



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 936**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02022993 .6**
96 Fecha de presentación : **15.10.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1304748**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

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

30 Prioridad: **19.10.2001 DE 101 52 707**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.09.2010

73 Titular/es: **SCHOTT Solar AG.**
Hattenbergstrasse 10
55122 Mainz, DE

72 Inventor/es: **Lauinger, Thomas;**
Schwirtlich, Ingo y
Moschner, Jens

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 344 936 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 presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de una célula solar, con la formación de una capa que contenga silicio conteniendo hidrógeno en forma de una capa de pasivación y/o antirreflexión sobre un sustrato consistente en silicio, o que lo contenga, como una oblea o lámina.

10 Más del 80% de todas las células solares se fabrican actualmente a partir de obleas de silicio cristalinas, elaboradas bien por el método de Czochralski o por medio de colada de lingotes. Además, se cristaliza una fusión de silicio en forma de columna circular o de sillar y, posteriormente, se corta en obleas individuales. Este elevado porcentaje que se menciona se incrementará claramente en los próximos años, supuestamente, por nuevas capacidades de fabricación, ya que muchos fabricantes prefieren las técnicas de producción ampliamente acreditadas, basadas en obleas de silicio cristalinas, frente a las nuevas tecnologías.

15 Como alternativa futura a las células solares de obleas de silicio (de grosor típico de aprox. 300 μm) se discuten actualmente las células solares de capa fina, que, en comparación con las células solares de obleas cristalinas de silicio, se fabrican significativamente con menos material semiconductor (grosor aprox. 1-10 μm). Estas células pueden aplicarse con diversos procedimientos directamente sobre grandes superficies de vidrio y prometen, por tanto, claros potenciales de reducción de costes. Ya se comercializan células solares de capa fina de silicio amorfo con rendimientos en el rango del 6-8%. Mayores rendimientos se pueden obtener con semiconductores compuestos como CdTe o CuInS₂. Las células solares de estos materiales se experimentan actualmente en el contexto de líneas piloto de fabricación (A. Abken *et al.*, Porc. 16. EPVSEC, 2000; D. Cunningham *et al.*, Porc. 16. EPVSEC, 2000). Aún no está claro si estos materiales se podrán imponer a largo plazo, ya que estos son parcialmente tóxicos o sólo existen en bajas concentraciones. Se depositan grandes esperanzas en las células solares de capa fina de Si cristalino ahorradoras de material, ya que el silicio es compatible con el medio ambiente y se encuentra disponible de manera casi ilimitada. Estas células se encuentran aún, sin embargo, en un estadio muy temprano (R. Brendel *et al.*, Porc. 14. EPVSEC, S. 1354, 1997; K. Feldrapp *et al.*, Porc. 16. EPVSEC, 2000).

30 Una segunda alternativa a la fabricación convencional de células solares de obleas cristalinas de silicio es el empleo de láminas de silicio. El silicio se cristaliza directamente como lámina con el grosor necesario para las células solares. Esto evita las considerables pérdidas de cortes de los métodos clásicos de colada de lingotes o de Czochralski. Ya se emplea industrialmente el procedimiento denominado Edge-defined Film-fed Growth (EFG), que posibilita la fabricación de láminas de silicio de calidad cualitativamente muy superior. Los desarrollos más novedosos apuntan a la reducción del grosor de la lámina a aprox. 100 μm . En comparación con los métodos de colada de lingotes o de Czochralski es posible, con el procedimiento de láminas, una clara reducción de los costes de fabricación, ya que en este contexto de obleas cada vez más delgadas la razón pérdida de corte a volumen de las obleas no se incrementa. Por tanto, las láminas de silicio podrían dominar eventualmente el mercado durante la transición a largo plazo de las obleas existentes a la tecnología de capa fina.

40 Un parámetro clave de todas las células solares de silicio es la vida útil efectiva de los portadores de carga generados por la luz en el volumen del cristal. Este parámetro tiene que ser lo suficientemente alto como para que todos los portadores de carga se difundan lo más posible hacia los contactos metálicos y puedan llegar con esto al circuito eléctrico conectado. Esto es válido tanto para las obleas de colada de lingotes y Czochralski actualmente dominantes, como para las láminas de silicio supuestamente empleadas crecientemente a medio plazo, como también para las células solares de silicio de capa fina cristalinas eventualmente posibles en el futuro.

