

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 473**

51 Int. Cl.:

H01L 31/04 (2014.01)

H01L 31/068 (2012.01)

H01L 31/0747 (2012.01)

H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2011 PCT/JP2011/069811**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.04.2012 WO12043124**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2011 E 11828685 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2624307**

54 Título: **Método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica**

30 Prioridad:

01.10.2010 JP 2010224118

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YOSHIMI, MASASHI;
ICHIKAWA, MITSURU;
UTO, TOSHIHIKO y
YAMAMOTO, KENJI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 625 473 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

Método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino que tiene una heterounión sobre una superficie de sustrato de silicio monocristalino.

10 **Antecedentes de la técnica**

15 Las células solares a base de silicio cristalino que usan sustratos de silicio cristalino tienen una alta eficacia de conversión fotoeléctrica, y por tanto se han usado ampliamente y de manera general en los sistemas de generación de energía solar. Entre ellas, una célula solar a base de silicio cristalino en la que se forma una película delgada a base de silicio amorfo conductora que tiene una banda prohibida diferente de la de un silicio monocristalino sobre una superficie del sustrato de silicio cristalino, se denomina célula solar de heterounión.

20 Entre las células solares de heterounión, una célula solar que tiene una película delgada de silicio amorfo intrínseco entre una película delgada a base de silicio amorfo conductora y un sustrato de silicio cristalino es un modo de realización de una célula solar a base de silicio cristalino con una alta eficacia de conversión. Mediante la formación de una película delgada de silicio amorfo intrínseco entre un sustrato de silicio monocristalino y una película delgada a base de silicio amorfo conductora, puede reducirse la generación de niveles de defectos por la formación de la capa a base de silicio amorfo de tipo de conductividad y pueden terminarse (pasivarse) los defectos presentes sobre la superficie del silicio monocristalino (principalmente enlaces libres de silicio) con hidrógeno. Además, debido a la presencia de una película delgada de silicio amorfo intrínseco, puede evitarse la difusión de las impurezas por introducción de portadores a la superficie del silicio monocristalino al tiempo que se forma una película delgada a base de silicio amorfo conductora.

25 Como intento de mejorar la eficacia de conversión de la célula solar de heterounión mencionada anteriormente, el documento de patente 1 propone que antes de formarse una capa a base de silicio amorfo intrínseco sobre un sustrato de silicio cristalino, la superficie del sustrato de silicio cristalino se somete a un tratamiento con plasma de hidrógeno para limpiar la superficie del sustrato.

30 El documento de patente 2 propone que se controle el perfil de concentración de hidrógeno en la capa a base de silicio amorfo cambiando la proporción de dilución de hidrógeno en múltiples fases durante la formación de la capa a base de silicio amorfo. El documento de patente 2 describe que controlando el perfil de concentración de hidrógeno, se pasiva el enlace libre de silicio en la película, de modo que se suprime la recombinación del portador, lo que conduce a la potenciación de las características de conversión. Como técnica relacionada con el dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio de película delgada, el documento de patente 3 propone que se lleve a cabo repetidamente la formación de una película delgada a base de silicio amorfo que tiene un grosor de menos de 1 nm y un tratamiento con plasma de hidrógeno. El método de repetición de la deposición y el tratamiento con plasma de hidrógeno de esta manera también se denomina "recocido químico". Mediante el recocido químico, se reducen los defectos de la capa a base de silicio amorfo.

35 El documento EP 1 187 223 A2 da a conocer un dispositivo fotovoltaico que comprende un sustrato de semiconductor cristalino que tiene un tipo conductor; una película de semiconductor amorfo que tiene un tipo conductor inverso al de dicho sustrato semiconductor cristalino; y una película de semiconductor amorfo intrínseco delgada insertada en una parte de la unión de dicho sustrato de semiconductor cristalino y dicha película de semiconductor amorfo, en el que una banda prohibida óptica de la película de semiconductor amorfo intrínseco se expande en un lado en contacto con la película de semiconductor amorfo.

40 J. Mitchell trata técnicas de deposición química de vapor potenciada con plasma multicapas que implica la deposición de las subcapas a-Si:H individuales (*THE COMPILED STATE-OF-THE-ART OF PV SOLAR TECHNOLOGY AND DEPLOYMENT: 24TH EUROPEAN PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE AND EXHIBITION; CONFERENCIA 21 - 25 DE SEPTIEMBRE DE 2009, EXPOSICIÓN 21 - 24 DE SEPTIEMBRE DE 2009, HAMBURGO; PROCEDIMIENTOS; EU PVSEC, WIP-RENE; 21 DE SEPTIEMBRE DE 2009 (21-09-2009)*)

45 Y el documento JP 9 082996 A intenta mejorar la tensión de bornes abiertos y un factor de curvatura y por tanto mejorar la eficacia de conversión de una célula solar fijando la cantidad de suministro de hidrógeno atómico a una primera película delgada de silicio amorfo sustancialmente intrínseco gruesa en un valor de intervalo específico.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

50 Documento de patente 1: JP-2841335

Documento de patente 2: JP-4171428

Documento de patente 3: JP-B-6-105691

5

Resumen de la invención

Problemas a resolver por la invención

10 Los inventores hicieron un intento de mejorar las características de conversión fotoeléctrica mediante un método de
tratamiento con plasma de una superficie del sustrato de silicio tal como se describe en el documento de patente 1,
pero no pudo conseguirse una mejora suficiente de las características. Esto es porque aunque se consigue un efecto
de limpieza de una superficie del sustrato de silicio cristalino mediante el tratamiento con plasma de hidrógeno, la
15 superficie del sustrato sufre daño por plasma, y como resultado no se reducen los defectos en la superficie de
contacto entre el sustrato de silicio cristalino y una capa a base de silicio amorfo intrínseco.

En el método descrito en el documento de patente 2, se mejora la calidad de la película de la propia película delgada
a base de silicio, pero es difícil que se reduzcan los defectos en la superficie de contacto entre un sustrato de silicio
cristalino y una capa a base de silicio amorfo intrínseco. Además, el perfil de concentración de hidrógeno en la
20 película está fuertemente afectado por otras condiciones de la etapa tales como el historial de temperatura además
de la proporción de dilución de hidrógeno durante la deposición. Por tanto, existe el problema de que es difícil
controlar de manera estable el perfil de concentración de hidrógeno para potenciar las características de conversión.

Mediante recocido químico tal como se describe en el documento de patente 3, puede mejorarse la calidad de la
25 película de una película delgada a base de silicio. Sin embargo, la calidad de la película se mejora mediante
recocido químico sólo a lo largo de un intervalo de menos de 1 nm de la superficie tratada. Por otro lado, en una
célula solar de heterounión, se requiere que el grosor de una capa a base de silicio amorfo intrínseco sea de al
menos aproximadamente 3 nm para impedir la difusión de una impureza de tipo de conductividad a una superficie
30 del sustrato de silicio y mostrar efectos de pasivación sobre los defectos. Por tanto, existe el problema de que para
mejorar la calidad de la película de la capa a base de silicio amorfo intrínseco mediante recocido químico, es
necesario que se repita la deposición y el tratamiento con plasma de hidrógeno muchas veces, lo que conduce a una
escasa productividad.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es mejorar las características de conversión fotoeléctrica
35 reduciendo los defectos en la superficie de contacto entre un sustrato de silicio monocristalino y una capa de película
delgada a base de silicio en un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino.

Medios para resolver los problemas

40 Como resultado de realizar los estudios en vista de los problemas mencionados anteriormente, se ha encontrado
que las características de conversión fotoeléctrica pueden potenciarse mejorando un método para formar una capa a
base de silicio amorfo intrínseco en un método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de
silicio cristalino.

