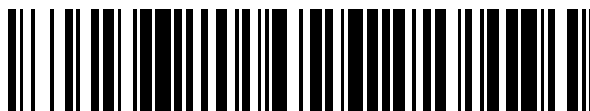


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 165**

51 Int. Cl.:

H01L 31/04 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2012 PCT/JP2012/070401**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2013 WO13077038**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2012 E 12851395 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2662900**

54 Título: **Célula solar, método de fabricación de la misma, y módulo de célula solar**

30 Prioridad:

22.11.2011 JP 2011255362

06.02.2012 JP 2012023118

29.02.2012 JP 2012044179

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

28.11.2016

73 Titular/es:

**KANEKA CORPORATION (100.0%)
3-18, Nakanoshima 2-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-8288, JP**

72 Inventor/es:

**ADACHI, DAISUKE;
YAMAMOTO, KENJI;
LUIS HERNANDEZ, JOSE y
VALCKX, NICK**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 592 165 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, método de fabricación de la misma, y módulo de célula solar

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de fabricación de una célula solar. Además, la presente invención se refiere a un módulo de célula solar.

10 Técnica anterior

Debido a que los problemas de energía y los problemas del medio ambiente global están haciéndose más graves, las células solares están recibiendo más atención como una energía alternativa para sustituir a los combustibles fósiles. En la célula solar, portadores (electrones y huecos) generados por la irradiación de luz a una sección de conversión fotoeléctrica compuesta por una unión de semiconductores o similar se extraen a un circuito externo para generar electricidad. Se proporciona un electrodo colector en la sección de conversión fotoeléctrica de la célula solar para extraer de forma eficiente portadores generados en la sección de conversión fotoeléctrica al circuito externo.

Por ejemplo, en una célula solar basada en silicio cristalino que usa un sustrato de silicio monocristalino o un sustrato de silicio policristalino, está provisto un electrodo colector hecho de un metal fino en una superficie de recepción de luz. También, en una célula solar de heterounión que tiene capas de silicio amorfo y capas de electrodo transparente sobre un sustrato de silicio cristalino, se proveen electrodo(s) colector(es) en la(s) capa(s) de electrodo transparente.

En una célula solar de película fina basada en silicio que usa una película fina de silicio amorfo, una película fina de silicio cristalino o similar, y una célula solar de película fina tal como una célula solar compuesta que usa CIGS, CIS o similares, una célula solar de película fina orgánica o una célula solar sensibilizada por colorante, se provee una capa de electrodo transparente en una superficie de una sección de conversión fotoeléctrica en el lado de la superficie de recepción de luz para reducir la resistencia superficial de la superficie de recepción de luz. En esta configuración, la capa de electrodo transparente puede realizar una función de un electrodo colector, y por tanto en principio, no es necesario proporcionar un electrodo colector. Sin embargo, debido a que óxido conductor, tal como óxido de indio y estaño (ITO) u óxido de cinc, que forma la capa de electrodo transparente tiene una resistividad superior a la de metal, hay un problema tal que aumenta la resistencia interna de la célula solar. Por tanto, se provee un electrodo colector (electrodo de metal tal como un electrodo auxiliar) en la superficie de la capa de electrodo transparente para mejorar la eficacia de extracción de corriente.

El electrodo colector de la célula solar está generalmente formado mediante la impresión de patrones de una pasta de plata por un método de impresión serigráfica. Este método es sencillo en términos del propio procedimiento, pero tiene un problema tal que el coste de material de la plata es alto, y que la resistividad del electrodo colector aumenta porque se usa un material de pasta de plata que contiene una resina. Para reducir la resistividad del electrodo colector formado por una pasta de plata, es necesario imprimir la pasta de plata de manera espesa. Sin embargo, como la anchura de línea del electrodo aumenta con el aumento del espesor de impresión, el adelgazamiento del electrodo es difícil, y aumenta la pérdida por sombras por el electrodo colector.

Para solucionar estos problemas, se conoce un método en el que un electrodo colector se forma por un método de chapado excelente en términos de costes de material y procedimiento. Por ejemplo, los documentos de patente 1 a 3 dan a conocer una célula solar en la que una capa metálica hecha de cobre o similar se forma mediante un método de chapado sobre un electrodo transparente que forma una sección de conversión fotoeléctrica. En este método, en primer lugar, una capa de material protector (capa aislante) que tiene una sección de abertura que coincide con la forma de un electrodo colector se forma sobre la capa de electrodo transparente de la sección de conversión fotoeléctrica, y se forma una capa metálica en la sección de abertura de material protector de la capa de electrodo transparente mediante galvanización. A continuación, se elimina el material protector para formar un electrodo colector que tiene una forma predeterminada.

El documento de patente 3 da a conocer que la anchura de línea de un electrodo de chapado se hace igual o inferior a la de un electrodo de subcapa mediante la formación de la capa de electrodo de chapado usando una máscara tras una formación del electrodo de subcapa. Adicionalmente, el documento de patente 3 da a conocer que se lava y elimina una disolución de chapado depositado sobre un sustrato mediante agua tras una etapa de chapado, un disolvente orgánico o similar, en vista del problema de que se degradan las características de célula solar si la célula solar, sobre la que permanece una disolución de chapado, se expone a un ambiente de alta temperatura y alta humedad.

El documento no patente 1 da a conocer un método en el que se forma un patrón metálico usando una monocapa de autoensamblaje como un material protector muy delgado, y describe un método de galvanización como uno de los métodos para formar un patrón metálico.

El documento de patente 4 propone un método en el que una capa de pasivación (capa aislante) hecha de una resina de polímero se forma sobre una capa de electrodo transparente, y un electrodo colector compuesto por un electrodo de subcapa hecho de una pasta electroconductora y se forma una capa metálica sobre el mismo, en el que la capa metálica se forma sobre el electrodo de subcapa mediante galvanización. En este método, la capa de pasivación se disuelve parcialmente mediante un disolvente y un componente monomérico contenido en la pasta durante la formación del electrodo de subcapa, de modo que se obtiene un contacto eléctrico entre el electrodo transparente y el electrodo colector. Debido a que el electrodo de subcapa se forma sobre la capa aislante, se evitan derivaciones y cortocircuitos debido al contacto de una parte con defectos de una capa semiconductor con el electrodo de subcapa.

Como otro método para formar un electrodo colector, el documento no patente 2 propone un método en el que una capa aislante hecha de nitruro de silicio o similar se forma en la superficie de una célula solar basada en silicio cristalino, y a continuación se realiza la impresión de patrones de una pasta de plata mediante un método de impresión serigráfica y se cuece a alta temperatura. En este método, debido a que la pasta de plata se cuece a una temperatura alta, se funde la capa aislante, de modo que se obtiene contacto eléctrico entre partículas de plata en la pasta de plata y el silicio cristalino.

El documento EP 2 312 641 A1 da a conocer un dispositivo que comprende una superficie conductora y contactos eléctricos por los que se puede pasar una corriente eléctrica, caracterizado porque dichos contactos eléctricos comprenden semillas conductoras depositadas en la superficie conductora, una capa eléctricamente aislante, que es discontinua para formar aberturas que dejan un acceso a dichas semillas conductoras, y una capa de chapado depositada sobre dicha capa aislante discontinua, formando las semillas conductoras accesibles a través de dichas aberturas puntos desde los que puede empezar la deposición de dicha capa de chapado, y porque el resto de la superficie conductora, que no comprende ningún contacto eléctrico, está continuamente cubierta por dicha capa eléctricamente aislante.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: JP-60-66426
 Documento de patente 2: JP-A-2000-58885
 Documento de patente 3: JP-A-2010-98232
 Documento de patente 4: JP-5-63218

Documentos no patente

Documento no patente 1: Y. Xia *et al.*, *Microelectronic Engineering*, vol. 32, página 255, 1996
 Documento no patente 2: A. Nguyen *et al.*, 35th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, 2009

Sumario de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

En los métodos en los documentos de patente 1 a 3, se requiere un material protector para formar un electrodo colector de un patrón de línea delgada. El material protector no sólo es caro sino que también tiene un problema tal que los costes de fabricación aumentan significativamente porque el procedimiento para formar los electrodos se complica por una etapa de formación de capa subyacente, una etapa de eliminación de material protector, etc., para realizar el chapado. Adicionalmente, hay un problema tal que una capa de electrodo transparente tiene una alta resistividad, y por tanto cuando un electrodo colector con patrón compuesto por una capa de electrodo metálico se forma sobre la capa de electrodo transparente mediante galvanización sin proporcionar un electrodo de subcapa, el espesor del electrodo colector (capa de electrodo metálico) se hace no uniforme debido a una caída de tensión en la superficie interna de la capa de electrodo transparente. El uso de una máscara que coincide con un patrón de electrodo colector tal como en el documento de patente 3 tiene un problema tal que no es viable para uso práctico porque se requieren gastos y horas de mano de obra para preparar la máscara.

Se considera que un método que usa una película monomolecular como en el documento no patente 1 es difícil de aplicar a una célula solar que tiene una irregularidad en la superficie para el confinamiento de luz. Es decir, en la célula solar, se realiza "confinamiento de luz" en el que se forma una estructura irregular en el lado de incidencia de luz de una sección de conversión fotoeléctrica para dispersar luz, por lo que aumenta la longitud de la trayectoria de luz, pero se considera que es difícil formar una película monomolecular en la estructura irregular, y una película monomolecular por sí sola puede no funcionar adecuadamente como un material protector.

Un método de disolver una parte de una capa de pasivación como en el documento de patente 4 tiene un problema tal que es difícil reducir suficientemente una resistencia de contacto entre una capa de electrodo transparente y un electrodo colector. El método descrito en el documento no patente 2 tiene un problema tal que se degrada una

película fina que forma una capa de conversión fotoeléctrica o la resistencia de una capa de electrodo transparente aumenta porque se requiere un procedimiento de alta temperatura (por ejemplo de 700 a 800°C) para cocer una pasta de plata. Particularmente, en una célula solar que tiene una película fina basada en silicio amorfo, como una célula solar de película fina o una célula solar de heterounión, la característica de conversión tiende a reducirse significativamente debido a un procedimiento de alta temperatura para la cocción.

Es un objeto de la presente invención para mejorar la eficacia de conversión de la célula solar y reducir costes de fabricación de la célula solar resolviendo los problemas de la técnica anterior asociados a la formación de un electrodo colector de la célula solar tal como se describe anteriormente.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de realizar estudios intensos en vista de los problemas mencionados anteriormente, se encontró que la eficacia de conversión de una célula solar basada en silicio cristalino puede mejorarse usando un electrodo colector especificado, y además el electrodo colector puede formarse a bajo coste, llevando así a la presente invención.

Específicamente, la presente invención se refiere a un método de fabricación de una célula solar, que incluye: una sección de conversión fotoeléctrica; y un electrodo colector en una superficie principal de la sección de conversión fotoeléctrica. El electrodo colector de la célula solar incluye una primera capa electroconductora y una segunda capa electroconductora en este orden desde el lado de la sección de conversión fotoeléctrica, y además incluye una capa aislante entre la primera capa electroconductora y la segunda capa electroconductora. La primera capa electroconductora incluye un material de bajo punto de fusión, y una parte de la segunda capa electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa electroconductora.

En una realización, la célula solar en la presente invención es una célula solar basada en silicio cristalino (célula solar de heterounión) en la que la sección de conversión fotoeléctrica incluye una película fina basada en silicio y una capa de electrodo transparente en este orden en una superficie principal de un sustrato de silicio cristalino de un primer tipo de conductividad, y el electrodo colector está provisto sobre la capa de electrodo transparente.

En una realización, la célula solar en la presente invención es una célula solar basada en silicio cristalino en la que la sección de conversión fotoeléctrica incluye una capa de difusión de un tipo opuesto de conductividad en una superficie principal del sustrato de silicio cristalino del primer tipo de conductividad, y el electrodo colector está provisto sobre la capa de difusión.

En una realización, la célula solar en la presente invención es una célula solar de película fina en la que la sección de conversión fotoeléctrica incluye una capa de electrodo transparente en una superficie principal de una unión pn o una unión pin de una película fina semiconductor, y el electrodo colector está provisto sobre la capa de electrodo transparente.

En la presente invención, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión de la primera capa electroconductora es inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica. Por ejemplo, en una célula solar de heterounión, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión es preferiblemente inferior a la temperatura de resistencia al calor de una capa de electrodo transparente que forma la sección de conversión fotoeléctrica, es decir inferior a 250°C. El material de bajo punto de fusión es preferiblemente electroconductor, y preferiblemente incluye un material metálico.

En una realización de la presente invención, la primera capa electroconductora incluye un material de alto punto de fusión que tiene una temperatura T_2 de inicio de fluidización térmica superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión.

En una realización de la presente invención, la segunda capa electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa electroconductora a través de una sección de abertura de la capa aislante.

En una realización de la presente invención, la capa aislante también se forma sobre una región sin formación de primera capa electroconductora de la sección de conversión fotoeléctrica. Adicionalmente, un ángulo θ de contacto de la superficie de la capa aislante con agua es preferiblemente de 20° o más. En una realización, se realiza un tratamiento hidrófugo, de modo que el ángulo de contacto de la superficie de la capa aislante con agua se fija dentro del intervalo anterior.

Además, la presente invención se refiere a un módulo de célula solar que incluye la célula solar mencionada anteriormente.

La presente invención se refiere a un método de fabricación de la célula solar con las características mencionadas anteriormente. El método de fabricación de la presente invención incluye: una etapa de formación de primera capa electroconductora para formar una primera capa electroconductora que incluye un material de bajo punto de fusión

sobre la sección de conversión fotoeléctrica; una etapa de formación de capa aislante para formar una capa aislante sobre la primera capa electroconductora; una etapa de recocido para calentar la primera capa electroconductora; y una etapa de chapado para formar una segunda capa electroconductora mediante un método de chapado, en este orden. Según el método de fabricación de la presente invención, el calentamiento en una etapa de recocido produce la fluidización térmica en el material de bajo punto de fusión, de modo que se deforma la capa aislante formada sobre el mismo. Por tanto, en la etapa de chapado, la segunda capa electroconductora puede depositarse en una sección deformada, generada en la capa aislante en la etapa de chapado, como un punto de origen. Esta sección deformada es preferiblemente una sección de abertura.

En el método de fabricación de la presente invención, el calentamiento se realiza en una etapa de recocido, preferiblemente a una temperatura T_a de recocido que es superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión. La temperatura T_a de recocido es preferiblemente inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica. Cuando la primera capa electroconductora incluye un material de alto punto de fusión que tiene una temperatura T_2 de inicio de fluidización térmica, la temperatura T_a de recocido preferiblemente cumple $T_1 < T_a < T_2$.

En una realización del método de fabricación de la presente invención, se realiza además una etapa de tratamiento hidrófugo antes de realizar la etapa de recocido. El tratamiento hidrófugo se realiza preferiblemente sobre la capa aislante tras realizar la etapa de formación de capa aislante.

20 **Efectos de la invención**

Según la presente invención, puede formarse un electrodo colector mediante un método de chapado, y por tanto el electrodo colector se hace menos resistivo, de modo que puede mejorarse la eficacia de conversión de una célula solar. El método para formar un electrodo colector mediante un método de chapado en la técnica anterior requiere un procedimiento de patrón para una capa aislante. Según la presente invención, por otro lado, puede formarse un electrodo con patrón mediante un método de chapado sin usar una máscara o un material protector para la formación del patrón. Por tanto, puede preverse una célula solar que tiene una alta eficacia de manera económica.

30 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 es una vista en sección esquemática que muestra una célula solar de la presente invención.

La figura 2 es una vista en sección esquemática que muestra una célula solar de heterounión según una realización.

La figura 3 es una vista conceptual de un procedimiento de fabricación de una célula solar según una realización de la presente invención.

La figura 4 es una vista conceptual que muestra un ejemplo de un cambio de forma de un material de bajo punto de fusión durante el calentamiento.

La figura 5 es una vista conceptual para explicar un cambio de forma y estricción de un material en polvo de bajo punto de fusión durante el calentamiento.

La figura 6 es una fotografía de SEM de partículas finas de metal en las que se produce sinterización-estricción.

La figura 7 es una vista estructural esquemática de un aparato de chapado.

La figura 8 es una vista conceptual para explicar un método para medir un ángulo de contacto.

La figura 9 es una vista conceptual de un procedimiento de fabricación de una célula solar en una realización.

La figura 10 es una vista que muestra características ópticas de una capa aislante en ejemplos.

55 **Descripción de las realizaciones**

Tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1, una célula 100 solar en la presente invención incluye un electrodo 70 colector en una superficie principal de una sección 50 de conversión fotoeléctrica. El electrodo 70 colector incluye una primera capa 71 electroconductora que contiene un material de bajo punto de fusión, y una segunda capa 72 electroconductora en este orden desde el lado de la sección 50 de conversión fotoeléctrica. Una capa 9 aislante se forma entre la primera capa 71 electroconductora y la segunda capa 72 electroconductora. Una parte de la segunda capa 72 electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa 71 electroconductora a través de, por ejemplo, una sección 9h de abertura de la capa 9 aislante. El material de bajo punto de fusión de la primera capa 71 electroconductora preferiblemente tiene una temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección 50 de conversión fotoeléctrica. La temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica es, por ejemplo de 250°C o inferior.

La presente invención se describirá más en detalle a continuación tomando como un ejemplo una célula solar de heterounión de silicio cristalino (a continuación en el presente documento, denominado "célula solar de heterounión" en algunos casos) como una realización de la presente invención. La célula solar de heterounión es una célula solar basada en silicio cristalino en la que una película fina basada en silicio que tiene una banda prohibida diferente de la de un silicio monocristalino se forma en una superficie de un sustrato de silicio cristalino de un primer tipo de conductividad para producir un potencial de difusión. La película fina basada en silicio es preferiblemente amorfa. Sobre todo, una célula solar de heterounión que tiene una capa fina de silicio amorfo intrínseco interpuesta entre una película fina basada en silicio amorfo conductora para formar un potencial de difusión y un sustrato de silicio cristalino se conoce como una configuración de célula solar de silicio cristalino con la eficacia de conversión más alta.