45 La vida útil efectiva de los portadores de carga del silicio cristalino está limitada por los defectos cristalinos (desplazamientos o puntos erróneos), por impurezas del cristal (entre otros, átomos metálicos) y por la naturaleza de la superficie cristalina (por ejemplo, enlaces libres). No es posible una prevención suficiente de defectos cristalinos e impurezas, así como la fabricación de una superficie ideal, ya durante la fabricación del cristal y de las obleas, debido a impedimentos tecnológicos o por motivos económicos. En consecuencia, se intenta frecuentemente en los procesos subsiguientes de fabricación de células solares, mejorar la baja vida útil inicial de los portadores de carga de las obleas de silicio. Esto es posible mediante una posterior reducción de las impurezas (pasos de extracción) (L. J. Cabtodos losro *et al.*, Porc. 16. EPVSEC 2000), mediante "desactivación" electrónica de los defectos cristalinos aportando hidrógeno atómico mediante combinación al cristal (pasivación volumétrica de hidrógeno) (B.L. Sopori *et al.*, Solar En. Mat. & Solar Cells 41/42, S. 159, 1996) y mediante la aplicación de revestimientos superficiales para impedir la recombinación de los portadores de carga en la superficie (pasivación superficial electrónica) (A. Perole, R. Hezel, Progr. en PV 5, S. 29 (1997)). Los procesos correspondientes pueden ser de importancia decisiva para los buenos rendimientos de las células solares y se aplican, por tanto, ya industrialmente en diferentes tipos de ejecución.

60 Para la pasivación volumétrica de hidrógeno de células solares de silicio se conocen, entre otros, los procedimientos de plasma de hidrógeno, de temperación en gas con mezcla de nitrógeno e hidrógeno y la difusión hacia el interior de hidrógeno mediante una capa superficial de nitruro de silicio conteniendo hidrógeno (SiN). Para la pasivación superficial electrónica se conocen, entre otros, los procedimientos de oxidación de la superficie de silicio (S. Wenham *et al.*, Solar En. Mat. de silicio & Solar Cells 65, S. 377, 2001) y aplicación superficial de nitruro de silicio conteniendo hidrógeno (A. Perole, R. Hezel, Progr. en PV 5, S. 29 (1997)). Entre todos los procedimientos conocidos, el empleo de

ES 2 344 936 T3

una capa superficial de SiN conteniendo hidrógeno es el único que puede efectuar ambos procesos simultáneamente. Por este motivo, cada vez más fabricantes de células solares emplean capas de Si en su producción. Otra ventaja de los revestimientos superficiales es que, además de sus propiedades de pasivación, poseen notables parámetros ópticos, por lo que pueden utilizarse como revestimientos antirreflexión efectivos.

La pasivación volumétrica de hidrógeno con ayuda de un revestimiento superficial de SiN discurre en dos pasos procesales. Primero, se aplica la capa de SiN conteniendo hidrógeno sobre la superficie de la oblea de silicio. Además, ya puede penetrar una baja proporción de hidrógeno atómico en una zona próxima a la superficie de la oblea de silicio. Posteriormente se lleva a cabo un tratamiento a alta temperatura, a temperaturas superiores a los 700°C. A estas altas temperaturas, existe una cantidad relativamente grande de hidrógeno atómico en la capa libre superficial y se difunde profundamente en el cristal de silicio (B.L. Sopori *et al.*, *Solar En. Mat. & Solar Cells* 41/42, S. 159, 1996; J. Jeong *et al.*, *J. Appl. Phys.* 87 (10), S. 7551, 2000). La pasivación superficial electrónica con ayuda de un revestimiento superficial de SiN se lleva a cabo mediante dos efectos. Primero, se deposita el hidrógeno contenido en la capa en la superficie de silicio y se pasivizan los enlaces libres de silicio, de forma que estos se vuelvan electrónicamente inefectivos. En segundo lugar, se originan en la capa cargas sólidas de aislante, que puede producir un campo eléctrico en el silicio mediante influencia, que conlleve un aumento del efecto de pasivación electrónica (los portadores de carga se mantienen lejos de la superficie y de este modo pueden no fallar en esa zona) (A. G. Perole *et al.*, *Solar En. Mat. & Solar Cells* 29, S. 175, 1993). Los procedimientos de fabricación de revestimientos superficiales de SiN conocidos para aplicaciones en las células solares son:

- a) Plasma de placas paralelas: en este procedimiento, una descarga de plasma excita a los gases de proceso conteniendo silicio y nitrógeno, preferentemente silano y amoniaco, a un sistema de baja presión y se llevan a reacción. La descarga de plasma se produce entre dos placas paralelas, aplicando una tensión variable. Ésta se encuentra típicamente en el rango de frecuencia de los kHz o MHz con una tensión de 100 a 1000 V (R. Reif, en: *Manobook of Plasma Porcessing Technology*, Noyes, New Yersey, 1990, S. 269 ff.).
- b) Plasma de microondas: se excitan amoniaco o nitrógeno en un plasma de baja presión fuera o en una zona de deposición de la cámara de revestimiento y se dirigen entonces hacia el sustrato. En el espacio plasmático se mezcla un gas de proceso conteniendo silicio (generalmente silano). El gas de proceso conteniendo silicio excitado reacciona además con el gas que contiene silicio, de forma que se produzca una deposición de capas sobre el sustrato.
- c) Deposición química en fase de vapor a baja presión, LPCVD: los gases del proceso conteniendo nitrógeno y silicio se llevan térmicamente a reacción en un sistema de baja presión a temperaturas superiores a los 700°C. Debido a las altas temperaturas necesarias, este procedimiento tiene varios inconvenientes. Entre otros, pueden no procesarse sustratos termosensibles y el contenido en hidrógeno de las capas de SiN es bajo, ya que, a estas temperaturas, la mayor parte del hidrógeno se perfunde de la capa.