45 La presente invención se refiere a un método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio
cristalino que incluye una capa a base de silicio intrínseco de un lado de la capa de un primer tipo de conductividad y
una capa a base de silicio de un primer tipo de conductividad formadas en este orden sobre una superficie de un
sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad; y una capa a base de silicio intrínseco de un lado
de la capa de un tipo opuesto de conductividad y una capa a base de silicio de un tipo opuesto de conductividad
50 en este orden sobre la otra superficie del sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad. Al menos
una de una etapa de formación de la capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa de primer tipo de
conductividad y una etapa de formación de la capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa de tipo opuesto de
conductividad preferiblemente incluye la siguiente etapa de formación de la primera capa de película delgada a base
de silicio intrínseco, etapa de tratamiento con plasma y etapa de formación de la segunda capa de película delgada
55 a base de silicio intrínseco en este orden.

La etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco comprende una etapa de
formación de una primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco que tiene un grosor de 1 nm a 10 nm
sobre el sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad.

60

La etapa de tratamiento con plasma comprende una etapa de tratamiento con plasma del sustrato de silicio
monocristalino del primer tipo de conductividad, sobre el que se forma la primera capa de película delgada a base de
silicio intrínseco, en una atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal.

65 La etapa de formación de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco comprende una etapa de
formación de una segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco sobre la primera capa de película

delgada a base de silicio intrínseco.

En la presente invención, la suma del grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y el grosor de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco es de 16 nm o menos.

Y el contenido de un gas de materia prima en la etapa de tratamiento con plasma del sustrato de silicio monocristalino es de 1/100 o menos del contenido de hidrógeno sobre la base del volumen, siendo el gas de materia prima el gas usado para formar la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco.

En un modo de realización de la presente invención, tras la etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, se detiene temporalmente la descarga de plasma, y después de eso la descarga de plasma se reanuda para llevar a cabo la etapa de tratamiento con plasma.

Efectos de la invención

Según el método de fabricación de la presente invención, se potencia el efecto de pasivación sobre un sustrato de silicio monocristalino de un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino, de modo que pueden reducirse los defectos en la superficie de contacto entre el sustrato de silicio monocristalino y una capa de película delgada a base de silicio. Por tanto, puede proporcionarse un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino con una excelente eficacia de conversión fotoeléctrica.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino según un modo de realización de la presente invención.

Descripción de los modos de realización

A continuación se describirá un modo de realización de la presente invención con referencia a la vista en sección esquemática de un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino mostrado en la figura 1. En el dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino en la figura 1, se forma una capa 2 a base de silicio intrínseco sobre una superficie de un sustrato de silicio monocristalino 1 de un primer tipo de conductividad, y se forma una capa 4 a base de silicio intrínseco sobre la otra superficie del mismo. Se forman una capa 3 a base de silicio del primer tipo de conductividad y una capa 5 a base de silicio de un tipo opuesto de conductividad sobre las superficies de la capa 2 a base de silicio intrínseco y la capa 4 a base de silicio intrínseco, respectivamente. A continuación en el presente documento, la capa 2 a base de silicio intrínseco entre el sustrato de silicio monocristalino 1 del primer tipo de conductividad y la capa 3 a base de silicio del primer tipo de conductividad pueden denominarse "capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad", y la capa 4 a base de silicio intrínseco entre el sustrato de silicio monocristalino 1 del primer tipo de conductividad y la capa 5 a base de silicio del tipo opuesto de conductividad pueden denominarse "capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa del tipo opuesto de conductividad". Generalmente, se forman capas de electrodo transparente 6 y 8 sobre las superficies de la capa 3 a base de silicio del primer tipo de conductividad y la capa 5 a base de silicio del tipo opuesto de conductividad, y se forman electrodos colectores 7 y 9 sobre las mismas, respectivamente.

En primer lugar, se describirá el sustrato de silicio monocristalino 1 conductor. Generalmente, un sustrato de silicio monocristalino contiene una impureza que suministra cargas al silicio, y es conductor. Los sustratos de silicio monocristalino conductores que contienen una impureza incluyen un sustrato de silicio monocristalino de tipo n que contiene una impureza que introduce electrones a átomos de Si (por ejemplo átomos de fósforo), y un sustrato de silicio monocristalino de tipo p que contiene una impureza que introduce huecos a átomos de Si (por ejemplo átomos de boro). En esta memoria descriptiva, "primer tipo de conductividad" se refiere o bien a uno de tipo n o bien a uno de tipo p.

Cuando se usa el sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad como material para una célula solar, la heterounión sobre el lado incidente de la luz donde se absorbe mayoritariamente la luz incidente en el sustrato de silicio monocristalino es preferiblemente una unión inversa. Cuando la heterounión sobre el lado incidente de la luz es una unión inversa, se proporciona un fuerte campo eléctrico, de modo que los pares electrón/hueco se separan y se recogen de manera eficaz. Si se comparan el hueco y el electrón, el electrón, que tiene una masa eficaz y un área de sección transversal de dispersión más reducidos, generalmente tiene una alta movilidad. Por consiguiente, el sustrato de silicio monocristalino 1 del primer tipo de conductividad usado en la presente invención es preferiblemente un sustrato de silicio monocristalino de tipo n.

Un ejemplo de la estructura del dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino, cuando se usa un sustrato de silicio monocristalino de tipo n tal como se ha descrito anteriormente, es una estructura que incluye un electrodo colector 9 / una capa de electrodo transparente 8 / una capa 5 a base de silicio amorfo de tipo p / una capa 4 a base de silicio amorfo no dopado / un sustrato de silicio monocristalino 1 de tipo n / una capa 2 a base de silicio amorfo no dopado / una capa 3 a base de silicio amorfo de tipo n / una capa de electrodo transparente 6 / un

electrodo colector 7, en este orden. En esta configuración, el lado de la capa a base de silicio amorfo de tipo n (denominada también capa n) es preferiblemente el lado posterior.

Por otro lado, un ejemplo de la estructura del dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino, cuando se usa un sustrato de silicio monocristalino de tipo p como sustrato de silicio monocristalino conductor, es una estructura que incluye un electrodo colector 9 / una capa de electrodo transparente 8 / una capa 5 a base de silicio amorfo de tipo n / una capa 4 a base de silicio amorfo no dopado / un sustrato de silicio monocristalino 1 de tipo p / una capa 2 a base de silicio amorfo no dopado / una capa 3 a base de silicio amorfo de tipo p / una capa de electrodo transparente 6 / un electrodo colector 7, en este orden. En este caso, el lado de la capa n es preferiblemente el lado de la superficie incidente, siendo la parte de unión inversa el lado incidente de luz, desde el punto de vista de aumentar la eficacia colectora del portador.

Desde el punto de vista del confinamiento de luz, se forma preferiblemente una textura (estructura irregular) sobre una superficie del sustrato de silicio monocristalino. Se recorta preferiblemente el sustrato de silicio monocristalino de modo que el plano de incidencia de luz es idéntico al plano (100) con el fin de formar una textura sobre su superficie. Esto es debido a que cuando se graba el sustrato de silicio monocristalino, se forma fácilmente una estructura de superficie texturizada mediante grabado anisotrópico que aprovecha la diferencia en la tasa de grabado entre el plano (100) y el plano (111).

La capa 2 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad y la capa 3 a base de silicio del primer tipo de conductividad se forman sobre una superficie del sustrato de silicio monocristalino 1, y la capa 4 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del tipo opuesto de conductividad y la capa 5 a base de silicio del tipo opuesto de conductividad se forman sobre la otra superficie del mismo. El método para formar estas capas a base de silicio no está particularmente limitado, sin embargo se usa preferiblemente un método CVD potenciada con plasma. Cuando se forma la capa a base de silicio mediante el método CVD potenciada con plasma, la formación de la capa a base de silicio y el tratamiento con plasma de hidrógeno descrito a continuación pueden realizarse en la misma cámara, y por tanto puede simplificarse el procedimiento de producción. Las condiciones usadas para formar las películas delgadas a base de silicio son preferiblemente, por ejemplo, como sigue: una temperatura del sustrato de 100 a 300°C; una presión de 20 a 2600 Pa; y una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,003 a 0,5 W/cm². Un gas fuente usado para formar las películas delgadas a base de silicio puede ser un gas que contiene silicio tal como SiH₄ o Si₂H₆. Puede introducirse a la cámara un gas fuente diluido con, por ejemplo, H₂. Un gas dopante para formar la capa a base de silicio conductora (tipo p o tipo n) es preferiblemente, por ejemplo, B₂H₆ o PH₃. En este caso, la cantidad de impureza tal como P o B añadido, es suficiente para ser una cantidad traza; por tanto, puede usarse un gas mixto en el que B₂H₆ o PH₃ se diluye de antemano con el gas fuente, H₂ o similares. Puede añadirse un gas que contenga un elemento diferente, tal como CH₄, CO₂, NH₃ o GeH₄, al gas mencionado anteriormente para formar una capa de aleación de silicio, tal como carburo de silicio, nitruro de silicio y germanio de silicio, como capa a base de silicio.

