

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 033**

51 Int. Cl.:

C01B 33/037 (2006.01)

H01L 21/322 (2006.01)

H01L 31/0236 (2006.01)

H01L 31/028 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2009 E 09290535 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2143687**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio cristalino y procedimiento para la fabricación de una célula fotovoltaica**

30 Prioridad:

09.07.2008 FR 0803904

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

20.06.2017

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
BATIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS, SÉBASTIEN;
ENJALBERT, NICHOLAS y
MONNA, RÉMI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 033 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio cristalino y procedimiento para la fabricación de una célula fotovoltaica

5 La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio cristalino, así como a un procedimiento para la fabricación de una célula fotovoltaica.

10 Actualmente muchas investigaciones se centran en el uso de sustratos de silicio de "bajo coste", es decir, sustratos de silicio que contienen altas concentraciones de impurezas, principalmente metálicas, para la fabricación de células fotovoltaicas. Este silicio de bajo coste, que puede ser silicio monocristalino o silicio multicristalino, es decir silicio cuyos granos tienen un tamaño de 1 mm^2 a varios cm^2 y cuyo crecimiento es columnar y que se denomina de ahora en adelante de manera general silicio cristalino, contiene generalmente impurezas metálicas, tales como Fe, Cr, Cu ... en concentraciones mucho más altas que el silicio cristalino de calidad electrónica.

Estas impurezas metálicas están presentes en el silicio en solución sólida y/o en forma de precipitados.

15 En el silicio multicristalino, los precipitados se encuentran generalmente a lo largo de los defectos cristalográficos extendidos (dislocaciones, juntas de granos, maclas). Las impurezas metálicas son centros de recombinación virulentos para las cargas libres en el silicio. Por lo tanto, su presencia afecta a la vida útil de los portadores de carga, y en consecuencia al rendimiento de conversión energética de las células fotovoltaicas.

20 Por lo tanto, si se quieren conservar los rendimientos de conversión energética aceptables utilizando estas nuevas fuentes de silicio cristalino, es necesario durante el procedimiento de fabricación de las células fotovoltaicas extraer las impurezas del volumen del dispositivo, para limitar lo mejor posible su influencia sobre las prestaciones de las células fotovoltaicas.

Con este fin, una solución propuesta en la técnica anterior es extraer estas impurezas por efecto *getter* externo. Este procedimiento tiene por objeto retirar las impurezas metálicas del volumen del sustrato de silicio para confinarlas en sus superficies donde ya no pueden tener ninguna influencia sobre el funcionamiento de las células fotovoltaicas fabricadas a partir este sustrato.

25 La eficacia de esta extracción de impurezas por efecto *getter* externo se describe en particular en la publicación "*Mechanisms and computer modelling of transition element gettering in silicon*" de Schröter et al., en *Solar Energy Materials & Solar Cells* 72 (2002) 299-313.

30 Un procedimiento de extracción de impurezas por efecto *getter* externo particularmente utilizado es el procedimiento de difusión de fósforo que no sólo permite extraer las impurezas metálicas, sino que igualmente es una etapa necesaria en la formación de la unión pn de la célula fotovoltaica.

Por ejemplo, R. Douglas et al., compararon los efectos de PH_3 y POCl_3 en la publicación "*The effects of different diffusion sources on silicon solar cell recombination properties*", Twenty First IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Kissimmee, Florida 1990, Part 2, pages 311-316.

35 La difusión de fósforo se ha utilizado, por tanto durante la fabricación de células fotovoltaicas. Sin embargo, si bien la extracción de impurezas por efecto *getter* externo y, en particular, por la difusión de fósforo, permite una extracción eficaz de las impurezas metálicas inicialmente en solución sólida, principalmente cuando estas se difunden rápidamente, por el contrario esta etapa se revela poco eficaz para la extracción de los átomos metálicos inicialmente precipitados. Sin embargo, estos precipitados alteran las propiedades eléctricas de los defectos cristalográficos extendidos y además, durante el recocido rápido necesario para el anclaje de los contactos metálicos en el procedimiento estándar de fabricación de células fotovoltaicas, estos precipitados no son estables y vuelven poner en solución las impurezas metálicas lo que degrada fuertemente la vida útil global de los portadores de carga y en consecuencia las prestaciones de las células fotovoltaicas.