Para el revestimiento superficial de las células solares para la pasivación volumétrica de hidrógeno y pasivación superficial electrónica se emplean hasta ahora exclusivamente capas de SiN de placas paralelas y capas de SiN tratadas con microondas a una cierta distancia (A. G. Perole, *Solar En. Mat. & Solar Cells* 65, S. 239, 2001). Ambos procedimientos poseen los inconvenientes de que la efectividad de las capas de SiN va en función, en gran medida, de la composición de la capa y de los parámetros de deposición (T. Lauinger *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (2), S. 530, 1998). De este modo surgen los siguientes problemas:

- rendimientos no suficientemente altos de las células solares, ya que las capas empleadas no agotan el posible potencial para la pasivación volumétrica de hidrógeno y pasivación superficial electrónica;

- durante la instauración del proceso son necesarios costosos experimentos de optimización para la determinación del posible rango de parámetros;

- durante la operación son necesarios costosos controles del proceso para posibilitar una calidad constante de las capas;

- los rangos tan ajustados de los parámetros, en los que es posible una buena pasivación volumétrica, limitan las posibilidades de variación de la fabricación de la capa, de forma que las capas no puedan optimizarse simultáneamente respecto a sus calidades de antirreflexión y pasivación superficial;

- mediante el procedimiento, en conjunto sensible, y los altos costes de control, no se aprovecha el potencial económico.

Gracias a *Appl. Phys. Lett.* 71(10), p. 1371, 1372, Izumi, Matsumara, "Low-temperaturae nitridation of silicon surface NH₃-decomposed species in a catalytic chemical vapor deposition system" se conoce un procedimiento para la nitración de superficies de silicio de elementos semiconductores (ULSI). Las capas de SiN_xO_y formadas en la superficie presentan una razón estequiométrica de Si:N:O = 1:0,9:0,3 para un grosor máximo de 4,8 nm. La capa se elabora en el procedimiento de deposición química en fase de vapor CATCVD con alambre de wolframio como

ES 2 344 936 T3

catalizador. Las mediciones han dado por resultado, que las impurezas de la capa de SiNxOy ocasionadas por el wolframio son despreciables. Utilizar una nitración apropiada para las células solares es inapropiado, debido al bajo grosor de capa del SiNxOy.

5 Para formar capas activas fotovoltaicamente para una célula solar puede depositarse poli-Si en el procedimiento Cat-CVD (Solar Energy material & Solar Cells 69 (2001) 107-114, Niira *et al.*, "Thin film poli-Si formation for solar cells by Flux method and Cat-CVD method"). En las capas de poli-Si aparecen impurezas metálicas en una concentración de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

10 En Solar Energy material & Solar Cells, Vol. 65, S. 541-547, Schropp *et al.*, "Poli-silicon films with low impurity concentration made by hot wire chemical vapour deposición" se describe, que los poli-Si se depositan por medio de HWCVD. Las impurezas de wolframio en una concentración de 10^{16} cm^{-3} podían determinarse.

15 Gracias a la US 6,225,241 B1 se conoce un procedimiento para la deposición catalítica de una capa de pasivación sobre un sustrato semiconductor.

20 La presente invención se basa en el problema de perfeccionar un procedimiento para la fabricación de una célula solar de tal manera que, además de buenas propiedades ópticas, posibilite tanto una buena pasivación superficial como también una volumétrica del sustrato. Además, debería ser posible una elaboración económica con buena reproducibilidad. Particularmente, debería ser factible una buena pasivación volumétrica en amplios rangos paramétricos, para obtener simultáneamente las deseadas capas antirreflexión y/o de pasivación superficial.

25 El problema se resuelve conforme a la invención esencialmente de forma que durante la formación de la capa que contiene silicio en forma de SiNxOy con $0 < x \leq 1,5$ y $0 \leq y \leq 2$ se añadan selectivamente en ella una o varias sustancias dopantes catalíticas en una concentración C con $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \leq C \leq 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Las sustancias dopantes liberan hidrógeno de la capa de SiNxOy y/o afectan a la estructura de la capa de tal manera, que esta pueda liberar cada vez más hidrógeno. La capa de SiNxOy es formada particularmente con valores medios a lo largo de su grosor de capa de $0,1 < x < 1,5$ y $0,01 < y < 2$.

30 La concentración C debería elevarse preferentemente a entre 10^{16} cm^{-3} y 10^{19} cm^{-3} .

35 De manera destacable, la(s) sustancia(s) dopante(s) son aquellas procedentes del grupo V y VI del sistema periódico y/o de la serie de los metales refractarios o que las contengan. Como sustancias dopantes preferentes han de citarse además molibdeno, tantalio, wolframio, platino y/o renio.