La figura 2 es una vista en sección esquemática de una célula solar basada en silicio cristalino según una realización de la presente invención. Una célula 101 solar basada en silicio cristalino incluye, como una sección 50 de conversión fotoeléctrica, una película 3a fina basada en silicio conductor y una capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz en este orden en una superficie (superficie en el lado de incidencia de luz) de un sustrato 1 de silicio monocristalino de un primer tipo de conductividad. Una película 3b fina basada en silicio conductor y una capa 6b de electrodo transparente del lado trasero están provistas preferiblemente en este orden en la otra superficie (superficie en el lado trasero) del sustrato 1 de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad. Un electrodo 70 colector que incluye una primera capa 71 electroconductora y una segunda capa 72 electroconductora se forma en la capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz de la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica. Se forma una capa 9 aislante entre la primera capa 71 electroconductora y la segunda capa 72 electroconductora.

Las películas 2a y 2b finas basadas en silicio intrínseco están preferiblemente previstas entre el sustrato 1 de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad y las películas 3a y 3b finas basadas en silicio conductor. Un electrodo 8 de metal del lado trasero está preferiblemente previsto en la capa 6b de electrodo transparente del lado trasero.

En primer lugar, se describirá el sustrato 1 de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad usado en la célula solar basada en silicio cristalino. Generalmente, el sustrato de silicio monocristalino contiene impurezas que suministran cargas a silicio para impartir conductividad. El sustrato de silicio monocristalino se clasifica en un tipo n que contiene átomos para introducir electrones en átomos de silicio (por ejemplo, fósforo) y un tipo p que contiene átomos para introducir huecos en átomos de silicio (por ejemplo, boro). Es decir, el "primer tipo de conductividad" en la presente invención significa uno del tipo n y el tipo p.

En una célula solar de heterounión, los pares electrón/hueco pueden separarse eficazmente y recogerse fijando una unión inversa como una heterounión en el lado de incidencia en el que se absorbe mayoritariamente la luz incidente en el sustrato de silicio monocristalino, proporcionando así un campo eléctrico fuerte. Por tanto, la heterounión en el lado de incidencia de luz es preferiblemente una unión inversa. Cuando se comparan huecos y electrones, los electrones, que son más pequeños en sección transversal de dispersión y masa efectiva, son generalmente más grandes en movilidad. Por consiguiente, se prefiere que el sustrato 1 de silicio cristalino sea un sustrato de silicio monocristalino de tipo n. Para mejorar un confinamiento de luz, el sustrato de silicio monocristalino preferiblemente tiene una estructura con rugosidad en su superficie.

Una película fina basada en silicio se forma en la superficie del sustrato 1 de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad sobre la que está formada una rugosidad. El método para formar estas capas de película fina basada en silicio es preferiblemente CVD asistida por plasma. Las condiciones usadas para formar las capas de película fina basada en silicio son preferiblemente las siguientes: una temperatura de sustrato de 100 a 300°C, una presión de 20 a 2600 Pa, y una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,004 a 0,8 W/cm². Una fuente de gas usada para formar las capas de película fina basada en silicio puede ser un gas que contiene silicio tal como SiH₄ o Si₂H₆, o un gas mixto de gas basado en silicio y H₂.

La película 3 fina basada en silicio conductor es una película fina basada en silicio del primer tipo de conductividad o un tipo opuesto de conductividad. Por ejemplo, cuando se usa un sustrato de silicio monocristalino de tipo n como el sustrato 1 de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad, la película fina basada en silicio del primer tipo de conductividad y la película fina basada en silicio del tipo opuesto de conductividad son tipos n y p, respectivamente. Un gas dopante para formar la capa de tipo p o la capa de tipo n es preferiblemente, por ejemplo, B₂H₆ o PH₃. La cantidad de impureza tal como P o B añadida es suficiente para ser una cantidad traza; por tanto, se prefiere usar un gas mixto en el que B₂H₆ o PH₃ se diluye con antelación con SiH₄ o H₂. Cuando un gas que contiene un elemento diferente, tal como CH₄, CO₂, NH₃ o GeH₄, se añade a la misma, el silicio se alea de modo que puedan cambiarse las bandas prohibidas de las capas de película fina basada en silicio conductor.

Ejemplos de la película fina basada en silicio incluyen una película fina de silicio amorfo y película fina de silicio microcristalino (una película fina que incluye silicio amorfo y silicio cristalino). Entre las mismas, se usa preferiblemente una película fina basada en silicio amorfo. Cuando se usa un sustrato de silicio monocristalino de

tipo n como el sustrato 1 de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad, ejemplos de la estructura preferida de la sección 50 de conversión fotoeléctrica incluyen una estructura apilada en el orden de: capa 6a de electrodo transparente / película 3a fina basada en silicio amorfo de tipo p / película 2a fina basada en silicio amorfo de tipo i / sustrato 1 de silicio monocristalino de tipo n / película 2b fina basada en silicio amorfo de tipo i / película 3b fina basada en silicio amorfo de tipo n / capa 6b de electrodo transparente. En este caso, por el motivo mencionado anteriormente, la superficie de incidencia de luz está preferiblemente en el lado de la capa p.

Las películas 2a y 2b finas basadas en silicio intrínseco son preferiblemente silicio amorfo hidrogenado de tipo i compuesto por silicio e hidrógeno. Cuando se forma un silicio amorfo hidrogenado de tipo i sobre un sustrato de silicio monocristalino mediante un método de CVD, puede realizarse de manera eficaz pasivación superficial mientras se suprime la difusión de impurezas al sustrato de silicio monocristalino. Cuando se cambia la cantidad de hidrógeno en la película a lo largo de la dirección del espesor, la capa puede tener un perfil de banda prohibida eficaz para recoger portadores.

La película fina basada en silicio de tipo p es preferiblemente una capa de silicio amorfo hidrogenado de tipo p, una capa de carburo de silicio amorfo de tipo p o una capa de óxido de silicio amorfo de tipo p. La capa de silicio amorfo hidrogenado de tipo p es preferible para suprimir la difusión de impurezas y reducir la resistencia en serie. Por otro lado, la capa de carburo de silicio amorfo de tipo p y la capa de óxido de silicio amorfo de tipo p son capas con un bajo índice de refracción y una banda ancha, y por tanto preferibles en el sentido de que puede reducirse la pérdida óptica.

La sección 50 de conversión fotoeléctrica de la célula 101 solar de heterounión preferiblemente incluye capas 6a y 6b de electrodo transparente sobre las películas 3a y 3b finas basadas en silicio conductor. La capa de electrodo transparente se forma mediante una etapa de formación de capa de electrodo transparente. Las capas 6a y 6b de electrodo transparente tienen un óxido conductor como un componente principal. Como el óxido conductor, pueden usarse por ejemplo, óxido de cinc, óxido de indio y óxido de estaño solos o en mezcla de los mismos. Desde los puntos de vista de conductividad eléctrica, características ópticas y fiabilidad a largo plazo, son preferibles óxidos basados en indio que incluyen óxido de indio. Entre ellos, se usan de manera más adecuada aquellos que tienen óxido de indio y estaño (ITO) como un componente principal. En el presente documento, la expresión "como un componente principal" significa que el contenido es de más del 50% en peso, preferiblemente el 70% en peso o más, más preferiblemente el 90% en peso o más. La capa de electrodo transparente puede ser una capa única o una estructura en capas compuesta por múltiples capas.

Puede añadirse un dopante a la capa de electrodo transparente. Por ejemplo, cuando se usa óxido de cinc para la capa de electrodo transparente, ejemplos del dopante incluyen aluminio, galio, boro, silicio y carbono. Cuando se usa óxido de indio para la capa de electrodo transparente, ejemplos del dopante incluyen cinc, estaño, titanio, wolframio, molibdeno y silicio. Cuando se usa óxido de estaño para la capa de electrodo transparente, ejemplos del dopante incluyen flúor.

El dopante puede añadirse a una o ambas de la capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz y la capa 6b de electrodo transparente del lado trasero. En particular, el dopante se añade preferiblemente a la capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz. Mediante la adición del dopante a la capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz, la propia capa de electrodo transparente se hace menos resistiva, y puede suprimirse la pérdida de resistencia entre la capa 6a de electrodo transparente y el electrodo 70 colector.

El espesor de la capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz se fija preferiblemente en 10 nm o más y 140 nm o menos, desde los puntos de vista de transparencia, conductividad eléctrica y reducción de reflexión de luz. La función de la capa 6a de electrodo transparente es transportar portadores al electrodo 70 colector, y basta con que la capa 6a de electrodo transparente tenga un nivel de conductividad eléctrica requerido para este propósito, y el espesor de la capa 6a de electrodo transparente es preferiblemente de 10 nm o más. Garantizando que el espesor es de 140 nm o menos, la pérdida de absorción en la capa 6a de electrodo transparente se mantiene baja, de modo que puede suprimirse una reducción en la eficacia de conversión fotoeléctrica asociada a una reducción en transmitancia. Cuando el espesor de la capa 6a de electrodo transparente está dentro del intervalo mencionado anteriormente, también puede evitarse un aumento en la concentración de portadores dentro de la capa de electrodo transparente, y por tanto también se suprime una reducción en eficacia de conversión fotoeléctrica asociada a una reducción en transmitancia en un intervalo de infrarrojo.

El método para formar una capa de electrodo transparente no está particularmente limitado, pero es preferible un método de deposición física de vapor tal como un método de pulverización catódica, un método de deposición química de vapor (MOCVD) que utiliza una reacción de un compuesto de metal orgánico con oxígeno o agua, o similares. En cualquier método de formación, puede utilizarse energía de calor o descarga de plasma.

La temperatura del sustrato durante la formación de la capa de electrodo transparente puede fijarse de manera apropiada. Por ejemplo, cuando se usa una película fina basada en silicio amorfo como una película fina basada en silicio, la temperatura del sustrato es preferiblemente 200°C o inferior. Garantizando que la temperatura del sustrato es 200°C o inferior, puede suprimirse la desorción de hidrógeno de la capa de silicio amorfo y la generación

asociada de un enlace libre a un átomo de silicio, y como resultado, puede mejorarse la eficacia de conversión.

Se forma preferiblemente un electrodo 8 de metal del lado trasero sobre la capa 6b de electrodo transparente del lado trasero. Para el electrodo 8 de metal del lado trasero, es deseable usar un material que tiene una alta reflectancia en un intervalo de infrarrojo cercano a infrarrojo, y que tiene una alta conductividad eléctrica y estabilidad química. Ejemplos del material que cumple con estas características incluyen plata y aluminio. El método para formar una capa de electrodo de metal del lado trasero no está particularmente limitado, y es aplicable un método de deposición física de vapor tal como un método de pulverización catódica o un método de deposición de vapor al vacío, un método de impresión tal como impresión serigráfica, o similares.

El electrodo 70 colector se forma sobre la capa 6a de electrodo transparente. El electrodo 70 colector incluye una primera capa 71 electroconductora y una segunda capa 72 electroconductora. La primera capa 71 electroconductora incluye un material de bajo punto de fusión. El material de bajo punto de fusión preferiblemente tiene una temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica que es inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica.

La capa 9 aislante se forma entre la primera capa 71 electroconductora y la segunda capa 72 electroconductora. En el electrodo 70 colector de la presente invención, una parte de la segunda capa 72 electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa 71 electroconductora. En el presente documento, la expresión "una parte de... está conectada de manera conductora a..." normalmente se refiere a un estado en el que se establece una conexión conductora formando una sección de abertura en la capa aislante y llenando la sección de abertura con un material de la segunda capa electroconductora. Adicionalmente, también se incluye un estado en el que el espesor de una parte de la capa 9 aislante es muy pequeño, es decir sólo varios nanómetros, y como resultado la segunda capa 72 electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa 71 electroconductora. Por ejemplo, cuando el material de bajo punto de fusión de la primera capa 71 electroconductora es un material metálico tal como aluminio, se menciona un estado en el que se establece una conexión conductora entre la primera capa 71 electroconductora y la segunda capa electroconductora a través de un recubrimiento de óxido (que corresponde a la capa aislante) formado en la superficie de la primera capa electroconductora.

En la presente invención, la segunda capa 72 electroconductora está preferiblemente conectada de manera conductora a la primera capa 71 electroconductora a través de la sección 9h de abertura de la capa 9 aislante. El método para formar una sección de abertura no está particularmente limitado, pero en la presente invención, se emplea de manera adecuada un método en el que tras formar la capa 9 aislante sobre la primera capa 71 electroconductora, la capa se calienta (recuece) a una temperatura igual o superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión. Como resultado de calentar la primera capa electroconductora, el material de bajo punto de fusión se fluidiza provocando un cambio de la forma superficial de la primera capa electroconductora, y por consiguiente puede generarse una abertura (grietas) en la capa 9 aislante formada sobre la primera capa 71 electroconductora.

Se describirá a continuación basándose en los dibujos un aspecto preferido de un método de fabricación de un electrodo colector en la presente invención. La figura 3 es una vista de procedimiento esquemática que muestra una realización de un método para formar un electrodo 70 colector sobre una sección 50 de conversión fotoeléctrica de una célula solar. En esta realización, en primer lugar, se provee la sección 50 de conversión fotoeléctrica (una etapa de provisión de sección de conversión fotoeléctrica; la figura 3(A)). Por ejemplo, en el caso de una célula solar de heterounión, está provista una sección de conversión fotoeléctrica que incluye una película fina basada en silicio y una capa de electrodo transparente sobre un sustrato de silicio de un primer tipo de conductividad, tal como se describe anteriormente.

Una primera capa 71 electroconductora que contiene un material 711 de bajo punto de fusión se forma en una superficie principal de la sección de conversión fotoeléctrica (una etapa de formación de primera capa electroconductora; la figura 3(B)). Una capa 9 aislante se forma sobre la primera capa 71 electroconductora (una etapa de formación de capa aislante; la figura 3(C)). La capa 9 aislante puede formarse solamente sobre la primera capa 71 electroconductora, o puede formarse también sobre una región en la que no se forma ninguna primera capa 71 electroconductora (región sin formación de primera capa electroconductora) en la sección 50 de conversión fotoeléctrica. En particular, cuando se forma una capa de electrodo transparente en la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica como en la célula solar de heterounión, la capa 9 aislante preferiblemente también se forma sobre la región sin formación de primera capa electroconductora.

Tras formar la capa 9 aislante, se realiza el recocido por calentamiento (una etapa de recocido; la figura 3(D)). La primera capa 71 electroconductora se calienta a una temperatura T_a de recocido en la etapa de recocido, de modo que el material de bajo punto de fusión se fluidiza térmicamente para cambiar así la forma superficial, y por consiguiente se deforma la capa 9 aislante formada sobre la primera capa 71 electroconductora. Normalmente, la deformación de la capa 9 aislante es una formación de una sección 9h de abertura en la capa aislante. La sección 9h de abertura se forma en la forma de, por ejemplo, grietas.

Tras realizar el recocido, una segunda capa 72 electroconductora se forma mediante un método de chapado (una

etapa de chapado; la figura 3(E)). La primera capa 71 electroconductora se cubre con la capa 9 aislante, pero en una sección, en la que la sección 9h de abertura se forma en la capa 9 aislante, está expuesta la primera capa 71 electroconductora. Por tanto, la primera capa electroconductora está expuesta a una disolución de chapado, de modo que puede depositarse metal en la sección 9h de abertura que forma un punto de origen. Según este método, puede formarse una segunda capa electroconductora que coincide con la forma del electrodo colector mediante un método de chapado sin proporcionar una capa de material protector que tiene una sección de abertura que coincide con la forma del electrodo colector.

La primera capa 71 electroconductora es una capa que funciona como una capa subyacente electroconductora cuando la segunda capa electroconductora se forma mediante un método de chapado. Por tanto, basta con que la primera capa electroconductora tenga un nivel de conductividad eléctrica tal que pueda funcionar como una capa subyacente para chapado electrolítico. En esta memoria descriptiva, las que tienen una resistividad de volumen de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ o menos se definen como electroconductoras. Las que tienen una resistividad de volumen de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ o más se definen como aislantes.

El espesor de la primera capa 71 electroconductora es preferiblemente 20 μm o menos, más preferiblemente 10 μm o menos, en términos de costes. Por otro lado, el espesor es preferiblemente 0,5 μm o más, más preferiblemente 1 μm o más, de modo que la resistencia de línea de la primera capa 71 electroconductora está dentro de un intervalo deseado.

La primera capa 71 electroconductora contiene un material de bajo punto de fusión que tiene una temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica. La temperatura de inicio de fluidización térmica es una temperatura a la que se fluidiza un material mediante calentamiento para cambiar la forma superficial de una capa que contiene un material de bajo punto de fusión, y es normalmente un punto de fusión. Como para materiales poliméricos y vidrio, un material puede ablandarse para fluidizarse térmicamente a una temperatura inferior al punto de fusión. En estos materiales, la temperatura de inicio de fluidización térmica puede definirse como igual a un punto de reblandecimiento. El punto de reblandecimiento es una temperatura a la que la viscosidad es $4,5 \times 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (la misma que la definición del punto de reblandecimiento de vidrio).

El material de bajo punto de fusión preferiblemente se fluidiza térmicamente en la etapa de recocido, causando así un cambio de la forma superficial de la primera capa 71 electroconductora. Por tanto, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión es preferiblemente inferior a una temperatura T_a de recocido. En la presente invención, la etapa de recocido se realiza preferiblemente a la temperatura T_a de recocido que es inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección 50 de conversión fotoeléctrica. Por tanto, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión es preferiblemente inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica.

La temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica es una temperatura a la que se reducen de manera irreversible las características de un módulo de célula solar preparado usando una célula solar (también denominado "célula solar" o "célula") o una célula solar que incluye la sección de conversión fotoeléctrica. Por ejemplo, en la célula 101 solar de heterounión mostrada en la figura 2, el sustrato 1 de silicio monocristalino que forma la sección 50 de conversión fotoeléctrica apenas sufre un cambio de características incluso cuando se calienta a una alta temperatura de 500°C o superior, pero la capa 6 de electrodo transparente y las películas 2 y 3 finas basadas en silicio amorfo pueden sufrir degradación térmica o difusión de impurezas de dopado cuando se calientan a aproximadamente 250°C, causando así una reducción irreversible de las características de célula solar. Por tanto, en la célula solar de heterounión, la primera capa 71 electroconductora preferiblemente contiene un material de bajo punto de fusión que tiene una temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica de 250°C o inferior.

