

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 528**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
C23C 16/24 (2006.01)
C23C 16/509 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04816261 .4**
96 Fecha de presentación: **16.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1706908**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2006**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE CÉLULAS SOLARES EN TÁNDEM QUE
COMPRENDEN CAPAS DE SILICIO MICROCRISTALINO.**

30 Prioridad:
23.01.2004 DE 102004003761

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2012

73 Titular/es:
**FORSCHUNGSZENTRUM JULICH GMBH
WILHELM-JOHNEN-STRASSE
52425 JULICH, DE**

72 Inventor/es:
**REPMANN, Tobias y
RECH, Bernd**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 528 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

Procedimiento de fabricación de células solares en tándem que comprenden capas de silicio microcristalino

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de silicio microcristalino ($\mu\text{C-Si}$), en particular de células solares ($\mu\text{C-Si} : \text{H}$) p-i-n así como células solares en tándem de silicio amorfo ($\alpha\text{-Si:H}$) y de silicio microcristalino en estructura p-i-n/p-i-n. La invención se refiere, además, a un dispositivo para la realización del procedimiento de fabricación.

Estado de la técnica

10 De acuerdo con el estado actual de la técnica, se fabrican células solares de $\mu\text{C-Si} : \text{H}$ así como células solares de $\alpha\text{-Si:H}/\mu\text{C-Si:H}$ habitualmente en instalaciones de plasma-CVD de varias cámaras. La ventaja en este procedimiento PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), es que regularmente se evita una contaminación de la capa de absorción intrínseca (capa-i) a través de arrastre de boro de las paredes del reactor y de la superficie de los electrodos desde la capa-p fabricada previamente. No obstante, los procesos de varias capas tienen el inconveniente de ser costosos de tiempo y, por lo tanto, intensivos de costes.

15 La fabricación en procesos de una cámara se puede realizar, en efecto, en principio, pero hasta ahora estos procesos solamente han sido realizados, en general, con métodos costosos, como por ejemplo con un tratamiento de plasma o con la expulsión intermedia de los sustratos a recubrir. Por lo tanto, estos procedimientos de fabricación son hasta ahora poco adecuados para la producción industrial.

20 Los procesos de una cámara, que pueden prescindir de estos métodos costosos, se conocen [1] desde hace mucho tiempo para la fabricación de células solares amorfas. Se conoce a partir del documento EP 1 041 646 A1 fabricar la estructura p-i-n microcristalina de una célula solar en un proceso de una cámara. En cambio, para la fabricación de células solares de $\mu\text{C-Si} : \text{H}$ se necesitan diluciones de hidrógeno muy altas que, sin embargo, se ha comprobado que son especialmente críticas con respecto a la problemática de arrastre. Los plasmas de H_2 son, en general, muy reactivos y presentan propiedades decapantes [2].

25 La fabricación de una célula solar de $\mu\text{C-Si} : \text{H}$ en el proceso de una cámara fue presentada en 2003 en el "3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, en Osaka, Japón. Allí se publicó que en un reactor de una cámara comercial, que había sido utilizado hasta ahora para la fabricación de módulos de células solares de $\alpha\text{-Si:H}$, se han fabricado ahora células solares de $\mu\text{C-Si:H}$ en el procedimiento de una cámara [3]. Como parámetros del proceso se mencionaron el empleo de un sustrato de SnO_2 , separación de RF-PECVD a 13,65 MHz y silano altamente diluido con hidrógeno como gas de reacción. Un electrodo de 12" x 15" fue utilizado para el recubrimiento simultáneo de cuatro sustratos de 12" x 15", respectivamente. A través del recubrimiento simultáneo se ha podido compensar de manera ventajosa la tasa de crecimiento muy lenta de silicio μC . La temperatura del sustrato era 30 200°C. Para la supervisión de la calidad de las capas fabricadas se midieron curvas de la tensión de la corriente de luz (I-V), curvas de la tensión de la corriente oscura (I-V) y la respuesta espectral (QE). Se consiguió aproximadamente 5 % de rendimiento sobre una superficie de 0,146 cm^2 . Como origen para las inhomogeneidades extremas se mencionó una distribución insuficiente del gas en el caso de utilización de tensiones de alta HF.

