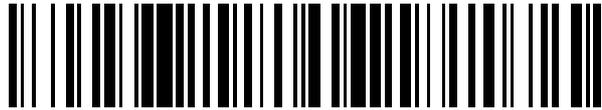


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 466**

21 Número de solicitud: 201001538

51 Int. Cl.:

H01L 31/0352 (2006.01)

H01L 31/06 (2012.01)

H01L 31/032 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

03.12.2010

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2014

Fecha de la concesión:

13.05.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

21.05.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2011/000346

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(50.0%)**

AVDA. SENECA 2

28040 MADRID (Madrid) ES y

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE MADRID (50.0%)

72 Inventor/es:

ANTOLÍN FERNÁNDEZ, Elisa;

MARTÍ VEGA, Antonio;

LUQUE LÓPEZ, Antonio;

OLEA ARIZA, Javier;

PASTOR PASTOR, David;

DEL PRADO MILLÁN, Álvaro;

MÁRTIL DE LA PLAZA, Ignacio y

GONZÁLEZ DÍAZ, Germán

74 Agente/Representante:

ACEBAL SARABIA, Carmen

54 Título: **METODO PARA LA FABRICACION DE UNA CELULA SOLAR LATERAL DE BANDA INTERMEDIA**

57 Resumen:

Método para la fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia.

Para fabricar una célula solar de banda intermedia es necesario conectar al material de banda intermedia (1) un semiconductor tipo n (2) y otro tipo p (3), que actuarían como emisores. Son dichos emisores los que deben ser contactados externamente (4). Frente al diseño tradicional de capas superpuestas, en esta patente se propone una configuración lateral, quedando los 3 materiales diferentes distribuidos de forma horizontal sobre un sustrato de soporte. Con esta configuración se resuelve el problema de la inestabilidad térmica del material de BI fabricado por implantación iónica y el efecto de las colas de la implantación.

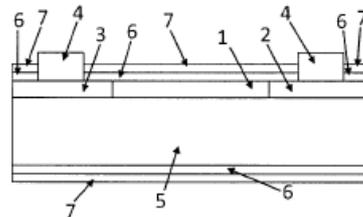


Figura 1

ES 2 438 466 B2

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia

SECTOR TÉCNICO

Células solares, industria fotovoltaica, energía solar.

ESTADO DE LA TÉCNICA

5 Las células solares de banda intermedia (BI) (ver patente WO0077829, “Célula solar fotovoltaica de semiconductor de banda intermedia”) tienen una eficiencia máxima teórica mayor que la de las células solares tradicionales de una única unión. La base de funcionamiento son los materiales de BI. Estos materiales tienen una banda adicional de estados permitidos entre las tradicionales banda de valencia y banda de
10 conducción, la BI. De esta forma, los materiales de BI son capaces de absorber fotones con energía menor a la de la banda prohibida del semiconductor. Mediante una transición desde la banda de valencia hasta la BI y otra transición desde la BI hasta la banda de conducción un portador puede pasar desde la banda de valencia a la banda de conducción absorbiendo fotones de energía menor a la de la banda
15 prohibida. Si estas transiciones se añaden a las transiciones directas desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (absorción de un fotón de energía igual o mayor a la de la banda prohibida), se obtiene un incremento de la fotocorriente generada. Si el material de BI (1) se conecta a un semiconductor tipo n (2) y a otro tipo p (3), contactando únicamente estos últimos desde el exterior (4), el material de
20 BI permanece aislado. De esta manera se evita la pérdida de voltaje que se produciría si la BI fuera conectada directamente al circuito exterior, y así se maximiza la eficiencia de la célula solar.

Una posible vía para fabricar materiales de BI es la introducción de impurezas que actúen como centros profundos en un determinado semiconductor, siguiendo el
25 método expuesto en la patente ES2276624 (“Método para la supresión de la recombinación no radiativa en materiales dopados con centros profundos”). Dicho método implica alcanzar concentraciones de impurezas muy altas, de en torno a $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Debido a la alta concentración necesaria, generalmente superior al límite de solubilidad sólida del centro profundo en el semiconductor, el material resultante
30 puede ser altamente inestable a temperaturas relativamente bajas. Por esta razón, se debe minimizar la carga térmica aportada al material tras su formación. En este sentido, no son aconsejables estrategias de diseño en las que el material tipo p, o el

material tipo n, o ambos, se fabriquen después que el material de BI, y que requieran una temperatura de proceso relativamente alta en dicha fabricación.