La invención tiene por objeto superar los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior de purificación de los sustratos de silicio cristalino, en particular para la fabricación de células fotovoltaicas.

45 Con este fin, la invención propone un procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio cristalino del tipo que comprende una etapa de extracción de las impurezas por efecto *getter* externo, caracterizado porque comprende, antes de dicha etapa de extracción de las impurezas por efecto *getter* externo, al menos una etapa de calentamiento del sustrato a una temperatura comprendida entre 750°C y 1000°C inclusive, durante un tiempo comprendido entre 1 segundo y 10 minutos inclusive, seguida por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente .

50 Preferiblemente, la etapa de extracción de las impurezas por efecto *getter* externo es una etapa de difusión de fósforo.

En un primer modo de realización preferido, el procedimiento para la purificación de la invención, comprende una única etapa de calentamiento a una sola temperatura, seguida por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente.

5 En un segundo modo de realización preferido, el procedimiento para la purificación de la invención, comprende al menos dos etapas de calentamiento a temperaturas diferentes durante idénticas o diferentes duraciones, seguida por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente.

En este caso, preferiblemente, el procedimiento para la purificación de la invención, comprende una etapa de calentamiento entre 800°C y 850°C durante 1 a 20 segundos y una etapa de calentamiento a 885°C durante 1 a 20 segundos, seguidas por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente.

10 La invención propone igualmente un procedimiento de fabricación de una célula fotovoltaica del tipo que comprende una etapa de texturización de las superficies de un sustrato de silicio cristalino, caracterizado porque comprende además la purificación del silicio cristalino que constituye el sustrato por el procedimiento de purificación de la invención.

15 En un primer modo de realización preferido del procedimiento de fabricación de una célula fotovoltaica según la invención, la purificación del silicio cristalino por el procedimiento de la invención se realiza antes de la etapa de texturización de las superficies de sustrato de silicio cristalino.

En un segundo modo de realización preferido del procedimiento de fabricación de una célula fotovoltaica de la invención, la purificación del silicio cristalino, que constituye el sustrato, por el procedimiento de purificación de la invención se realiza después de la etapa de texturización de las superficies del sustrato de silicio cristalino.

20 La invención se comprenderá mejor, y otras características y ventajas de la misma aparecerán más claramente, por la lectura de la siguiente descripción explicativa.

Actualmente, el procedimiento estándar utilizado para la producción industrial de células fotovoltaicas de tipo p comprende las siguientes etapas secuenciales:

a) texturización de las superficies de un sustrato de silicio cristalino, en general por tratamiento con una solución de KOH, para disminuir la reflectividad y obtener un confinamiento óptico,

25 b) formación de una capa n+ por difusión de fósforo para crear la unión p-n,

c) deposición de una capa de nitruro de silicio hidrogenado SiN-H, por deposición química en fase de vapor, asistida por plasma (PECVD) para crear una capa anti-reflectante, pasivando la cara anterior y sirviendo como un depósito de hidrógeno para la pasivación del volumen del sustrato,

30 d) deposición de los contactos por serigrafía, siendo dichos contactos por lo general de plata en la cara anterior y de aluminio en la cara posterior,

e) recocido de los contactos, en un horno de lámparas infrarrojas para el anclaje de los contactos sobre el silicio.

Por la frase "texturización de una (o varias) superficie(s) de un sustrato" o por el término "texturización" se entiende en la presente invención, la creación de una sucesión de huecos y relieves sobre esta superficie.

35 El contacto Al-Si en la cara posterior atrapa las impurezas y se crea una zona p+ que desempeña la función BSF (abreviatura inglesa de *Back Surface Field*), es decir, la función de campo eléctrico que repele los portadores minoritarios en la cara posterior de la célula. Durante esta etapa, el hidrógeno migra desde la capa de SiN-H lo que pasiva las impurezas en el volumen del sustrato, y

f) la apertura de la unión, por ejemplo, por láser o por plasma o incluso por recubrimiento o por cualquier otro medio de grabado.