40 Además, como sustancia dopante ha de destacarse particularmente el wolframio elemental y/o WOX con $0 \leq x \leq 4$, que influye de manera especialmente favorable en la estructura de la capa de SiNxOy crecida mediante germinación y que mediante efecto catalítico origina la activación del hidrógeno contenido en la capa, de forma que, en la escala deseada, se lleven a cabo tanto una pasivación volumétrica como también una pasivación superficial del sustrato consistente en silicio o que lo contenga.

45 Conforme a la invención se selecciona una capa de SiNxOy conteniendo hidrógeno, que libera hidrógeno durante el crecimiento y durante el temperado. La capa está provista de una o varias sustancias dopantes, que, como catalizador, conducen, durante el crecimiento de la capa, a una disposición de hidrógeno estructuralmente mejorada, a una eliminación del hidrógeno atómico (protones), de moléculas conteniendo hidrógeno o de hidrógeno molecular o, durante el temperado, dirige a la capa a una eliminación del hidrógeno atómico de la unión de átomos de la capa.

50 Paralelamente a la pasivación superficial y/o pasivación volumétrica, se forma una capa antirreflexión durante el revestimiento superficial del sustrato de la célula solar.

55 A pesar de la opinión que prevalece en la actualidad, se añaden selectivamente sustancias dopantes, particularmente metálicas, durante la formación de una capa de SiNxOy de una célula solar, que se evaluarían habitualmente, por el contrario, como contaminación y durante la fabricación de componentes semiconductores, conllevan un empeoramiento de la calidad. Sorprendentemente se origina, debido a la revelación conforme a la invención, es decir, a la adición selectiva de sustancias dopantes consistente particularmente en uno o varios metales refractarios, una mejora de las propiedades de las células solares, es decir, tanto mediante una pasivación volumétrica como también por pasivación superficial con hidrógeno. Se ha demostrado, además, que es posible un control simple del proceso, sin sacrificar pérdidas con respecto a la reproducibilidad y/o la calidad.

60 También se origina la ventaja de otro rango de parámetros, en el que sea posible una buena pasivación superficial y pasivación volumétrica, de forma que no se limiten las posibilidades de variación de la fabricación de la capa y, por tanto, se posibilite una optimización simultánea de las capas respecto a su calidad de antirreflexión y de pasivación superficial.

65 La efectividad del dopaje de la y/o de las sustancias dopantes puede influir sobre el grosor de capa mediante la estructura y grosor de la capa de nitruro de silicio conteniendo hidrógeno y/o gradiente de la concentración del dopaje de la y/o de las sustancias dopantes.

ES 2 344 936 T3

En las capas de SiNxOy homogéneamente formadas, la estequiometría x debería encontrarse entre 0,1 y 1,5 para grosores de capa en el rango entre 50 nm y 100 nm.

La realización de la capa superficial homogénea origina, sin embargo, frecuentemente problemas, ya que, particularmente en la zona de transición entre el sustrato y la capa superficial, mediante la influencia de la superficie del sustrato, se originan modificaciones estructurales en la capa superficial. Por tanto, un perfeccionamiento de la invención prevé que se ejecute una modificación selectiva de la estequiometría de la capa de SiNxOy de tal manera, que x varíe a lo largo del grosor de capa entre 0,1 y 1,5 y/o y entre 0 y 2,0, incrementado preferentemente x con el grosor de capa en el rango entre 0,6 y 1,3 e y con el grosor de capa en el rango entre 0,1 y 1,0.

Si pudiera seleccionarse, tal y como se ha citado, el dopaje de las sustancias dopantes de manera homogénea, sería también posible una formación de un gradiente a lo largo del grosor de capa, incrementado particularmente la concentración de las sustancias dopantes con el grosor de capa creciente en el rango de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

La formación selectiva de capas superficiales con fuerte gradiente y grosor variable tiene, entre otras, la ventaja de una propiedad de antirreflexión mejorada de la capa de nitruro de silicio.

Lo revelado conforme a la invención puede realizarse para todos los tipos de capa superficial, es decir, sin o con gradiente y con diferentes grosores. Tal y como se ha citado, existe también la posibilidad de preparar la concentración del dopaje con un gradiente a lo largo del grosor de capa, de forma que sea posible un ajuste a diferentes sistemas de capas superficiales.

Un posible procedimiento para el dopaje de capas de SiNxOy con metales refractarios es el procedimiento de deposición catalítica del nitruro de silicio mediante estímulo de compuestos de silicio y de nitrógeno conteniendo hidrógeno, como los gases de silano, disilano, amoniaco, hidrógeno o hidracina en instalaciones de baja presión a metales refractarios calientes en forma de metales planos o alambres como tantalio, molibdeno, wolframio, renio, platino y/o niobio.

