, sólo el simple empleo de óxido de silicio como una capa de tipo n incrementaba una resistencia en serie de la célula solar, llevando a un problema de reducción de eficiencia de conversión. Se considera que esto origina una resistencia de contacto entre óxido de silicio y unas capas de óxido de metal, tales como ZnO como una parte de un electrodo posterior.

Así, la técnica convencional no puede resolver un problema de resistencia en serie de células solares que se cree que son causadas por una resistencia de contacto generado entre una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, representada por óxidos de silicio, y un electrodo posterior.

### Descripción de la invención

Teniendo en cuenta las anteriores situaciones, disponiendo una capa con un menor índice de refracción comparado con el de una capa de conversión fotoeléctrica, en un lado posterior de la capa de conversión fotoeléctrica observada desde un lado incidente de la luz, sin emplear instalaciones diferentes de aquellas para la formación de la capa de conversión fotoeléctrica, la presente invención pretende proporcionar una célula solar de película delgada basada en silicio, de forma eficiente y a bajo coste, que puede mostrar un efecto de captura de luz suficiente y puede mantener una resistencia en serie de la célula solar más pequeña incluso si se dispone de una capa con índice de refracción. Este objetivo se logra con las características de las reivindicaciones.

La capa de bajo índice de refracción basada en silicio tiene una función para generar un potencial de difusión en la capa de conversión fotoeléctrica, que es una capa dopada con impureza para dar un tipo n. Para reflejar eficazmente luz sobre su superficie al lado de la capa de conversión fotoeléctrica, y mantener la pérdida de absorción de luz en la capa lo más pequeña posible, la capa de bajo índice de refracción basada en silicio tiene un índice de refracción de no mayor que 2,5 a una longitud de onda de 600 nm, y tiene un espesor de no más de 30 nm.

Una capa de bajo índice de refracción basada en silicio es una capa de aleación que comprende silicio y elementos tales como oxígeno, típicamente óxidos de silicio, preferiblemente la relación de un elemento constituyente que exista más abundantemente, excluido el silicio, en la capa es no menor que 25% en átomos, y la capa está formada preferiblemente por métodos, tales como CVD de plasma de alta frecuencia que son del mismo tipo que los métodos para una capa de conversión fotoeléctrica. La capa de bajo índice de refracción basada en silicio incluye preferiblemente componentes de silicio cristalino en la capa, para reducir una resistencia en una dirección de espesor de la propia capa.

Una capa interfaz basada en silicio es una capa de tipo de conductividad que tiene silicio como componente principal. Ya que la capa interfaz basada en silicio no necesita contribuir a la generación de un potencial de difusión en la capa de conversión fotoeléctrica, preferiblemente tiene un espesor de no mayor que 15 nm, y más preferiblemente tiene un espesor de no más de 10 nm para mantener la pérdida de absorción de luz en la capa lo más pequeña posible. Además, para mantener una resistencia de contacto con el pequeño electrodo posterior, comprende preferiblemente un componente de silicio cristalino en la capa.

Para resolver problemas de incremento de una resistencia en serie de una célula solar causada por la disposición de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio en una parte posterior de una capa de conversión fotoeléctrica, los autores de la presente invención investigaron completamente estructuras para células solares óptimas. Como resultado, se encontró que disponiendo una capa delgada interfaz basada en silicio en un lado posterior de una capa de bajo índice de refracción basado en silicio, se mejoró una resistencia de contacto para una capa de electrodo posterior que comprende una capa de óxido metálico dispuesto en el lado posterior del mismo, y de ese modo una resistencia en serie de la célula solar llegó a ser más pequeña y se mejoró la eficiencia de conversión.

En la presente invención, una capa interfaz basada en silicio dispuesta entre una capa de bajo índice de refracción basada en silicio y una capa de electrodo posterior tiene pequeñas resistencias de contacto con cualquier capa de bajo índice de refracción basada en silicio y la capa del electrodo posterior, y como resultado se cree que se realiza una pequeña resistencia en serie de la célula solar. Especialmente, como se muestra en la Figura 1, cuando se emplea óxido de silicio como una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, y una cantidad de oxígeno en la capa se incrementa para disminuir un índice de refracción hasta no mayor que 2,5, es difícil disminuir una resistencia de contacto entre la capa de bajo índice de refracción basada en silicio y la capa de electrodo posterior. Sin embargo, un problema de este tipo se resuelve insertando una capa interfaz basada en silicio. Por tanto, esta técnica permite el diseño de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio hasta un espesor óptimo y un índice de refracción óptimo para capturar la luz. Además, ya que un simple cambio de condiciones formadoras de películas permite el ajuste de un índice de refracción de la capa de bajo índice de refracción basada en silicio, también puede esperarse el incremento en el efecto de captura de la luz por diseños ópticos más delicados, tal como la variación periódica de un índice de refracción en la dirección del espesor.

En esta memoria se dará una descripción acerca de una célula solar de película delgada basada en silicio como una realización de la invención en relación con la Figura 2.