Usando la técnica de implantación iónica se puede introducir el centro profundo requerido a la concentración necesaria en el semiconductor para fabricar un material de BI. Tras la implantación iónica, la estructura cristalina del semiconductor queda dañada, y es necesario un tratamiento térmico para reconstruirla. Debido a la alta concentración de impurezas requerida, suele ser necesaria una técnica fuera del equilibrio termodinámico para recuperar la estructura cristalina y al mismo tiempo superar el límite de solubilidad sólida del centro profundo en el semiconductor huésped. Actualmente, la técnica idónea es el recocido con láser de excímeros, como se describe en J. Olea et. al., *Journal of Applied Physics* 107, 103524 (2010). Un procedimiento para obtener un material de BI basado en silicio es la implantación de titanio en altas dosis, que actúa como centro profundo en silicio, y el posterior recocido con láser de excímeros (ver J. Olea et. al., *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 085110 (2009)).

Existen dos problemas fundamentales asociados al silicio implantado con titanio en altas dosis y recocido con láser pulsado como material de BI, que podrían ser comunes a todos los materiales de BI fabricados por implantación iónica y recocido láser. En primer lugar, debido a la alta concentración de impurezas requerida, el material puede ser inestable, y procesos térmicos posteriores a su fabricación podrían deteriorarlo. Y por otro lado, las colas de la implantación son zonas en las que la concentración del centro profundo no es lo suficientemente alta como para formar una BI. El método de fabricación que se propone en esta patente puede solucionar el primer problema y reducir o incluso eliminar los efectos del segundo.

25

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Esta patente proporciona una estrategia de diseño alternativa para las células solares de BI, diferente de la estructura en capas superpuestas de una célula solar tradicional (como se propone en la patente WO0077829), que puede conllevar numerosas ventajas, como por ejemplo la posibilidad de obtener el material de BI en la última fase de fabricación, evitando así una posible carga térmica posterior sobre el mismo.

30

Como puede observarse en la figura 1, la estrategia de fabricación consiste en disponer los tres materiales, el material de BI (1), el semiconductor tipo n (2) y el semiconductor tipo p (3), en una configuración lateral sobre un sustrato determinado (5), formando una capa superficial heterogénea, en vez de disponerlos superpuestos verticalmente como en una estructura tradicional. De esta forma el material de BI (1) no queda oculto por ninguno de los otros dos emisores (2), (3). Así, se podría diseñar un proceso en el que se fabricaran los tres materiales simultáneamente, o bien fabricar los tres materiales en fases distintos, en el orden deseado. En la estructura tradicional de capas superpuestas, el orden de fabricación de los tres materiales viene impuesto por la disposición misma de las capas. Por otro lado, en una estructura alternativa, el sustrato podría incluso actuar como emisor tipo n (2) o tipo p (3), pudiendo entonces eliminarse ese tipo de semiconductor de la capa superficial (figura 2).

La estrategia tradicional de capas superpuestas obliga a fabricar al menos uno de los dos emisores después de la fabricación del material de BI. Si la inestabilidad térmica del material de BI es un inconveniente, la carga térmica aportada en el proceso podría ser importante, y el material de BI se deterioraría. Con la estrategia expuesta en esta patente sería posible fabricar los semiconductores tipo n (2) y tipo p (3) antes que el material de BI (1), y a continuación el material de BI (1), o bien fabricar los 3 materiales en el mismo proceso, ya que están dispuestos en la misma capa.

En cuanto al pasivado de la superficie del material de BI (6), necesario para eliminar la recombinación superficial, debe realizarse en un proceso también a baja temperatura, por la misma razón. Es posible conseguir velocidades de recombinación superficial extremadamente bajas en procesos a bajas temperaturas (ver S. Dauwe et al., Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Vol. A – C, 1395 – 1398, (2003)), quedando por tanto solventado el problema de la inestabilidad térmica.