Aunque se sabe aplicar el procedimiento apropiado para la deposición de caras de diamante. También se conocen procesos para la deposición de silicio amorfo para células solares y procesos para la deposición de nitruro de silicio como capa química de pasivación mecánica, o sea, capa protectora para componentes semiconductores integrados. Evidentemente, durante la formación de las capas protectoras apropiadas para componentes semiconductores, se ha prestado atención, en el arte actual, a que se eliminara una contaminación por metales, ya que, de otro modo, se influiría perjudicialmente sobre la calidad del componente semiconductor (H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys. 37, S. 3175, 1998).

La presente invención prevé particularmente depositar capas superficiales dopadas que contengan hidrógeno sobre sustratos de silicio de gran superficie. Además, el sustrato de silicio de gran superficie puede aplicarse sobre un material portador como una capa delgada de silicio. Como material portador se emplea un cristal, una placa cerámica, una chapa metálica o una película polimérica. El propio sustrato de silicio puede tener una estructura cristalina microcristalina, amorfa o multicristalina.

También existe la posibilidad de formar el sustrato de silicio de gran superficie a partir de una oblea o lámina de silicio monocristalinas o multicristalinas. Como lámina de silicio se emplea particularmente una elaborada por el procedimiento EFG- (Edge-defined Film-fed Growth). Independientemente de esto, el sustrato de silicio de gran superficie puede tener una zona de transición p-n.

Mediante el ajuste de los parámetros de revestimiento, como la presión, temperatura del metal de la sustancia dopante, composición del gas, presión parcial de oxígeno, temperatura del sustrato, distancia entre metal y sustrato y geometría del metal, puede realizarse un dopaje deseada de la capa de SiNxOy con la sustancia dopante, como particularmente un metal refractario. Los parámetros de la deposición deberían encontrarse particularmente en los rangos:

ES 2 344 936 T3

5	Presión P	$0,1 \text{ Pa} \leq P \leq 1000 \text{ Pa}$
	Temperatura del metal	$T \text{ } 1500 \text{ } ^\circ\text{C} \leq T \leq 2500 \text{ } ^\circ\text{C}$
10	Composición del gas (razón entre los gases de reacción conteniendo silicio y los que contienen nitrógeno)	0,001 - 1,0
15		
20	Presión parcial de oxígeno	0 - 20 Pa
25	Temperatura del sustrato	20 °C - 600 °C
30	Distancia : metal-sustrato	1 - 100 mm
35	Geometría del metal	varilla, alambre o placa.

Para formar la capa de SiN_xO_y con el dopaje acertado de sustancias dopantes, puede realizarse una operación de proyección continua o una estática. La primera significa que el sustrato se introduce en la zona de revestimiento con la fuente del revestimiento desconectada, consistente en metal caliente, así como la alimentación y la transferencia gaseosa, llevándose a cabo a continuación la formación de la capa con el sustrato en reposo. Alternativamente, existe la posibilidad de revestir con una cadencia, es decir, que con la fuente de revestimiento operativa, se introducen sustratos en la zona de revestimiento, allí se recubren y, acto seguido, se extraen nuevamente. Finalmente es posible un proceso de proyección continua, en el que los sustratos se introducen de manera continua en la zona de revestimiento, se proyecta sobre ésta última y se extraen de la misma.

Puede realizarse particularmente una modificación de la estequiometría en la composición de la capa de nitruro de silicio modificando los parámetros composición del gas, presión, temperatura del metal y flujo gaseoso total, variando la estequiometría entre 0,1 y 1,5. También es posible una modificación de la estequiometría de la composición de capa, a lo largo del grosor de capa, modificando temporalmente los parámetros: composición del gas, presión, temperatura del metal y flujo gaseoso total durante un revestimiento estático. También mediante modificación espacial de los parámetros composición del gas, presión, temperatura del metal, geometría del metal y flujo gaseoso total, a lo largo de la distancia de revestimiento, es posible un ajuste acertado de la estequiometría. La composición del ratio del flujo de gas en deposición, sin aporte de flujo de caudal, (Closed-Chamber-Deposition) puede realizarse a través de la velocidad de reacción de la deposición.

Las ventajas que se pueden lograr debido a lo revelado conforme a la invención deberían aclararse en base a la siguiente tabla. De esta manera podría encontrarse sorprendentemente una correlación del rendimiento de las células solares (Eta) con el contenido de wolframio como sustancia dopante en la capa de SiN_xO_y , en la fabricación de células solares EFG- con capas superficiales de SiN_xO_y conteniendo hidrógeno.