Una capa de electrodo transparente 2 se forma sobre un panel translúcido 1. Como panel translúcido 1, se usan un miembro tabular y un miembro con forma de lámina que comprende un vidrio, una resina transparente, etc. La capa de electrodo transparente 2 comprende, preferiblemente, óxidos de metal conductor, tal como SnO<sub>2</sub> y ZnO, y formados, preferiblemente, usando métodos, tal como CVD, deposición catódica y deposición por vapor. La capa de electrodo transparente 2 tiene, preferiblemente, una mínima irregularidad formada sobre una superficie del mismo, y tiene, preferiblemente, el efecto de incrementar la dispersión de la luz incidente. Una unidad de conversión fotoeléctrica amorfa 3 se forma sobre la capa de electrodo transparente 2. Una unidad de conversión fotoeléctrica amorfa 3 se forma sobre la capa de electrodo transparente 2. La unidad de conversión fotoeléctrica amorfa 3 comprende una capa 3p de carburo de silicio de tipo p amorfa, una capa 3i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i amorfa no dopada y unas capas 3n de interfaz basada en silicio de tipo n. Una unidad 4 de conversión fotoeléctrica cristalina se forma sobre la unidad 3 de conversión fotoeléctrica amorfa. Un método de CVD de plasma de alta frecuencia es adecuado para la formación de la unidad 3 de conversión fotoeléctrica amorfa y la unidad 4 de conversión fotoeléctrica cristalina (ambas unidades se denominan en conjunto, en lo sucesivo, simplemente unidad de conversión fotoeléctrica). Como condiciones de formación para la unidad de conversión fotoeléctrica, se usan preferiblemente condiciones de: temperatura de sustrato 100 a 300 grados centígrados; presión de 30 a 1.500 Pa; y potencia por unidad volumétrica de alta frecuencia de 0,01 a 0,5 W/cm<sup>2</sup>. Como gas original usado para la formación de unidad de conversión fotoeléctrica, se usan gases que incluyen silicio, tal como SiH<sub>4</sub> y Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, etc., o un gas mixto de los mismos con H<sub>2</sub>. Como gas dopante para formar una capa de tipo p o de tipo n en la unidad de conversión fotoeléctrica, se usa preferiblemente B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> o PH<sub>3</sub>.

La unidad 4 de conversión fotoeléctrica cristalina comprende una capa 4p de silicio de tipo p cristalino; una capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino; una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n; y una capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n. Como una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n, se usa típicamente óxido de silicio, y en el caso de un gas mixto de SiH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y PH<sub>3</sub> es adecuado para que se use un gas original. La capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio puede comprender o puede no comprender componentes de silicio cristalino. Un índice de refracción a una longitud de onda de 600 nm de la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio es preferiblemente no mayor que 2,5. Un porcentaje de un elemento constituyente que existe de la forma más abundante excepto silicio en una capa en la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio es preferiblemente no menos que 25% atómico. Un espesor de la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio es preferiblemente no menos que 30 nm, y más preferiblemente 50 nm a 90 nm. Cuando se usa óxido de silicio como la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio, para hacer realidad un porcentaje de oxígeno ocupado en la capa, o un índice de refracción del mismo, una relación gaseosa de CO<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub> es aproximadamente 2 a 10. La capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio puede tener un índice de refracción fijo en una dirección de espesor, o puede tener índices de refracción que varían en una dirección de espesor. Además, puede haber índices de refracción periódicamente variables. La Figura 2 muestra una estructura en la que se dispone la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n, poniendo en contacto la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino, en un lado posterior de la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino observada desde el lado incidente de la luz. Otras capas, tal como una capa de silicio de tipo n pueden estar dispuestas en un estado intercalado entre la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino y la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n. Y la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio puede ser una capa, en vez de óxido de silicio, que incluye uno cualquiera o más elementos de nitrógeno, carbono y oxígeno además de silicio, tal como nitruro de silicio, carburo de silicio, oxi-nitruro de silicio, oxi-carburo de silicio, etc.

Una capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n se forma en la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n. Silicio cristalino se usa principalmente en la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n. La capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n se usa para mejorar una resistencia de contacto entre la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n y un electrodo posterior 5, y así tiene preferiblemente un espesor lo más pequeño posible para minimizar la pérdida de absorción de luz en esta capa. Específicamente, el espesor es no mayor que 15 nm, y más preferiblemente no mayor que 10 nm.

Además, como la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n, se usa una capa que tiene una conductividad eléctrica de aproximadamente 1 a 10<sup>2</sup> S/cm. La capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n puede incluir uno cualquiera o más elementos de entre oxígeno, carbono y nitrógeno en un intervalo que no incrementa una resistencia de contacto con el electrodo posterior 5.

El electrodo posterior 5 se forma en la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n. El electrodo posterior 5 consiste en una capa reflectora transparente 5t, y una capa 5m reflectora posterior. Óxidos metálicos tales como ZnO e ITO, se usan preferiblemente en la capa 5t reflectora transparente, y Ag, Al o aleaciones de los mismos se usan preferiblemente en la capa reflectora posterior 5m. En la formación del electrodo posterior 5, se usan preferiblemente métodos tales como deposición catódica y deposición por vapor. Aunque la Figura 2 indica una estructura de una célula solar de película delgada híbrida, el número de unidades 4 de conversión fotoeléctrica no necesita ser dos necesariamente, y puede ser amorfa o cristalina y puede tener una estructura de célula solar de tipo monomolecular

o de tres o más capas. Además, la Figura 2 muestra una estructura en la que una capa de conversión fotoeléctrica , una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, y una capa interfaz basada en silicio de tipo n en un panel translúcido por este orden, o puede tener lo que se llama una estructura de tipo inverso en la que una capa interfaz basada en silicio de tipo n, una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, y una capa de conversión fotoeléctrica se depositan por este orden sobre paneles conductores tanto de metal como de sustrato aislante. La presente invención corresponde a una solicitud de patente que se refiere a lograr investigación patrocinada por la Administración del Estado (Japanese, New Energy and Industrial Technology Development Organization en el año fiscal Heisei 15 "Photovoltaic power generation technical research development comisión Enterprise", a la presente solicitud se aplica el Artículo 30 de la Ley que se refiere a Medidas Temporales para la Revitalización Industrial).