Por otro lado, un defecto que pueden sufrir las células solares de BI basadas en la implantación iónica de centros profundos en altas dosis es el efecto de las colas de implantación. El efecto de estas colas aumenta debido a la canalización de los iones en la estructura cristalina del semiconductor durante la implantación. En la zona de las colas, la concentración de impurezas no sería la suficiente como para formar una BI, de tal forma que se podría producir una recombinación no radiativa muy alta,

fenómeno muy pernicioso para los dispositivos fotovoltaicos. Para reducir el efecto de las colas de implantación, se puede realizar un proceso de preamorfización implantando Si. Si la dosis de implantación es lo suficientemente alta, una capa superficial será amorfizada, destruyendo los canales de la estructura cristalina y reduciendo por tanto el fenómeno de canalización en la implantación del elemento de interés, en este caso un centro profundo (ver M. Kase et. al., Applied Physics Letters 56, 1231 – 1232 (1990)).

Además, al realizar la preamorfización con Si no existe contaminación en el proceso. Posteriormente, la red cristalina es recuperada mediante un proceso de recocido láser. Este recocido láser también reduce el efecto de las colas de la implantación, ya que produce perfiles de concentración de impurezas muy abruptos.

La estrategia de diseño que se propone en esta patente es novedosa en varios aspectos:

- Se diferencia de otras patentes basadas en materiales de BI en que tiene una configuración lateral, es decir, que el material de BI (1) y los semiconductores tipo n (2) y tipo p (3) se fabrican en la misma capa. Esto permite fabricar el material de BI (1) en último lugar, pudiendo minimizar la carga térmica aplicada, solucionando así el problema de la inestabilidad térmica.
- Para obtener el material de BI (1) se usa la implantación iónica con alta dosis de un centro profundo y el recocido con láser pulsado de excímeros. En general, los centros profundos son siempre evitados en la fabricación de células solares.
- Para reducir el efecto de las colas de la implantación iónica se realiza un proceso de preamorfización del sustrato, reduciendo así el fenómeno de canalización. Además, la configuración lateral propuesta favorece la reducción de estas colas, ya que al poder fabricar el material de BI (1) de forma independiente, se pueden usar los parámetros de proceso óptimos, tanto en las implantaciones (preamorfización e implantación del centro profundo) como en el recocido láser.
- En el documento ES2324013A1 también se propone un método para la fabricación de una célula solar de banda intermedia por implantación iónica, pero la invención que proponemos en el presente documento se diferencia del anterior en varios aspectos fundamentales. En primer lugar, la estructura de los dispositivos finales son completamente diferentes, y la receta de fabricación también. Y por otro lado, la invención propuesta en el documento ES2324013A1 no soluciona ni el

problema de inestabilidad térmica del material de banda intermedia ni el efecto perjudicial de las colas de la implantación iónica en el dispositivo final, que sin duda son determinantes para el funcionamiento del dispositivo.

- 5 • Se usa un proceso de pasivado a baja temperatura para evitar inducir una carga térmica elevada en el material de BI (1).
- Si se fabrica el material de BI (1) en último lugar, y no se realizan procesos térmicos importantes a posteriori (como se ha propuesto, para evitar la posible inestabilidad del material), también se reduce el efecto de las colas de implantación: debido a que es necesaria una alta concentración del centro
10 profundo para formar el material de BI (1), un proceso térmico podría producir una difusión de dicho centro, aumentando la extensión de las colas. Por lo tanto, la configuración lateral por si misma también es efectiva para reducir el efecto de las colas de la implantación.
- La célula solar propuesta puede funcionar como célula solar con contactos
15 traseros, ya que por definición el material de BI (1) no debe ser contactado eléctricamente para maximizar la tensión de circuito abierto, quedando éste descubierto. Por lo tanto cualquiera de las dos caras del dispositivo podría ser orientadas hacia la fuente de luz.
- La introducción del material de BI (1) en el diseño plantea una diferencia
20 conceptual sustancial con las células solares de contacto trasero (ver por ejemplo la patente US4927770, “Method of fabricating back surface point contact solar cells”), que es el aprovechamiento de fotones con energía menor a la de la banda prohibida del semiconductor huésped. Si la cara con material de BI (1) es orientada hacia la fuente de luz, los fotones incidentes con energía menor a la de la
25 banda prohibida del semiconductor base serían absorbidos al incidir en el dispositivo. Si la cara del sustrato es la que se orienta hacia la fuente de luz, los fotones con energía menor a la de la banda prohibida del semiconductor atravesarían toda la estructura, llegando hasta el material de BI (1), y siendo absorbidos en la cara trasera.