Las películas delgadas 2 y 4 a base de silicio intrínseco son películas delgadas a base de silicio no dopado de silicio sustancialmente intrínseco. Las capas 2 y 4 a base de silicio intrínseco son preferiblemente silicio amorfo hidrogenado no dopado que consiste esencialmente en silicio e hidrógeno. Cuando se forman las capas 2 y 4 a base de silicio intrínseco sobre cada superficie del sustrato de silicio monocristalino, puede realizarse de manera eficaz la pasivación de la superficie al tiempo que se suprime la difusión de las impurezas al sustrato de silicio monocristalino.

En el método de fabricación de la presente invención, es preferible que la formación de la capa a base de silicio intrínseco se detenga temporalmente a mitad del proceso, y se lleve a cabo un tratamiento con plasma en una atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal, seguido por la reanudación de la deposición. A continuación se describirá un método para formar una capa a base de silicio intrínseco en la presente invención con la capa 2 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad como ejemplo.

En primer lugar, se coloca el sustrato de silicio monocristalino 1 del primer tipo de conductividad en una cámara a vacío de un dispositivo CVD potenciada con plasma, y después de eso se calienta el sustrato durante un cierto periodo según se necesite. Después de eso, se forma una primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco. La primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco desempeña el papel de capa protectora para reducir el daño por plasma a la superficie de silicio monocristalino en el momento del tratamiento con plasma de hidrógeno.

La primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco se forma preferiblemente con un grosor de 1 nm a 10 nm. El grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco es más preferiblemente 2 nm o más. Si el grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco es demasiado pequeño, la cobertura de superficie del sustrato de silicio monocristalino puede ser insuficiente, de modo que la superficie de silicio monocristalino tiende a sufrir daño por plasma fácilmente durante el tratamiento con plasma de hidrógeno. En particular, cuando se forma una textura sobre la superficie del sustrato de silicio monocristalino, la cobertura de las partes inferior y superior de la textura tiende a ser insuficiente si el grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco es pequeño. Por tanto, cuando se forma una textura sobre la superficie del sustrato de

silicio monocristalino 1, se forma preferiblemente la primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco con un grosor de 1,5 nm o más, preferiblemente con un grosor de 2 nm o más. El grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco es más preferiblemente de 8 nm o menos, aún más preferiblemente de 6 nm o menos, preferiblemente de manera particular de 5 nm o menos, lo más preferiblemente de 4 nm o menos. Si el grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco es demasiado grande, no pueden obtenerse suficientemente el efecto de pasivación sobre el sustrato de silicio monocristalino mediante un tratamiento con plasma de hidrógeno y el efecto de reducción de defectos en la superficie de contacto entre el sustrato de silicio monocristalino y la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco.

Tras la formación de la primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco, se lleva a cabo un tratamiento con plasma en una atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal. Tras la formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, la superficie de la misma se somete a un tratamiento con plasma de hidrógeno de esta manera, de modo que pueden mejorarse las características de conversión, particularmente la tensión en circuito abierto (Voc), del dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino. Esto se considera que es debido a que se mejora el efecto de pasivación con hidrógeno sobre el sustrato de silicio monocristalino, que es insuficiente solo formando una capa de película delgada a base de silicio sobre el mismo. Como resultado de los estudios realizados por los inventores, se ha encontrado que las características de conversión del dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino pueden mejorarse cuando se lleva a cabo un tratamiento con plasma de hidrógeno tras la formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco en comparación con cuando se somete la superficie del sustrato de silicio monocristalino a un tratamiento con plasma de hidrógeno directamente. Esto se considera que es debido a que la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco actúa como una capa protectora para reducir el daño por plasma a la superficie de silicio monocristalino durante el tratamiento con plasma de hidrógeno.

Como condiciones para el tratamiento con plasma, es preferible que, por ejemplo, la temperatura del sustrato sea de 100°C a 300°C, y la presión sea de 20 Pa a 2600 Pa. La densidad de potencia de alta frecuencia y el periodo de tratamiento con plasma en la etapa de tratamiento con plasma pueden fijarse apropiadamente dentro del intervalo de obtención del efecto de la invención. Sin embargo, incluso cuando se proporciona la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco sobre el sustrato de silicio monocristalino, pueden aumentar los impactos del daño por plasma sobre la superficie del sustrato de silicio monocristalino, lo que conduce a una degradación de la característica de conversión fotoeléctrica, si la densidad de potencia de alta frecuencia durante el tratamiento con plasma es excesivamente alta, o el periodo de tratamiento con plasma es excesivamente largo. Por tanto, la densidad de potencia de alta frecuencia durante el tratamiento con plasma es preferiblemente de 0,052 W/cm² o menos, más preferiblemente de 0,039 W/cm² o menos. El periodo de tratamiento con plasma es preferiblemente de 140 segundos o menos, más preferiblemente de 120 segundos o menos.

El límite inferior de la densidad de potencia de alta frecuencia durante el tratamiento con plasma no está particularmente limitado siempre que pueda generarse plasma de hidrógeno. La densidad de potencia de alta frecuencia en la etapa de tratamiento con plasma es preferiblemente de 0,01 W/cm² o más, más preferiblemente de 0,016 W/cm² o más desde el punto de vista de potenciar la pasivación con hidrógeno y reducir los defectos del tratamiento con plasma de hidrógeno.

El límite inferior del periodo de tratamiento con plasma no está particularmente limitado, y se fija de manera apropiada considerando el grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y la densidad de potencia de alta frecuencia en la etapa de tratamiento con plasma. El periodo de tratamiento con plasma es preferiblemente 3 segundos o más, más preferiblemente 10 segundos o más desde el punto de vista de mejorar el efecto de pasivación con hidrógeno sobre el sustrato de silicio cristalino.

La "atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal" en la etapa de tratamiento con plasma puede contener un gas inerte tal como nitrógeno, helio o argón, y puede contener una cantidad muy pequeña de un gas dopante tal como B₂H₆ o PH₃, siempre que la concentración de hidrógeno en la atmósfera sea del 70% en volumen o más. Por otro lado, en la etapa de tratamiento con plasma, preferiblemente no se introduce un gas de materia prima tal como SiH₄ en la cámara y un gas de materia prima usado para formar la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco no permanece en la cámara. Incluso si el gas de materia prima está contenido en la atmósfera de gas en la etapa de tratamiento con plasma, preferiblemente la capa a base de silicio no se forma sustancialmente durante la descarga de plasma. El límite aceptable del contenido del gas de materia prima en la etapa de tratamiento con plasma depende de otros parámetros de deposición, sin embargo es preferiblemente de 1/100 o menos, más preferiblemente de 1/500 o menos, aún más preferiblemente de 1/2000 o menos del contenido de hidrógeno sobre la base del volumen.

La capa 2 a base de silicio intrínseco es preferiblemente silicio amorfo hidrogenado no dopado tal como se describió anteriormente, sin embargo según el método de fabricación de la presente invención, puede cristalizarse una parte de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco mediante el tratamiento con plasma de hidrógeno incluso cuando se deposita silicio amorfo como primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco. La presencia de un componente cristalizado puede confirmarse mediante, por ejemplo, observación de sección transversal de una muestra con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM), difracción

de rayos X, espectroscopía de dispersión Raman o similares.