## 10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una figura que muestra una relación entre una cantidad de oxígeno en una capa y el índice de refracción de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio;

La Figura 2 es una vista en corte esquemática de una célula solar de película delgada que comprende una capa de bajo índice de refracción basada en silicio de la presente invención;

15 La Figura 3 es una vista en corte esquemática de células solares de película delgada híbridas producidas en cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo;

La Figura 4 es una figura que muestra un espectro de reflexión en el que la luz penetró y se midió desde una superficie expuesta mediante eliminación por ataque químico de un electrodo posterior de células solares producidas mediante el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1;

20 La Figura 5 es una figura que muestra una relación entre un índice de refracción de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, y la eficiencia de conversión de una célula solar de película delgada híbrida;

La Figura 6 es una figura que muestra una relación entre un espesor de capa de bajo índice de refracción basada en silicio y la eficiencia de conversión de una célula solar de película delgada híbrida; y

25 La Figura 7 es una vista en corte expandida de una fotografía por microscopio electrónico de transmisión (MET) de una célula solar de película delgada basada en silicio de la presente invención obtenida en el Ejemplo 1.

## Mejor forma de llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, se darán descripciones de los Ejemplos 1, 2 y 3 como una célula solar de película delgada basada en silicio de la presente invención, comparando con los Ejemplos Comparativos 1 y 2 con referencia a la Figura 3.

### Ejemplo 1

30 La Figura 3 es una vista en corte que muestra esquemáticamente una célula solar de película delgada híbrida producida en cada Ejemplo y en cada Ejemplo Comparativo.

En primer lugar, una capa 2 de electrodo transparente que consiste en  $\text{SnO}_2$  y que tiene una mínima estructura irregular en la superficie del mismo se formó mediante un método de CVD con calor sobre una superficie principal de un panel translúcido 1 que consiste en un vidrio plano pulido azul de un espesor de 0,7 mm.

35 Después, para formar una unidad 3 de conversión fotoeléctrica transparente amorfa, el panel translúcido 1 con una capa 2 de electrodo transparente formada allí se introdujo en un dispositivo de CVD de plasma de alta frecuencia. Después de que el equipo se calentó hasta una temperatura predeterminada, se estratificaron secuencialmente una capa 3p de carburo de silicio de tipo p amorfo con un espesor de 16 nm, una capa 3i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i amorfo no dopada con un espesor de 300 nm, y una capa 3n de silicio de tipo n con un espesor de 30 nm.

40 Además, para formar una unidad 4 de conversión fotoeléctrica cristalina, usando un dispositivo de CVD de plasma, se estratificaron secuencialmente una capa 4p de silicio cristalino de tipo p con un espesor de 15 nm, una capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino con un espesor de 1,4 micrómetros, una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n con un espesor de 60 nm, y una capa 4n interfaz basada en silicio cristalino tipo n con un espesor de 5 nm a 7 nm. Las condiciones de formación de película de la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n en el ejemplo se muestran a continuación: una distancia entre el electrodo lateral que forma la película de sustrato de 10 a 15 mm; una presión de 350 a 1300 Pa; una potencia por unidad volumétrica de alta frecuencia de 0,1 a 0,13  $\text{W}/\text{cm}^2$ ; y caudales de  $\text{SiH}_4/\text{CO}_2/\text{PH}_3/\text{H}_2$  de 15/120/0,5/9000 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), respectivamente. Un índice de refracción de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n depositada con un espesor de 250 nm sobre un vidrio que usa idénticas condiciones de formación de película se midió mediante elipsometría espectral para dar 1,9 a una longitud de onda de 600 nm. Por otra parte, las condiciones de formación de película de la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n se muestran a continuación: una distancia entre el electrodo lateral que forma la película de sustrato de 10 a 15 mm;

una presión de 350 a 1300 Pa; una potencia por unidad volumétrica de alta frecuencia de  $0,11 \text{ W/cm}^2$ ; y caudales de  $\text{SiH}_4/\text{PH}_3/\text{H}_2$  de 20/0,5/2500 sccm, respectivamente. Una conductividad eléctrica de una capa interfaz basada en silicio de tipo n depositada con un espesor de 250 nm sobre un vidrio en idénticas condiciones de formación de película dio 12 S/cm.

- 5 Después, como electrodos 5 posteriores, se formaron una capa reflectora transparente que consistía en ZnO con un espesor de 30 nm (que no se muestra) y una capa reflectora posterior que consiste en Ag con un espesor de 200 nm (que no se muestra) usando un método de deposición catódica en DC.

Además, para aislar la unidad de conversión fotoeléctrica amorfa 3, la unidad de conversión fotoeléctrica cristalina 4 y el electrodo posterior 5 en una forma de isla, mientras se deja la capa de electrodo transparente 2, se formaron dos o más de las acanaladuras 5a de aislamiento de la capa de electrodo posterior mediante la irradiación con un láser pulsado YAG en segunda armónica del panel translúcido 1. Aunque no se muestra, se formaron también dos o más acanaladuras de aislamiento de la capa del electrodo posterior que intersectan perpendicularmente con la acanaladura 5a de aislamiento de la capa del electrodo posterior para dar áreas aisladas a modo de islas. Además, en la parte externa del área aislada a modo de isla adyacente a la acanaladura 5a de aislamiento de la capa del electrodo posterior se formó además una acanaladura de aislamiento de la capa del electrodo posterior, y después la suelda se impregnó hasta el interior de la misma para formar un área de contacto 6 con respecto a la capa de electrodo transparente 2. Así, se fabricó una célula solar de película delgada híbrida. Esta célula solar de película delgada híbrida tiene un área eficaz de  $1 \text{ cm}^2$ . En el Ejemplo 1, se fabricaron totalmente 25 de las células solares en el sustrato.