30

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Ilustración que representa una célula solar lateral de BI con el material de BI (1) y los semiconductores tipo n (2) y tipo p (3) en la misma capa.

Figura 2. Ilustración que representa una célula solar lateral de BI con el material de BI (1) y el semiconductor tipo p (3) en la misma capa, sobre un sustrato semiconductor tipo n (2).

Figura 3. Ilustración del proceso de fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia. Estructura tras el texturizado y la implantación de la impureza tipo n (2).

Figura 4. Ilustración del proceso de fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia. Estructura tras la implantación de la impureza tipo p (3).

Figura 5. Ilustración del proceso de fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia. Estructura tras la implantación del material de BI (1).

Figura 6. Ilustración del proceso de fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia. Estructura tras el depósito de la capa pasivante (6) y de la capa anti-reflectante (7).

Figura 7. Ilustración del proceso de fabricación de una célula solar lateral de banda intermedia. Estructura tras la fabricación de los contactos (4).

Exposición detallada de un modo de realización de la invención

A continuación se expondrá un procedimiento detallado para la fabricación de una célula solar lateral de BI sobre una oblea de silicio tipo n, que pretende ser ilustrativo, y nunca limitativo del alcance de la presente invención:

1. Se parte de una oblea (5) de silicio cristalino tipo n de alta resistividad ($\rho \approx 200 \Omega\text{cm}$, FZ) crecido en la dirección 100. La alta resistividad es necesaria para disminuir la absorción por portadores libres, ya que se busca que los fotones con energía menor a la de la banda prohibida del silicio sean absorbidos en el material de BI.
2. Se realiza una limpieza de la oblea, consistente en un baño en acetona seguido de un baño en metanol y secado con nitrógeno para limpiar la superficie de compuestos orgánicos.
3. Mediante un ataque químico en una disolución al 2% de NaOH en 2-propanol a temperatura ambiente durante una hora se texturiza una de las superficies de la oblea (figura 3). Para ello se introducen 2 obleas con las caras enfrentadas en la

disolución, con el fin de que solo las caras opuestas sean atacadas. El texturizado proporcionará un atrapamiento de luz que incrementará la absorción.

4. Mediante un proceso de fotolitografía se definirán las máscaras para las marcas de alineamiento. Dichas marcas de alineamiento irán en la cara no texturizada. En este paso, la cara texturizada se protegerá con resina fotosensible para que no sea atacada en el proceso de creación de las marcas de alineamiento.
5. Se realiza un ataque en una disolución de HF:HNO₃:H₂O 1:1:1 a temperatura ambiente durante 3 minutos para crear las marcas de alineamiento.
6. Se realiza una limpieza de la oblea, consistente en un baño en acetona seguido de un baño en metanol y secado con nitrógeno para eliminar de la superficie la resina fotosensible del proceso de fotolitografía.

Mediante un proceso de fotolitografía se define la máscara (8) para la implantación iónica de la impureza tipo n (2) (figura 3).

