

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 526**

51 Int. Cl.:

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2014 PCT/EP2014/061124**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191492**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2014 E 14726643 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3005426**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una célula solar**

30 Prioridad:

29.05.2013 DE 102013210092

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

29.04.2020

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL SOLAR ENERGY RESEARCH
CENTER KONSTANZ E.V. (100.0%)
Rudolf-Diesel-Strasse 15
78467 Konstanz, DE**

72 Inventor/es:

**BOCK, ROBERT;
BOESCKE, TIM y
SADLER, PATRICK**

74 Agente/Representante:

TORNER LASALLE, Elisabet

ES 2 757 526 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 fabricación de una célula solar

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una célula solar a partir de silicio cristalino, en cuyo sustrato en una primera superficie está prevista una zona de impurificación generada por medio de difusión de boro y en una segunda superficie está prevista una zona de impurificación de fósforo. Ésta se refiere además a una célula solar de este tipo.

10 Estado de la técnica

15 Las células solares a base de material semiconductor mono- o policristalino, en particular silicio, a pesar del desarrollo y la introducción en el mercado de nuevos tipos de células solares, tal como células solares de capa delgada y orgánicas, producen la mayor parte de la energía eléctrica obtenida mediante conversión de energía fotovoltaica. También en el caso de las células solares de silicio cristalinas existieron más recientemente nuevos desarrollos esenciales, a los que pertenecen las células solares del tipo mencionado anteriormente (especialmente las denominadas células solares n-PERT). En el interés de una optimización del rendimiento de la conversión de energía fotovoltaica se prestó gran atención también a la mejora continua de los lados delanteros de las células solares para la reducción de pérdidas por reflexión.

20 La deposición de nitruro de silicio como revestimiento de pasivación y antirreflector por medio del procedimiento PECVD es estado de la técnica a nivel mundial en toda la industria PV, véase Armin G. Aberle, Solar Energy Materials & Solar Cells 65 (2001) 239-248; D. H. Neuhaus and A. Münzer, Advances in OptoElectronics vol. 2007, ArticleID 24521, dx.doi.org/10.1155/2007/ 24521. Las propiedades químicas, mecánicas, eléctricas y ópticas exactas de las capas de nitruro dependen mucho de los parámetros de proceso especiales. En general se basa la química de PECVD en reactivos que contienen hidrógeno (por ejemplo SiH₄, NH₃), y forma por tanto capas amorfas, no estequiométricas con una proporción de H de hasta el 40 % en átomos, véase otra vez D. H. Neuhaus and A. Münzer (véase anteriormente) así como F. Duerickx and J. Szlufcik, Solar Energy Materials & Solar Cells 72 (2002) 231-246.

30 El hidrógeno en el SiN:H es responsable de las propiedades de pasivación excelentes del nitruro de silicio para la pasivación de superficie así como para la reducción de la recombinación en el interior (*bulk*) durante la etapa de alta temperatura mediante difusión de hidrógeno a sitios de defecto y saturación de enlaces abiertos. A este respecto se consiguieron sobre todo con nitruros de refracción más alta ($n > 2,2 @ 632\text{nm}$) excelentes resultados, véase otra vez F. Duerickx and J. Szlufcik (véase anteriormente). Se consiguen índices de refracción más altos mediante una proporción de silicio o bien silano más alta en la capa, de manera controlada mediante la relación de NH₃/SiH₄ de los flujos de gas durante el proceso de PECVD. Al mismo tiempo aumentan también las pérdidas por absorción dentro de la capa de nitruro, por lo que vale para la aplicación como capa de pasivación y antirreflector encontrar un compromiso entre la calidad de pasivación, el mínimo de reflexión y pérdidas por absorción.

40 En el documento US 6.372.672 B1 se describe para la industria de semiconductores un nitruro de silicio PECVD como capa de cubierta (*cap layer*) con bajo contenido en hidrógeno (<35 % en átomos de H), para reducir variaciones de tensión inducidas térmicamente durante el proceso de recocido y con ello impedir el denominado "popping" o "formación de burbujas". A este respecto, en un determinado intervalo de proceso durante el proceso de PECVD se mantiene baja la proporción de H de modo que no se formen enlaces de Si-H en el espectro FTIR, lo que conduce allí a la propiedad deseada.

50 Otras células solares y procedimientos para la fabricación de células solares se conocen por ejemplo por el documento US 2009/283141 A1, el documento US 2008/210950 A1 y el artículo de Dirk-Holger Neuhaus *et al.* "Industrial Silicon Wafer Solar Cells", Advances in OptoElectronics, tomo 2007, 1 de enero de 2007 (2007-01-01), XP 55031298, ISSN 1687-563X, DOI: 10.1155/2007/24521.

Divulgación de la invención

55 Con la invención se facilita un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Perfeccionamientos convenientes de la idea de la invención son objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.