El límite inferior de la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión no está particularmente limitado. El material de bajo punto de fusión preferiblemente no se fluidiza térmicamente en la etapa de formación de la primera capa electroconductora, de modo que una cantidad de cambio de forma superficial de la primera capa electroconductora en la etapa de recocido se aumenta para formar la sección 9h de abertura en la capa 9 aislante fácilmente. Por ejemplo, cuando se forma la primera capa electroconductora mediante recubrimiento o impresión, puede realizarse calentamiento para el secado. En este caso, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión es preferiblemente superior a la temperatura de calentamiento para secar la primera capa electroconductora. Por consiguiente, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión es preferiblemente 80°C o superior, más preferiblemente 100°C o superior.

El material de bajo punto de fusión puede ser una sustancia orgánica o una sustancia inorgánica siempre que la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica esté dentro del intervalo mencionado anteriormente. El material de bajo punto de fusión puede ser electroconductor o aislante, pero se desea que sea un material metálico que tenga conductividad eléctrica. Si el material de bajo punto de fusión es un material metálico, el valor de resistencia de la primera capa electroconductora puede reducirse, de modo que puede mejorarse la uniformidad del espesor de la segunda capa electroconductora cuando se forma la segunda capa electroconductora mediante galvanización. Si el material de bajo punto de fusión es un material metálico, la resistencia de contacto entre la sección 50 de conversión fotoeléctrica y el electrodo 70 colector también puede reducirse.

Como el material de bajo punto de fusión, pueden usarse de manera adecuada un material metálico de baja fusión por sí solo o una aleación del mismo, o una mezcla de una pluralidad de materiales metálicos de bajo punto de fusión. Ejemplos del material metálico de baja fusión incluyen indio, bismuto y galio.

5 La primera capa 71 electroconductora preferiblemente contiene, además del material de bajo punto de fusión mencionado anteriormente, material de alto punto de fusión que tiene una temperatura T_2 de inicio de fluidización térmica que es relativamente superior a la temperatura de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión. Cuando la primera capa 71 electroconductora incluye un material de alto punto de fusión, puede establecerse de manera eficaz una conexión conductora entre la primera capa electroconductora y la segunda capa electroconductora, de modo que puede mejorarse la eficacia de conversión de la célula solar. Por ejemplo, cuando se usa un material con alta energía superficial como el material de bajo punto de fusión, la primera capa 71 electroconductora está expuesta a una alta temperatura en la etapa de recocido, el material de bajo punto de fusión se lleva así a un estado de fase líquida y como resultado, tal como se muestra conceptualmente en la figura 4, las partículas del material de bajo punto de fusión se agregan en partículas gruesas, de modo que tiene lugar una desconexión en la primera capa 71 electroconductora en algunos casos. En cambio, el material de alto punto de fusión no se lleva a un estado de fase líquida mediante calentamiento en la etapa de recocido, y por tanto incluyendo el material de alto punto de fusión en el material de formación de la primera capa electroconductora puede suprimirse la desconexión de la primera capa electroconductora mediante el engrosamiento del material de bajo punto de fusión tal como se muestra en la figura 4.

La temperatura T_2 de inicio de fluidización térmica del material de alto punto de fusión es preferiblemente superior a la temperatura T_a de recocido. Es decir, cuando la primera capa 71 electroconductora contiene el material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión, la temperatura T_2 de inicio de fluidización térmica del material de alto punto de fusión y la temperatura T_a de recocido en la etapa de recocido preferiblemente cumplen $T_1 < T_a < T_2$. El material de alto punto de fusión puede ser un material aislante o un material electroconductor, pero preferiblemente es un material electroconductor para reducir la resistencia de la primera capa electroconductora. Cuando la conductividad eléctrica del material de bajo punto de fusión es baja, la resistencia global de la primera capa electroconductora puede reducirse usando un material que tiene alta conductividad eléctrica como el material de alto punto de fusión. Como el material electroconductor de alto punto de fusión, puede usarse de manera adecuada por ejemplo, un material metálico por sí solo tal como plata, aluminio o cobre, o una pluralidad de materiales metálicos.

35 Cuando la primera capa 71 electroconductora contiene el material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión, la relación de contenido de las mismas se ajusta de manera adecuada desde los puntos de vista de supresión de la desconexión mediante el engrosamiento del material de bajo punto de fusión tal como se describe anteriormente, la conductividad eléctrica de la primera capa electroconductora, la facilidad de formación de una sección de abertura en la capa aislante (aumento del número de puntos de origen para la deposición de metal sobre la segunda capa electroconductora), etc. El valor óptimo de la relación de contenido varía en función de combinaciones de materiales y tamaños de partícula usados, pero por ejemplo, la relación en peso entre el material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión (material de bajo punto de fusión:material de alto punto de fusión) se fija en un intervalo de 5:95 a 67:33. La relación en peso entre el material de bajo punto de fusión:el material de alto punto de fusión se fija más preferiblemente desde 10:90 hasta 50:50, se fija aún más preferiblemente desde 15:85 hasta 35:65.

45 Cuando un material particulado de bajo punto de fusión tal como partículas de metal se usa como un material de la primera capa 71 electroconductora, el tamaño D_L de partícula del material de bajo punto de fusión es preferiblemente no menos de $1/20$, más preferiblemente no menos de $1/10$, del espesor d de la primera capa electroconductora, de modo que se facilita una formación de una abertura en la capa aislante en la etapa de recocido. El tamaño D_L de partícula del material de bajo punto de fusión es preferiblemente $0,25 \mu\text{m}$ o más, más preferiblemente $0,5 \mu\text{m}$ o más. Cuando la primera capa 71 electroconductora se forma mediante un método de impresión tal como impresión serigráfica, el tamaño de partícula de las partículas puede fijarse de manera apropiada según, por ejemplo, el tamaño de malla de una placa de filtros. Por ejemplo, el tamaño de partícula es preferiblemente inferior al tamaño de malla, más preferiblemente no más de $1/2$ del tamaño de malla. Cuando las partículas no son esféricas, el tamaño de partícula se define por el diámetro de un círculo que tiene un área igual al área proyectada de partículas (diámetro equivalente de círculo-área proyectada, diámetro Heywood).

60 La forma de partículas del material de bajo punto de fusión no está particularmente limitada, pero es preferiblemente una forma no esférica tal como una forma plana. También se usan de manera adecuada partículas no esféricas formadas mediante la unión de partículas esféricas entre sí por un método tal como sinterización. En general, cuando se llevan partículas de metal a un estado de fase líquida, la forma superficial tiende a ser esférica para reducir la energía superficial. Si el material de bajo punto de fusión de la primera capa electroconductora antes de realizar la etapa de recocido es no esférico, la cantidad de cambio de forma superficial de la primera capa electroconductora es superior porque las partículas se hacen más esféricas cuando se calientan a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica o superior en la etapa de recocido. Por tanto, se hace fácil formar una sección de abertura en la capa 9 aislante sobre la primera capa 71 electroconductora.

Tal como se describe anteriormente, la primera capa 71 electroconductora muestra conductividad eléctrica, y basta con que su resistividad de volumen sea $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ o menos. La resistividad de volumen de la primera capa 71 electroconductora es preferiblemente $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ o menos. Cuando la primera capa electroconductora solamente tiene el material de bajo punto de fusión, basta con que el material de bajo punto de fusión tenga conductividad eléctrica. Cuando la primera capa electroconductora contiene el material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión, basta con que al menos uno cualquiera del material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión tenga conductividad eléctrica. Ejemplos de la combinación del material de bajo punto de fusión / material de alto punto de fusión incluyen: material aislante / material electroconductor; material electroconductor / material aislante; y material electroconductor / material electroconductor. Para hacer la primera capa electroconductora menos resistiva, es preferible que tanto el material de bajo punto de fusión como el material de alto punto de fusión sean materiales electroconductores.

Aparte de usar la combinación del material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión descrita anteriormente como el material de la primera capa 71 eléctricamente conductora, también puede mejorarse la eficacia de conversión ajustando el tamaño de materiales (por ejemplo tamaño de partícula) y similares para suprimir la desconexión de la primera capa electroconductora debido al calentamiento en la etapa de recocido. Por ejemplo, incluso un material que tiene un alto punto de fusión, por ejemplo plata, cobre u oro, en forma de partículas finas que tienen un tamaño de partícula de $1 \mu\text{m}$ o menos, sufre sinterización-estricción (fusión de partículas finas) a una temperatura inferior al punto de fusión, es decir, aproximadamente 200°C , o una temperatura T_1' inferior, y por tanto puede usarse como el "material de bajo punto de fusión" de la presente invención. Cuando se calienta a la temperatura T_1' de inicio de sinterización-estricción o superior, el material que sufre sinterización-estricción se deforma en o cerca de la periferia exterior de partículas finas, de modo que la forma superficial de la primera capa electroconductora puede cambiarse para formar una sección de abertura en la capa 9 aislante. Incluso cuando se calientan partículas finas a la temperatura de inicio de sinterización-estricción o superior, las partículas finas retienen un estado de fase sólida a cualquier temperatura que es inferior a un punto T_2' de fusión, y por tanto apenas se produce la desconexión por el engrosamiento del material tal como se muestra en la figura 4. En este sentido, puede decirse que el material que sufre sinterización-estricción, tal como partículas finas de metal, también tiene un aspecto del "material de alto punto de fusión" mientras que todavía es el "material de bajo punto de fusión" en la presente invención.

En el material que sufre sinterización-estricción, la temperatura T_1' de inicio de sinterización-estricción puede definirse como igual a una temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica. La figura 5 es una vista para explicar la temperatura de inicio de sinterización-estricción. La figura 5(A) es una vista en planta que muestra esquemáticamente partículas antes de la sinterización. Las partículas entran en contacto entre sí en puntos porque son partículas antes de la sinterización. Las figuras 5(B) y 5(C) son vistas en sección, mostrando cada una esquemáticamente un estado cuando las partículas tras el inicio de la sinterización se cortan a lo largo de una sección transversal que pasa a través del centro de cada partícula. La figura 5(B) muestra partículas tras el inicio de la sinterización (etapa de sinterización inicial), y la figura 5(C) muestra un estado en el que las partículas de la figura 5(B) se sinterizan adicionalmente. En la figura 5(B), el límite de grano entre una partícula A (radio: r_A) y una partícula B (radio: r_B) se muestra mediante un segmento de línea de puntos (longitud: a_{AB}).

La temperatura T_1' de inicio de sinterización-estricción se define por una temperatura a la que la relación de la longitud a_{AB} del límite de grano a $\max(r_A, r_B)$, es decir el mayor de r_A y r_B , $a_{AB}/\max(r_A, r_B)$, es 0,1 o más. Es decir, la temperatura, a la que $a_{AB}/\max(r_A, r_B)$ de al menos un par de partículas es 0,1 o más, se denomina una temperatura de inicio de sinterización-estricción. En la figura 5, se muestran partículas como que son esféricas por simplificación, pero cuando las partículas no son esféricas, el radio de curvatura de una partícula cerca del límite de grano se considera como el radio de la partícula. Cuando el radio de curvatura de la partícula cerca del límite de grano varía en función de la ubicación, el radio de curvatura más grande entre los puntos de medición se considera como el radio de la partícula. Por ejemplo, tal como se muestra en la figura 6(A), un límite de grano que tiene una longitud de a_{AB} se forma entre un par de partículas A y B finas que sufren sinterización. En este caso, la forma de la partícula A cerca del límite de grano se aproxima mediante el arco de un círculo A imaginario mostrado en una línea discontinua. Por otro lado, para la forma de la partícula B cerca del límite de grano, uno se aproxima mediante el arco de un círculo B_1 imaginario mostrado en una línea de puntos, y la otra se aproxima mediante el arco de un círculo B_2 imaginario mostrado en una línea continua. Tal como se muestra en la figura 6(B), r_{B2} es mayor que r_{B1} , y por tanto r_{B2} se considera como el radio r_B de la partícula B. El círculo imaginario mencionado anteriormente puede determinarse mediante un método en el que un límite se define mediante el tratamiento de binarización monocromática de una imagen observada en la sección transversal o la superficie, y se calculan coordenadas centrales y un radio mediante un método de mínimos cuadrados basándose en las coordenadas del límite cerca del límite de grano. Cuando es difícil medir con precisión la temperatura de inicio de sinterización-estricción basándose en la definición mencionada anteriormente, se forma una primera capa electroconductora que contiene partículas finas, se forma una capa aislante sobre la misma, y una temperatura, a la que se genera una sección de abertura (grietas) en la capa aislante mediante calentamiento, puede considerarse como una temperatura de inicio de sinterización-estricción.

Para el material que forma la primera capa electroconductora, puede usarse de manera adecuada una pasta o

similar que contiene una resina aglomerante o similar, aparte del material de bajo punto de fusión (y el material de alto punto de fusión) mencionado anteriormente. Para mejorar de manera suficiente la conductividad eléctrica de la primera capa electroconductora formada mediante un método de impresión serigráfica, es deseable curar la primera capa electroconductora mediante un tratamiento térmico. Por tanto, para la resina aglomerante contenida en la pasta, se usa preferiblemente un material que puede curarse a la temperatura de secado mencionada anteriormente, y son aplicables una resina de base epoxi, una resina de base fenol, una resina acrílica o similares. Esto es porque en este caso, la forma del material de bajo punto de fusión cambia mientras se cura, y tal como se muestra en la figura 3(D), se genera fácilmente una abertura (grietas) en la capa aislante cerca del material de bajo punto de fusión en el tratamiento de recocido. Basta con que la relación entre la resina aglomerante y el material electroconductor de bajo punto de fusión se fije para que sea igual o superior al denominado umbral de percolación (un valor crítico de una relación que corresponde al contenido de material de bajo punto de fusión al que se exhibe la conductividad eléctrica).

La primera capa 71 electroconductora puede prepararse mediante una técnica conocida tal como un método de chorro de tinta, un método de impresión serigráfica, un método de unión por hilo conductor, un método de nebulización, un método de deposición de vapor, o un método de pulverización catódica. La primera capa 71 electroconductora se le da preferiblemente un patrón en una forma específica tal como un patrón a modo de peine. Para la formación de la primera capa electroconductora con patrón, el método de impresión serigráfica es adecuado para aumentar la productividad. Para el método de impresión serigráfica, se usa de manera adecuada un método en el que un patrón de electrodo colector se imprime usando una pasta de impresión que contiene un material de bajo punto de fusión hecho de partículas de metal y una placa de filtros que tiene un patrón de abertura que coincide con la forma de patrón del electrodo colector.

Por otro lado, cuando se usa un material que contiene un disolvente como una pasta de impresión, se requiere una etapa de secado para eliminar el disolvente. Tal como se describió anteriormente, la temperatura de secado en este caso es preferiblemente inferior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión. El tiempo de secado puede fijarse de manera apropiada en, por ejemplo, aproximadamente 5 minutos a 1 hora.

La primera capa electroconductora puede estar compuesta por una pluralidad de capas. La primera capa electroconductora puede tener, por ejemplo, una estructura en capas compuesta por una capa inferior que tiene una resistencia de contacto baja con una capa de electrodo transparente en la superficie de una sección de conversión fotoeléctrica y una capa superior que contiene un material de bajo punto de fusión. Según esta estructura, puede esperarse que el factor de forma de la célula solar mejore debido a que se disminuye la resistencia de contacto con la capa de electrodo transparente. Puede esperarse que la primera capa electroconductora se haga aún menos resistiva formando una estructura en capas con material de bajo punto de fusión y una capa con material de alto punto de fusión.

Se han proporcionado explicaciones anteriormente principalmente para el caso de formar la primera capa electroconductora mediante un método de impresión, pero el método para formar la primera capa electroconductora no se limita al método de impresión. Por ejemplo, la primera capa electroconductora puede formarse mediante un método de deposición o un método de pulverización catódica que usa una máscara que coincide con la forma de patrón.

(Capa aislante)

La capa 9 aislante se forma sobre la primera capa 71 electroconductora. En el presente documento, cuando la primera capa 71 electroconductora se forma en un patrón específico (por ejemplo, un patrón a modo de peine), la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica tiene una región con formación de primera capa electroconductora en la que se forma la primera capa electroconductora, y una región sin formación de primera capa electroconductora en la que no se forma ninguna primera capa electroconductora. La capa 9 aislante se forma al menos sobre la región con formación de primera capa electroconductora. En la presente invención, la capa 9 aislante se forma preferiblemente sobre la región sin formación de primera capa electroconductora también, y se forma especialmente preferiblemente en toda la superficie de la región sin formación de primera capa electroconductora. Cuando la capa aislante también se forma sobre la región sin formación de primera capa electroconductora, la sección de conversión fotoeléctrica puede protegerse química y eléctricamente de una disolución de chapado cuando se forma la segunda capa electroconductora mediante un método de chapado. Por ejemplo, cuando se forma una capa de electrodo transparente en la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica como en una célula solar de heterounión, mediante la formación de la capa aislante en la superficie de la capa de electrodo transparente, se suprime el contacto de la capa de electrodo transparente con una disolución de chapado, de modo que puede evitarse la deposición de una capa metálica (segunda capa electroconductora) sobre la capa de electrodo transparente. La capa aislante se forma más preferiblemente sobre toda la región con formación de primera capa electroconductora y la región sin formación de primera capa electroconductora para aumentar la productividad.

Como el material de la capa 9 aislante, se usa un material que es eléctricamente aislante. Es deseable que la capa 9

aislante sea un material que tiene estabilidad química frente a una disolución de chapado. Mediante el uso de un material que tiene alta estabilidad química frente a una disolución de chapado, la capa aislante apenas se disuelve en una etapa de chapado durante la formación de la segunda capa electroconductora, de modo que se dificulta el daño a la superficie de la sección de conversión fotoeléctrica. Cuando se forma la capa 9 aislante también sobre la región sin formación de primera capa electroconductora, la capa aislante preferiblemente tiene una gran fuerza adhesiva con la sección 50 de conversión fotoeléctrica. Por ejemplo, en la célula solar de heterounión, la capa 9 aislante preferiblemente tiene una alta fuerza adhesiva con la capa 6a de electrodo transparente sobre la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica. Aumentando la fuerza adhesiva entre la capa de electrodo transparente y la capa aislante, se hace difícil despegar la capa aislante durante la etapa de chapado, de modo que puede evitarse la deposición de un metal sobre la capa de electrodo transparente.