20 Luz pseudo-solar con una distribución espectral de AM 1,5 y una densidad de energía de  $100 \text{ mW/cm}^2$  se irradió a la célula solar de película delgada híbrida fabricada producida en el Ejemplo 1 en unas condiciones de temperatura de la atmósfera de medida y de la célula solar como  $25 \pm 1$  grados centígrados. Un voltaje y una corriente eléctrica entre una sonda de electrodo positivo 7 en contacto con la capa 2 de electrodo transparente a través del área de contacto 6, y una sonda de electrodo negativo 8 en contacto con el electrodo posterior 5 se midieron para obtener una característica de salida de la célula solar de película delgada. La Tabla 1 muestra un comportamiento medio de 25 células solares de película delgada fabricadas en el Ejemplo 1.

Una parte de la célula solar se sumergió en una solución acuosa de ácido nítrico, y la eliminación del ataque químico del electrodo posterior 5 se llevó a cabo exponiendo la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n. En este estado, se irradió luz desde un lado de la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n, y se midió el espectro de reflexión. La Figura 4 muestra el espectro de reflexión. Después, la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n se eliminó mediante un método de ataque químico de ion reactivo (RIE, de sus siglas en inglés) exponiendo la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n. Un índice de refracción de esta capa de bajo índice de refracción basada en silicio medida por elipsometría espectral dio 1,93 a una longitud de onda de 600 nm. Más tarde, una cantidad de oxígeno en la capa de bajo índice de refracción basada en silicio medida por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, en inglés) dio un 48% atómico.

### Ejemplo 2

En el Ejemplo 2, se llevó a cabo un proceso casi similar al del Ejemplo 1 excepto por haber variado el índice de refracción a una longitud de onda de 600 nm en un intervalo de 1,65 a 2,65 variando sólo las condiciones de formación de película de una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n. La Figura 5 muestra una relación entre los índices de refracción de la capa de bajo índice de refracción basada en silicio, y la eficiencia de conversión de la célula solar de película delgada híbrida.

### Ejemplo 3

En el Ejemplo 3 se llevó a cabo un proceso casi similar al del Ejemplo 1 excepto por haber variado un espesor de una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n en un intervalo de 10 nm a 100 nm. La Figura 6 muestra una relación entre un espesor de la capa de bajo índice de refracción basada en silicio y se obtuvo la eficiencia de conversión de la célula solar de película delgada híbrida.

### Ejemplo Comparativo 1

En el Ejemplo Comparativo 1 sólo los siguientes puntos diferían del Ejemplo 1. En vez de estratificar secuencialmente una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n y una capa 4n interfaz basada en silicio cristalino de tipo n, se estratificaron secuencialmente una capa de silicio cristalino de tipo n con un espesor de 15 nm y una capa de ZnO con un espesor de 60 nm. La formación de película de la capa de ZnO se realizó mediante un método de deposición catódica DC. En una capa de ZnO depositada con un espesor de 250 nm sobre un vidrio en idénticas condiciones de formación de película se midió el índice de refracción por elipsometría espectral dando 1,9 a una longitud de onda de 600 nm. La Tabla 1 muestra un comportamiento promedio de 25 células solares de película delgada híbrida fabricadas en el Ejemplo Comparativo 1. Una parte de las células solares fabricadas en el Ejemplo Comparativo 1 se sumergieron en una solución acuosa de ácido nítrico, y la eliminación del ataque químico del electrodo posterior 5 se llevó a cabo exponiendo la capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n.

Se irradió luz desde el lado de la capa de silicio cristalino de tipo n en este estado para obtener un espectro de reflexión. La Figura 4 muestra el espectro de reflexión.

**Tabla 1**

	Configuración de una unidad de conversión fotoeléctrica cristalina (sólo se muestran capas por encima de la capa de Si cristalino de tipo p)	Comportamiento medio de la célula solar			
		Voltaje del circuito abierto (V)	Corriente de cortocircuito (mA)	Factor curvilíneo	Eficiencia de conversión (%)
Ejemplo 1	Capa de Si cristalino de tipo i/capa de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n/capa interfaz basada en silicio de tipo n/capa de ZnO	1,375	11,86	0,725	11,82
Ejemplo Comparativo 1	Capa de Si cristalino de tipo i/capa de silicio de tipo n/capa de ZnO	1,374	11,39	0,739	11,57
Ejemplo Comparativo 2	Capa de silicio cristalino de tipo i/capa de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n/capa de ZnO	1,378	11,74	0,696	11,26

5

**Ejemplo Comparativo 2**

En el Ejemplo Comparativo 2, se llevó a cabo un proceso similar al del Ejemplo 1 excepto por la cuestión de haber omitido la formación de una capa 4n interfaz basada en silicio de tipo n sobre una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n. La Tabla 1 muestra un comportamiento medio de 25 células solares de película delgada híbrida integradas fabricadas en el Ejemplo Comparativo 2.

10

La comparación entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1 muestra que en el Ejemplo 1 una corriente de cortocircuito se mejora no menos que 4% comparado con la del Ejemplo Comparativo 1. La razón se muestra más adelante. En el Ejemplo 1, una gran parte de la luz que alcanza al lado posterior de la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino se reflejó en un lado de la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino, en una interfaz entre la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino y la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n, y consiguientemente un porcentaje de luz que pasa a través de la capa 4n interfaz basada en silicio cristalino de tipo n que tiene una amplia pérdida de absorción de luz disminuida. Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 1, la capa de silicio cristalino de tipo n y la capa de ZnO se estratifican secuencialmente en el lado posterior de la capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino y, por tanto, un porcentaje de la luz que pasa a través de la capa de silicio cristalino de tipo n que tiene incrementada una gran pérdida de absorción de la luz. Y además, en el Ejemplo 1, se impidió el daño dado a una capa de silicio cristalino enterrado en el momento de deposición catódica de la capa de ZnO posiblemente formada en el proceso del Ejemplo Comparativo 1.