40 Sin cambiar nada en este procedimiento, se pueden obtener igualmente células fotovoltaicas de tipo n. En este caso, la zona p+ dopada con aluminio en la cara posterior de la célula permite la creación de la unión n-p+. La zona n+ obtenida por la difusión de fósforo en la cara anterior desempeña la función de cincel de los agujeros (efecto FSF, por la expresión inglesa *Front Surface Field*).

45 La etapa b) de formación de la capa n+ por difusión de fósforo no sólo es necesaria para la formación de la unión p-n sino que desarrolla igualmente un efecto *getter* externo que permite extraer las impurezas metálicas.

La difusión de fósforo puede lograrse, por ejemplo, por un flujo de POCl₃, PBr₃PH₃ o P₂O₅. Esta difusión se realiza en dos etapas. La primera etapa consiste en crear un óxido fuertemente dopado con fósforo en la superficie del silicio a una temperatura comprendida entre 800°C y 900°C (entre 10 minutos y 30 minutos) bajo flujo de oxígeno y de nitrógeno que

es burbujeado en un recipiente que contiene, preferiblemente POCl_3 en forma líquida. La segunda etapa consiste en difundir el fósforo del óxido hacia el silicio a una temperatura comprendida entre 800°C y 900°C (entre 30 segundos y 10 minutos). También se puede llevar a cabo por deposición por centrifugación (denominada en inglés "*spin-on*") o por pulverización. La técnica de "*spin-on*" consiste en depositar sobre la superficie de las obleas una solución dopante por centrifugación. La deposición va seguida por recocido a aproximadamente 170°C que permite la evaporación de los disolventes. La etapa de difusión se puede hacer en un horno de tubo convencional o en un horno de cinta transportadora.

Durante la difusión de fósforo, las impurezas se extraen de los precipitados o de los sitios de sustitución y se produce una difusión rápida de estas impurezas en posición intersticial hacia los sitios o las zonas de captura situadas en todas las superficies de la célula. A continuación, las impurezas son capturadas en estos sitios o estas zonas de captura. Esta etapa es crucial, puesto que permite fijar las impurezas que llegan a los sitios o zonas de captura por dos mecanismos diferentes: en primer lugar, la relajación de las impurezas (precipitación) por sobresaturación, y en segundo lugar, la segregación de las impurezas debido a una variación deseada de su límite de solubilidad a través del cristal.

Además, si la difusión de fósforo permite una extracción eficaz de las impurezas metálicas inicialmente en solución sólida, principalmente cuando se difunden rápidamente, esta etapa se revela poco eficaz para la extracción de los átomos metálicos inicialmente precipitados. Sin embargo, estos precipitados alteran las propiedades eléctricas de los defectos cristalográficos extendidos. Además, en el procedimiento de fabricación de una célula fotovoltaica actualmente utilizada, la etapa b) de difusión de fósforo va seguida por la etapa e) de recocido de los contactos depositados por serigrafía. Esta etapa se lleva a cabo a temperaturas del orden de 800°C a 900°C y, durante esta etapa, se produce una redisolución de las impurezas metálicas inicialmente precipitadas. Estas impurezas metálicas redisueltas degradan fuertemente la vida útil global de los portadores de carga y por consiguiente las prestaciones de las células fotovoltaicas.

Sin embargo, ahora se ha descubierto que si se procede a un recocido rápido a alta temperatura del sustrato de silicio cristalino usado en la fabricación de células fotovoltaicas antes de la difusión de fósforo, se disuelven las impurezas metálicas inicialmente precipitadas, lo que permitirá en la etapa de extracción de las impurezas metálicas por efecto *getter* externo extraerlas de manera eficaz y sostenible. Los defectos cristalográficos extendidos, donde precipitan fácilmente las impurezas metálicas serán entonces menos recombinantes y, además, el material será eléctricamente más estable durante el procedimiento permitiendo la fabricación del dispositivo, especialmente durante eventuales recocidos rápidos.

La etapa de recocido rápido, es como saben los expertos en la técnica de tratamiento de sustratos de silicio, una etapa durante la cual sustrato de silicio es llevado, muy rápidamente, es decir en algunos segundos a algunos minutos a una temperatura elevada de hasta 1200°C como máximo, y después es enfriado lentamente para evitar su ruptura por choque térmico.