7. Se realiza la implantación iónica para producir el semiconductor tipo n (2). Se implanta ³¹P a 32 keV con una dosis de 10¹³ cm⁻² y a continuación se implanta ³¹P a 110 keV con una dosis de 4x10¹³ cm⁻². Ambas implantaciones se realizan con una inclinación de la oblea de 7° con respecto a la perpendicular del haz para reducir el efecto de la canalización.
8. Se realiza una limpieza como se detalla en el paso 6 para eliminar la máscara de implantación creada en el paso 7.
9. De nuevo, mediante fotolitografía se define la máscara (8) para la implantación iónica de la impureza tipo p (3) (figura 4).
10. Se realiza la implantación iónica para producir el semiconductor tipo p (3). Se implanta ¹¹B a 20 keV con una dosis de 10¹³ cm⁻² y a continuación se implanta ¹¹B a 50 keV con una dosis de 4x10¹³ cm⁻². Ambas implantaciones se realizan con una inclinación de la oblea de 7° con respecto a la perpendicular del haz para reducir el efecto de la canalización.
11. Se realiza una limpieza como se detalla en el paso 6 para eliminar la máscara de implantación creada en el paso 10.
12. Se realiza un proceso de recocido térmico rápido a 900 °C durante 20 segundos en atmósfera inerte para reconstruir la estructura cristalina en las zonas implantadas (2), (3), y para activar eléctricamente las impurezas de boro y fósforo.

13. Nuevamente, mediante fotolitografía se define una máscara (8) para la implantación iónica de la impureza profunda, en este caso titanio, con el que se formará el material de BI (1) (figura 5).
14. Se realiza una pre-implantación de silicio para producir una amorfización que sirva para reducir el fenómeno de canalización en la implantación de titanio. Se implanta ^{28}Si a 170 keV con una dosis de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ con una inclinación de la oblea de 7° con respecto a la perpendicular del haz para reducir el efecto de la canalización en la implantación de Si.
15. Se realiza un proceso de implantación de titanio para fabricar el material de BI (1). Primeramente se implanta ^{48}Ti a 35 keV con una dosis de 10^{15} cm^{-2} y a continuación se implanta ^{48}Ti a 150 keV con una dosis de $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Ambas implantaciones se realizan con una inclinación de la oblea de 7° con respecto a la perpendicular del haz para reducir el efecto de la canalización.
16. Se realiza una limpieza como se detalla en el paso 6 para eliminar la máscara de implantación creada en el paso 14.
17. Se realiza un recocido a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos para obtener una intercara plana entre el sustrato y la capa superficial amorfizada en la implantación. De esta forma se conseguirá una mejor recuperación de la estructura cristalina en el recocido láser posterior.
18. Se realiza un recocido en toda la oblea, en la cara implantada, con un láser de excímeros de KrF (248 nm) con un pulso con una duración de 20 ns con una densidad de energía de 1.8 J/cm^2 . Este paso se usa para reconstruir la estructura cristalina en la zona implantada con titanio y producir el material de BI.
19. Se realiza un depósito en ambas caras de la oblea, de silicio amorfo hidrogenado de alta calidad (6), mediante un depósito químico en fase de vapor asistido por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Este proceso pasiva la superficie de las dos caras de la oblea (figura 6).
20. Mediante un depósito químico en fase de vapor asistido por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ se deposita, sobre la capa de silicio amorfo hidrogenado, una capa de oxinitruro de silicio (7), que servirá como capa antirreflectante (figura 6).

21. Se realiza un proceso de fotolitografía para definir una máscara que descubra las zonas a contactar eléctricamente en los semiconductores tipo n (2) y tipo p (3).
22. Se realiza un ataque seco mediante un plasma reactivo usando como precursor SF₆ a temperatura ambiente. Este ataque elimina la capa de oxinitruro (7) y la capa de silicio amorfo hidrogenado (6) en las zonas a contactar.
5
23. Se realiza una evaporación de aluminio en toda la oblea, de tal forma que se contacten los semiconductores tipo n (2) y tipo p (3) a través de las aberturas realizadas en el paso anterior (4).
24. Mediante un proceso de reflow, el resto de resina fotosensible es eliminada,
10 levantando parte del depósito de aluminio previo, y dejando tan solo aluminio en las aberturas (4), contactando de forma separada los semiconductores tipo n (2) y tipo p (3) (figura 7), quedando terminado el dispositivo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI caracterizado porque comprende, al menos, las siguientes etapas:
 - 5 - una primera etapa de fabricación de un material semiconductor tipo n (2) por implantación iónica;
 - una segunda etapa de fabricación de un material semiconductor tipo p (3) por implantación iónica;
 - una tercera etapa de preamorfización de la capa que soportará el
10 material de BI (1);
 - una cuarta etapa de fabricación del material de BI (1) por implantación iónica de un centro profundo;
 - una quinta etapa de recocido láser;
 - una sexta etapa de pasivado de ambas caras de la célula (6);
 - 15 - una séptima etapa de creación de una capa antirreflectante (7) en ambas caras de la célula;