65

ES 2 344 936 T3

5
10
15

grupo	Si	N	O	H	Fe	W	Eta
	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[At%]	[%]
1	37	47	1,1	15	-	-	13,34
2	37	51	1,1	12	-	-	13,45
3	37	50	1,8	11	0,008	-	13,50
4	37	48	1,6	13	0,007	0,020	14,04
5	36	50	2,1	12	0,002	-	13,38

Tal y como muestra la Tabla, todos los grupos poseen concentraciones comparables de silicio, nitrógeno e hidrógeno. Pueden observarse variaciones significativas en las concentraciones de oxígeno, hierro y wolframio. Tanto una alta concentración de oxígeno (grupo 5) como también una alta concentración de hierro (grupo 3) en las capas de SiN no conllevan ninguna mejora del rendimiento de la célula solar en comparación con los grupos de referencia con pequeñas impurezas (grupos 1 y 2). Todos estos grupos poseen rendimientos entre el 13,34% y el 13,50%. En cambio, la elevada concentración de wolframio demostrada en el grupo 4 se correlaciona claramente con un rendimiento de las células solares, en torno al 0,6% de diferencial, mayor de 14.04%.

Si se originara para el grupo 4 una concentración de wolframio de aprox. 10^{19} cm^{-3} , habría que añadir que aparece un efecto, que ya se muestra a concentraciones mucho menores, ya que el hidrógeno puede difundir muy bien y, por tanto, pocos átomos extraños ya son capaces de dirigir a un alto número de átomos de hidrógeno activos. Un límite inferior de la efectividad de un dopaje de sustancia extraña podría encontrarse en el orden de magnitud de 10^{14} a 10^{15} cm^{-3} .

Las causas de los mejores rendimientos de las células solares con capa de SiNxOy dopada de W se pueden basar posiblemente en tres mecanismos. Primero, los átomos de wolframio pueden actuar como catalizadores durante la fabricación de las capas y, de este modo, afectan positivamente a las reacciones de crecimiento transcurridas (por ejemplo es concebible que, en presencia de wolframio y mediante disociación de hidrógeno molecular, enlaces N-H o enlaces Si-H, se ajuste una mayor concentración de hidrógeno atómico. Esto puede conducir particularmente a una pasivación superficial electrónica mejorada).

Segundo, los átomos de wolframio pueden, durante el subsecuente tratamiento a alta temperatura, al actuar de nuevo como catalizadores mediante disociación de hidrógeno molecular, enlaces N-H o enlaces Si-H, dirigir a una alta concentración de hidrógeno atómico y fomentar de este modo particularmente la pasivación volumétrica de hidrógeno.

Tercero, los átomos de wolframio pueden, durante el crecimiento de la capa, dirigir una germinación de nitruro de silicio cristalino y conllevar, de este modo, una positiva modificación estructural de toda la capa.

Debido al dopaje de wolframio en el revestimiento superficial conteniendo hidrógeno se lleva a cabo la activación adicional del hidrógeno para la pasivación volumétrica y superficial. En vez de wolframio se emplean particularmente también todos los metales refractarios con propiedades químicas similares, como Mo, Ta, Pt o Re. Además, resultan apropiados todos los átomos extraños que, como el wolframio, conlleven una activación adicional de hidrógeno. Ejemplarmente ha de nombrarse particularmente el carbono. Los átomos extraños en el sentido de de la invención, que originan una pasivación superficial y volumétrica, no son, sin embargo, oxígeno e hidrógeno.

Para la fabricación de células solares de gran superficie tienen que depositarse las capas superficiales dopadas conteniendo hidrógeno sobre los diversos sustratos de silicio en función del tipo de células solares. Para ello puede emplearse la técnica de las placas paralelas disponible a escala industrial, si se usan los aditivos gaseosos apropiados que conduzcan a una deposición de los átomos extraños deseados en las capas aplicadas. Ya que estos procedimientos de revestimiento ya se han desarrollado para muy diferentes tipos de sustrato, es posible la deposición de las capas dopadas sobre todos estos tipos de sustrato y, por tanto, también sobre células solares de capas delgadas de silicio, que utilicen estos materiales portadores. Como materiales portadores entran además en consideración los cristales, placas cerámicas, chapas metálicas o películas poliméricas. Con los procesos de revestimiento independientes del sustrato como las técnicas de plasma de microondas o de deposición química en fase de vapor a baja presión LPCVD se pueden depositar capas dopadas conteniendo hidrógeno, en principio, sobre todos los tipos de sustratos.

Por tanto, lo revelado conforme a la invención es apropiado para todos los tipos de componentes semiconductores de gran superficie, aunque particularmente de células solares de silicio con estructura cristalina microcristalina, amorfa o multicristalina, en forma de láminas (por ejemplo EFG), obleas o capas delgadas sobre un material portador. Se ofrece particularmente la adecuación para la pasivación de transiciones pn de gran superficie.

ES 2 344 936 T3

La presente invención se describe a continuación más a fondo en base a los ejemplos de ejecución:

Ejemplo 1

5 El material de partida es una oblea de silicio de 100 mm x 100 mm dopada de boro de 300 μm de grosor con una capacidad conductora de aprox. 5 Ωcm y una difusión unidireccional de fósforo con una resistencia de la capa emisora de aprox. 40 Ω/sq .