Esta etapa de recocido rápido también llamada en la presente memoria "*pre-gettering externo*" se realiza generalmente en hornos de lámparas, estáticas o dinámicas. Este recocido rápido puede llevarse a cabo bajo aire o bajo atmósfera no oxidante, tal como un flujo de argón, helio, etc ...

En la invención, en la etapa de recocido rápido, la temperatura a la que se calienta el sustrato de silicio debe estar entre 750°C y 1000°C , y esto durante tiempos comprendidos entre 1 segundo y 10 minutos inclusivos.

Preferiblemente, esta temperatura está comprendida entre 800°C y 950°C inclusivos. El recocido rápido puede constar de un solo tramo a la temperatura deseada o de una sucesión de tramos a diferentes temperaturas, seguido(s) por un enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Preferiblemente, la etapa de recocido rápido consiste en dos tramos sucesivos, efectuándose el primer tramo a una temperatura comprendida entre 800°C y 850°C durante 1 a 20 segundos, y el segundo tramo a una temperatura comprendida entre 850°C y 920°C durante 1 a 20 segundos.

En cuanto a la etapa de enfriamiento de esta etapa de recocido rápido, se efectúa por enfriamiento natural después de extinguir la fuente de calor o incluso por enfriamiento forzado, por ejemplo, por paso sobre el sustrato de un flujo de aire a temperatura ambiente.

Cuando el enfriamiento es forzado, la velocidad de enfriamiento del sustrato debe ser preferiblemente superior a $3^\circ\text{C}/\text{segundo}$.

Para comprender mejor la invención se describirá ahora como ejemplos meramente ilustrativos y no limitativos varios modos de realización.

Preparación de obleas de silicio

Se recortaron en el mismo lingote de silicio multicristalino dopado con boro procedente del procedimiento de cristalización Polix[®], dos obleas de silicio. Este lingote de silicio tenía una resistividad comprendida entre 0,5 y 2 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$. Las obleas eran cuadradas y tenían una superficie de 225 cm^2 . El tamaño de grano variaba entre algunos mm^2 y algunos cm^2 .

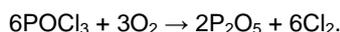
Ejemplo comparativo

5 En una de las obleas obtenidas anteriormente, se usó un simple tratamiento de difusión de fósforo. Este tratamiento de difusión de fósforo fue el siguiente: una oblea fue colocada verticalmente en navetas de cuarzo que a su vez estaban instaladas en un horno de tubo también de cuarzo. La temperatura del horno se controló a 870°C y se mantuvo en el tubo una baja presión (300 Mbares).

Se inyectó a esta temperatura y presión durante 18 minutos un flujo de gas portador N₂ cargado de POCl₃. Sobre las obleas se depositó vidrio de fósforo con P₂O₅.

A partir de este vidrio de fósforo, los átomos de fósforo se difunden a través de la matriz de silicio. La profundidad de la unión depende de la temperatura y la duración del ciclo.

10 La reacción química que se produjo era la siguiente:



15 Después de esta etapa de difusión de fósforo, la capa difusa n+ se decapó por ataque químico (mezcla de HF - CH₃COOH - HNO₃) que permitió igualmente un pulido químico de las superficies. Las superficies fueron pasivadas eléctricamente a continuación por deposición PECVD de una capa de nitruro de silicio. El tiempo de vida útil en volumen se midió luego por μ Wave-PCD (por la expresión inglesa *μ Wave-PhotoConductive Decay*) como se describe en la publicación de Stevenson et al., en *Appl. Phys. Lett.* 26,190 (1955) o por la técnica IC-QssPC (por la expresión inglesa *Inductively-Coupled Quasi-Steady-State Photoconductive Decay*), que se describe en la publicación de Sinton et al., en *Appl. Phys. Lett.* 69,2510 (1996).

20 El valor de la vida útil de esta oblea de silicio que no ha sido sometida más que a un tratamiento de difusión de fósforo es 125 μ s.