donde la fabricación del material semiconductor tipo n (2) y la fabricación del material semiconductor tipo p (3) o bien se realizan con anterioridad a la cuarta etapa o bien se realizan simultáneamente a la cuarta etapa, donde la
20 preamorfización precede a la fabricación del material de BI (1), y donde el material de BI (1), el material del semiconductor tipo n (2) y el material semiconductor tipo p (3) se disponen en una configuración lateral sobre un sustrato de soporte (5).
- 25 2. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI según la reivindicación 1 caracterizado porque el sustrato (5) es un material aislante o semiaislante.
- 30 3. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI según la reivindicación 1 caracterizado porque el sustrato es un semiconductor tipo n (2) o tipo p (3).

4. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI según las reivindicaciones 1 y 3 caracterizado porque el material del semiconductor tipo n (2) y el material de BI (1) se disponen en una configuración horizontal sobre un sustrato semiconductor tipo p (3).
- 5
5. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI según las reivindicaciones 1 y 3 caracterizado porque el material del semiconductor tipo p (3) y el material de BI (1) se disponen en una configuración horizontal sobre un sustrato semiconductor tipo n (2).
- 10
6. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI, según la reivindicación 1, caracterizado porque el pasivado de ambas caras de la célula se realiza con silicio amorfo hidrogenado de alta calidad.
- 15
7. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI, según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque el pasivado de ambas caras de la célula se realiza mediante un depósito químico de silicio amorfo hidrogenado de alta calidad en fase de vapor asistido por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones a baja temperatura.
- 20
8. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI, según las reivindicaciones 1, 6 y 7, caracterizado porque el pasivado de ambas caras de la célula se realiza a temperaturas inferiores a 200 °C.
- 25
9. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI, según la reivindicación 1 caracterizado porque la capa antirreflectante creada en ambas caras de la célula es de oxinitruro de silicio.
- 30
10. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI, según las reivindicaciones 1 y 9, caracterizado porque la capa antirreflectante creada en ambas caras de la célula se realiza mediante un depósito

químico en fase de vapor asistido por plasma de resonancia ciclotrónica de electrones a baja temperatura.

- 5 11. Procedimiento para la fabricación de una célula solar de BI, según las reivindicaciones 1, 9 y 10, caracterizado porque el depósito de la capa antirreflectante en ambas caras de la célula se realiza a temperaturas inferiores a 200 °C.