15

20



Después, la comparación entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 2 muestra que un factor de relleno en el Ejemplo 1 es mejorado aproximadamente un 5% comparado con el del Ejemplo Comparativo 2. Esto se basa en la razón de que en el Ejemplo 1, la disposición por inserción de la capa 4n interfaz basada en silicio cristalino de tipo n entre la capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n y la capa 5t reflectora transparente mejora una resistencia en serie de la célula solar.

Un resultado de ensayo de un espectro de reflexión obtenido midiendo con luz irradiada desde un lado incidente de la luz y una dirección contraria en el momento de la medida de características de la célula solar mostrada en la Figura 4 muestra que la eliminación del ataque químico del electrodo posterior 5 permite la detección de si una capa 4on de bajo índice de refracción basada en silicio con un índice de refracción más pequeño está dispuesta en el lado posterior de una capa 4i de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino. Los resultados del Ejemplo 2 de la Figura 5 muestran que un índice de refracción de la capa de bajo índice de refracción basada en silicio tiene un valor óptimo, que es preferiblemente no mayor que 2,5.

La Figura 1 muestra que esta condición corresponde a un valor de no menos que 25% atómico de una cantidad de oxígeno en la capa. Esto se basa en la razón de que un índice de refracción que supera 2,5 hace una diferencia de índice de refracción con una capa de conversión fotoeléctrica de silicio de tipo i cristalino adjunto más pequeña, lo que reduce el efecto de captura de la luz. Los resultados del Ejemplo 3 mostrados en la Figura 6 muestran que un espesor de la capa de bajo índice de refracción basada en silicio tiene un valor óptimo, que es preferiblemente no menos que 30 nm.

De acuerdo con la presente invención de la anterior descripción, puede mostrarse un efecto de captura de la luz suficiente a bajo coste disponiendo una capa que tenga un bajo índice de refracción comparado con el de una capa de conversión fotoeléctrica, en un lado posterior de la capa de conversión fotoeléctrica observado desde un lado incidente de la luz, sin usar diferentes instalaciones de aquellas para la formación de la capa de conversión fotoeléctrica. Además, disponiendo una capa delgada interfaz basada en silicio en el lado posterior de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, puede mantenerse pequeña una resistencia en serie de una célula solar. Como resultado, puede proporcionarse, de forma eficiente y a un bajo coste, una célula solar de película delgada basada en silicio.

#### **Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con la presente invención, puede mostrarse un efecto de captura de la luz a bajo coste suficiente disponiendo una capa que tenga un menor índice de refracción comparado con la de una capa de conversión fotoeléctrica, en el lado posterior de la capa de conversión fotoeléctrica observada desde un lado incidente de la luz, sin usar instalaciones diferentes de aquellas para la formación de la capa de conversión fotoeléctrica. Además, disponiendo una capa delgada de interfaz basada en silicio en un lado posterior de una capa de bajo índice de refracción basada en silicio, puede mantenerse pequeña una resistencia en serie de una célula solar. Como resultado, puede proporcionarse, de forma eficiente y a un bajo coste, una célula solar de película delgada basada en silicio.

**REIVINDICACIONES**

1. Método de formar una célula solar de película delgada basada en silicio, que comprende disponer una capa de conversión fotoeléctrica en un panel translúcido,
- 5 formar una capa de bajo índice de refracción basada en silicio de tipo n sobre la capa de conversión fotoeléctrica, formar una capa interfaz basada en silicio de tipo n sobre la capa de bajo índice de refracción basada en silicio, en donde la capa de bajo índice de refracción basada en silicio tiene un índice de refracción no mayor que 2,5 a una longitud de onda de 600 nm, y en donde la capa de bajo índice de refracción basada en silicio tiene un espesor de no menor que 30 nm.
- 10 2. El método según la reivindicación 1, en el que un elemento constituyente, excluido el silicio, que existe de forma más abundante, de la capa de bajo índice de refracción basada en silicio es no menor que 25% atómico.
3. El método según la reivindicación 2, en el que el elemento constituyente que existe de forma más abundante es oxígeno.
- 15 4. El método según la reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de bajo índice de refracción basada en silicio comprende un componente de silicio cristalino en la capa.
5. El método según la reivindicación 1 a la reivindicación 4, en el que la capa interfaz basada en silicio tiene un espesor no mayor que 15 nm.
6. El método según la reivindicación 5, en el que la capa interfaz basada en silicio comprende un componente de silicio cristalino en la capa.