Ejemplo según la invención

La segunda oblea de silicio preparada se sometió al mismo tratamiento que la oblea del ejemplo comparativo anterior excepto que la etapa de difusión de fósforo había sido precedida por una etapa de recocido rápido, es decir, a un tratamiento térmico de dos tramos:

- 25
- un primer tramo a 830°C durante 15 segundos, y
 - un segundo tramo a 885°C durante 15 segundos.

Las velocidades de aumento de temperatura hasta 830°C y 885°C fueron 30°C/segundo.

El calentamiento se llevó a cabo en un horno de lámparas.

30 Para la etapa de enfriamiento, el horno de lámparas se apagó y la oblea de silicio se sometió a un enfriamiento forzado con ayuda de ventiladores.

La etapa de recocido rápido se llevó a cabo al aire.

A continuación la oblea se sometió a una etapa de extracción de impurezas de manera estándar, por difusión de fósforo.

El valor de la vida útil de esta oblea de silicio purificada por el procedimiento de la invención es de 156 μ s. Este valor es ligeramente superior al de la oblea que no había si sometida más que a una etapa de difusión de fósforo.

35 Esto demuestra que las impurezas metálicas puestas en solución durante la etapa de recocido rápido se extrajeron durante la etapa de difusión de fósforo.

La densidad de impurezas metálicas precipitadas en las obleas tratadas por el procedimiento de purificación de la invención es por lo tanto inferior a la densidad de las impurezas metálicas precipitadas sobre obleas a las que se había aplicado solo una etapa de difusión de fósforo.

40 Por lo tanto, las propiedades eléctricas de sustratos que han sido sometidos al procedimiento de purificación de la invención son menos sensibles al recocido rápido después de la etapa de serigrafía para el anclaje de los contactos metálicos.

45 Aunque en la descripción anterior, la extracción de las impurezas por efecto *getter* externo ha sido descrita como una etapa de difusión de fósforo, también se pueden utilizar diversas técnicas que desarrollan un efecto *getter* externo de las impurezas, tales como efecto *getter* por deterioro, por deposición de polisilicio, por formación de una capa porosa o

incluso por un sustrato altamente dopado (capas epitaxiadas) o incluso por la formación de nano-cavidades o por una aleación de aluminio-silicio. Todas estas técnicas son utilizables en los procedimientos de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio cristalino del tipo que comprende una etapa de extracción de las impurezas por *efecto getter* externo, caracterizado porque comprende, antes de dicha etapa de extracción de las impurezas por efecto *getter* externo, al menos una etapa de calentamiento del sustrato a una temperatura comprendida entre 750°C y 1000°C inclusives durante un período comprendido entre 1 segundo y 10 minutos inclusives, seguida por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente.
2. Procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio cristalino según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de extracción de las impurezas por efecto *getter* externo es una etapa de difusión de fósforo.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque comprende una sola etapa de calentamiento a una sola temperatura, seguida por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente.
4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque comprende al menos dos etapas de calentamiento a temperaturas diferentes durante períodos de tiempo idénticos o diferentes, seguidas por una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente.
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4, caracterizado porque comprende una etapa de calentamiento entre 800°C y 850°C durante 1 a 20 segundos y una etapa de calentamiento entre 850°C y 920°C durante 1 a 20 segundos, seguidas de una etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente
- 20 6. Procedimiento de fabricación de una célula fotovoltaica del tipo que comprende una etapa de texturización de las superficies de un sustrato de silicio cristalino, caracterizado porque comprende además la purificación del silicio cristalino que constituye el sustrato por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la purificación del silicio cristalino por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 se realiza antes de la etapa de texturización de las superficies de sustrato de silicio cristalino.
8. Procedimiento para la fabricación de una célula fotovoltaica de silicio cristalino según la reivindicación 6, caracterizado porque la purificación del silicio cristalino por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 se realiza después de la etapa de texturización de las superficies del sustrato de silicio cristalino
9. Procedimiento para la purificación de un sustrato de silicio según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la etapa de enfriamiento del sustrato hasta la temperatura ambiente es una etapa de enfriamiento natural después de haber apagado la fuente de calor o una etapa de enfriamiento forzado a una velocidad de enfriamiento superior a 3°C/segundo.