Para la capa 9 aislante, se usa preferiblemente un material que tiene una baja absorción óptica. La capa 9 aislante se forma en el lado de superficie de incidencia de luz de la sección 50 de conversión fotoeléctrica, y por tanto si la absorción óptica por la capa aislante es baja, puede introducirse una cantidad mayor de luz en la sección de conversión fotoeléctrica. Por ejemplo, cuando la capa 9 aislante tiene suficiente transparencia con una transmitancia del 90% o más, la pérdida óptica en la capa aislante por absorción óptica es baja, la célula solar puede preverse para un uso práctico sin eliminar la capa aislante tras formar la segunda capa electroconductora. En consecuencia, puede simplificarse el procedimiento para fabricar la célula solar, de modo que puede mejorarse adicionalmente la productividad. Cuando se provee una célula solar para un uso práctico sin eliminar la capa 9 aislante, es deseable que se use un material que tenga suficiente resistencia a la intemperie y estabilidad frente a calor/humedad además de transparencia para formar la capa 9 aislante.

El material de la capa aislante puede ser un material aislante inorgánico o un material aislante orgánico. Como el material aislante inorgánico, puede usarse un material tal como óxido de silicio, nitruro de silicio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de magnesio u óxido de cinc. Como el material aislante orgánico, puede usarse un material tal como poliéster, un copolímero de etileno y acetato de vinilo, acrílico, epoxi o poliuretano. El material de la capa aislante es preferiblemente un material inorgánico que tiene un bajo alargamiento de rotura, de modo que se facilita una formación de una abertura en la capa aislante, que se produce a medida que cambia la forma superficial de la primera capa electroconductora debido a tensión o similar en la zona interfacial, en la etapa de recocido. Entre estos materiales inorgánicos, se usan de manera adecuada desde los puntos de vista de resistencia a una disolución de chapado y transparencia del material óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, óxido de aluminio, sialón (SiAlON), óxido de itrio, óxido de magnesio, titanato de bario, óxido de samario, tantalato de bario, óxido de tántalo, fluoruro de magnesio, óxido de titanio, titanato de estroncio o similares. Sobre todo, óxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, óxido de aluminio, sialón (SiAlON), óxido de itrio, óxido de magnesio, titanato de bario, óxido de samario, tantalato de bario, óxido de tántalo, fluoruro de magnesio o similares son preferibles desde los puntos de vista de características eléctricas, adherencia con la capa de electrodo transparente, etc, y óxido de silicio, nitruro de silicio o similares se usan especialmente de manera adecuada para ajustar el índice de refracción de manera apropiada. Estos materiales inorgánicos no se limitan a aquellos que tienen una composición estequiométrica, sino que puede ser aquellos que tienen deficiencias de oxígeno.

El espesor de la capa 9 aislante puede fijarse de manera apropiada, según el material de la capa aislante y método de formación de la misma. El espesor de la capa 9 aislante es preferiblemente tan fino que puede formarse una sección de abertura en la capa aislante mediante tensión o similar en la zona interfacial, lo que se produce a medida que cambia la forma superficial de la primera capa electroconductora en la etapa de recocido. Por consiguiente, el espesor de la capa 9 aislante es preferiblemente 1000 nm o menos, más preferiblemente 500 nm o menos. Mediante la fijación de manera apropiada de las características ópticas y el espesor de la capa 9 aislante en una región sin formación de primera capa electroconductora, se mejoran las características de reflexión de luz, y aumenta la cantidad de luz introducida en la célula solar, de modo que puede mejorarse adicionalmente la eficacia de conversión. Para obtener este efecto, el índice de refracción de la capa 9 aislante es preferiblemente inferior al índice de refracción de la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica. Para impartir características de antirreflexión adecuadas a la capa 9 aislante, el espesor se fija preferiblemente dentro de un intervalo de 30 nm a 250 nm, y se fija más preferiblemente dentro de un intervalo de 50 nm a 250 nm. El espesor de la capa aislante sobre la región con formación de primera capa electroconductora y el espesor de la capa aislante sobre la región sin formación de primera capa electroconductora pueden ser diferentes entre sí. Por ejemplo, en cuanto a la región con formación de primera capa electroconductora el espesor de la capa aislante puede fijarse para facilitar una formación de una sección de abertura en la etapa de recocido, y en cuanto a la región sin formación de primera capa electroconductora el espesor de la capa aislante puede fijarse para tener un espesor óptico con características de antirreflexión apropiadas.

Cuando una capa de electrodo transparente (cuyo índice de refracción es generalmente aproximadamente de 1,9 a 2,1) está provista sobre la sección 50 de conversión fotoeléctrica como en la célula solar de heterounión, el índice de refracción de la capa aislante es preferiblemente un valor intermedio entre el índice de refracción de aire (1,0) y el índice de refracción de la capa de electrodo transparente para potenciar un efecto de antirreflexión en las zonas interfaciales, aumentando así una cantidad de luz introducida en la célula solar. Cuando las células solares se sellan para modularizarse, el índice de refracción de la capa aislante es preferiblemente un valor intermedio entre el índice de refracción de un material sellante y el índice de refracción de la capa de electrodo transparente. Por consiguiente,

el índice de refracción de la capa 9 aislante es, por ejemplo, preferiblemente de 1,4 a 1,9, más preferiblemente de 1,5 a 1,8, aún más preferiblemente de 1,55 a 1,75. El índice de refracción de la capa aislante puede ajustarse para estar dentro de un intervalo deseado según el material, la composición y similares de la capa aislante. Por ejemplo, en el caso de óxido de silicio, se aumenta el índice de refracción disminuyendo el contenido de oxígeno. A no ser que se especifique lo contrario, el índice de refracción en esta memoria descriptiva es un índice de refracción a luz que tiene una longitud de onda de 550 nm y un valor medido por elipsometría espectroscópica. El espesor óptico (índice de refracción x espesor) de la capa aislante se fija preferiblemente según el índice de refracción de la capa aislante de modo que mejoran las características de antirreflexión.

La capa aislante puede formarse usando un método conocido. Por ejemplo, en el caso de un material aislante inorgánico tal como óxido de silicio o nitruro de silicio, se usa de manera adecuada un procedimiento en seco tal como un método de CVD asistida por plasma o un método de pulverización catódica. En el caso de un material aislante orgánico, se usa de manera adecuada un procedimiento en húmedo tal como un método de recubrimiento por rotación o un método de impresión serigráfica. Mediante estos métodos, puede formarse una película de una estructura densificada que tiene defectos reducidos tales como poros.

Sobre todo, la capa 9 aislante se forma preferiblemente mediante el método de CVD asistida por plasma para formar una película que tiene una estructura más densificada. Mediante este método, puede formarse una película que tiene una estructura con alta densidad incluso cuando se forma una capa aislante que tiene un pequeño espesor de aproximadamente 30 a 100 nm, así como un gran espesor de aproximadamente 200 nm.

Por ejemplo, cuando la sección 50 de conversión fotoeléctrica tiene en su superficie una estructura con rugosidad (estructura irregular) como en la célula solar basada en silicio cristalino mostrada en la figura 2, la capa aislante se forma preferiblemente mediante el método de CVD asistida por plasma de modo que puede formarse una película densificada incluso en partes rebajadas y elevadas de la textura. Usando una capa aislante que tiene alta densidad, puede reducirse el daño a la capa de electrodo transparente durante un tratamiento de chapado, y también puede evitarse la deposición de un metal sobre la capa de electrodo transparente. Por tanto, la capa aislante que tiene alta densidad puede funcionar como una capa de barrera frente al agua, oxígeno y similares para una capa dentro de la sección 50 de conversión fotoeléctrica, como la película 3a fina basada en silicio en la célula solar basada en silicio cristalino en la figura 2, de modo que también puede esperarse un efecto de mejora de la fiabilidad a largo plazo de la célula solar.

La forma de la capa 9 aislante presente entre la primera capa 71 electroconductora y la segunda capa 72 electroconductora, es decir, la capa 9 aislante sobre la región con formación de primera capa electroconductora no tiene que ser necesariamente una capa sin discontinuidad, sino que puede ser una capa isla. El término "isla" en esta memoria descriptiva significa un estado en el que una región sin formación, en la que no se forma ninguna capa 9 aislante, está provista en una parte de la superficie.

En la presente invención, la capa 9 aislante también puede contribuir a la mejora de la fuerza adhesiva entre la primera capa 71 electroconductora y la segunda capa 72 electroconductora. Por ejemplo, cuando se forma una capa de Cu sobre una capa de Ag como un electrodo de subcapa mediante un método de chapado, la fuerza adhesiva entre la capa de Ag y la capa de Cu es baja, pero puede esperarse que la fuerza adhesiva de la segunda capa electroconductora aumente para mejorar la fiabilidad de la célula solar como resultado de la formación de la capa de Cu sobre una capa aislante de óxido de silicio o similar.

En la presente invención, la etapa de recocido se realiza tras la formación de la capa 9 aislante sobre la primera capa 71 electroconductora y antes de la formación de la segunda capa 72 electroconductora. En la etapa de recocido, la primera capa 71 electroconductora se calienta a una temperatura superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión, y el material de bajo punto de fusión se fluidiza, de modo que cambia la forma superficial de la primera capa electroconductora. En asociación con este cambio, la sección 9h de abertura se forma en la capa 9 aislante sobre la primera capa electroconductora. Por tanto, en la posterior etapa de chapado, una parte de la superficie de la primera capa 71 electroconductora está expuesta a una disolución de chapado para conducir electricidad, posibilitando así depositar un metal sobre la parte conductora como punto de origen tal como se muestra en la figura 3(E).

La sección de abertura se forma principalmente sobre el material 711 de bajo punto de fusión de la primera capa 71 electroconductora. Cuando el material de bajo punto de fusión es un material aislante, una parte inmediatamente debajo de la sección de abertura es aislante, pero una disolución de chapado también se penetra en el material electroconductor de alto punto de fusión presente en la periferia del material de bajo punto de fusión, y por tanto puede establecerse una conexión conductora entre la primera capa electroconductora y la disolución de chapado.

La temperatura T_a de recocido (temperatura de calentamiento) en la etapa de recocido es preferiblemente superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión, es decir $T_1 < T_a$. La temperatura T_a de recocido cumple más preferiblemente $T_1 + 1^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_1 + 100^\circ\text{C}$, y aún más preferiblemente cumple $T_1 + 5^\circ\text{C} \leq T_a \leq T_1 + 60^\circ\text{C}$. La temperatura de recocido puede fijarse de manera apropiada según la composición y contenido del material de la primera capa electroconductora, etc.

La temperatura T_a de recocido es preferiblemente inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección 50 de conversión fotoeléctrica tal como se describe anteriormente. La temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica varía en función de la configuración de la sección de conversión fotoeléctrica. Por ejemplo, cuando una capa de electrodo transparente y una película fina basada en silicio amorfo se proveen como en la célula solar de heterounión o la célula solar de película fina basada en silicio, la temperatura de resistencia al calor es aproximadamente 250°C. Por tanto, en el caso de la célula solar de heterounión o la célula solar de película fina basada en silicio, en la que la sección de conversión fotoeléctrica incluye una película fina basada en silicio amorfo, la temperatura de recocido se fija preferiblemente en 250°C o inferior de modo que se suprime el daño térmico en la película fina basada en silicio amorfo y la zona interfacial de la misma. Para lograr una célula solar que tiene mayor rendimiento, la temperatura de recocido es más preferiblemente 200°C o inferior, aún más preferiblemente 180°C o inferior. En asociación con la misma, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión de la primera capa 71 electroconductora es preferiblemente inferior a 250°C, más preferiblemente inferior a 200°C, aún más preferiblemente inferior a 180°C.

Por otro lado, una célula solar de silicio cristalino que tiene una capa de difusión de un tipo opuesto de conductividad en una superficie principal de un sustrato de silicio cristalino de un primer tipo de conductividad no tiene ni una película fina de silicio amorfo ni una capa de electrodo transparente, y por tanto muestra una temperatura de resistencia al calor de aproximadamente 800°C a 900°C. Por tanto, la etapa de recocido puede realizarse a una temperatura T_a de recocido superior a 250°C.

Tras realizar la etapa de recocido, la segunda capa 72 electroconductora se forma sobre la capa 9 aislante de la región con formación de primera capa electroconductora mediante un método de chapado. En este punto, el metal depositado como la segunda capa electroconductora no está particularmente limitado siempre que sea un material que pueda formarse mediante un método de chapado, y por ejemplo, pueden usarse cobre, níquel, estaño, aluminio, cromo, plata, oro, cinc, plomo, paladio o similares, o una mezcla de los mismos.

La corriente eléctrica pasa principalmente a través de la segunda capa electroconductora durante el funcionamiento (generación de electricidad) de la célula solar. Por tanto, la resistencia de línea de la segunda capa electroconductora es preferiblemente la más baja posible para suprimir la pérdida de resistencia en la segunda capa electroconductora. Específicamente, la resistencia de línea de la segunda capa electroconductora es preferiblemente 1 Ω /cm o menos, más preferiblemente 0,5 Ω /cm o menos. Por otro lado, basta con que la resistencia de línea de la primera capa electroconductora sea tan baja que la capa puede funcionar como una capa subyacente a la hora de la galvanización, siendo un ejemplo de la misma 5 Ω /cm o menos.

La segunda capa electroconductora puede formarse mediante o bien un método de chapado sin corriente eléctrica o bien un método de chapado electrolítico, pero el método de chapado electrolítico se usa de manera adecuada para aumentar la productividad. En el método de chapado electrolítico puede aumentarse la velocidad de deposición de un metal, de modo que la segunda capa electroconductora puede formarse en un tiempo corto.

Se describirá un método para formar una segunda capa electroconductora mediante el método de chapado electrolítico tomando como ejemplo el chapado de cobre ácido. La figura 7 es una vista conceptual de un aparato 10 de chapado que se usa para formar la segunda capa electroconductora. Un sustrato 12, que tiene una primera capa electroconductora y una capa aislante formadas sobre una sección de conversión fotoeléctrica, y que se somete a un tratamiento de recocido, y un ánodo 13 se sumergen en una disolución 16 de chapado en un tanque 11 de chapado. La primera capa 71 electroconductora sobre el sustrato 12 está conectada a una fuente 15 de alimentación a través de un soporte 14 de sustrato. Mediante la aplicación de una tensión entre el ánodo 13 y el sustrato 12, puede depositarse de manera selectiva cobre en una parte sobre la primera capa electroconductora, que no está cubierta con la capa 9 aislante, es decir una sección de abertura generada en la capa aislante mediante el tratamiento de recocido, como un punto de origen.

La disolución 16 de chapado usada para el chapado de cobre ácido contiene iones de cobre. Por ejemplo, puede usarse una disolución de composición conocida, que tiene sulfato de cobre, ácido sulfúrico y agua como los componentes principales, y causando el paso de una corriente de 0,1 a 10 A/dm² a través de la misma, puede depositarse un metal como la segunda capa electroconductora. El tiempo de chapado adecuado se fija de manera apropiada según el área de un electrodo colector, la densidad de corriente, rendimiento de corriente de cátodo, espesor deseado, etc.

La segunda capa electroconductora puede componerse de una pluralidad de capas. Por ejemplo, mediante la formación de una primera capa de chapado, hecha de un material que tiene una alta conductividad eléctrica, tal como Cu, sobre la primera capa electroconductora con una capa aislante interpuesta entre las mismas, y entonces la formación en la superficie de la primera capa de chapado de una segunda capa de chapado excelente en estabilidad química, puede formarse un electrodo colector que tiene baja resistencia y que es excelente en estabilidad química.

Es preferible que tras realizar la etapa de chapado se provea una etapa de eliminación de disolución de chapado

para eliminar una disolución de chapado que permanece en la superficie del sustrato 12. Mediante la provisión de la etapa de eliminación de disolución de chapado puede eliminarse un metal que puede depositarse en una parte, además de en la sección 9h de abertura de la capa 9 aislante formada en la etapa de recocido, como un punto de origen. Ejemplos del metal depositado en una parte además de en la sección 9h de abertura como un punto de origen incluyen los depositados en un poro en la capa 9 aislante como un punto de origen. Como resultado de eliminar un metal de este tipo mediante la etapa de eliminación de disolución de chapado, se reduce la pérdida por sombras, de modo que pueden mejorarse adicionalmente las características de célula solar.

La eliminación de la disolución de chapado puede realizarse mediante, por ejemplo, un método en el que se elimina la disolución de chapado que permanece en la superficie del sustrato 12 retirada de un tanque de chapado mediante lavado por aire de tipo de soplado de aire, se realiza entonces el aclarado, y se elimina un fluido de lavado mediante soplado de aire. Mediante la reducción de la cantidad de disolución de chapado que permanece en la superficie del sustrato 12 realizando el lavado por aire antes del aclarado, puede disminuirse la cantidad de la disolución de chapado introducido a la hora del aclarado. Por tanto, puede disminuirse la cantidad de fluido de lavado requerido para el aclarado, y también pueden reducirse el tiempo y el esfuerzo para el tratamiento de líquido residual asociado con el aclarado, de modo que pueden reducirse las cargas ambientales y gastos que resultan del lavado, y puede mejorarse la productividad de la célula solar.

Para facilitar la eliminación de la disolución de chapado, se controla preferiblemente la humectabilidad de la superficie del sustrato 12. La humectabilidad de la superficie puede evaluarse mediante un ángulo θ de contacto al agua. El ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato 12 con agua es preferiblemente de 20° o más. Como resultado de controlar el ángulo de contacto de la superficie del sustrato con agua en un intervalo apropiado, puede reducirse la cantidad de disolución de chapado que permanece en la superficie del sustrato 12 retirada de un tanque de chapado tras la etapa de chapado, y se hace fácil la eliminación de la disolución de chapado mediante soplado de aire. Debido a que se reduce la cantidad de la disolución de chapado retirada del tanque de chapado, puede mejorarse la eficacia de utilización de la disolución de chapado.