20

Fig.1

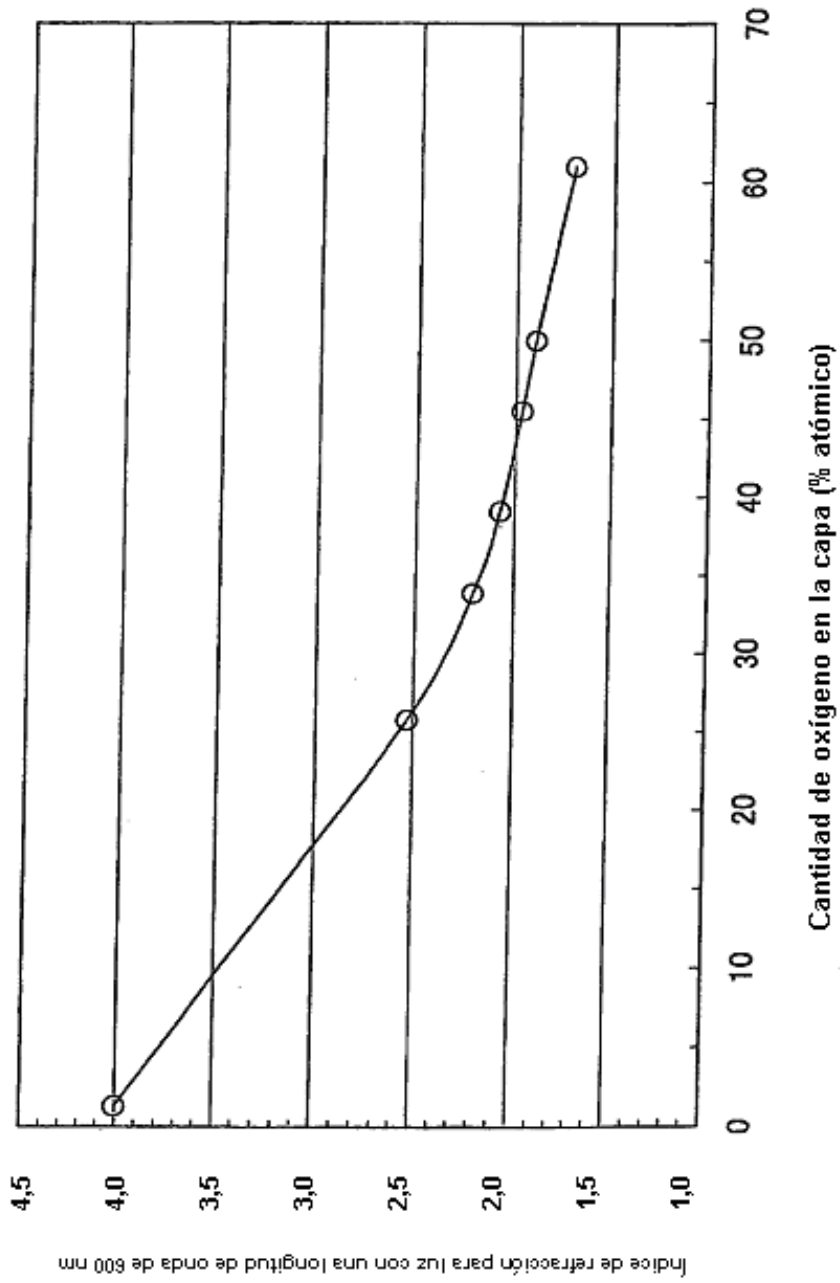
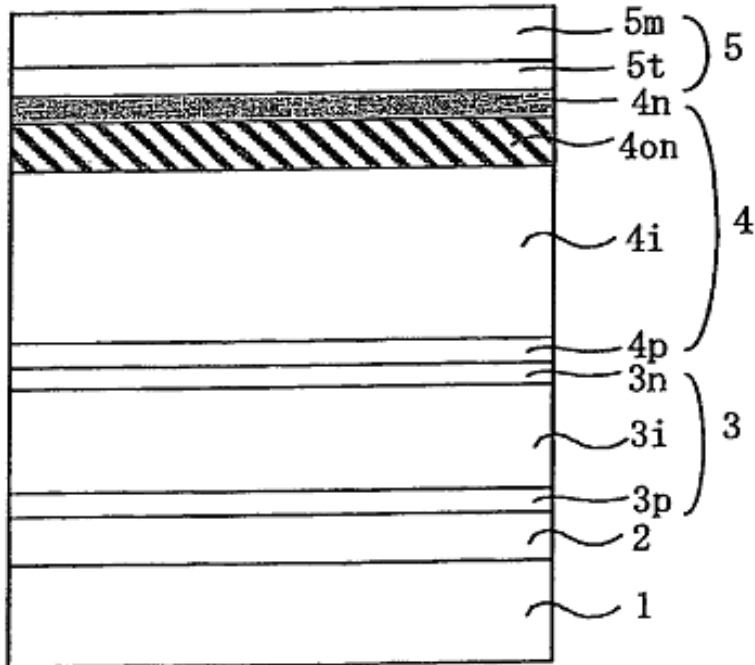