Esta oblea se introduce en una cámara de vacío y se calienta a 300°C con una presión de menos de 5×10^{-3} mbar.
10 La oblea se encuentra en la cámara de vacío sobre una placa horizontal de acero inoxidable, provista de espirales de calentamiento. Aprox. 100 mm por encima de la oblea se halla un tubo de cristal de cuarzo vertical que atraviesa la pared de la cámara de vacío con un diámetro de 20 mm.

Tras el calentamiento de la oblea, se introduce amoniaco en la cámara por el tubo de cristal de cuarzo. Aprox. 20
15 mm lateralmente del tubo de cuarzo hay otra entrada de gas, por la que se introduce silano en la cámara a través de una tobera distribuidora. La razón de la mezcla de los gases asciende a 1:2 (silano:amoniaco). La presión en la cámara se regula mediante una válvula de ajuste en la salida de gases a 3×10^{-2} mbar.

El tubo de cristal de cuarzo está rodeado, por el exterior de la cámara de vacío, de un resonador de microondas.
20 En este procedimiento se conectan 120 W de potencia de microondas (frecuencia de 2,54 GHz), por lo que se forma un plasma de amoniaco dentro del tubo de cristal de cuarzo. Directamente al final del tubo de cristal de cuarzo hay una bobina de platino, que se calienta a aprox. 1900°C y es inundada por el amoniaco excitado en el tubo de cristal de cuarzo.

El amoniaco excitado reacciona con el silano para dar nitruro de silicio, que se deposita sobre la oblea de silicio.
25 La bobina caliente de platino evapora los átomos de platino, que se incorporan a la capa de silicio y conducen así a un dopaje de la capa conforme a la invención. El proceso de revestimiento se desarrolla hasta que se ajuste un grosor de la capa de nitruro de silicio de 75 nm.

30 El tratamiento ulterior de las obleas recubiertas de este modo para producir células solares conlleva rendimientos mayores del 14,5%.

Ejemplo 2

35 El material de partida es una oblea de silicio de 100 mm x 100 mm dopada de boro de 300 μm de grosor, con una capacidad conductora de aprox. 5 Ωcm y una difusión unidireccional de fósforo con una resistencia de la capa emisora de aprox. 40 Ω/sq .

40 Esta oblea se introduce en una cámara de vacío y se calienta a 300°C con una presión de menos de 5×10^{-3} mbar. La oblea se encuentra en la cámara de vacío sobre una placa horizontal de acero inoxidable, provista de espirales de calentamiento, con un diámetro de 300 mm. Aprox. 22 mm por encima de la oblea se halla una placa circular de acero fino con un diámetro de 300 mm, que contiene aberturas de escape de gas uniformemente distribuidas con un diámetro de 0,5 mm.

45 Tras el calentamiento de la oblea de silicio, se introduce amoniaco, silano y metano a través de la placa superior de acero fino. La razón de la mezcla de los gases asciende a 1:2:0,001 (silano: amoniaco: metano). La presión en la cámara se regula mediante una válvula de ajuste en la salida de gases a 5×10^{-2} mbar.

50 Entre las placas inferior y superior de acero fino se aplica una tensión variable de 700 V (frecuencia de 100 kHz), de forma que entre ambas placas se forme un plasma.

El amoniaco excitado reacciona con el silano para dar nitruro de silicio, que se deposita sobre la oblea de silicio.
55 Las moléculas de metano reaccionan con los radicales del plasma, de forma que se incorpora carbono a la capa de silicio y conlleva así a un dopaje de la capa conforme a la invención. El proceso de revestimiento se desarrolla hasta que se ajuste un grosor de la capa de nitruro de silicio de 75 nm.

60 El tratamiento ulterior de las obleas recubiertas de este modo para producir células solares conlleva rendimientos mayores del 14,6%.