La "superficie del sustrato" se refiere a una superficie que puede entrar en contacto con la disolución de chapado en la etapa de chapado. Es decir, la "superficie del sustrato" significa: (1) la superficie de la sección de conversión fotoeléctrica; (2) la superficie de la sección de conversión fotoeléctrica y la superficie de la primera capa electroconductora; o (3) la superficie de la capa aislante. Cuando se forma la capa 9 aislante en las superficies tanto de la región con formación de primera capa electroconductora como de la región sin formación de primera capa electroconductora, la "superficie del sustrato" se refiere a la superficie de la capa aislante. En una configuración en la que se provee una capa de electrodo transparente en la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica, es preferible que al menos la sección expuesta de la capa de electrodo transparente se someta a un tratamiento hidrófugo.

En general, una capa de electrodo transparente de ITO o similar y una capa aislante de óxido de silicio o similar son hidrófilas. Generalmente, un sustrato de silicio es hidrófilo porque se forma una cubierta de óxido en su superficie. Por tanto, el ángulo de contacto de la superficie del sustrato 12, es decir la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica o la superficie de la capa 9 aislante, con agua es a menudo aproximadamente 10° o menos. En la presente invención, es preferible que la superficie del sustrato 12 se someta a un tratamiento hidrófugo para garantizar que el ángulo de contacto de la superficie del sustrato 12 esté dentro del intervalo mencionado anteriormente. El tratamiento hidrófugo es, por ejemplo, la formación de una capa hidrófuga en la superficie. Como resultado de proporcionar la capa hidrófuga en la superficie, el ángulo de contacto al agua puede aumentarse reduciendo la humectabilidad de la superficie del sustrato a una disolución de chapado. El tratamiento hidrófugo en esta memoria descriptiva significa un tratamiento para reducir la humectabilidad de la superficie a agua (aumentando el ángulo de contacto).

El ángulo de contacto se determina midiendo un ángulo formado por el sustrato y una línea de contacto de aire y agua usando un medidor de ángulo de contacto. Cuando se provee una estructura con superficie con rugosidad (estructura irregular) de un orden de varios micrómetros a varias decenas de micrómetros en la superficie del sustrato como en la célula solar basada en silicio cristalino mostrada en la figura 2, el ángulo de la superficie del sustrato con la línea de contacto varía desde una ubicación a otra en una región microscópica en una escala de la estructura superficial tal como se muestra en las figuras 8(A1) y 8(A2). Por tanto, cuando se provee una estructura con rugosidad en la superficie del sustrato, el ángulo de contacto se define por un ángulo del sustrato con la línea de contacto, que se obtiene al observar la superficie en un campo visual tal que la superficie puede considerarse regular (por ejemplo en una escala de aproximadamente 10 veces superior al tamaño de la estructura superficial) (véase la figura 8 (B)).

Como resultado de someter la superficie del sustrato a un tratamiento hidrófugo, incluso cuando se produce un defecto (por ejemplo, un poro) en la capa 9 aislante, se suprime el daño a la sección de conversión fotoeléctrica presente bajo una sección con defectos en la etapa de chapado, y puede suprimirse la deposición de un metal sobre la sección con defectos. Por ejemplo, en una configuración en la que la capa 6a de electrodo transparente está provista en la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica como en la célula solar de heterounión, la capa 6a de electrodo transparente y una disolución de chapado pueden entrar en contacto (estar en contacto conductor)

entre sí a través de un poro 9x cuando el poro 9x está presente en la capa 9 aislante tal como se muestra en la figura 9(1D). Por tanto, tal como se muestra en la figura 9(1E), la segunda capa 72 electroconductora se deposita en la sección 9h de abertura de la región con formación de primera capa electroconductora como un punto de origen, y también puede depositarse una capa 7x metálica en el poro 9x como un punto de origen. Esta capa 7x metálica puede causar una pérdida por sombras y una fuga de corriente. Por otro lado, cuando se provee una capa 91 hidrófuga en la superficie de la capa 9 aislante en la etapa de tratamiento hidrófugo tal como se muestra en la figura 9 (2C'), se suprime el daño a la sección 50 de conversión fotoeléctrica en la etapa de chapado, y puede suprimirse la deposición de un metal sobre la sección con defectos incluso si está presente un poro 9x en la capa aislante (véase la figura 9(2E)). Es decir, puede esperarse un efecto de proteger la superficie de la sección de conversión fotoeléctrica frente a una disolución de chapado mediante la capa 91 hidrófuga. En una configuración en la que se provee una capa de electrodo transparente en la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica como en la célula solar de heterounión, la superficie de la capa 6a de electrodo transparente está protegida frente a una disolución de chapado mediante la capa hidrófuga. Por tanto, puede esperarse que se supriman defectos tales como una pérdida por sombras y una fuga de corriente que resultan de la deposición de un metal sobre la capa de electrodo transparente de la región sin formación de primera capa electroconductora, de modo que se mejora la eficacia de conversión de la célula solar. Es decir, como resultado de someter la superficie del sustrato a un tratamiento hidrófugo, puede esperarse un efecto de proteger la superficie de la sección de conversión fotoeléctrica frente a una disolución de chapado.

El ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato con agua es preferiblemente superior de modo que se reducen adicionalmente una cantidad de una disolución de chapado que permanece en la superficie del sustrato 12 y una deposición de metal sobre la región sin formación de primera capa electroconductora. Por otro lado, según el resultado de la investigación por los inventores, el ángulo θ de contacto con agua es preferiblemente 120° o menos, más preferiblemente 110° o menos, aún más preferiblemente 100° o menos, para mejorar la eficacia de chapado (peso de metal chapado sobre el sustrato / (corriente x tiempo)) durante la formación de la segunda capa electroconductora. Se cree que cuando el ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato está dentro del intervalo mencionado anteriormente, no se dificulta la deposición de metal en la superficie del sustrato, y por tanto se suprime la deposición del metal en un área no deseada tal como el soporte 14 de sustrato para lograr suficiente eficacia de chapado.

El valor óptimo del ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato para reducir la cantidad de una disolución de chapado remanente y optimizar la eficacia de chapado también varía en función de la forma superficial del sustrato 12. Por ejemplo, cuando se provee una estructura con superficie con rugosidad en un orden de varios micrómetros a varias decenas de micrómetros que se origina en la forma superficial del sustrato 1 de silicio cristalino como en la célula solar de heterounión mostrada en la figura 2, el ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato 12 con agua está más preferiblemente en un intervalo de 30° a 120° , aún más preferiblemente en un intervalo de 40° a 110° , especialmente preferiblemente en un intervalo de 50° a 100° . Por otro lado, cuando el sustrato 12 no tiene ninguna rugosidad en la superficie, el ángulo de contacto con agua es más preferiblemente de 20° a 60° , aún más preferiblemente de 30° a 50° . Cuando una estructura con superficie con rugosidad en un orden que se origina en la forma superficial del sustrato aislante y la estructura cristalina de la película fina se provee como en la célula solar de película fina, el ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato 12 con agua es más preferiblemente en un intervalo de 25° a 70° , aún más preferiblemente en un intervalo de 35° a 60° .

El tratamiento hidrófugo puede aplicarse a la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica, o puede aplicarse a la superficie de la capa 9 aislante. Ejemplos de la estructura específica incluyen una estructura en capas de capa de electrodo transparente/capa hidrófuga/capa aislante en la que la capa hidrófuga se forma sobre la capa de electrodo transparente en la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica, y la capa aislante se forma sobre la capa hidrófuga, y una estructura en capas de capa de electrodo transparente/capa aislante/capa hidrófuga en la que la capa hidrófuga se forma sobre la capa 9 aislante tal como se muestra en la figura 8. Tal como se describe anteriormente, el tratamiento hidrófugo se realiza preferiblemente tras la formación de la capa aislante para reducir la humectabilidad de la superficie, llevando a una reducción de una cantidad de disolución de chapado que permanece en la superficie del sustrato tras realizar la etapa de chapado.

Cuando el tratamiento hidrófugo se aplica sobre la capa aislante, el tratamiento hidrófugo se realiza preferiblemente antes de realizar la etapa de recocido para mejorar la eficacia de chapado. El tratamiento hidrófugo se realiza antes de que se forme un punto de origen para el chapado (una sección conectada de manera conductora entre la primera capa electroconductora y la segunda capa electroconductora) tal como la sección 9h de abertura, de modo que la humectabilidad de la superficie es baja (el ángulo de contacto es grande) en una sección en la que no debería depositarse una capa metálica, y el punto de origen para el chapado se lleva a un estado de alta humectabilidad (el ángulo de contacto es pequeño). Por tanto, la eficacia de chapado tiende a mejorarse en comparación con el caso en el que se realiza el tratamiento hidrófugo tras realizar la etapa de recocido.

No se requiere necesariamente que el tratamiento hidrófugo se aplique a toda la superficie del sustrato, sino que puede aplicarse a sólo una parte de la superficie del sustrato. La capa hidrófuga no tiene que estar necesariamente en una forma de capa sin discontinuidad, sino que puede estar en una forma de capa isla. Es decir, una región sin

formación de capa hidrófuga puede estar presente sobre una parte del sustrato 12. Cuando una región de tratamiento hidrófugo se hace más grande, puede obtenerse más fácilmente un efecto hidrófugo, y por tanto el tratamiento hidrófugo se aplica preferiblemente a toda la superficie del sustrato. Cuando el tratamiento hidrófugo se realiza tras realizar la etapa de recocido, el tratamiento hidrófugo preferiblemente no se aplica sobre la sección de abertura como un punto de origen para el chapado para mejorar la eficacia de chapado. Por tanto, cuando el tratamiento hidrófugo se realiza tras realizar la etapa de recocido, el tratamiento hidrófugo se aplica preferiblemente a áreas distintas de la sección de abertura. Puede ser muy difícil aplicar el tratamiento hidrófugo de manera selectiva a áreas distintas de la sección de abertura sobre la primera capa electroconductora, y por tanto cuando el tratamiento hidrófugo se realiza tras realizar la etapa de recocido, el tratamiento hidrófugo se aplica preferiblemente sólo a la región sin formación de primera capa electroconductora.

Cuando se forma la capa 91 hidrófuga como el tratamiento hidrófugo, el espesor de la misma no está particularmente limitado siempre que la función de la presente invención no esté impedida. La capa 91 hidrófuga es una capa formada en el lado de incidencia de luz de la sección 50 de conversión fotoeléctrica, y se desea por tanto que tenga baja absorción óptica y una baja reflectancia, de modo que se aumenta la cantidad de luz introducida en la sección de conversión fotoeléctrica. La capa hidrófuga puede formarse usando un método conocido. Específicamente, la capa hidrófuga puede formarse aplicando un agente hidrófugo basado en silicio, que forma en la superficie de la capa aislante una película molecular que tiene un grupo hidrófobo, o similar. Sobre todo, en una monocapa de autoensamblaje que tiene un grupo hidrófobo, puede ignorarse sustancialmente la absorción óptica en la capa hidrófuga porque es una película monomolecular. La monocapa autoensamblada es adecuada como un material de capa hidrófuga porque tiene una ventaja tal que la película se forma fácilmente, y se logra fácilmente un ángulo de contacto deseado.

El método de aumentar el ángulo de contacto de la superficie del sustrato con agua mediante el tratamiento hidrófugo se ha descrito anteriormente, pero se obtiene un efecto comparable formando la capa 9 aislante que tiene hidrofugacidad. Es decir, formando la capa 9 aislante que tiene un gran ángulo θ de contacto (por ejemplo 20° o más) con agua, puede omitirse una etapa especial de tratamiento hidrófugo, y por tanto puede mejorarse adicionalmente la productividad de la célula solar. Por ejemplo, también puede impartirse hidrofugacidad a una capa de óxido de silicio mediante un método de CVD asistida por plasma con condiciones cambiadas para formar la capa aislante (por ejemplo la relación de flujo de un gas de materia prima de silicio con respecto a un gas de material prima de oxígeno introducidos en una cámara de deposición) tal como se describe en detalle en el apartado de ejemplos a continuación.

En la presente invención, puede realizarse una etapa de eliminación de capa aislante tras formar el electrodo colector (etapa de chapado). En particular, cuando se usa un material que tiene gran absorción óptica como la capa aislante, la etapa de eliminación de capa aislante se realiza preferiblemente para suprimir la reducción de características de célula solar por la absorción óptica de la capa aislante. El método para eliminar la capa aislante se selecciona de manera apropiada según las características del material de capa aislante. Por ejemplo, la capa aislante puede eliminarse mediante ataque químico o pulido mecánico. También es aplicable un método de reducción a cenizas (incineración) en función del material. En este punto, es preferible que la capa aislante sobre la región sin formación de primera capa electroconductora se elimine completamente, de modo que se mejora adicionalmente la entrada de luz. Cuando se forma la capa 91 hidrófuga sobre la capa 9 aislante, la capa 91 hidrófuga se elimina preferiblemente junto con la capa 9 aislante. Cuando se usa un material que tiene una absorción óptica pequeña como la capa aislante, no es necesario realizar la etapa de eliminación de capa aislante.

Se han proporcionado explicaciones principalmente para el caso de proporcionar el electrodo 70 colector en el lado de incidencia de luz de la célula solar de heterounión, pero también puede formarse un electrodo colector similar en el lado trasero. Una célula solar que usa un sustrato de silicio cristalino, como la célula solar de heterounión, tiene un alto valor de corriente, de modo que la pérdida de generación de electricidad debida a una pérdida de resistencia de contacto entre la capa de electrodo transparente y el electrodo colector generalmente tiende a ser notable. En cambio, en la presente invención, el electrodo colector que tiene la primera capa electroconductora y la segunda capa electroconductora tiene baja resistencia de contacto con la capa de electrodo transparente, posibilitando así la reducción de la pérdida de generación de electricidad que resulta de la resistencia de contacto.

La presente invención es aplicable a varios tipos de células solares tales como: células solares de silicio cristalino distintas de la célula solar de heterounión; células solares que usan un sustrato semiconductor distinto de silicio, tal como GaAs; células solares de película fina basada en silicio que tienen una capa de electrodo transparente sobre una unión pin o una unión pn de una película fina basada en silicio amorfo o una película fina basada en silicio cristalino, células solares semiconductoras compuestas tales como CIS y CIGS; y células solares de película fina orgánica, tales como células solares sensibilizadas por colorante y película fina orgánica (polímero electroconductor).

La célula solar de silicio cristalino incluye una configuración en la que se provee una capa de difusión de un tipo opuesto de conductividad (por ejemplo de tipo n) en una superficie principal de un sustrato de silicio cristalino de un primer tipo de conductividad (por ejemplo de tipo p), y el electrodo colector está previsto sobre la capa de difusión. Esta célula solar de silicio cristalino generalmente incluye una capa conductora tal como una capa p^+ en un lado

opuesto a la capa del primer tipo de conductividad. Por tanto, cuando la sección de conversión fotoeléctrica no incluye una capa de silicio amorfo o una capa de electrodo transparente, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión y la temperatura T_a de recocido pueden ser superiores a 250°C.

5 Ejemplos de la célula solar de película fina basada en silicio incluyen una célula solar de película fina basada en silicio amorfo que tiene una película fina de silicio amorfo intrínseco (de tipo i) entre una película fina de tipo p y una película fina de tipo n, y una célula solar semiconductor basada en silicio cristalino que tiene una película fina de silicio cristalino intrínseco entre una película fina de tipo p y una película fina de tipo n. Una célula solar de película fina de tipo tándem, en la que se apila una pluralidad de uniones pin, también es adecuada. En esta célula solar de película fina basada en silicio, la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión y la temperatura T_a de recocido son preferiblemente 250°C o inferior, más preferiblemente 200°C o inferior, aún más preferiblemente 180°C o inferior, en consideración de la resistencia al calor de la capa de electrodo transparente y la película fina basada en silicio amorfo.

15 La célula solar preparada según la presente invención se modulariza preferiblemente cuando se pone en uso práctico. La modularización de la célula solar se realiza mediante un método apropiado. Por ejemplo, conectando una barra colectora a través de un interconector tal como un TAB a un electrodo colector, se conectan una pluralidad de células solares en serie o en paralelo, y se sellan mediante un material sellante y una placa de vidrio para realizar así la modularización.

20

Ejemplos

La presente invención se describirá de manera más específica a continuación mostrando ejemplos relacionados con la célula solar de heterounión mostrada en la figura 2, pero la presente invención no se limita a los ejemplos a continuación.

25

(Ejemplo 1)

30

Una célula solar de heterounión de ejemplo 1 se fabricó de la siguiente manera.

35

Se proporcionó una oblea de silicio monocristalino de tipo n que tenía una dirección de superficie de incidencia de luz idéntica a la superficie (100) y que tenía un espesor de 200 μm como un sustrato de silicio monocristalino de un primer tipo de conductividad. Se sumergió la oblea de silicio en una disolución acuosa de HF al 2% en peso durante 3 minutos para eliminar la cubierta de óxido de silicio en la superficie, y a continuación se aclaró dos veces con agua ultrapura. Se sumergió el sustrato de silicio en una disolución acuosa de KOH/alcohol isopropílico al 5/15% en peso mantenida a 70°C durante 15 minutos, y se atacó la superficie de la oblea para formar una superficie con rugosidad. A continuación, se aclaró la oblea dos veces con agua ultrapura. Se observó la superficie de la oblea usando un microscopio de fuerza atómica (AFM fabricado por Pacific Nanotechnology, Inc.), y se confirmó que la superficie de la oblea estaba atacada, y se había formado una superficie con rugosidad piramidal expuesto en el plano (111).

40

Se introdujo la oblea tras el ataque en un aparato de CVD, y en el lado de incidencia de luz de la misma, se formó silicio amorfo de tipo i con un espesor de 5 nm como una película 2a fina basada en silicio intrínseco. Las condiciones para formar silicio amorfo de tipo i incluyeron una temperatura de sustrato de 150°C, una presión de 120 Pa, una relación de flujo de SiH_4/H_2 de 3/10 y un suministro de densidad de potencia de 0,011 W/cm^2 . El espesor de la película fina en este ejemplo es un valor calculado a partir de una velocidad de formación determinada midiendo el espesor de una película fina formada sobre un sustrato de vidrio en las mismas condiciones usando una elipsometría espectroscópica (nombre comercial: M, fabricado por J.A. Woollam Co. Inc.).