Fig. 2



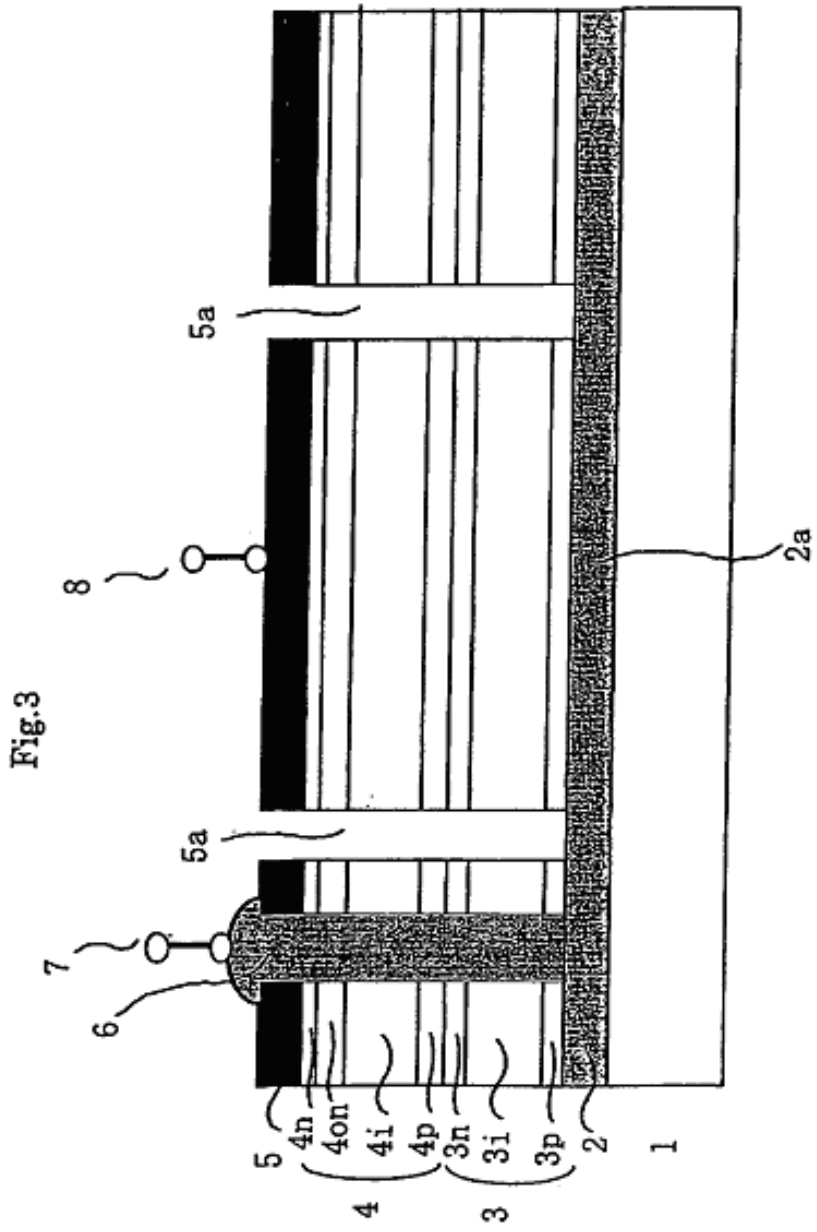


Fig.3

Fig. 3

Fig.4

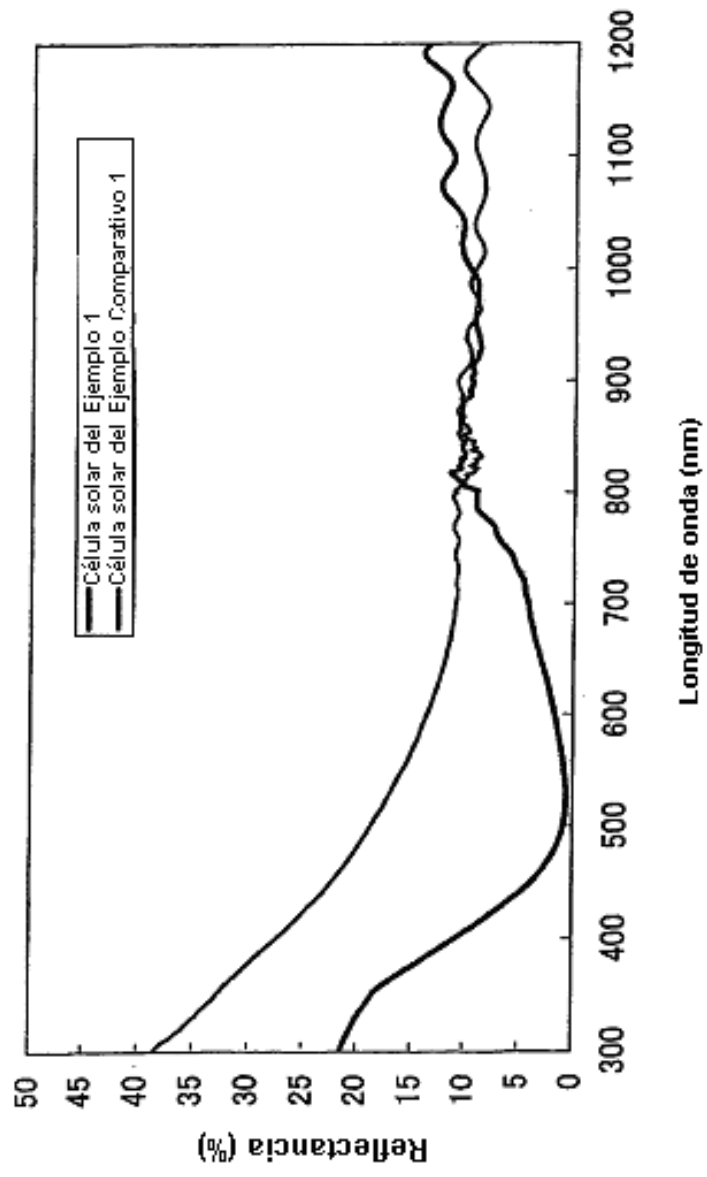