Tras la etapa de tratamiento con plasma, se forma una segunda capa 22 de película delgada a base de silicio intrínseco sobre la primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco. En la presente invención, la segunda capa 22 de película delgada a base de silicio intrínseco se forma tras el tratamiento con plasma de hidrógeno, de modo que aumenta el grosor total de la capa 2 a base de silicio intrínseco. Por consiguiente, se inhibe la difusión de las impurezas atómicas al sustrato de silicio monocristalino 1 durante la formación de la capa 3 a base de silicio conductora.

La segunda capa 22 de película delgada a base de silicio intrínseco se forma preferiblemente con un grosor de 1 nm a 15 nm. El grosor de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco es preferiblemente de 2 nm a 14 nm, más preferiblemente de 2,5 nm a 12 nm, aún más preferiblemente de 3 nm a 10 nm. La suma del grosor de la primera capa 21 de película delgada a base de silicio intrínseco y el grosor de la segunda capa 22 de película delgada a base de silicio intrínseco, es decir el grosor de la capa 2 a base de silicio intrínseco, es preferiblemente de 6 nm o más. Si el grosor de la capa 2 a base de silicio intrínseco es excesivamente pequeño, los defectos de la superficie de contacto tienden a aumentar debido a la difusión de impurezas atómicas en la capa 3 a base de silicio conductora a la superficie del sustrato de silicio monocristalino o al deterioro de la cobertura de la superficie del sustrato de silicio monocristalino. Por otro lado, si el grosor de la capa 2 a base de silicio intrínseco es excesivamente grande, la característica de conversión puede degradarse debido a un aumento en la resistencia o un aumento en la pérdida de luz por absorción. Por tanto, el grosor de la capa 2 a base de silicio intrínseco es de 16 nm o menos. El grosor de la capa a base de silicio intrínseco es más preferiblemente de 3 nm a 14 nm, aún más preferiblemente de 5 nm a 12 nm.

La etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, la etapa de tratamiento con plasma y la etapa de formación de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco mencionadas anteriormente se llevan a cabo preferiblemente de manera sucesiva en la misma cámara de deposición. La descarga de plasma se detiene preferiblemente de manera temporal tras la etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y antes del comienzo de la etapa de tratamiento con plasma. Es decir, es preferible que tras detenerse el suministro de un gas de materia prima, se detenga la descarga de plasma, de modo que el interior de la cámara esté bajo una atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal, y puede reanudarse la descarga para iniciar la etapa de tratamiento con plasma. Si la etapa de tratamiento con plasma se realiza de manera sucesiva, tras la formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco sin detener la descarga de plasma, puede formarse una capa de superficie de contacto que tiene una concentración de hidrógeno relativamente alta entre la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco debido al gas de materia prima que permanece en la cámara. La capa de superficie de contacto puede producir que se degraden las características de conversión. Por tanto, es preferible que el gas de materia prima se descargue fuera de la cámara en poco tiempo con el fin de reemplazar el gas atmosférico mediante un método de aumentar la velocidad de flujo de gas de hidrógeno de manera temporal tras la formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, o similares, si la descarga de plasma no se detiene antes de que se inicie la etapa de tratamiento con plasma.

La etapa de formación de la capa a base de silicio intrínseco se ha descrito anteriormente con la capa 2 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad como ejemplo, sin embargo en el método de fabricación de la presente invención, basta con que uno cualquiera de formación de la capa 2 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad y formación de la capa 4 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del tipo opuesto de conductividad incluya tres etapas, es decir la etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, la etapa de tratamiento con plasma y la etapa de formación de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco. Cuando tanto la etapa de formación de la capa 2 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad como la etapa de formación de la capa 4 a base de silicio intrínseco del lado de la capa del tipo opuesto de conductividad incluyen las tres etapas mencionadas anteriormente, puede obtenerse un efecto de mejorar adicionalmente las características de conversión.

El método para formar las capas 3 y 5 a base de silicio conductoras sobre las capas 2 y 4 a base de silicio intrínseco no está particularmente limitado. Como capa a base de silicio conductora, se forma una capa de silicio amorfo hidrogenado, una capa de silicio amorfo oxidado, una capa de carburo de silicio amorfo o similares. Además de una capa amorfa, puede formarse una capa microcristalina que contiene parcialmente un componente cristalino.

Las capas de electrodo transparente 6 y 8 se forman sobre las capas 3 y 5 a base de silicio conductoras. La capa de electrodo transparente contiene un óxido conductor. Como óxido conductor, por ejemplo, puede usarse solo o en combinación óxido de zinc, óxido de indio y óxido de estaño. Además, puede añadirse un dopante electroconductor a estos óxidos conductores. Los ejemplos del dopante añadido al óxido de zinc incluyen aluminio, galio, boro, silicio y carbono. Los ejemplos del dopante añadido al óxido de indio incluyen zinc, estaño, titanio, tungsteno, molibdeno y silicio. Los ejemplos del dopante añadido al óxido de estaño incluyen flúor. Estos óxidos conductores pueden depositarse como película individual o depositarse como una pila de películas.

El grosor de la capa de electrodo transparente es preferiblemente de 10 nm o más y de 140 nm o menos desde el punto de vista de la transparencia y la electroconductividad. Basta con que la capa de electrodo transparente tenga la electroconductividad requerida para el transporte de un portador al electrodo colector. Si el grosor de la capa de electrodo transparente es demasiado grande, puede reducirse la transmitancia debido a las pérdidas de absorción de la propia capa de electrodo transparente, produciendo por tanto la degradación de la eficacia de conversión fotoeléctrica.

Como método para formar la capa de electrodo transparente, es preferible un método de deposición física de vapor tal como método de bombeo catódico, deposición química de vapor (MOCVD) usando una reacción de un compuesto de metal orgánico con oxígeno o agua, o similares. En cualquier método de deposición, puede usarse energía a partir de calor, descarga de plasma o similares para la deposición.

Los electrodos colectores 7 y 9 se forman sobre las capas de electrodo transparente 6 y 8. El electrodo colector puede prepararse mediante una técnica conocida tal como impresión con chorro de tinta, serigrafía, conexión por hilo soldado o pulverización. La serigrafía es preferible desde el punto de vista de la productividad. En el método de serigrafía, se usa adecuadamente una etapa de impresión de una pasta electroconductor formada por partículas metálicas y un aglutinante de resina mediante serigrafía.

El dispositivo de conversión fotoeléctrica obtenido mediante el método de fabricación de la presente invención puede encontrarse que tiene varias diferencias en cuanto a las propiedades en comparación con un dispositivo de conversión fotoeléctrica fabricado mediante un método convencional. Por ejemplo, el dispositivo de conversión fotoeléctrica obtenido mediante el método de fabricación de la presente invención tiende a tener un tiempo de vida del portador largo. Esto es porque se potencia el efecto de pasivación con hidrógeno sobre la superficie del sustrato de silicio monocristalino, de modo que se reducen los defectos en la superficie de contacto entre el sustrato de silicio monocristalino y la capa a base de silicio intrínseco, lo que conduce a una disminución en la tasa de recombinación del portador en la superficie de contacto. El tiempo de vida del portador puede medirse mediante un método μ -PCD, un método QSSPC (fotoconductividad en estado cuasi-estacionario), o similares.

Ejemplos

Los ejemplos de la presente invención se describirán específicamente a continuación, sin embargo la presente invención no se limita a los ejemplos siguientes.

[Método de medición]

El grosor se determinó mediante la observación de la sección transversal con microscopio electrónico de transmisión (TEM). Es difícil identificar la superficie de contacto entre una primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y una segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco, y la superficie de contacto entre la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco y una capa de silicio conductora mediante la observación con TEM. Por tanto, se calculó el grosor de cada una de estas capas a partir de una proporción del grosor total de las capas determinada a partir de la observación con TEM y el periodo de deposición. Para una capa formada sobre una superficie del sustrato de silicio texturizada, se determinó que una dirección perpendicular a la inclinación de la textura era una dirección de grosor.