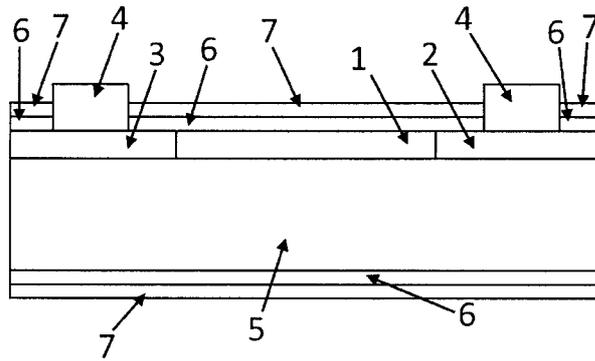


Figura 1

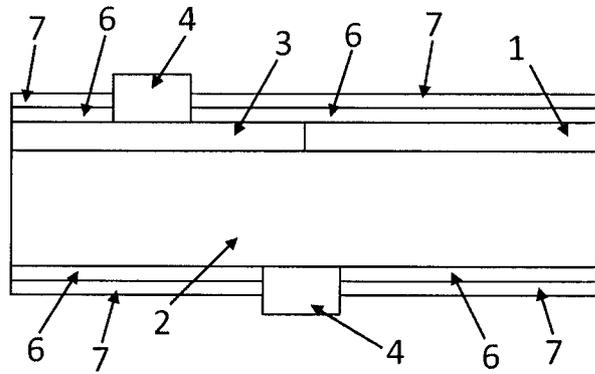


Figura 2

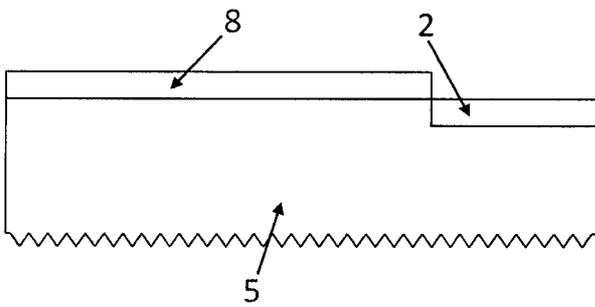


Figura 3

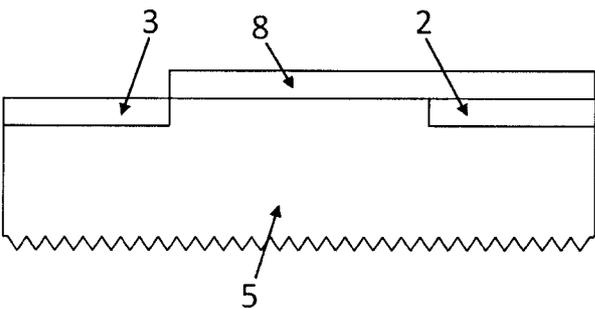


Figura 4

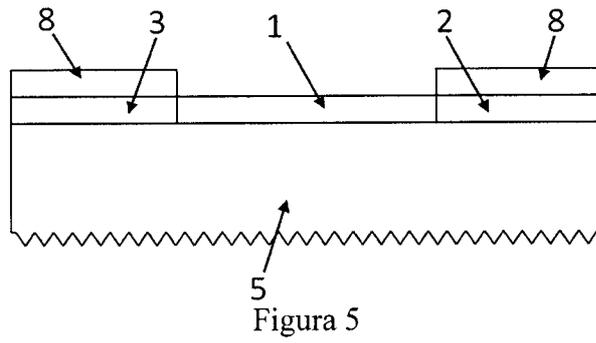


Figura 5

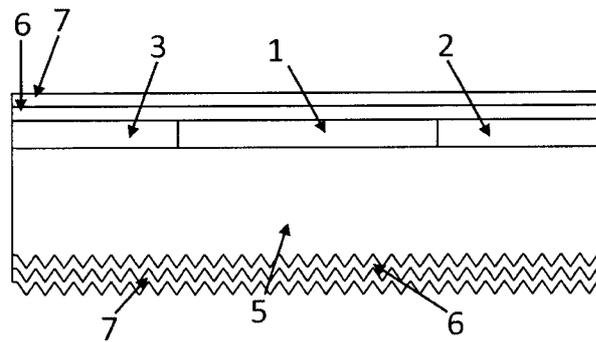


Figura 6

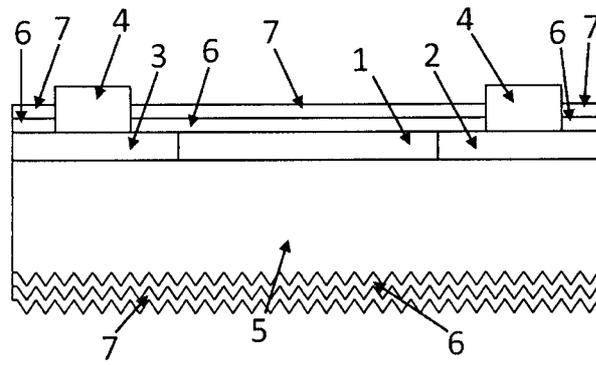


Figura 7