Fig.5

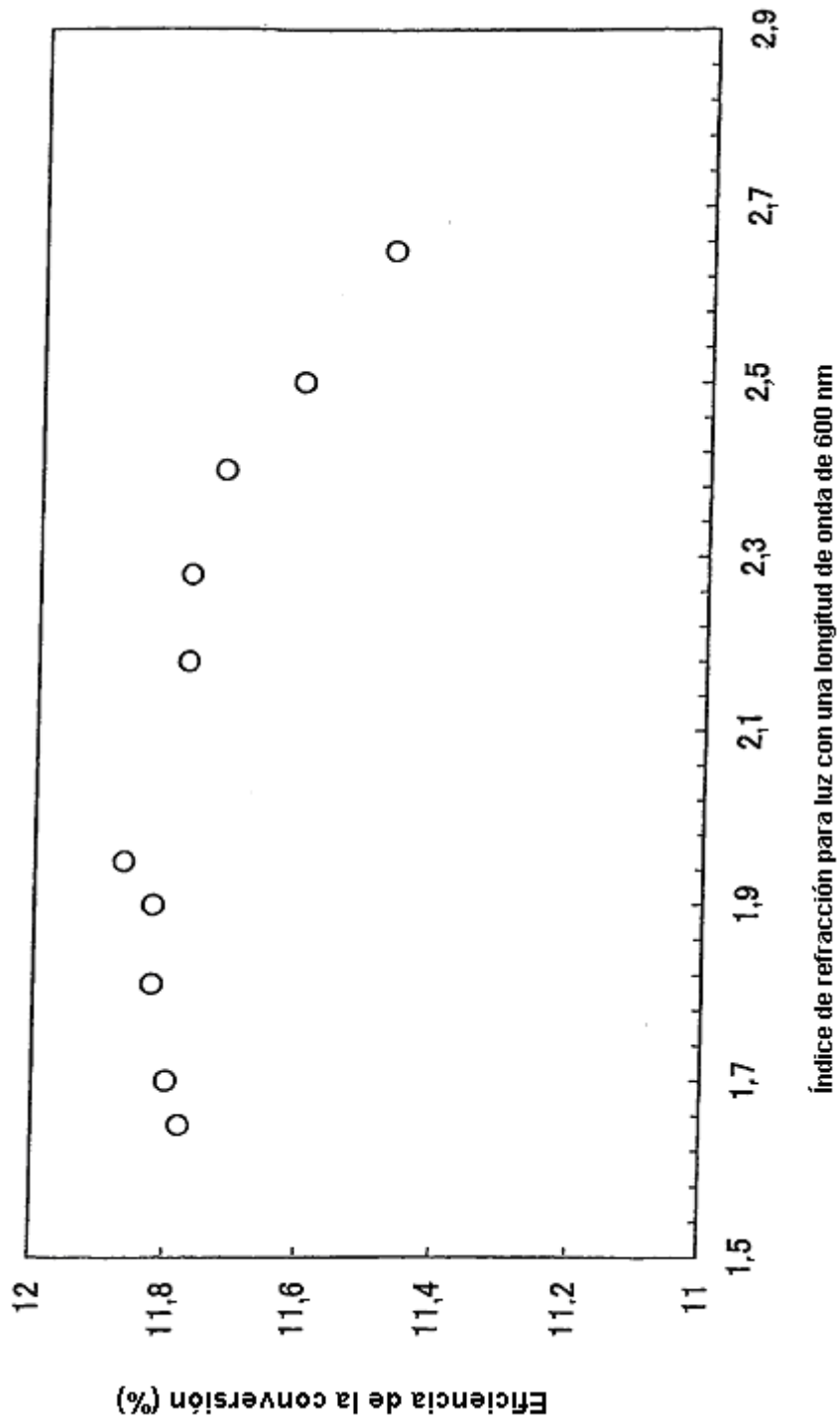


Fig. 6

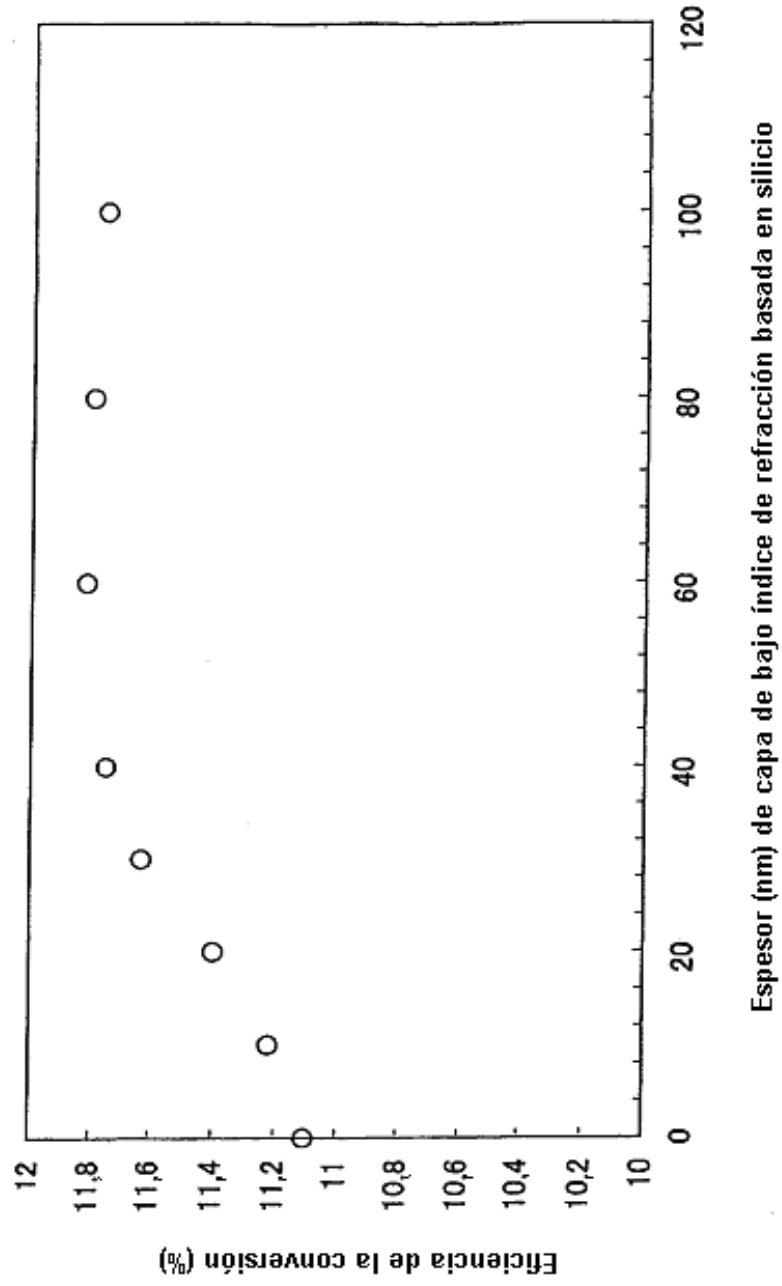




Fig.7