45

50

Sobre la capa 2a de silicio amorfo de tipo i, se formó silicio amorfo de tipo p con un espesor de 7 nm como una película 3a fina basada en silicio de un tipo opuesto de conductividad. Las condiciones para formar la capa 3a de silicio amorfo de tipo p incluyeron una temperatura de sustrato de 150°C, una presión de 60 Pa, una relación de flujo de $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ de 1/3 y un suministro de densidad de potencia de 0,01 W/cm^2 . La velocidad de flujo de gas B_2H_6 mencionado anteriormente es una velocidad de flujo de un gas diluyente en el que la concentración de B_2H_6 se diluyó a 5000 ppm usando gas H_2 .

55

60

A continuación, en el lado trasero de la oblea, se formó una capa de silicio amorfo de tipo i con un espesor de 6 nm como una película 2b fina basada en silicio intrínseco. Las condiciones para formar la capa 2b de silicio amorfo de tipo i eran las mismas que para la capa 2a de silicio amorfo de tipo i mencionada anteriormente. Sobre la capa 2b de silicio amorfo de tipo i, se formó una capa de silicio amorfo de tipo n con un espesor de 4 nm como una película 3b fina basada en silicio del primer tipo de conductividad. Las condiciones para formar la capa 3b de silicio amorfo de tipo n incluyeron una temperatura de sustrato de 150°C, una presión de 60 Pa, una relación de flujo de SiH_4/PH_3 de 1/2 y un suministro de densidad de potencia de 0,01 W/cm^2 . La velocidad de flujo de gas PH_3 mencionada anteriormente es una velocidad de flujo de un gas diluyente en el que la concentración de PH_3 se diluyó a 5000 ppm usando gas H_2 .

65

Se formó óxido de indio y estaño (ITO, índice de refracción: 1,9) sobre la misma con un espesor de 100 nm como

capas 6a y 6b de electrodo transparente, respectivamente. Se formó la capa de electrodo transparente aplicando una densidad de potencia de $0,5 \text{ W/cm}^2$ en una atmósfera de argón a una temperatura de sustrato de temperatura ambiente y una presión de $0,2 \text{ Pa}$ usando óxido de indio como un objetivo. Sobre la capa 6b de electrodo transparente del lado trasero, se formó plata con un espesor de 500 nm como un electrodo 8 de metal del lado trasero mediante un método de pulverización catódica. Se formó un electrodo 70 colector que tiene una primera capa 71 electroconductora y una segunda capa 72 electroconductora sobre la capa 6a de electrodo transparente del lado de incidencia de luz de la siguiente manera.

Para la formación de la primera capa 71 electroconductora, se usó una pasta de impresión que contenía polvo de metal SnBi (tamaño de partícula $D_L =$ de 25 a $35 \mu\text{m}$; punto de fusión $T_1 = 141^\circ\text{C}$) como un material de bajo punto de fusión y un polvo de plata (tamaño de partícula $D_H =$ de 2 a $3 \mu\text{m}$; punto de fusión $T_2 = 971^\circ\text{C}$) como un material de alto punto de fusión en una relación en peso de $20:80$, y que contenía además una resina de base epoxi como una resina aglomerante. La pasta de impresión fue serigrafiada usando una placa de filtros de número de malla 230 (anchura de abertura: $l = 85 \mu\text{m}$) que tiene una anchura de abertura ($L = 80 \mu\text{m}$) que coincide con un patrón de electrodo colector, y se secó a 90°C .

La oblea con la primera capa 71 electroconductora formada sobre la misma se introdujo en un aparato de CVD, y se formó una capa de óxido de silicio (índice de refracción: $1,5$) en el lado de superficie de incidencia de luz con un espesor de 80 nm como una capa 9 aislante mediante un método de CVD asistida por plasma.

Las condiciones para formar la capa 9 aislante incluyeron una temperatura de sustrato de 135°C , una presión de 133 Pa , una relación de flujo de SiH_4/CO_2 de $1/20$ y un suministro de densidad de potencia de $0,05 \text{ W/cm}^2$ (frecuencia $13,56 \text{ MHz}$). El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) de la capa aislante formada en el lado de incidencia de luz en las condiciones eran tal como se muestra la figura 10. A continuación, se introdujo la oblea tras la formación de la capa aislante en un horno de circulación de aire caliente, y se sometió a un tratamiento de recocido a 180°C durante 20 minutos en una atmósfera de aire.

El sustrato 12 sometido a etapas hasta e incluyendo la etapa de recocido tal como se describe anteriormente se introdujo en un tanque 11 de chapado tal como se muestra en la figura 7. Para una disolución 16 de chapado, se usó una obtenida mediante la adición de aditivos (números de producto: ESY-2B, ESY-H y ESY-1A, fabricados por Uyemura & CO., LTD.) a una disolución preparada de modo que las concentraciones de sulfato de cobre pentahidratado, ácido sulfúrico y cloruro de sodio eran 120 g/l , 150 g/l y 70 mg/l , respectivamente. Usando la disolución de chapado, se realizó el chapado en condiciones que incluyen una temperatura de 40°C y una corriente de 3 A/dm^2 , de modo que sobre la capa aislante sobre la primera capa 71 electroconductora, se depositó de manera uniforme cobre en un espesor de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ como una segunda capa 72 electroconductora. Se depositó poco cobre sobre una región en la que no se formó ninguna primera capa electroconductora.

A continuación, la oblea de silicio en la periferia exterior de la célula se retiró en una anchura de $0,5 \text{ mm}$ por un aparato de procesamiento láser para preparar la célula solar de heterounión de la presente invención.

(Ejemplos 2 a 4)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la relación de un polvo de material metálico con respecto a un polvo de plata en la pasta de impresión para formar la primera capa 71 electroconductora se cambió tal como se muestra en la tabla 1.

(Ejemplos 5 y 6)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el espesor de la capa 9 aislante se cambió tal como se muestra en la tabla 1.

(Ejemplo 7)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la temperatura de recocido se cambió a 160°C .

(Ejemplo 8)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la temperatura de recocido se cambió a 200°C .

(Ejemplo 9)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la temperatura de recocido se cambió a 230°C y que el periodo de recocido se cambió a 10 minutos.

(Ejemplo 10)

5 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material de bajo punto de fusión en la pasta de impresión para formar la primera capa 71 electroconductora se cambió a un polvo metálico de indio (tamaño de partícula $D_L = 40 \mu\text{m}$; punto de fusión $T_1 = 154^\circ\text{C}$).

(Ejemplo 11)

10 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que como la capa 9 aislante, se formó una capa de Al_2O_3 , en lugar de una capa de óxido de silicio, con un espesor de 200 nm mediante un método de deposición de vapor por EB.

(Ejemplo 12)

15 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 11 excepto que se proporcionó una etapa de lavado mediante un lavador ultrasónico (eliminando una disolución de chapado) después de que se formara la segunda capa 72 electroconductora mediante chapado en el ejemplo 11.

(Ejemplo 13)

20 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que como la capa 9 aislante, se formó una capa de óxido de silicio con un espesor de 200 nm mediante un método de pulverización catódica.

25 (Ejemplo 14)

30 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material de bajo punto de fusión en la pasta de impresión para formar la primera capa 71 electroconductora se cambió a partícula fina de plata que tiene un tamaño de partícula D_L de 0,3 a 0,7 μm , y no se usó ningún material de alto punto de fusión.

(Ejemplo 15)

35 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material de alto punto de fusión en la pasta de impresión para formar la primera capa 71 electroconductora se cambió a una mezcla de un polvo de plata (tamaño de partícula: de 2 a 3 μm ; punto de fusión: 971°C) y un polvo de aluminio (tamaño de partícula: de 2 a 4 μm ; punto de fusión: 933°C) en una relación en peso de 60:40.

(Ejemplo comparativo 1)

40 Las etapas hasta e incluyendo la formación de la primera capa 71 electroconductora (electrodo de plata) se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se usó una pasta de plata que no contenía ningún material de bajo punto de fusión (es decir la relación de un polvo de material metálico con respecto a un polvo de plata era de 0:100) como una pasta de impresión para formar una primera capa electroconductora. A continuación,
45 se preparó una célula solar de heterounión que tiene este electrodo de plata como un electrodo colector sin realizar ninguna de una etapa de formación de capa aislante, una etapa de recocido y una etapa de formación de segunda capa electroconductora.

(Ejemplo comparativo 2)

50 Después de que se formaran la primera capa electroconductora y la capa aislante en el ejemplo 1, se hizo un intento de formar una segunda capa electroconductora mediante un método de chapado sin realizar una etapa de recocido, pero no se depositó cobre, y no se formó la segunda capa electroconductora.

(Ejemplo comparativo 3)

55 Las etapas hasta e incluyendo la formación de una primera capa electroconductora y la formación de una capa aislante se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que el material de bajo punto de fusión en la pasta de impresión para formar la primera capa 71 electroconductora se cambió a un polvo de SnSb (tamaño de partícula $D_L =$ de 35 a 45 μm ; punto de fusión $T_1 = 266^\circ\text{C}$). A continuación, se hizo un intento de formar una segunda
60 capa electroconductora mediante un método de chapado como en el ejemplo 1, pero no se depositó cobre, y no se formó la segunda capa electroconductora.

(Ejemplo comparativo 4)

65 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3 excepto que la temperatura de recocido se cambió a 300°C . En el ejemplo comparativo 4, se depositó cobre sobre una región con

formación de primera capa electroconductora de una capa aislante en una etapa de chapado, de modo que se formó una segunda capa electroconductora.

(Ejemplo comparativo 5)

5 Después de que se formara la primera capa electroconductora en el ejemplo 1, se formó una segunda capa electroconductora mediante un método de chapado sin realizar una etapa de formación de capa aislante y una etapa de recocido. En el ejemplo comparativo 5, podría formarse la segunda capa electroconductora, pero surgió un problema tal que una capa de electrodo transparente fue completamente atacada durante un tratamiento de chapado, y no se obtuvo un artículo que funcionara como una célula solar.

10 Las condiciones de preparación y los resultados de mediciones de características de célula solar (tensión en circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), factor de forma (F.F.) y eficacia de conversión (Ef.)) para las células solares de heterounión de los ejemplos y ejemplos comparativos descritos anteriormente se muestran en la tabla 1.

15 [Tabla 1]

	Primera capa de electrodo					Capa aislante			Temperatura de recocido (°C)	Etapa de chapado	Propiedades de célula solar				Etapa de eliminación de disolución de chapado	
	Material de bajo punto de fusión	T ₁ (°C)	Díametro D _L (µm)	Material de alto punto de fusión	T ₂ (°C)	Relación en peso de material de bajo punto de fusión	material	Método de deposición			Espesor (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)		Ef (%)
Ejemplo 1	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	76,0	19,8	-
Ejemplo 2	SnBi	141	25-35	Ag	971	5	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	75,5	19,7	-
Ejemplo 3	SnBi	141	25-35	Ag	971	10	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	75,8	19,8	-
Ejemplo 4	SnBi	141	25-35	Ag	971	40	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	75,2	19,6	-
Ejemplo 5	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	50	180	sí	0,715	36,3	76,0	19,7	-
Ejemplo 6	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	200	180	sí	0,715	36,0	76,0	19,6	-
Ejemplo 7	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	160	sí	0,715	36,5	76,0	19,8	-
Ejemplo 8	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	200	sí	0,715	36,5	75,6	19,7	-
Ejemplo 9	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	230	sí	0,713	36,2	75,2	19,4	-
Ejemplo 10	In	156	40	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	76,0	19,8	-
Ejemplo 11	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	Al ₂ O ₃	EB	200	180	sí	0,715	36,1	76,0	19,6	-
Ejemplo 12	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	Al ₂ O ₃	EB	200	180	sí	0,715	36,2	76,0	19,7	ultrasonica
Ejemplo 13	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	Pulv. Cat.	200	180	sí	0,715	36,0	76,0	19,6	-
Ejemplo 14	Partícula fina de Ag	150	0,3-0,7	-	-	100	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	76,0	19,8	-
Ejemplo 15	SnBi	141	25-35	Ag/Al	971/933	20	SiO ₂	CVD	80	180	sí	0,715	36,5	75,8	19,8	-
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	Ag	971	0	-	-	-	-	-	0,718	35,9	74,5	19,2	-
Ejemplo comparativo 2	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	120	-	-	no evaluadas				-
Ejemplo comparativo 3	Sn-Sb	266	35-45	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	120	180	sí	no evaluadas				-
Ejemplo comparativo 4	Sn-Sb	266	35-45	Ag	971	20	SiO ₂	CVD	120	300	sí	0,674	36,0	69,2	16,8	-
Ejemplo comparativo 5	SnBi	141	25-35	Ag	971	20	-	-	-	-	sí	no evaluadas				-

Como es evidente de la comparación entre los ejemplos y el ejemplo comparativo 1, la célula solar preparada según la presente invención tiene una eficacia de conversión (Ef.) mejorada en comparación con una célula solar convencional que tiene un electrodo colector compuesto por un electrodo de pasta de plata. Se considera que esto es porque la resistencia del electrodo colector disminuye, de modo que el factor de forma (F.F.) mejoró en las células solares de los ejemplos.

En los ejemplos, la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) también mejoró en comparación con el ejemplo comparativo 1. Se considera que esto porque la reflectancia de la superficie más externa (zona interfacial de aire de la célula solar) disminuye ya que la capa 9 aislante que tiene un bajo índice de refracción estaba prevista sobre la capa 6a de electrodo transparente que tiene un alto índice de refracción. Esto también puede concluirse del hecho de que en la figura 10, la capa aislante (óxido de silicio) tiene un índice de refracción inferior al de la capa de electrodo transparente (ITO) y tiene poca absorción óptica en un intervalo de longitud de onda tal que la célula solar puede utilizarse para conversión fotoeléctrica. Por tanto, es evidente que cuando se forma una capa aislante que tiene transparencia y un índice de refracción apropiado, se obtiene una célula solar que tiene una alta característica de conversión incluso si la capa aislante no se elimina tras la formación de la segunda capa electroconductora.

El motivo por el que se depositó cobre como la segunda capa electroconductora mediante la etapa de chapado en los ejemplos es que se formó una sección de abertura en la capa aislante en la región con formación de primera capa electroconductora mediante el tratamiento de recocido, la primera capa electroconductora entró en contacto con (se conectó de manera conductora a) la disolución de chapado, y se realizó el chapado con la sección de abertura como un punto de origen para la deposición. Por otro lado, un punto de origen para el chapado estaba ausente sobre la capa aislante, de modo que no se formó la segunda capa electroconductora, en el ejemplo comparativo 2 porque no se realizó el tratamiento de recocido y en el ejemplo comparativo 3 porque la temperatura T_a de recocido (180°C) era inferior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica (266°C) del material de bajo punto de fusión.

En el ejemplo comparativo 4, la temperatura T_a de recocido (300°C) era superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica (266°C) del material de bajo punto de fusión, y por tanto se formó la segunda capa electroconductora, pero las características de célula solar se redujeron significativamente debido al calentamiento a una alta temperatura de 300°C . Se considera que esto es porque el calentamiento a una alta temperatura provocó la reducción de características (calidad de película) de la capa de silicio amorfo de la sección de conversión fotoeléctrica.

A partir de los resultados anteriores, es evidente que la temperatura T_a de recocido debe ser igual o superior a la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión, y inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica, y por consiguiente la temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica del material de bajo punto de fusión debe volverse inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica.

Al realizar una comparación para el contenido del material de bajo punto de fusión en la primera capa electroconductora, el F.F. aumenta en el ejemplo 1 (relación en peso de 20) en comparación con el ejemplo 2 (relación en peso de 5) y el ejemplo 3 (relación en peso de 10). Se considera que esto es porque debido a un aumento en el material de bajo punto de fusión, aumentó el área de la sección de abertura formada sobre la capa aislante mediante la etapa de recocido, de modo que aumentó el número de puntos de origen para la deposición de cobre en la etapa de chapado, y por tanto mejoró la uniformidad del espesor de la segunda capa electroconductora (capa metálica), llevando a reducción de resistencia.

Por otro lado, al comparar el ejemplo 1 con el ejemplo 4, el ejemplo 1, cuyo contenido del material de bajo punto de fusión es bajo (relación en peso de 20), muestra un F.F. superior al del ejemplo 4 (relación en peso de 40). Se considera que esto es porque se elevó la resistencia de la primera capa electroconductora a medida que aumentó el contenido del material de bajo punto de fusión. Según los resultados de los ejemplos 1 a 4 descritos anteriormente, se considera que cuando la primera capa electroconductora contiene el material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión, el contenido óptimo del material de bajo punto de fusión es aproximadamente de 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total del material de bajo punto de fusión y el material de alto punto de fusión desde los puntos de vista del número de puntos de origen para la deposición de metal y la reducción de resistencia.

Al realizar una comparación para el espesor de la capa aislante, el ejemplo 1 (80 nm) tiene una mayor J_{sc} y una Ef. mejorada en comparación con el ejemplo 5 (50 nm) y el ejemplo 6 (200 nm). Se considera que esto es porque una capa aislante que tiene un espesor de aproximadamente 80 nm funciona más fácilmente como una capa antirreflexión, llevando a un aumento en la cantidad de luz introducida en la sección de conversión fotoeléctrica.

Al realizar una comparación para el material de la capa aislante y el método de formación de la misma, las características de célula solar del ejemplo 6 (SiO_2 ; CVD), el ejemplo 11 (Al_2O_3 ; EB) y el ejemplo 13 (SiO_2 ; pulverización catódica) eran comparables. Se considera que esto es porque cuando el espesor de la capa aislante era aproximadamente de 200 nm, se preparó una película densificada en cualquiera del método de CVD, el método

de pulverización catódica y el método de EB.

Al realizar una comparación para la temperatura de la etapa de recocido, el ejemplo 1 (180°C) y el ejemplo 7 (160°C) tienen un mayor F.F. y otras características y una Ef. mejorada en comparación con el ejemplo 8 (200°C) y el ejemplo 9 (230°C). Se considera que esto es porque como resultado de realizar la etapa de recocido a una temperatura inferior en 50°C o más que la temperatura de resistencia al calor (250°C) de la sección de conversión fotoeléctrica, se suprimió la reducción de las características de la sección de conversión fotoeléctrica (capa de electrodo transparente o capa de silicio amorfo) en la etapa de recocido.

El ejemplo 10, en el que se usó indio que tiene un punto T_1 de fusión de 156°C como el material de bajo punto de fusión, mostró alta eficacia de conversión comparable a la del ejemplo 1. Se considera que esto es porque se realizó el recocido a una temperatura superior al punto de fusión del material de bajo punto de fusión y suficientemente inferior a la temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica como en el ejemplo 1.