60 De acuerdo con las reflexiones de los inventores debe usarse un nitruro de silicio con bajo contenido en hidrógeno en una etapa de proceso para la fabricación industrial de una célula solar de alta eficacia como barrera de difusión. El hidrógeno es necesario, tal como ya se ha explicado, para la pasivación química. Actualmente existe sin embargo el problema de que el hidrógeno se separe por difusión en la etapa de alta temperatura siguiente y modifique la estructura del nitruro de manera que ya no se proporcione ninguna función de barrera suficientemente buena (contra fósforo y boro), con repercusiones negativas sobre el perfil de impurificación y resistencia de la capa. Además no está presente hidrógeno en el nitruro de manera suficiente, para conseguir en la etapa de sinterización final una buena pasivación de superficie para el aumento de la eficacia.

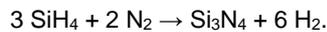
El nuevo nitruro con bajo contenido en hidrógeno debe actuar de manera altamente estequiométrica y con ello como barrera de difusión excelente sin modificación de la estructura mediante presupuesto térmico elevado (>900 °C). Se impide debido a ello que durante la difusión de boro no se produzca ni la sobrecompensación del lado n mediante la introducción por difusión de boro(p), ni la separación por difusión de átomos de fósforo de la oblea.

5 Una capa de cubierta (*cap*) hermética, altamente estequiométrica impide la introducción por difusión de boro en la zona impurificada con fósforo que va a protegerse durante el proceso de difusión de boro con alta temperatura. La capa de cubierta impide al mismo tiempo la separación por difusión de fósforo durante la difusión de boro. La capa de cubierta de SiN no presenta a este respecto modificaciones de estructura como consecuencia de la separación por difusión de hidrógeno mediante el presupuesto térmico.

En una realización de la invención se aplica como capa de cubierta una capa de nitruro de silicio con un contenido en hidrógeno del 10 % en átomos o inferior, en particular del 5 % en átomos o inferior.

15 En otra realización está previsto que como capa de cubierta se aplique una capa de nitruro de silicio con bajo contenido en hidrógeno impurificada con oxígeno o carbono.

El modo de fabricación preferente desde el punto de vista actual consiste en que la capa de cubierta se deposita en una capa de PECVD con silano y nitrógeno como gas de proceso. La reacción discurre de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



Una configuración de este procedimiento consiste en la deposición PECVD del SiN con bajo contenido en H con precursores que contienen fósforo (por ejemplo PH₃, POCl₃) y con ello deposición de capas SiN:P. Con ello es la capa de cubierta, además de la función como barrera de difusión y capa antirrefletores, al mismo tiempo una fuente de impurificación para el proceso de difusión, lo que conduce al mismo tiempo a la formación de un BSF de fósforo fuera de la capa de cubierta. Con ello se genera una acción de pasivación adicional mediante pasivación de efecto de campo. Además puede combinarse la capa de SiN:P en particular también en un apilamiento de capas con una segunda capa de cubierta de nitruro de silicio con bajo contenido en hidrógeno, para proteger la fuente de impurificación.

La deposición de SiN_x en un proceso de PVD mediante pulverización catódica de una diana de silicio con iones nitrógeno ofrece alternativas técnicas. Otra alternativa es la deposición LPCVD en un proceso de horno de alta temperatura.

Otra posibilidad de reducir el contenido en hidrógeno en el SiN, es un tratamiento posterior con plasma de la superficie en el plasma de gas inerte (He, Ar, N₂). A este respecto se rompen enlaces N-H y Si-H próximos a la superficie, los *dangling bonds* (enlaces colgantes) generados producen enlaces Si-N que se prefieren energéticamente en comparación con enlaces Si-Si, y conducen así a la reducción de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno libres producidos se separan por bombeo como hidrógeno molecular.

La capa de cubierta que actúa como barrera de difusión puede separarse de nuevo tras la etapa de alta temperatura o bien la difusión de boro y puede sustituirse por un nitruro de pasivación de refracción más alta o sin embargo puede permanecer como capa antirrefletores/de pasivación. En el último caso se obtiene como resultado una célula solar con la estructura de acuerdo con la invención. Para garantizar una pasivación de la célula solar, que cumpla todos los requerimientos, puede combinarse la capa de cubierta con bajo contenido en hidrógeno descrita en el presente documento con una capa de pasivación, por ejemplo PECVD-SiO₂, SiO₂ químico en húmedo o SiO₂ térmico, de modo que el lado trasero forma un apilamiento de SiO₂/Si₃N₄, en el que la cubierta de SiN con bajo contenido en H con espesor de capa adaptado actúa al mismo tiempo como revestimiento antirreflector. En particular es lo más adecuado un PECVD-SiO₂ para la deposición de apilamiento en una instalación de ejecución de PECVD.

Dibujo

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de un ejemplo de realización en relación al dibujo esquemático, adjunto.