Las características de salida de un dispositivo de conversión fotoeléctrica se midieron a una temperatura de muestra de 25°C bajo irradiación de luz de AM 1,5 en una cantidad de 100 mW/cm².

La medición del tiempo de vida del portador se realizó mediante un método μ -PCD (WT-2000, fabricado por Semilab Japan K.K.) usando una muestra con capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado y también capas 3 y 5 de silicio amorfo conductoras formadas sobre un sustrato de silicio monocristalino 1.

[Ejemplo 1]

En el ejemplo 1, se preparó una célula solar a base de silicio cristalino mostrada de manera esquemática en la figura 1.

Se lavó en acetona un sustrato de silicio monocristalino de tipo n que tiene una dirección de superficie incidente de luz idéntica a (100) y que tiene un grosor de 200 μ m. Después de eso, se sumergió el sustrato en una disolución acuosa de HF con una concentración del 2% en peso durante 3 minutos para retirar un recubrimiento de óxido de silicio en la superficie, y se enjuagó dos veces con agua ultrapura. Se sumergió el sustrato de silicio en disolución acuosa de KOH/alcohol isopropílico al 5/15% en peso mantenida a 70°C durante 15 minutos, y se grabó la superficie del sustrato para formar una textura sobre la misma. Después de eso, se enjuagó el sustrato dos veces con agua ultrapura. Se observó la superficie del sustrato de monocristalino 1 usando un microscopio de fuerza atómica (AFM, fabricado por Pacific Nanotechnology, Inc.) para confirmar que la superficie del sustrato estaba grabada en su mayor parte, y se formó una superficie texturizada piramidal expuesta al plano (111).

Se introdujo el sustrato de silicio monocristalino 1 tras ser grabado en un dispositivo CVD, y sobre una superficie del sustrato (lado de superficie incidente), se formó una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm como primera capa 41 de película delgada a base de silicio intrínseco. Las condiciones de deposición incluyeron una temperatura del sustrato de 150°C, una presión de 120 Pa, una velocidad de flujo de SiH₄ / H₂ de 3 / 10 y una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,011 W/cm².

Tras formarse la capa de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm, se detuvo la descarga de plasma de manera temporal, y se detuvo el suministro de SiH₄. Se introdujo gas de hidrógeno solo en el interior del dispositivo CVD durante aproximadamente 30 segundos para reemplazar el gas en el dispositivo. Después de eso, se reanudó la descarga de plasma para llevar a cabo un tratamiento con plasma de hidrógeno. Las condiciones para el tratamiento con plasma de hidrógeno incluyeron una temperatura del sustrato de 150°C, una presión de 120 Pa, una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,026 W/cm² y un periodo de tratamiento de 60 segundos.

Después de eso, se reanudó el suministro de SiH₄, y se formó una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 6 nm como segunda capa 42 de película delgada a base de silicio intrínseco. Las condiciones de deposición para formar la película delgada 42 de silicio amorfo no dopado eran las mismas que las de formación de la capa 41 de película delgada de silicio amorfo no dopado.

Sobre la segunda capa 42 de película delgada a base de silicio amorfo intrínseco no dopado se formó una capa 5 de silicio amorfo de tipo p con un grosor de 4 nm. Las condiciones de deposición de la capa de silicio amorfo de tipo p incluyeron una temperatura del sustrato de 150°C, una presión de 60 Pa, una velocidad de flujo de gas de SiH₄ / B₂H₆ diluido de 1 / 3 y una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,011 W/cm². Se usó como gas B₂H₆ diluido, un gas diluido en el que la concentración de B₂H₆ se diluyó hasta 5000 ppm con H₂.

Sobre la otra superficie (lado posterior) del sustrato de silicio monocristalino 1, se formó una primera capa 21 de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm, y se llevó a cabo un tratamiento con plasma de hidrógeno, seguido por la formación de una segunda capa 22 de película delgada de silicio amorfo no dopado que tiene un grosor de 6 nm.

Sobre la segunda capa 22 de película delgada a base de silicio amorfo intrínseco no dopado, se formó una capa 3 de silicio amorfo de tipo n con un grosor de 4 nm. Las condiciones de deposición de la capa de silicio amorfo de tipo n incluyeron una temperatura del sustrato de 150°C, una presión de 60 Pa, una velocidad de flujo de gas de SiH₄ / PH₃ diluido de 1 / 3 y una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,011 W/cm². Se usó como gas PH₃ diluido, un gas diluido en el que la concentración de PH₃ se diluyó hasta 5000 ppm con H₂.

Se depositó óxido de complejo de indio-estaño (ITO) con un grosor de 80 nm como capas de electrodo transparente 6 y 8 sobre las superficies de la capa 3 de silicio amorfo de tipo n y la capa 5 de silicio amorfo de tipo p, respectivamente. Para la deposición de ITO, se usó diana de ITO (que contenía el 5% en peso de óxido de estaño). Se introdujo argón / oxígeno a 50 / 1 sccm como gas portador, y se llevó a cabo la deposición en condiciones que incluían una temperatura del sustrato de 150°C, una presión de 0,2 Pa y una densidad de potencia de alta frecuencia de 0,5 W/cm².

Sobre las superficies de las capas de electrodo transparente 6 y 8, se serigrafó una pasta de plata para formar electrodos con patrones de tipo peine como electrodos colectores 7 y 9, respectivamente. Finalmente, se llevó a cabo un tratamiento de recocido a 150°C durante una hora para obtener un dispositivo de conversión fotoeléctrica.

[Ejemplo comparativo 1]

En el ejemplo comparativo 1, se fabricó un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino de la misma manera que en el ejemplo 1, pero cada una de las capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado se formó con un grosor de 10 nm en deposición de una vez. Es decir, el ejemplo comparativo 1 era diferente del ejemplo 1 para la etapa descrita a continuación.

Sobre el lado posterior del sustrato de silicio monocristalino 1, se formó la capa 2 de silicio amorfo no dopado con un grosor de 10 nm. Después de eso, la capa 3 de silicio amorfo de tipo n se formó sin llevar a cabo el tratamiento con plasma de hidrógeno y la formación de la segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado. Sobre el lado delantero del sustrato de silicio monocristalino 1, se formó de manera similar la capa 4 de silicio amorfo no dopado con un grosor de 10 nm, y se formó la capa 5 de silicio amorfo de tipo p sobre la misma.

[Ejemplo comparativo 2]

En el ejemplo comparativo 2, se fabricó un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino de la misma manera que en el ejemplo 1, pero cada una de las capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado se formó con un grosor de 10 nm en deposición de una vez tras aplicarse directamente el tratamiento con plasma de hidrógeno sobre el sustrato de silicio monocristalino 1. Es decir, el ejemplo comparativo 2 era diferente del ejemplo 1 para la etapa descrita a continuación.

El tratamiento con plasma de hidrógeno se aplicó directamente en el lado posterior del sustrato de silicio monocristalino 1 antes de formarse la capa 2 de silicio amorfo no dopado. Las condiciones para el tratamiento con plasma de hidrógeno eran las mismas que las del tratamiento con plasma de hidrógeno en el ejemplo 1. Después de eso, se formó la capa 2 de silicio amorfo no dopado con un grosor de 10 nm. Después de eso, se formó la capa 3 de silicio amorfo de tipo n sobre la capa 2 de silicio amorfo no dopado sin llevar a cabo el tratamiento con plasma de hidrógeno y la formación de la película delgada a base de silicio amorfo no dopado. Sobre el lado delantero, en el mismo procedimiento, se sometió el sustrato de silicio monocristalino 1 al tratamiento con plasma de hidrógeno, la capa 4 de silicio amorfo no dopado se formó después de eso con un grosor de 10 nm, y se formó la capa 5 de silicio amorfo de tipo p sobre la misma.