35 El estado actual de la técnica para células solares de $\mu\text{C-Si:H}$, tal como se pueden fabricar actualmente a través de procesos de varias cámaras no se puede alcanzar, sin embargo, ni de lejos con los procesos de una cámara mencionados anteriormente, en lo que se refiere a los rendimientos alcanzados y a la homogeneidad.

Cometido y solución

40 El cometido de la invención es proporcionar un procedimiento sencillo, de coste favorable y adecuado para la aplicación industrial para la fabricación de células solares en tándem con capas de $\mu\text{C-Si:H}$.

El cometido de la invención se soluciona por medio de un procedimiento con la totalidad de las características de la reivindicación principal. Las formas de realización ventajosas se encuentran en las reivindicaciones relacionadas.

Objeto de la invención

45 El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de células solares en tándem completamente en un proceso de una cámara proporciona separaciones homogéneas en particular de superficie grande, que se reflejan en rendimientos claramente más elevados que hasta ahora con procesos de una cámara. El procedimiento soluciona, además, el problema de la contaminación desfavorable de boro en las capas de $\mu\text{C-silicio}$ intrínsecas.

50 Se ha podido mostrar que por medio de PECVD a 13,56 MHz se puede fabricar $\mu\text{C-Si:H}$ de manera homogénea sobre superficies de hasta 30 x 30 cm^2 y que de esta manera se pueden conseguir altos rendimientos en células de capa delgada. El régimen de deposición se caracteriza por la utilización de una alta presión de deposición y altas potencias HF. Esta combinación es responsable de altas tasas de separación con una calidad del material al mismo

tiempo buena.

5 Sobre este proceso se basa el procedimiento de una cámara de acuerdo con la invención. El procedimiento para la fabricación de capas homogéneas de μc -silicio sobre un sustrato, en particular de la capa-i y de la capa-p para una célula solar con la ayuda del CVD de plasma a 13,56 MHz, se realiza en un régimen de deposición, que se puede caracterizar por los parámetros de proceso indicados a continuación. Adicionalmente, se indica una zona de ventana de proceso que, de acuerdo con el estado actual de la ciencia, se considera como especialmente adecuada. No obstante, esta ventana de proceso se puede ampliar, por ejemplo, cuando se utilizan frecuencias más elevadas para la separación. Para este caso, se ha ampliado la ventana de proceso, dado el caso, a espesores más pequeños así como a concentraciones mayores de silano.

10 Parámetros de proceso para la capa de absorción de μc -Si:H (capa-i):

Parámetro	Proceso MK conocido	Ejemplo de realización para proceso EK	Ventaja de proceso aceptada para proceso EK
Distancia entre los electrodos	10 mm	12,5 mm	5 a 15 mm
Distribución del gas	Cabezal de ducha, retículo 9 mm, distribución del gas en 3 fases	Cabezal de ducha, retículo 9 mm, distribución del gas en 3 fases	Cabezal de ducha, retículo < distancia entre los electrodos
Flujo de gas H_2	2,4 sccm/cm ² (24 slm/m ²)	1,4 sccm/cm ² (14 slm/m ²)	> 0,3 sccm/cm ² (> 3 slm/m ²) para homogeneidad
Flujo de gas SiH_4	0,02 sccm/cm ² (0,2 slm/m ²)	0,02 sccm/cm ² (0,2 slm/m ²)	0,01-3 sccm/cm ² (> 01-30 slm/m ²)
Presión del proceso	13 hPa	10,4 hPa	3 a 50 hPa
Temperatura del sustrato	150°C	150°C	50 – 220 °C
Potencia HF	0,35 W/cm ²	0,35 W/cm ²	0,2 - 2 W/cm ²

Los parámetros de proceso para la capa-p de μc -Si:H:

15 La capa-p de μc -Si:H se fabrica de manera similar a la capa-i en un régimen de deposición utilizando alta presión de deposición y alta potencia HF. La concentración de silano se ajusta más baja en comparación con la capa-i y es, por ejemplo, 0,004 sccm/cm² (0,04 slm/m²) y 1,43 sccm/cm² de H_2 (14,3 slm/m²).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se trabaja normalmente con una frecuencia de excitación del plasma de 13,65 MHz, pero también son posibles otras frecuencias de excitación, en particular más elevadas, como por ejemplo 27 ó 40,5 MHz (n veces de 13,56 MHz).

20 Opcionalmente, en la fabricación de células solares con capas de silicio microcristalino, se aplicas también capas tampón. La utilización de una capa tampón con alta dilución de H_2 en la superficie límite de p/i provoca de manera ventajosa una reducción adicional de la problemática de arrastre.

25 Parámetros de proceso para una capa tampón óptima de μc -Si:H: una capa tampón adecuada de μc -Si:H se puede fabricar, como la capa-p y la capa-i de μc -Si:H en un régimen de deposición utilizando alta presión de deposición y alta potencia HF. La concentración de silano o bien el flujo de silano se ajusta en este caso tan grande como para la capa-p de μc -Si:H, pero la capa tampón se separa intrínsecamente, lo que significa sin adición de gas de dotación.

30 El modo de actuación de una célula solar es, en general, tanto mejor cuanto más aguda es la transición de la capa-p a la capa-i, es decir, la zona en la que tienen lugar las recombinaciones. Normalmente, durante la separación de la capa-i sobre una capa-P altamente dotada se producen arrastres, en los que se incorpora boro en la capa-i. Se ha comprobado que puede ser ventajoso aplicar en primer lugar una capa tampón débilmente dotada de 5 a 100 nm, en la que solamente existe una dotación débil de boro en el intervalo de $1 \cdot 10^{17}$ a $1 \cdot 10^{18}$ átomos/cm³, sobre la capa-p altamente dotada y solamente a continuación separar la capa-i. En este caso, los arrastres de boro son de manera ventajosa claramente más pequeños y la secuencia de capas formada es, en general, reproducible.

5 El dispositivo adecuado para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención presenta, además de un aparato PECVD habitual, un Showerhead Electrode optimizado, que es responsable de una alimentación y distribución homogéneas del gas así como del acoplamiento de la potencia HF. De esta manera, es posible realizar recubrimientos homogéneos especialmente en superficies grandes. Las etapas de distribución están adaptadas por los valores de guía al régimen de deposición.

Ejemplo de descripción especial

A continuación se explica en detalle el objeto de la invención con la ayuda de figuras y ejemplos de realización, sin que se limite con ello el objeto de la invención.

10 Se fabricaron módulos de células solares de $\mu\text{-Si:H}$ con un rendimiento de hasta el 7,7 % con una superficie de abertura (superficie empleada efectiva) de 64 cm^2 y módulos de $\alpha\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ con rendimientos de hasta 10,6 % con una superficie de abertura igualmente de 64 cm^2 con un procedimiento de una cámara de acuerdo con la invención. Estos valores corresponden al estado de la técnica, como se indica para procesos de varias cámaras conocidos. Los parámetros de proceso para el proceso de una cámara de acuerdo con la invención se pueden deducir en este caso a partir de la Tabla. Como sustrato se ha empleado ZnO texturizado. La tasa de deposición era
15 aproximadamente 20 nm/min . Los espesores de capa de las capas de Si eran inferiores a $2 \mu\text{m}$. Como contacto se utilizó ZnO/Ag. Para la verificación de la potencia de la célula solar fabricada se llevó a cabo la medición estándar (STC) (AM 1,5, 100 mW/cm^2 , 25°C). De esta manera, el procedimiento de una cámara de acuerdo con la invención es especialmente adecuado para fabricar industrialmente células solares también para superficies mayores. Una elevación de la escala del procedimiento a tamaños de superficies de $1 \times 1 \text{ m}$ o también mayores no representa en
20 este caso, en general, ningún problema.