En el ejemplo 14, sólo plata, que es un material de alto punto de fusión, se usó como el material de la primera capa electroconductora, pero se formó la segunda capa electroconductora en la región con formación de primera capa electroconductora de la capa aislante como en el ejemplo 1. La célula solar del ejemplo 14 tiene una eficacia de conversión comparable a la del ejemplo 1. Se considera que esto es porque las partículas finas de plata que tienen un pequeño tamaño D_L de partícula de 0,3 a 0,7 μm tienen una temperatura T_1 de inicio de fluidización térmica (temperatura de inicio de sinterización-estricción) de 150°C que es considerablemente inferior al punto de fusión (971°C), llevando al que se produzca estricción a la temperatura T_a de recocido (180°C). Puede decirse de este resultado que incluso un material que tiene un alto punto de fusión sufre sinterización-estricción a una baja temperatura mediante la disminución del tamaño de partícula de partículas finas, y por tanto puede usarse como el "material de bajo punto de fusión" de la presente invención.

El ejemplo 15, en el que se usó una mezcla de plata y aluminio como el material de alto punto de fusión, tenía un F.F. ligeramente inferior al del ejemplo 1. Se considera que esto es porque el aluminio tiene una conductividad eléctrica inferior a la de plata, y por tanto aumentó la resistividad de la primera capa electroconductora. Sin embargo, ya que la corriente pasa principalmente a través de la segunda capa electroconductora, una reducción en el F.F. asociada a un aumento en resistividad de la primera capa electroconductora es sólo ligera en el ejemplo 15. Por tanto, puede decirse que si la cantidad de plata usada se reduce usando aluminio o similar como el material de alto punto de fusión, los costes de fabricación pueden reducirse sin afectar significativamente las características de la célula solar.

El ejemplo 12, en el que la disolución de chapado se eliminó mediante lavado ultrasónico tras realizar la etapa de chapado, tenía una J_{sc} superior a la del ejemplo 11. Se considera que esto es porque mediante la realización del lavado, se eliminó cobre de tamaño micro depositado sobre áreas de la superficie distintas de la región de formación de electrodo colector, de modo que se redujo la pérdida por sombras, llevando a un aumento en la cantidad de luz incidente a la sección de conversión fotoeléctrica.

A continuación en el presente documento, las células solares de heterounión del ejemplo de referencia 1 y los ejemplos 16 a 20 se prepararon para examinar el ángulo de contacto de la superficie de la capa aislante con agua y la cantidad de cobre depositada tras realizar la etapa de chapado.

(Ejemplo de referencia 1)

En el ejemplo de referencia 1, las etapas hasta e incluyendo la formación de una sección de conversión fotoeléctrica y la formación de una primera capa 71 electroconductora se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que la temperatura de sustrato durante la formación de la capa 2 de silicio amorfo de tipo i se cambió a 170°C, y el espesor de la capa 3b de silicio amorfo de tipo n se cambió a 8 nm. A continuación, se introdujo la oblea con la primera capa 71 electroconductora formada sobre la misma en un aparato de CVD, y se formó una capa de óxido de silicio (índice de refracción: 1,5) en el lado de superficie de incidencia de luz con un espesor de 80 nm como una capa 9 aislante mediante un método de CVD.

Las condiciones para formar la capa 9 aislante incluyeron una temperatura de sustrato de 135°C, una presión de 133 Pa, una relación de flujo de SiH_4/CO_2 de 1/10 y un suministro de densidad de potencia de 0,05 W/cm^2 (frecuencia 13,56 MHz) (a continuación en el presente documento, la condición para formar la capa aislante se denomina "condición C"). El ángulo de contacto de la capa 9 aislante con agua en la región sin formación de primera capa electroconductora se midió mediante un medidor de ángulo de contacto (Modelo CA-VP300 fabricado por Kyowa Interface Science Co., LTD.) para hallar que el ángulo θ de contacto era de 5 a 15°. Tras formar la capa aislante, una etapa de recocido y una etapa de formación de segunda capa electroconductora (etapa de chapado) se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1.

Tras realizar la etapa de chapado, se eliminó por soplado una disolución de chapado adherida a la superficie de un sustrato 12 mediante un chorro de aire dosificador, seguido de la medición del peso de cobre que permanece en la superficie del sustrato 12. En esta medición, en primer lugar, se sumergió el sustrato 12 en un vaso de precipitados

de fondo plano que contenía una cantidad predeterminada (50 ml) de agua pura durante 20 minutos, por lo que el cobre que permanece en la superficie del sustrato 12 se eluyó en agua dentro del vaso de precipitados. A continuación, se retiró una cantidad predeterminada de agua dentro del vaso de precipitados, y se provocó que desarrollara un color con una cantidad predeterminada de ácido batocuproindisulfónico, y el color se comparó con una muestra patrón para realizar así la cuantificación. La cantidad residual de cobre calculada por esta medición era de 0,1 mg.

A continuación, se eliminó la oblea de silicio en la periferia exterior de la célula en una anchura 0,5 mm por una máquina de procesamiento láser.

(Ejemplo 16)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que una capa hidrófuga estaba provista en la superficie del sustrato 12 tras la formación de la capa aislante y antes del tratamiento de recocido. Se formó la capa hidrófuga sumergiendo el sustrato 12 durante 1 minuto en una disolución de material de tratamiento hidrófugo de ácido tetradecilsulfónico (material A) disuelto en alcohol isopropílico en una concentración de $0,5 \times 10^{-3}$ mol/l. En este ejemplo, la etapa de recocido (calentamiento a 180°C durante 20 minutos) tiene una función de secar la capa hidrófuga.

El ángulo θ de contacto del sustrato con agua en la región sin formación de primera capa electroconductora era de 80° a 90°, y se confirmó que la capa hidrófuga se formó en la superficie del sustrato 12. El tiempo requerido para depositar cobre (la segunda capa electroconductora) con un espesor de aproximadamente 10 μm en la etapa de chapado era comparable al del ejemplo de referencia 1. No hubo ningún cambio del ángulo de contacto con agua en la región sin formación de primera capa electroconductora antes y después de realizar la etapa de chapado.

(Ejemplo 17)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 16 excepto que el tiempo de inmersión en la disolución de material de tratamiento hidrófugo se cambió a 5 minutos. El ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato con agua antes de realizar la etapa de chapado era de 110° a 120°, y no hubo ningún cambio del ángulo de contacto con agua antes y después de realizar la etapa de chapado. El tiempo requerido para depositar cobre (la segunda capa electroconductora) con un espesor de aproximadamente 10 μm en la etapa de chapado era aproximadamente 2 veces más largo que en el ejemplo de referencia 1.

(Ejemplo 18)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 17 excepto que se usó ácido benzoilsulfónico (material B) como el material de tratamiento hidrófugo. El ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato con agua antes de realizar la etapa de chapado era de 60° a 70°, y no hubo ningún cambio del ángulo de contacto con agua antes y después de realizar la etapa de chapado. El tiempo requerido para depositar cobre (la segunda capa electroconductora) con un espesor de aproximadamente 10 μm en la etapa de chapado era aproximadamente 1,3 veces más largo que en el ejemplo de referencia 1.

(Ejemplo 19)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 18 excepto que el tiempo de inmersión en la disolución de material de tratamiento hidrófugo se cambió a 1 minuto. El ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato con agua antes de realizar la etapa de chapado era de 20° a 30°, y no hubo ningún cambio del ángulo de contacto con agua antes y después de realizar la etapa de chapado. El tiempo requerido para depositar cobre (la segunda capa electroconductora) con un espesor de aproximadamente 10 μm en la etapa de chapado era comparable al del ejemplo de referencia 1.

(Ejemplo 20)

Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1 excepto que las condiciones para formar una capa de óxido de silicio se cambiaron para incluir una temperatura de sustrato de 135°C, una presión de 133 Pa, una relación de flujo de SiH_4/CO_2 de 1/3 y un suministro de densidad de potencia de 0,15 W/cm² (frecuencia 27 MHz) (a continuación en el presente documento, la condición para formar la capa aislante se denomina "condición D"). El ángulo θ de contacto de la superficie del sustrato con agua antes de realizar la etapa de chapado era de 60° a 70°, y no hubo ningún cambio del ángulo de contacto con agua antes y después de realizar la etapa de chapado. El tiempo requerido para depositar cobre (la segunda capa electroconductora) con un espesor de aproximadamente 10 μm en la etapa de chapado era comparable al del ejemplo de referencia 1.

(Ejemplo comparativo 6)

5 Se preparó una célula solar de heterounión de la misma manera que en el ejemplo 16 excepto que no se formó ninguna capa aislante, y se formó una capa hidrófuga directamente sobre la capa 6a de electrodo transparente. En el ejemplo comparativo 6, no surgió un problema tal que la capa de electrodo transparente fue completamente atacada como en el ejemplo comparativo 5 descrito anteriormente, pero surgió un problema tal que se formó la segunda capa electroconductora sobre casi toda la superficie de la región sin formación de primera capa electroconductora de la capa de electrodo transparente, y no se obtuvo un artículo que funcionara como una célula solar.

10 Se prepararon las células solares de heterounión de la manera descrita anteriormente. Las condiciones de preparación, resultados de mediciones de características de célula solar, y el peso de cobre en la superficie del sustrato tras realizar la etapa de chapado, determinados de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1, para las células solares de heterounión de los ejemplos de referencia y los ejemplos descritos anteriormente se muestran en la tabla 2. En los ejemplos 16 a 18 y el ejemplo 20, la cantidad residual de cobre era igual o inferior a un límite de detección (0,05 mg).

15

[Tabla 2]

	Primera capa de electrodo			Capa aislante		Tratamiento hidrófugo			Temperatura de recocido (°C)	Propiedades de célula solar				
	Material de bajo punto de fusión	T ₁ (°C)	Díametro D _L (µm)	Material	Condición de deposición	Material	Tiempo (minuto)	Ángulo de contacto (°)		Tiempo para depositar cobre (valor relativo)	Cantidad residual de cobre (mg)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)
Ejemplo de referencia 1	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	-	-	5-15	180	1	0,1	36,5	76,5	20,0
Ejemplo 16	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	A	1	80-90	180	1	≤0,05	36,5	76,5	20,0
Ejemplo 17	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	A	5	110-120	180	2	≤0,05	36,5	76,5	20,0
Ejemplo 18	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	B	5	60-70	180	1,3	≤0,05	36,5	76,5	20,0
Ejemplo 19	SnBi	141	25-35	SiO ₂	C	B	1	20-30	180	1	0,08	36,5	76,5	20,0
Ejemplo 20	SnBi	141	25-35	SiO ₂	D	-	-	60-70	180	1,3	≤0,05	36,5	76,5	20,0
Ejemplo comparativo 6	SnBi	141	25-35	-	-	A	1	-	-	-	-	No evaluadas		

Tal como se muestra en la tabla 2, las características de las células solares del ejemplo de referencia 1 y los ejemplos 16 a 20 eran comparables, y se obtuvieron las células solares de heterounión que tienen una alta característica de conversión como en los ejemplos 1 a 15 descritos anteriormente.

Los ejemplos 16 a 19 confirmaron un efecto de aplicar una capa hidrófuga a la superficie de la capa aislante del ejemplo de referencia 1 para aumentar el ángulo de contacto con agua. La comparación de los pesos de cobre remanente en el ejemplo 16 y el ejemplo de referencia 1 mostró que la cantidad de cobre que permanece en la superficie del sustrato 12 después de que se retire de un tanque de chapado podría reducirse realizando un tratamiento hidrófugo. Como no hubo ninguna diferencia en J_{sc} entre el ejemplo 16 y el ejemplo de referencia 1, se confirmó que la capa hidrófuga se formó sin producir una pérdida óptica.

Según los ejemplos 16 a 19, se considera que se desea que el ángulo θ de contacto sea 50° o más, para reducir la cantidad residual de cobre. Por otro lado, es evidente que se desea que el ángulo θ de contacto sea 120° o menos para lograr alta eficacia de chapado. Por tanto, es evidente que cuando el ángulo de contacto está en un intervalo de 50° a 120° , puede reducirse la cantidad residual de cobre, y también puede lograrse alta eficacia de chapado.

A partir de la comparación entre el ejemplo de referencia 1 y el ejemplo 20, es evidente que cambiando las condiciones para formar la capa de óxido de silicio, puede cambiarse el ángulo de contacto de la capa de óxido de silicio con agua, y puede lograrse el ángulo de contacto descrito anteriormente incluso si no se provee la capa hidrófuga.

Los factores que causan que cambie el ángulo de contacto de la capa de óxido de silicio con agua según las condiciones de formación puede incluir la relación de composición de silicio, oxígeno e hidrógeno en la superficie de la capa de óxido de silicio y un cambio de la estructura superficial fina. Hay una diferencia en la relación de flujo de SiH_4 con respecto a CO_2 , frecuencia de radiofrecuencia y densidad de potencia entre el ejemplo de referencia 1 y el ejemplo 20. Se concluye que debido a las diferencias descritas anteriormente, se cambió un estado de plasma durante la formación mediante el método de CVD, y como resultado se cambió la relación de silicio con respecto a oxígeno en la capa de óxido de silicio.

Con respecto a una causa de la aparición del problema de que se deposita cobre en toda la superficie de la capa de electrodo transparente en el ejemplo comparativo 6, se cree que debido a la presencia de una estructura irregular en la superficie de la célula solar, la capa hidrófuga no se formó de manera uniforme en toda la superficie de la sección 50 de conversión fotoeléctrica (capa 6a de electrodo transparente), estaba presente una región sin formación de capa hidrófuga tal como un poro, y se chapó el cobre con la región sin formación como un punto de origen. El ejemplo comparativo 6 corresponde al método mencionado anteriormente en el documento no patente 1. A partir de este resultado, se considera que el método descrito en el documento no patente 1 es difícil de aplicar a una célula solar que tiene una irregularidad en la superficie, como la célula solar de heterounión mostrada en la figura 2.

A partir de la comparación entre el ejemplo comparativo 5 y el ejemplo comparativo 6, es evidente que aunque se sugiere que la capa hidrófuga tiene un efecto de proteger la capa de electrodo transparente de la erosión por la disolución de chapado, el efecto protector es insuficiente desde el punto de vista de evitar la deposición de un metal mediante chapado.

Tal como se describe anteriormente mostrando los ejemplos, según la presente invención, un electrodo colector de una célula solar puede prepararse sin formar patrones en una capa aislante, posibilitando por tanto la provisión de una célula solar de alta potencia a bajo coste.

Descripción de números de referencia

- 1 : sustrato de silicio monocristalino de un primer tipo de conductividad
- 2 : película fina basada en silicio intrínseco
- 3 : película fina basada en silicio conductor
- 6 : capa de electrodo transparente
- 70 : electrodo colector
- 71 : primera capa electroconductora
- 711 : material de bajo punto de fusión
- 72 : segunda capa electroconductora
- 8 : electrodo de metal del lado trasero
- 9 : capa aislante
- 91 : capa hidrófuga
- 9h : sección de abertura
- 9x : poro
- 50 : sección de conversión fotoeléctrica
- 100 : célula solar
- 101 : célula solar de heterounión

- 10 : aparato de chapado
- 11 : tanque de chapado
- 12 : sustrato
- 13 : ánodo
- 5 14 : soporte de sustrato
- 15 : fuente de alimentación
- 16 : disolución de chapado

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una célula (100) solar que comprende: una sección (50) de conversión fotoeléctrica; y un electrodo (70) colector en una superficie principal de la sección (50) de conversión fotoeléctrica, en el que el electrodo (70) colector incluye una primera capa (71) electroconductora y una segunda capa (72) electroconductora en este orden desde el lado de la sección (50) de conversión fotoeléctrica, y además incluye una capa (9) aislante entre la primera capa (71) electroconductora y la segunda capa (72) electroconductora, en el que una parte de la segunda capa (72) electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa (71) electroconductora, comprendiendo el método:
 - una etapa de formación de primera capa (71) electroconductora para formar la primera capa (71) electroconductora sobre una sección (50) de conversión fotoeléctrica, comprendiendo la primera capa (71) electroconductora un material (711) de bajo punto de fusión que tiene una temperatura T₁ de inicio de fluidización térmica que es inferior a una temperatura de resistencia al calor de la sección de conversión fotoeléctrica;
 - una etapa de formación de capa (9) aislante para formar la capa (9) aislante sobre la primera capa (71) electroconductora;
 - una etapa de recocido para calentar la primera capa (71) electroconductora de modo que el material (711) de bajo punto de fusión se fluidiza térmicamente en la etapa de recocido para deformar la capa aislante sobre la primera capa (71) electroconductora; y
 - una etapa de chapado para formar la segunda capa (72) electroconductora mediante un método de chapado, en este orden, en el que
 - en la etapa de recocido, se realiza un tratamiento de calentamiento a una temperatura T_a de recocido que es superior a una temperatura T₁ de inicio de fluidización térmica del material (711) de bajo punto de fusión,
 - en el que la sección deformada en la capa (9) aislante es una sección de abertura, y en el que una parte de la segunda capa (72) electroconductora está conectada de manera conductora a la primera capa (71) electroconductora formando la sección de abertura en la capa (9) aislante y llenando la sección de abertura con un material de la segunda capa (72) electroconductora o
 - en el que la sección deformada en la capa aislante es una parte de la capa (9) aislante que tiene un pequeño espesor de sólo varios nanómetros, lo que permite que una parte de la segunda capa (72) electroconductora se conecte de manera conductora a la primera capa (71) electroconductora.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la sección (50) de conversión fotoeléctrica comprende una capa de difusión de un tipo opuesto de conductividad en la una superficie principal sobre el sustrato de silicio cristalino del primer tipo de conductividad, y el electrodo (70) colector está provisto sobre la capa de difusión.
3. Método según la reivindicación 1, en el que la sección (50) de conversión fotoeléctrica comprende una capa (6) de electrodo transparente en una superficie principal de una unión pn o una unión pin de una película fina semiconductor, y el electrodo colector está provisto sobre la capa de electrodo transparente.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa (9) aislante también se forma sobre una región sin formación de primera capa electroconductora de la sección (50) de conversión fotoeléctrica, y
 - en el que un ángulo θ de contacto de una superficie de la capa (9) aislante con agua es de 20°C o más.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material (711) de bajo punto de fusión incluye un material metálico.
6. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura T_a de recocido en la etapa de recocido es inferior a una temperatura de resistencia al calor de la sección (50) de conversión fotoeléctrica.
7. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura T_a de recocido en la etapa de recocido es 250°C o inferior.
8. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se forma una abertura en la capa (9) aislante en la etapa de recocido.
9. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que
 - la primera capa (71) electroconductora además incluye un material de alto punto de fusión que tiene una temperatura T₂ de inicio de fluidización térmica que es superior a la temperatura T₁ de inicio de fluidización térmica del material (711) de bajo punto de fusión, y
 - la temperatura T_a de recocido en la etapa de recocido cumple T₁ < T_a < T₂.

10. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera capa (71) electroconductora comprende una partícula fina de metal como el material (711) de bajo punto de fusión, teniendo la partícula fina de metal una temperatura T_1' de inicio de sinterización-estricción y un punto de fusión de T_2' , y la temperatura T_a de recocido en la etapa de recocido cumple $T_1' < T_a < T_2'$.
- 5
11. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la capa (9) aislante también se forma sobre una región sin formación de primera capa electroconductora de la sección (50) de conversión fotoeléctrica en la etapa de formación de capa aislante.
- 10
12. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además una etapa de tratamiento hidrófugo.
- 15
13. Método de fabricación de una célula (100) solar según la reivindicación 12, en el que la etapa de tratamiento hidrófugo se realiza antes de realizar la etapa de recocido.
- 20
14. Método de fabricación de una célula (100) solar según la reivindicación 12 o 13, en el que el tratamiento hidrófugo se aplica sobre la capa (9) aislante tras realizar la etapa de formación de capa aislante.
- 25
15. Método de fabricación de una célula (100) solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la sección (50) de conversión fotoeléctrica comprende una película fina basada en silicio y una capa (6) de electrodo transparente en este orden en una superficie principal de un sustrato de silicio cristalino de un primer tipo de conductividad, y el electrodo (70) colector se forma sobre la capa (6) de electrodo transparente.

Fig. 1

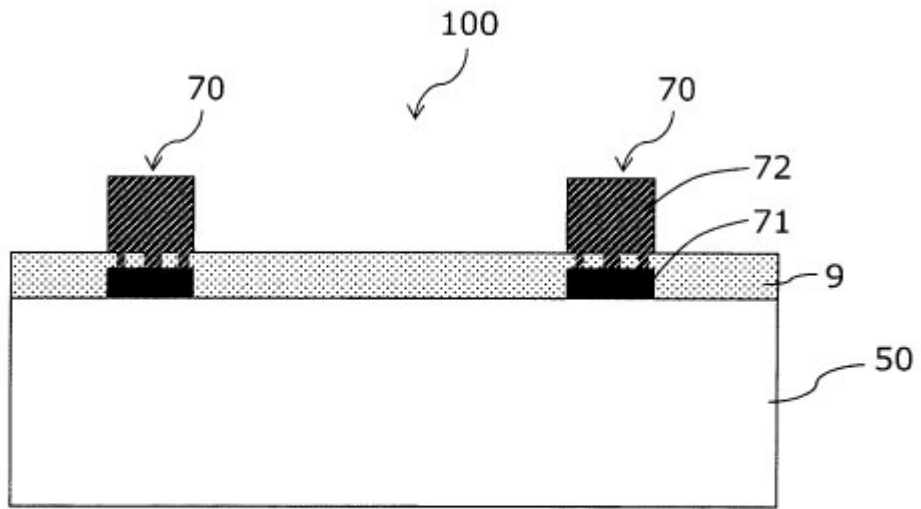


Fig. 2

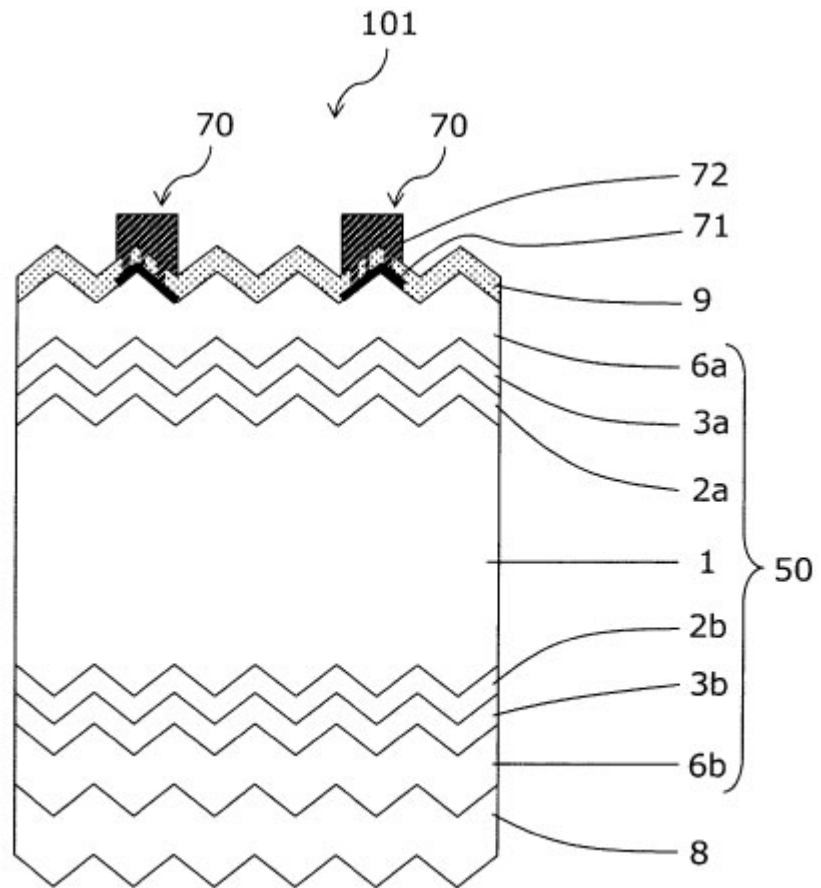


Fig. 3

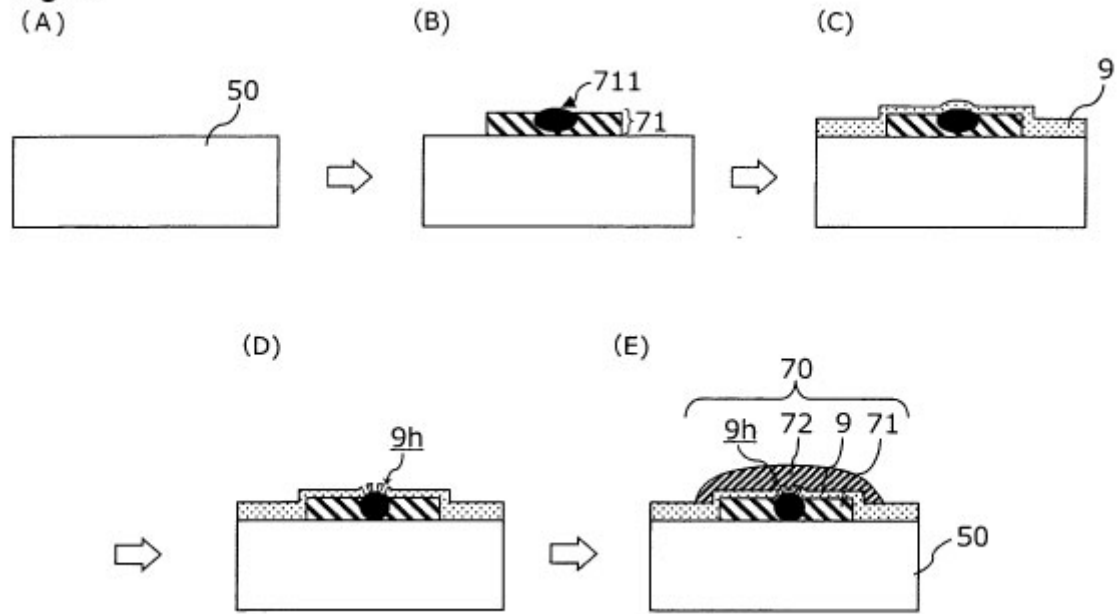


Fig. 4

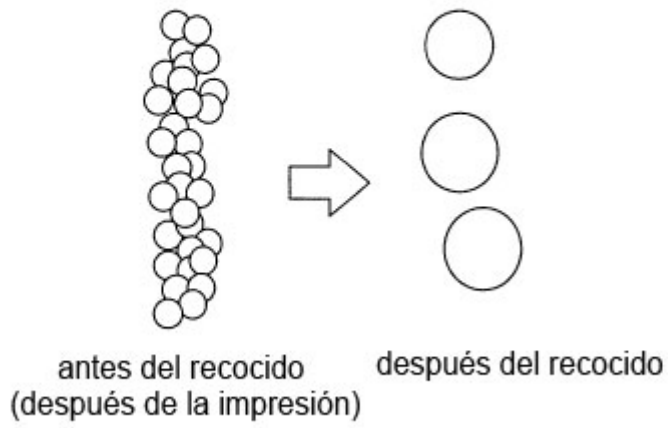
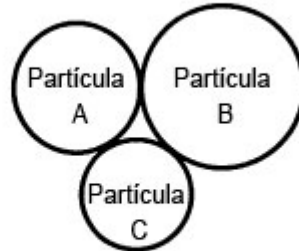
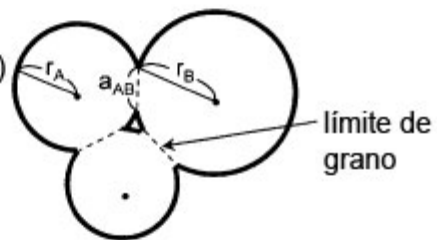


Fig. 5

(A)
antes de la
sinterización



(B)
después del inicio de
la sinterización (etapa
de sinterización inicial)



(C)
después del inicio de
la sinterización

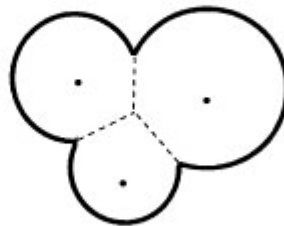
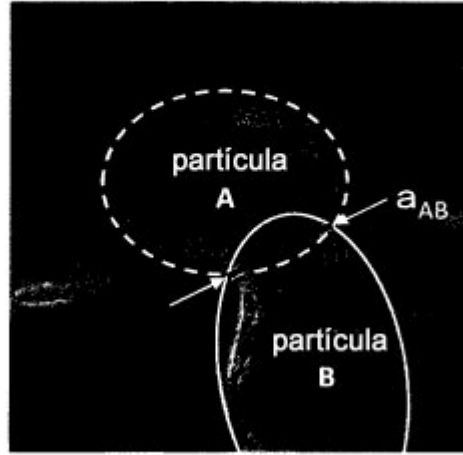


Fig. 6
(A)



(B)

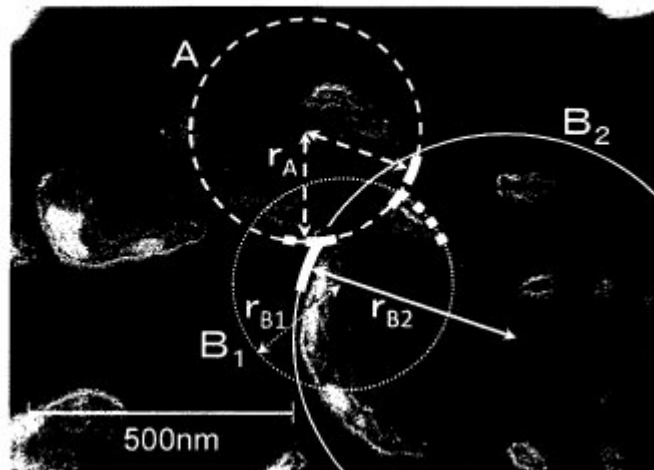


Fig. 7

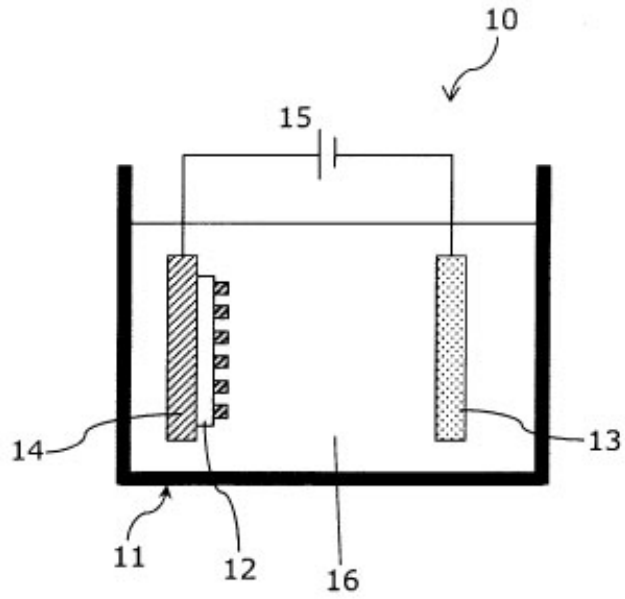
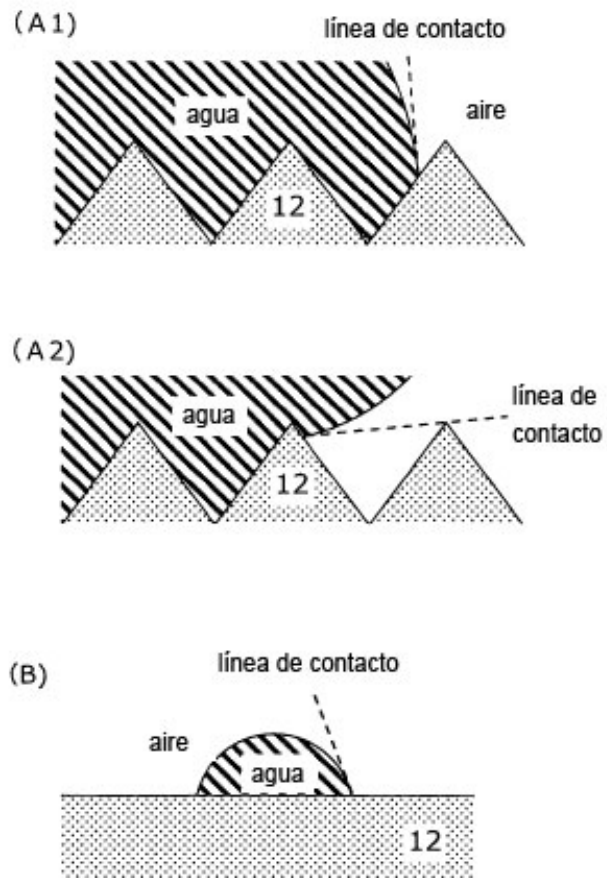


Fig. 8



;

Fig. 9

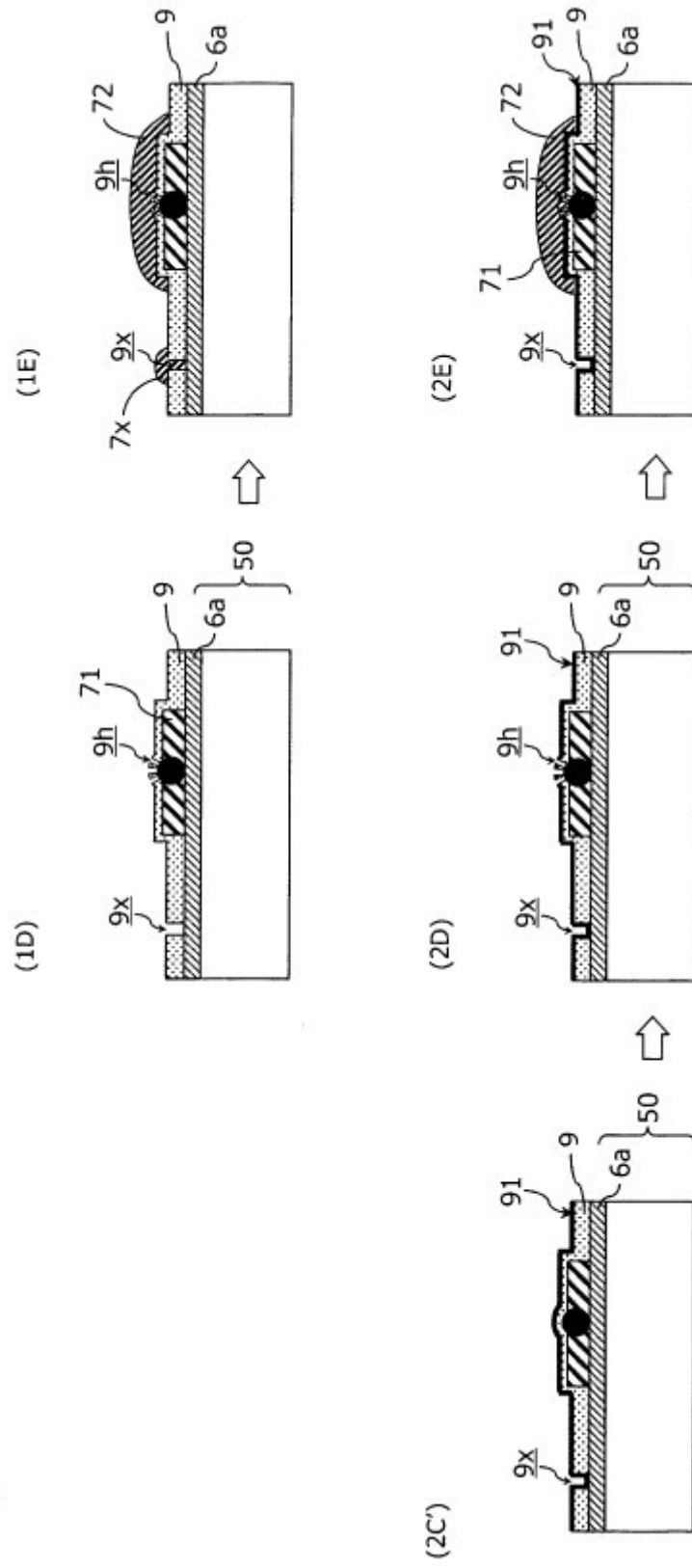


Fig. 10