65

ES 2 344 936 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de una célula solar con la formación de una capa que contenga silicio conteniendo hidrógeno en forma de una capa de pasivación y/o antirreflexión sobre un sustrato consistente en silicio o que lo contenga tal como una oblea o lámina, **caracterizado** porque, durante la formación de la capa que contiene silicio en forma de SiN_xO_y con $0 < x \leq 1,5$ y $0 \leq y \leq 2$, se añaden selectivamente en el mismo una o varias sustancias dopantes de acción catalítica con una concentración C con $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \leq C \leq 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, que liberan hidrógeno de la capa de SiN_xO_y y/o afectan a la estructura de la capa para incrementar la liberación de hidrógeno.
- 10 2. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa de SiN_xO_y es formada con valores medios a lo largo de su grosor de capa de $0,1 < x < 1,5$ y $0,01 < y < 2$.
- 15 3. Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la y/o las sustancia(s) dopante(s) se añaden con una concentración C de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \leq C \leq 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.
- 20 4. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la sustancia dopante y/o las sustancias dopantes se añaden con un gradiente a lo largo del grosor de la capa de SiN_xO_y , incrementado particularmente la concentración C de la y/o de la(s) sustancia(s) dopante(s) con grosor de capa creciente en el rango de entre $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ y $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.
- 25 5. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la y/o las sustancias dopantes se añaden de manera homogéneamente distribuida en la capa de SiN_xO_y .
- 30 6. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque como sustancia dopante y/o sustancias dopantes se emplean átomos de la serie de los metales refractarios o que los contengan.
- 35 7. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque como sustancia dopante se utiliza molibdeno, tantalio, wolframio, platino, renio o carbono o compuestos de estos.
- 40 8. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque el sustrato se aplica sobre un cristal, una placa cerámica, una chapa metálica o una película polimérica.
- 45 9. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque el sustrato consistente en silicio tiene una estructura cristalina microcristalina, amorfa o multicristalina.
- 50 10. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque el sustrato de silicio consiste en una oblea de silicio mono- o multicristalina o en una lámina de silicio.
- 55 11. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque como lámina de silicio se emplea una lámina elaborada por el procedimiento EFG- (Edge-defined Film-fed Growth).
- 60 12. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque como sustancia dopante se emplea wolframio elemental y/o WO_x con $0 \leq x \leq 3$.
- 65 13. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque como sustancia dopante se emplea aquella que descompone catalíticamente, para la formación de la capa de SiN_xO_y , los gases empleados como silano, disilano, hidrógeno, amonio o hidracina.
14. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiN_xO_y conteniendo hidrógeno consiste en nitruro de silicio hidrogenizado amorfo.
15. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiN_xO_y es formada homogénea.
16. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiN_xO_y varía a lo largo de su grosor, incrementado x con el grosor de capa en el rango de 0,6 a 1,3 y en el rango de entre 0,1 y 1,0.
17. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiN_xO_y es formada de tal manera, que su grosor se encuentre en el rango de entre 30 nm y 150 nm, particularmente en el rango de entre 50 nm y 110 nm.
18. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiN_xO_y conteniendo hidrógeno se forma mediante excitación de compuestos de silicio y de nitrógeno gaseosos y conteniendo hidrógeno, preferentemente silano, disilano, hidrógeno, amoniaco e hidracina, en metales refractarios calientes.

ES 2 344 936 T3

19. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiNxOy es formada en una cámara de reacción, en la que impera una presión P con $0,1 \text{ Pa} \leq P \leq 1000 \text{ Pa}$.

5 20. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la presión P se ajusta en la cámara de reacción a $1 \text{ Pa} \leq P \leq 200 \text{ Pa}$.

10 21. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque el grosor de la capa de SiNxOy conteniendo hidrógeno se ajusta mediante parámetros del revestimiento como presión, temperatura del metal, composición del gas, presión parcial de oxígeno, temperatura del sustrato, distancia entre metal y sustrato y/o geometría del metal.

22. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque el metal que forma la y/o las sustancias dopantes se ajusta a una temperatura entre 1500°C y 2500°C .

15 23. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la composición del gas se ajusta de tal manera, que la razón entre el gas de reacción conteniendo silicio y el gas de reacción conteniendo nitrógeno esté comprendida entre 0,001 y 1,0.

20 24. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la presión parcial de oxígeno se ajusta a un valor p con $0 < p \leq 20 \text{ Pa}$.

25 25. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque el sustrato se ajusta a una temperatura entre 20°C y 600°C .

26. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la distancia entre el metal y el sustrato se ajusta a entre 1 mm y 100 mm.

30 27. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque como metal se emplea uno con una geometría de una varilla, de un alambre y/o de una placa.

28. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiNxOy conteniendo hidrógeno es formada en una operación estática de revestimiento.

35 29. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiNxOy conteniendo hidrógeno es formada sobre el sustrato en una operación con una cadencia de revestimiento.

30. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la capa de SiNxOy sobre el sustrato es formada en una operación continua de proyección de revestimiento.

40 31. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la composición de los gases del proceso sin caudal de flujo se ajusta a través de la velocidad de reacción de la deposición.

45 32. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la composición estequiométrica de la capa de SiNxOy se ajusta mediante modificación de los parámetros composición del gas, presión, temperatura del metal y/o flujo gaseoso total.

50 33. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la modificación estequiométrica de la composición de capa de la capa de SiNxOy a lo largo de su grosor se ajusta mediante modificación temporal de los parámetros composición del gas, presión, temperatura del metal y/o flujo gaseoso total durante el revestimiento estático.

55 34. Procedimiento conforme a al menos una de las anteriores reivindicaciones, **caracterizado** porque la modificación estequiométrica de la composición de la capa de SiNxOy a lo largo del grosor de capa se ajusta mediante modificación espacial de los parámetros composición del gas, presión, temperatura del metal, geometría del metal y/o flujo gaseoso total a lo largo de la distancia de revestimiento.

60

65