La figura 1 muestra la curva de la corriente y la tensión de un módulo de $\mu\text{-Si:H}$ conectado en serie con una superficie de abertura de 64 cm^2 , fabricado con el procedimiento PECVD de una cámara de acuerdo con la invención.

25 La figura 2 muestra la curva de la corriente y la tensión de un módulo de $\alpha\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ conectado en serie con una superficie de abertura de 64 cm^2 , fabricado con el procedimiento PECVD de una cámara de acuerdo con la invención.

30 Una capa tampón adicional en la superficie límite crítica p/i en combinación con el régimen de deposición mencionado conduce, en general, igualmente en la fabricación de células solares de $\mu\text{-Si:H}$ con un proceso de una cámara, a rendimientos altos y, además, ofrece la ventaja de que se pueden ajustar las propiedades, en general, de forma reproducible. Además, se ha comprobado que la transición n/p en la fabricación de células solares de $\alpha\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ en este régimen de deposición se puede fabricar de la misma manera con alta calidad. Las células solares amorfas dentro de las células solares de $\alpha\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$ se pueden fabricar de la misma manera utilizando una capa tampón en la superficie límite p/i.

Literatura citada en la solicitud:

- 35 [1] A. E. Delahoy, F.B. Ellis, Jr., E. Eser, S. Gau, H. Volltrauer, Z. Kiss, 6th E.C. Photovoltaic Energy Conf., Londres, (1984), 670
[2] R. Platz, D. Fischer, S. Dubail, A. Shah, Sol. Energy Mat. and Sol. Cells 46 (1997), 157
[3] Y.- M. Li, J. A. Anna Selvan, L. Li, R.A. Levy, A.E. Delahoy, Proceedings of 3rd World Conf. on Photovoltaic Energy Conv., Japón (2003), vol. 2, 1788-1791.

40

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la fabricación de células solares en tándem de silicio amorfo (α -Si:H) y silicio microcristalino (μ c-Si:H), que comprenden dos secuencias de capas p-i-n con la ayuda de un procedimiento PE-CVD, caracterizado porque
- 5 - todas las capas de las secuencias de capas p-i-n son separadas en un proceso de una cámara y también en la deposición de la capa-i microcristalina;
 - la distancia entre los electrodos está entre 5 y 15 mm;
 - la distribución del gas se realiza a través de una entrada de gas de cabezal de ducha, que garantiza una distribución homogénea del gas sobre el sustrato;
- 10 - se ajusta un flujo de gas SiH₄ entre 0,01 y 3 sccm/cm² y un flujo de gas H₂ > 0,3 sccm/cm²;
 - se ajusta una presión de proceso entre 3 y 50 hPa;
 - se ajusta una temperatura de calefacción para el sustrato entre 50 y 280°C;
 - y se ajusta una potencia HF entre 0,2 y 2 vatios/cm².
- 15 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la distancia entre los electrodos está entre 10 y 15 mm.
- 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la entrada de gas de cabezal de ducha presenta un retículo, que es inferior a la distancia seleccionada entre los electrodos.
- 20 4.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se ajusta un flujo de gas H₂ > 0,3 a 30 sccm/cm², en particular > 0,3 a 10 sccm/cm²;
- 5.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se ajusta un flujo de gas SiH₄ entre 0,01 y 1 sccm/cm².
- 25 6.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se ajusta una presión de proceso entre 8 y 15 hPa.
- 7.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura de calefacción para el sustrato se ajusta entre 80 y 180°.
- 30 8.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se separa al menos una capa homogénea de μ c-silicio sobre un sustrato con un tamaño mayor que 20 x 20 cm, en particular mayor que 30 x 30 cm.
- 35 9.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se emplea un sustrato de ZnO texturizado.
- 40 10.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que entre la capa-p y la capa-i microcristalinas se separa una capa tampón adicional.
- 11.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se separan sustratos de más de 30 x 30 cm, en particular de más de 50 x 50 cm, y de manera especial de más de 1 x 1 m de una manera homogénea.
- 45 12.- Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que se selecciona una frecuencia más elevada de excitación del plasma, en particular un múltiplo de 13,56 MHz.