Formas de realización de la invención

La única figura muestra esquemáticamente, en una representación en corte transversal, una célula solar 1 con un sustrato de silicio 3 cristalino del tipo n y una primera superficie 3a (en el lado delantero) y una segunda superficie 3b (en el lado trasero) estructuradas en cada caso a modo de pirámide. En la primera superficie 3a se forma mediante difusión de boro una primera zona de impurificación (zona emisora) 5, y en la segunda superficie se forma mediante difusión de fósforo o implantación iónica como segunda zona de impurificación un campo superficial posterior, *back surface field*, 7 plano.

5 Sobre la primera y segunda superficie 3a, 3b se ha depositado en cada caso como capa antirrefleitora una capa de nitruro de silicio 9a o bien 9b con bajo contenido en hidrógeno, hermética, cuya deposición se realiza en el transcurso del procedimiento tras la etapa de difusión de fósforo para la generación de la segunda zona de impurificación (en el lado trasero) y antes de la etapa de difusión de boro para la impurificación de la primera zona de impurificación (en el lado delantero) y con respecto a la segunda zona de impurificación como barrera de introducción por difusión de boro y al mismo tiempo como barrera de separación por difusión de fósforo. La capa antirrefleitora puede estar complementada por una capa parcial adicional de un óxido (por ejemplo óxido de silicio), que mejora las propiedades de pasivación de la capa, sin embargo no se ha mostrado en la figura. Sobre el lado delantero de la célula solar (primera superficie) 3a se ha colocado una metalización en el lado delantero 11a y sobre el lado trasero de la célula solar (segunda superficie) 3b una metalización en el lado trasero 11b.

10 Desde un punto de vista actual se ajustan en el procedimiento de PECVD mencionado ventajosamente los siguientes intervalos de los parámetros de deposición:

15

• tipo de plasma	plasma de microondas, revestimiento remoto
• régimen de baja presión	1..100 Pa (10^{-2} .. 10^0 mbar)
• temperatura	T = 300..400°C
• potencia de generador	P = 1000..2000 W
• flujo de silano	[SiH4] = 40..200 sccm,
• flujo de nitrógeno	[N2] = 1000..2000 sccm,
• eventualmente bajas cantidades de NH ₃ para la mod. del índice de refracción	[NH3] 20..160 sccm.

En el contexto de la actuación del experto resultan otras configuraciones y formas de realización del procedimiento descrito en el presente documento sólo a modo de ejemplo y del dispositivo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de una célula solar (1) a partir de silicio cristalino, en cuyo sustrato (3) en una primera superficie (3a) está prevista una primera zona de impurificación (5) generada por medio de difusión de boro y en una segunda superficie (3b) está prevista una segunda zona de impurificación (7) impurificada con fósforo, en el que tras la generación de la segunda zona de impurificación impurificada con fósforo y antes de la etapa de la difusión de boro se aplica sobre la segunda superficie una capa de cubierta (9b) que actúa como barrera de la introducción por difusión de boro y como barrera de la separación por difusión de fósforo, que presenta nitruro de silicio con bajo contenido en hidrógeno con un contenido en hidrógeno del 20 % en átomos o inferior.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como capa de cubierta (9b) se aplica una capa de nitruro de silicio con un contenido en hidrógeno del 10 % en átomos o inferior, en particular del 5 % en átomos o inferior.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como capa de cubierta (9b) presenta un índice de refracción inferior a 2,05, en particular inferior a 2,00, con una longitud de onda de 589 nm.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que como capa de cubierta (9b) se aplica una capa de nitruro de silicio con bajo contenido en hidrógeno impurificada con oxígeno o carbono.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa de cubierta (9b) se deposita en una etapa de PECVD con compuestos del grupo que comprende silano, amoníaco y nitrógeno molecular, en particular silano y nitrógeno como gas de proceso.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la capa de cubierta (9b) se deposita en la etapa de PECVD usando un precursor que contiene fósforo, por ejemplo monofosfano u oxiclورو de fósforo.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la capa de cubierta (9b) se deposita en un proceso de PVD mediante pulverización catódica de una diana de silicio con iones de nitrógeno.
- 30 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la capa de cubierta (9b) se deposita mediante LPCVD en un proceso de alta temperatura.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la aplicación de la capa de cubierta (9b) tras la deposición de una capa de nitruro de silicio primaria se realiza un tratamiento posterior en un plasma de gas inerte para la reducción del contenido en hidrógeno.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se forma la zona impurificada con fósforo (7) mediante implantación iónica.
- 45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se forma la zona impurificada con fósforo (7) mediante un proceso de difusión con POCl_3 .
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que para la formación de una capa antirrefletores/pasivación (9b) duradera se deja la capa de cubierta sobre la superficie y adicionalmente se forma una capa de óxido de silicio en una etapa de PECVD o etapa química en húmedo o etapa térmica.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la capa de cubierta que actúa como barrera de introducción por difusión de boro se separa tras la etapa de difusión de boro.

Fig.