[Ejemplo comparativo 3]

En el ejemplo comparativo 3, se fabricó un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino de la misma manera que en el ejemplo 1, pero una película delgada de silicio amorfo no dopado se formó en condiciones de concentración alta de hidrógeno en lugar de llevar a cabo el tratamiento con plasma de hidrógeno entre la formación de las primeras capas 21 y 41 de película delgada a base de silicio intrínseco y la formación de las segundas capas 22 y 42 de película delgada a base de silicio intrínseco. Es decir, el ejemplo comparativo 3 era diferente del ejemplo 1 en el que las capas 2 y 4 a base de silicio intrínseco se formaban en la etapa descrita a continuación.

De la misma manera que en el ejemplo 1, se formó una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado sobre una superficie del sustrato de silicio monocristalino 1 con un grosor de 4 nm como primera capa 41 de película delgada a base de silicio intrínseco. Después de eso, se cambió la velocidad de flujo de $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ a 3 / 75, y se cambió la densidad de potencia de alta frecuencia a $0,026 \text{ W/cm}^2$ mientras se llevaba a cabo la descarga de plasma, de modo que se formó una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado (capa de superficie de contacto) con un grosor de 2 nm. Después de eso, se cambiaron la velocidad de flujo de $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ y la densidad de potencia de alta frecuencia, y se formó una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm como segunda capa 42 de película delgada a base de silicio intrínseco. Las condiciones para formar la capa 42 de película delgada de silicio amorfo no dopado eran las mismas que las de la formación de la capa 41 de película delgada de silicio amorfo no dopado. Sobre la otra superficie del sustrato de silicio monocristalino 1, de manera similar, se formaron de manera secuencial la primera capa 21 de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm, la capa de superficie de contacto con un grosor de 2 nm y la capa 22 de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm.

[Ejemplo comparativo 4]

En el ejemplo comparativo 4, se fabricó un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino que tenía una primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado, una capa de superficie de contacto y una segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado como capas 2 y 4 a base de silicio intrínseco de la misma manera que en el ejemplo comparativo 3. Sin embargo, el ejemplo comparativo 4 era diferente del ejemplo comparativo 3 porque se cambiaron las condiciones para formar estas capas tal como se describe en (a) a (d) a continuación:

(a) no se introdujo gas de H_2 , sino que solo se introdujo gas de SiH_4 cuando se formaron la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado y la segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado;

(b) la velocidad de flujo de $\text{SiH}_4 / \text{H}_2$ durante la formación de la capa de superficie de contacto se cambió a 3 / 30;

(c) la densidad de potencia de alta frecuencia durante la formación de la capa de superficie de contacto se cambió a $0,011 \text{ W/cm}^2$; y

(d) el grosor de la capa de superficie de contacto se cambió a 3 nm, y el grosor de la segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado se cambió a 3 nm.

Se evaluaron usando un simulador solar las características de conversión fotoeléctrica (tensión en circuito abierto (Voc), densidad de corriente de cortocircuito (Jsc), factor de llenado (FF) y eficacia de conversión (Eff)) de los dispositivos de conversión fotoeléctrica obtenidos en el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 4 descritos anteriormente. Los resultados de evaluación se muestran en la tabla 1. Cada característica de conversión fotoeléctrica en la tabla 1 se muestra como un valor relativo con respecto al ejemplo comparativo 1.

[Tabla 1]

	Características de conversión				Tiempo de vida del portador (μs)
	Voc (valor	Jsc (valor	FF (valor	Eff (valor	

	relativo)	relativo)	relativo)	relativo)	
Ejemplo 1	1,063	1,006	1,019	1,089	1280
Ejemplo comparativo 1	1	1	1	1	810
Ejemplo comparativo 2	0,965	0,994	1,011	0,97	520
Ejemplo comparativo 3	0,975	1,008	1,011	0,994	N/A
Ejemplo comparativo 4	0,996	0,989	1,004	0,989	N/A

El ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 descritos anteriormente todos tienen el mismo grosor total de las capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo 1, en el que se llevó a cabo un tratamiento con plasma de hidrógeno tras la formación de la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado tuvo una eficacia de conversión mejorada en comparación con el dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo comparativo 1 en el que no se llevó a cabo un tratamiento con plasma de hidrógeno, y se formó la capa 2 de silicio amorfo no dopado en deposición de una vez. El dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo comparativo 2 en el que se aplicó un tratamiento con plasma de hidrógeno directamente sobre el sustrato de silicio monocristalino antes de la formación de la capa de silicio amorfo no dopado tuvo una eficacia de conversión más baja que la del dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo comparativo 1.

La tabla 1 también muestra los resultados de la medición del tiempo de vida del portador para los dispositivos de conversión fotoeléctrica del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2. El tiempo de vida tiene una alta correlación con la tensión en circuito abierto (Voc). Estas diferencias son atribuibles al efecto de pasivación sobre el sustrato de silicio monocristalino, es decir una diferencia en la densidad de defectos en la superficie de contacto entre el sustrato de silicio monocristalino y la capa de silicio amorfo no dopado. Por otro lado, las densidades de corriente de cortocircuito del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 estaban dentro del 61%, y no había una diferencia significativa. Se considera por tanto que no existe diferencia significativa en las propias propiedades de película, tales como características ópticas, de la capa de silicio amorfo no dopado entre el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2. A partir de estos resultados, se considera que en el método de fabricación de la presente invención, una reducción de la densidad de defectos en la superficie de contacto entre el sustrato de silicio monocristalino y la capa a base de silicio intrínseco del tratamiento con plasma de hidrógeno contribuye a mejorar la eficacia de conversión.

Por otro lado, en el ejemplo comparativo 2, en el que se aplica un tratamiento con plasma de hidrógeno directamente sobre el sustrato de silicio monocristalino, la tensión en circuito abierto disminuye en comparación con el ejemplo comparativo 1, incluso aunque se lleve a cabo el tratamiento con plasma de hidrógeno. Esto es atribuible al hecho de que un estado favorable de la superficie de contacto no se obtiene debido a los impactos del daño por plasma sobre la superficie del sustrato de silicio monocristalino. Por otro lado, se considera que cuando el tratamiento con plasma de hidrógeno se lleva a cabo tras la formación de la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado como en el ejemplo 1, la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado actúa como una capa protectora, de modo que se suprimen los impactos del daño por plasma. Por tanto, se considera que según el método de fabricación de la presente invención, se suprimen los impactos del daño por plasma sobre el sustrato de silicio monocristalino, y se potencia el efecto de pasivación con hidrógeno, de modo que se reducen los defectos en la superficie de contacto.

Se midió un perfil de concentración de átomos de hidrógeno en la dirección del grosor de la capa de silicio amorfo no dopado mediante espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS). No se observó perfil característico en ninguna de las muestras del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2. Por tanto es evidente que en el dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo 1, no se forma una capa de superficie de contacto que tiene un grosor significativo entre la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado y la segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado. Por consiguiente, puede decirse que la deposición se detiene sustancialmente en la etapa de tratamiento con plasma de hidrógeno del ejemplo 1.

Por otro lado, en el ejemplo comparativo 3, en el que se forma una capa de superficie de contacto entre la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado y la segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado en condiciones de concentración alta de hidrógeno, no se observó potenciación de la eficacia de conversión como en el ejemplo 1, y en su lugar se degradó la eficacia de conversión en comparación con el ejemplo comparativo 1. El ejemplo comparativo 4 mostró la misma tendencia que en el ejemplo comparativo 3. Puesto que la densidad de potencia de alta frecuencia durante la formación de la capa de superficie de contacto en el ejemplo comparativo 3 es idéntica a la de la etapa de tratamiento con plasma de hidrógeno en el ejemplo 1, se considera que en el ejemplo 1, la etapa de tratamiento con plasma que se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas de hidrógeno, que sustancialmente no contiene ningún gas de materia prima, contribuye a mejorar la eficacia de conversión

[Ejemplos 2 a 6 y ejemplos comparativos 5 y 6]

Se preparó un dispositivo de conversión fotoeléctrica de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambiaron los grosores de cada una de las primeras capas 21 y 41 de película delgada de silicio amorfo no dopado tal como se muestra en la tabla 2. Las características de conversión fotoeléctrica de los dispositivos de conversión fotoeléctrica de estos ejemplos y ejemplos comparativos se muestran en la tabla 2, junto con las características de conversión fotoeléctrica del dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo 1. Cada característica de conversión fotoeléctrica en la tabla 2 se muestra como valor relativo con respecto al ejemplo comparativo 1 descrito anteriormente.