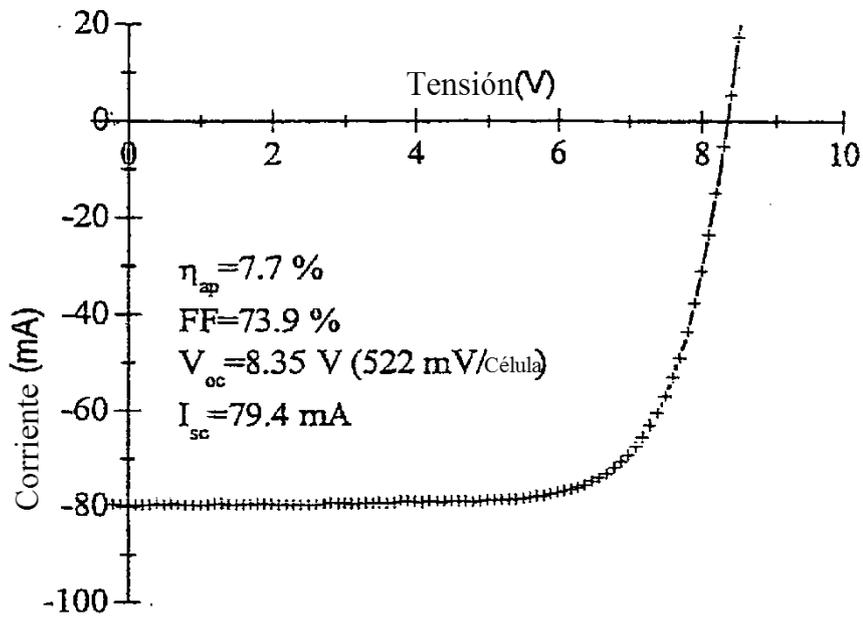


Figura 1

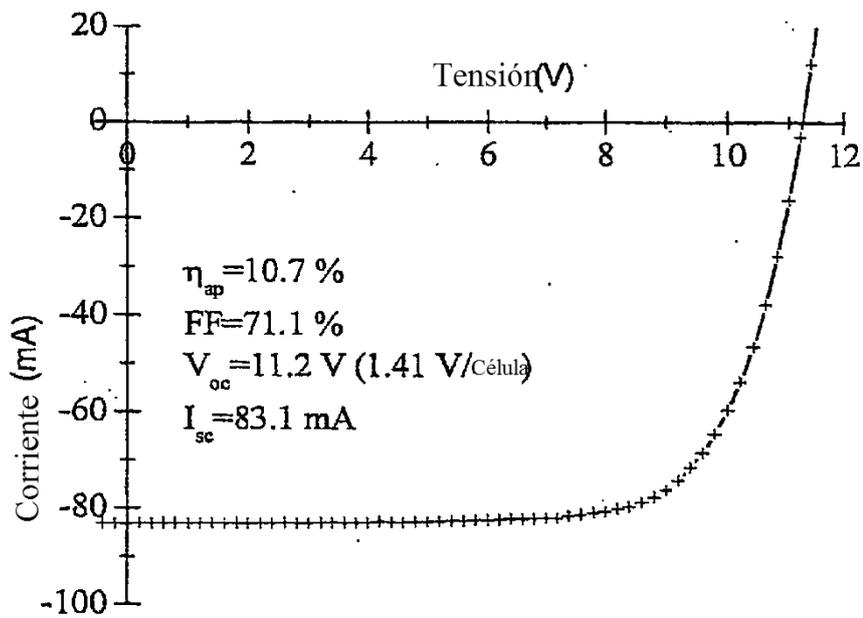


Figura 2