10 [Tabla 2]

	Grosor			Características de conversión			
	Primera capa (nm)	Segunda capa (nm)	Total (nm)	Voc (valor relativo)	Jsc (valor relativo)	FF (valor relativo)	Eff (valor relativo)
Ejemplo 2	2	6	8	1,035	1,009	1,039	1,085
Ejemplo 3	3	6	9	1,053	1,013	1,028	1,096
Ejemplo 1	4	6	10	1,063	1,006	1,019	1,089
Ejemplo 4	6	6	12	1,058	0,990	0,983	1,030
Ejemplo 5	8	6	14	1,055	0,998	0,979	1,031
Ejemplo 6	10	6	16	1,039	0,992	0,976	1,006
Ejemplo comparativo 5	12	6	18	1,038	0,986	0,972	0,995
Ejemplo comparativo 6	14	6	20	1,023	0,984	0,963	0,970

15 Según la tabla 2, existe la tendencia de que la tensión en circuito abierto se aumenta de manera temporal a medida que el grosor aumenta en una región donde el grosor de la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado es 4 nm o menos, y la tensión en circuito abierto se reduce cuando el grosor es de 6 nm o más. El aumento de la tensión en circuito abierto con un aumento del grosor de la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado (primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco) es atribuible al papel de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco como capa protectora que reduce los impactos del daño por plasma sobre la superficie del sustrato de silicio monocristalino. Por otro lado, se considera que el efecto de pasivación y el defecto de la superficie de contacto que reduce el efecto del tratamiento con plasma de hidrógeno se bloquea a medida que el grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco aumenta, y la tensión en circuito abierto por tanto se reduce, tal como se demuestra en la tabla 2, cuando el grosor de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco es de 6 nm o más. A partir de los resultados descritos anteriormente, puede decirse que particularmente el grosor de la primera capa de película delgada de silicio amorfo no dopado está preferiblemente en un intervalo de 2 nm a 5 nm, lo más preferiblemente en un intervalo de 2 a 4 nm.

[Ejemplos 7 a 11]

30 Se preparó un dispositivo de conversión fotoeléctrica de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambiaron los grosores de cada una de las segundas capas 22 y 42 de película delgada de silicio amorfo no dopado tal como se muestra en la tabla 3.

[Ejemplo comparativo 7]

35 Como en el ejemplo 1, se formaron cada una de las primeras capas 21 y 41 de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 4 nm, seguido por la realización de un tratamiento con plasma de hidrógeno. Después de eso, se formaron la capa 3 de silicio amorfo de tipo n y la capa 5 de silicio amorfo de tipo p sin formar las segundas capas 22 y 42 de película delgada de silicio amorfo no dopado. Por lo demás se preparó el dispositivo de conversión fotoeléctrica de la misma manera que en el ejemplo 1.

40 Las características de conversión fotoeléctrica de los dispositivos de conversión fotoeléctrica de los ejemplos 7 a 11 y el ejemplo comparativo 7 se muestran en la tabla 3 junto con las características de conversión fotoeléctrica del dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo 1. Cada característica de conversión fotoeléctrica en la tabla 3 se muestra como valor relativo con respecto al ejemplo comparativo 1 descrito anteriormente.

45 [Tabla 3]

	Grosor			Características de conversión			
	Primera	Segunda	Total (nm)	Voc (valor	Jsc (valor	FF (valor	Eff

	capa (nm)	capa (nm)		relativo)	relativo)	relativo)	(valor relativo)
Ejemplo comparativo 7	4	0	4	0,978	1,014	1,008	1,000
Ejemplo 7	4	2	6	1,022	1,013	1,015	1,050
Ejemplo 8	4	4	8	1,032	1,013	1,023	1,069
Ejemplo 1	4	6	10	1,063	1,006	1,019	1,089
Ejemplo 9	4	8	12	1,051	0,998	1,014	1,063
Ejemplo 10	4	10	14	1,050	0,995	1,000	1,045
Ejemplo 11	4	12	16	1,048	0,986	0,979	1,011

En el ejemplo comparativo 7, en el que no se formó la segunda capa de película delgada de silicio amorfo no dopado (segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco), la característica de conversión fotoeléctrica, particularmente la tensión en circuito abierto, se redujo en comparación con los ejemplos. Esto se considera que es debido a que el grosor de la capa a base de silicio intrínseco es pequeño, y por tanto produce difusión de átomos de impurezas dopantes o similares durante la formación de una capa a base de silicio conductora sobre la misma.

Según la tabla 3, por otro lado, existe la tendencia de que cuando el grosor total de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco (es decir, el grosor de capa a base de silicio intrínseco) aumenta a medida que el grosor de esta última capa aumenta, la corriente de cortocircuito y el factor de llenado se reducen. Existe la misma tendencia en la comparación de los ejemplos y los ejemplos comparativos de la tabla 2. La reducción de la corriente de cortocircuito es atribuible a la absorción de luz que aumenta debido a un aumento del grosor de la capa a base de silicio intrínseco. La reducción del factor de llenado es atribuible a un aumento de la resistencia de la capa a base de silicio intrínseco en la dirección del grosor. A partir de estos resultados, puede decirse que el grosor de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco se fija preferiblemente considerando el grosor total de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco de modo que la corriente de cortocircuito y el factor de llenado no se reducen excesivamente.

[Ejemplos 12 a 19]

Se preparó un dispositivo de conversión fotoeléctrica de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambiaron la densidad de potencia de alta frecuencia y el periodo de tratamiento de la etapa de tratamiento con plasma de hidrógeno tal como se muestra en la tabla 4. Las características de conversión fotoeléctrica de los dispositivos de conversión fotoeléctrica de estos ejemplos se muestran en la tabla 4 junto con las características de conversión fotoeléctrica del dispositivo de conversión fotoeléctrica del ejemplo 1. Cada característica de conversión fotoeléctrica en la tabla 4 se muestra como valor relativo con respecto al ejemplo comparativo 1 descrito anteriormente.

[Tabla 4]

	Tratamiento con plasma de hidrógeno		Características de conversión			
	Densidad de potencia (m W/cm ²)	Periodo (segundo)	Voc (valor relativo)	Jsc (valor relativo)	FF (valor relativo)	Eff (valor relativo)
Ejemplo 12	0,026	10	1,031	1,006	1,004	1,041
Ejemplo 13	0,026	30	1,064	1,003	1,011	1,079
Ejemplo 1	0,026	60	1,063	1,006	1,019	1,089
Ejemplo 14	0,026	90	1,039	1,008	1,001	1,049
Ejemplo 15	0,026	120	1,033	1,002	0,995	1,03
Ejemplo 16	0,026	140	1,018	0,996	0,998	1,002
Ejemplo 17	0,016	60	1,022	1,008	1,007	1,037
Ejemplo 18	0,039	60	1,029	1,006	1,009	1,041
Ejemplo 19	0,052	60	1,016	1,003	0,988	1,007

Según la tabla 4, principalmente se cambia la tensión en circuito abierto como resultado del cambio de la densidad de potencia de alta frecuencia y el periodo de tratamiento con plasma en la etapa de tratamiento con plasma de hidrógeno. Esto se considera que es debido a que si la densidad de potencia de alta frecuencia es baja o el periodo de tratamiento con plasma es corto, los efectos de pasivación con hidrógeno y de reducción de defectos del tratamiento con plasma de hidrógeno son bajos, lo que conduce a una potenciación menor de la tensión en circuito abierto. Se considera que si a la inversa la densidad de potencia de alta frecuencia es excesivamente alta o el periodo de tratamiento con plasma es excesivamente largo, los impactos del daño por plasma sobre la superficie de silicio monocristalino llegan a ser tan significativos que se anula el efecto de potenciación de tensión en circuito abierto debido a la pasivación y la reducción de los defectos de la superficie de contacto.

[Ejemplo 20]

5 En el ejemplo 20, se fabricó un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino de la misma manera que en el ejemplo 1, pero este ejemplo era diferente del ejemplo 1 porque se formaron las primeras capas 21 y 41 de película delgada de silicio amorfo no dopado teniendo cada una un grosor de 2 nm, y se llevó a cabo el tratamiento con plasma de hidrógeno, seguido por la formación de las segundas capas 22 y 42 de película delgada de silicio amorfo no dopado teniendo cada una un grosor de 8 nm.

10 [Ejemplo de referencia 1]

15 En el ejemplo de referencia 1, se fabricó un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino de la misma manera que en el ejemplo 20, pero este ejemplo de referencia era diferente del ejemplo 20 porque la deposición de una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado y el tratamiento con plasma de hidrógeno se llevaron a cabo repetidamente en la formación de las capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado. En concreto, en el ejemplo de referencia 1, se formó la capa de película delgada de silicio amorfo no dopado con un grosor de 2 nm, y después de eso se llevó a cabo el tratamiento con plasma de hidrógeno, seguido por formación adicional de una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado que tiene un grosor de 2 nm y un tratamiento con plasma de hidrógeno. Se formó adicionalmente una capa de silicio amorfo que tenía un grosor de 4 nm sobre la misma. Sobre las capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado, se formaron la capa 3 de silicio amorfo de tipo n y la capa 5 de silicio amorfo de tipo p, respectivamente.

[Ejemplo de referencia 2]

25 En el ejemplo de referencia 2, la formación de una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado y el tratamiento con plasma de hidrógeno se llevaron a cabo repetidamente de la misma manera que en el ejemplo de referencia 1. El ejemplo de referencia 2 era diferente del ejemplo de referencia 1 porque la deposición de una capa de película delgada de silicio amorfo no dopado que tenía un grosor de 2 nm y el tratamiento con plasma de hidrógeno se llevaron a cabo repetidamente tres veces, seguido por la formación sobre la misma de una capa de silicio amorfo que tenía un grosor de 2 nm.

30 La característica de conversión fotoeléctrica y el tiempo total requerido para formar las capas 2 y 4 de silicio amorfo no dopado (incluyendo el periodo de tratamiento con plasma) para los dispositivos de conversión fotoeléctrica del ejemplo 20 y los ejemplos de referencia 1 y 2 se muestran en la tabla 5. Cada una de las características de conversión fotoeléctrica y tiempo de la tabla 5 se muestra como un valor relativo con respecto al ejemplo 20.

[Tabla 5]

	Características de conversión				Periodo de deposición (valor relativo)
	Voc (valor relativo)	Jsc (valor relativo)	FF (valor relativo)	Eff (valor relativo)	
Ejemplo 20	1	1	1	1	1
Ejemplo de referencia 1	1,008	0,996	0,999	1,003	1,5
Ejemplo de referencia 2	0,998	1,000	1,000	0,998	2

40 No existe diferencia distintiva en la característica fotoeléctrica entre el ejemplo 16 y los ejemplos de referencia 1 y 2, y no se observó un efecto de mejora por realizar repetidamente la formación de la capa de película fina de silicio amorfo no dopado y el tratamiento con plasma de hidrógeno. Se considera por tanto que la mejora en las características de conversión fotoeléctrica según el método de fabricación de la presente invención no resulta de la mejora de la calidad de la película mediante recocido químico, sino que resulta del efecto de pasivación sobre la superficie del sustrato de silicio monocristalino del tratamiento con plasma de hidrógeno y el efecto de reducción de defectos en la superficie de contacto entre el sustrato de silicio monocristalino y la capa a base de silicio intrínseco.

50 Por otro lado, en los ejemplos de referencia 1 y 2 en los que la deposición de la capa de película delgada a base de silicio intrínseco y el tratamiento con plasma de hidrógeno se llevan a cabo repetidamente, el tiempo de deposición aumenta. A partir de los resultados descritos anteriormente, puede decirse que en la presente invención, la formación de la capa de película delgada a base de silicio intrínseco y el tratamiento con plasma de hidrógeno pueden llevarse a cabo repetidamente, sin embargo es preferible, desde el punto de vista de la productividad, llevar a cabo la formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y el tratamiento con plasma de hidrógeno sólo una vez, seguido por la formación de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco.

Descripción de los caracteres de referencia

ES 2 625 473 T3

- 1 sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad (tipo n)
- 5 2 capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad (tipo n)
- 4 capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa del tipo opuesto de conductividad (tipo p)
- 21, 41 primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco
- 10 22, 42 segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco
- 3 capa de película delgada a base de silicio del primer tipo de conductividad (tipo n)
- 5 capa de película delgada a base de silicio del tipo opuesto de conductividad (tipo p)
- 15 6, 8 capa de electrodo transparente
- 7, 9 electrodo colector

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino, en el que el dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino comprende: (2) una capa a base de silicio intrínseco de un lado de la capa del primer tipo de conductividad y (3) una capa a base de silicio de un primer tipo de conductividad, en este orden sobre una superficie de un sustrato de silicio monocristalino (1) del primer tipo de conductividad; y (4) una capa a base de silicio intrínseco de un lado de la capa del tipo opuesto de conductividad y (5) una capa a base de silicio de un tipo opuesto de conductividad, en este orden sobre otra superficie del sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad, comprendiendo el método:
- al menos una de una etapa de formación de la capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa del primer tipo de conductividad (2) y una etapa de formación de la capa a base de silicio intrínseco del lado de la capa del tipo opuesto de conductividad (4), la al menos una etapa incluyendo las subetapas en el siguiente orden:
- una etapa de formación de una primera capa (21) de película delgada a base de silicio intrínseco que tiene un grosor de 1 nm a 10 nm sobre el sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad;
- una etapa de tratamiento con plasma del sustrato de silicio monocristalino del primer tipo de conductividad, en la que se forma la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco sobre el mismo, en una atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal; y
- una etapa de formación de una segunda capa (22) de película delgada a base de silicio intrínseco sobre la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco,
- en el que el contenido de un gas de materia prima en la etapa de tratamiento con plasma del sustrato de silicio monocristalino es de 1/100 o menos del contenido de hidrógeno sobre la base del volumen, siendo el gas de materia prima gas usado para formar la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco,
- en el que la suma de grosores de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco y la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco es de 16 nm o menos,
- y en el que las capas a base de silicio intrínseco de los lados de las capas del primer tipo y del tipo opuesto de conductividad son capas a base de silicio no dopado.
2. Método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino según la reivindicación 1, en el que la descarga de plasma se detiene temporalmente tras la etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, y la descarga de plasma se reanuda después de eso para llevar a cabo la etapa de tratamiento con plasma.
3. Método para fabricar un dispositivo de conversión fotoeléctrica a base de silicio cristalino según la reivindicación 2,
- en el que
- la etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco, la etapa de tratamiento con plasma del sustrato de silicio monocristalino y la etapa de formación de la segunda capa de película delgada a base de silicio intrínseco se llevan a cabo de manera sucesiva en la misma cámara de deposición,
- la descarga de plasma se detiene temporalmente tras la etapa de formación de la primera capa de película delgada a base de silicio intrínseco,
- se detiene el suministro del gas de materia prima a la vez que se detiene la descarga de plasma, de modo que el interior de la cámara está bajo una atmósfera de un gas que contiene hidrógeno como componente principal, y
- la descarga de plasma se reanuda después de eso para llevar a cabo la etapa de tratamiento con plasma.

【Fig. 1】

