

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 966 980

②1 N° d'enregistrement national :

10 58997

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 L 31/18** (2012.01)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.11.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.05.12 Bulletin 12/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

⑦2 Inventeur(s) : POCHET PASCAL et DUBOIS SEBAS-
TIEN.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES.

⑦4 Mandataire(s) : MARKS & CLERK FRANCE.

⑤4 PROCÉDÉ DE FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES, ATTÉNUANT LES PHÉNOMÈNES DE LID.

⑤7 Pour réduire la dégradation par effet de LID du rende-
ment de conversion des cellules photovoltaïques en silicium
cristallin, on applique une ou des étapes d'introduction con-
trôlée de lacunes dans le silicium, par une ou des étapes
choisies parmi les étapes suivantes: siliciuration, nitrura-
tion, implantation ionique, irradiation laser, contrainte méca-
nique en flexion appliquée sur une face du substrat silicium,
en combinaison avec une température favorisant la forma-
tion lacunaire.

Ces lacunes permettent de réduire la teneur en oxygène
interstitiel, par un effet de diffusion de complexes VO et pré-
cipitation de l'oxygène. L'introduction des lacunes a pour
autre effet de réduire la teneur en auto-interstitiels, et donc
de limiter la formation de bore interstitiel.

Les phénomènes de LID par activation de complexes
B₂O₃ sont ainsi limités.

L'invention s'applique notamment aux cellules photovol-
taïques à base de silicium monocristallin ou multicristallin, à
forte concentration de bore et d'oxygène.

FR 2 966 980 - A1



**PROCEDE DE FABRICATION DE CELLULES SOLAIRES,
ATTENUANT LES PHENOMENES DE LID**

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque qui soit moins sensible aux phénomènes de LID ("*Light Induced Degradation*"), c'est-à-dire à la dégradation du rendement de conversion photovoltaïque qui se produit dans les premiers temps d'exposition de la cellule à la lumière.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Un enjeu du développement du photovoltaïque est la réduction des coûts de production combinée à une amélioration de l'efficacité. Le substrat silicium étant pour environ 40% dans le prix des cellules, la recherche s'est intéressée au développement d'une filière silicium bas coût, de qualité photovoltaïque, c'est-à-dire une qualité qui se situe entre celle très élevée du silicium utilisé dans l'industrie électronique (silicium de qualité électronique, très pur), et celle moins exigeante du silicium utilisé dans l'industrie métallurgique (silicium de qualité métallurgique). Le silicium cristallin (monocristallin ou multicristallin) de qualité photovoltaïque est ainsi plus riche en impuretés métalliques (cobalt, cuivre fer), en impuretés dopantes comme le phosphore, l'arsenic ou le bore, et en oxygène, que le silicium cristallin de qualité électronique.

Un objectif majeur de cette filière est d'arriver à produire des cellules moins chères, mais avec des rendements de conversion intéressants. C'est une des conditions du développement d'une filière économique viable. Or on sait bien que les propriétés électroniques (durée de vie des porteurs de charge, longueur de diffusion) d'un semi-conducteur sont affectées par la présence de défauts ponctuels ou étendus dans la structure atomique.

En particulier, les substrats silicium bas coût sont très sensibles aux phénomènes de LID, liés à la formation de complexes de bore et d'oxygène qui s'activent sous éclaircissement. Ces phénomènes entraînent une dégradation du rendement de conversion photovoltaïque (rapport de la puissance électrique fournie en sortie de la cellule sur la puissance

lumineuse reçue) des cellules dans les premiers temps de leur utilisation. Cette dégradation est d'autant plus importante que les teneurs en oxygène et/ou en bore sont importantes dans le substrat silicium, même si d'autres facteurs participent aussi de la dégradation du rendement de conversion, comme la qualité de la cellule en sortie de fabrication (plus les performances initiales de la cellule sont mauvaises, plus la dégradation sous éclaircissement est importante) et la présence d'autres impuretés (notamment phosphore, carbone, aluminium).

Les filières standards de fabrication utilisent du silicium dopé au bore. Notamment dans les substrats silicium bas coût utilisés pour les cellules photovoltaïques, les teneurs en bore et en oxygène excèdent généralement respectivement $3 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ et 10^{17}cm^{-3} . Les phénomènes de LID y sont donc particulièrement sensibles, avec une dégradation du rendement de conversion de l'ordre de 8% relativement au rendement de conversion de la cellule avant exposition.

Dans le contexte de la filière silicium bas coût, il apparaît ainsi primordial de trouver des solutions pour réduire l'ampleur de cette dégradation.

Différentes techniques ont déjà été proposées. On a notamment proposé des recuits entre 350 et 500°C, pour piéger l'oxygène sous forme de donneurs thermiques, comme décrit par exemple en partie B "*Long term annealing at low temperature*" d'un article de Jan Schmidt et Karsten Bothe, "*Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon*" (publication du 22 janvier 2004 - Physical Review, B69, 024107:1-8). Mais la cinétique associée est très lente, ce qui n'est pas compatible d'une filière bas coût de production de masse. Une autre solution appliquée au silicium multicristallin utilise des recuits rapides, comme décrit dans l'article "*Improvement of charge minority-carrier lifetime in p(boron)-type Czochralski silicon by rapid thermal annealing*" de Ji Youn Lee et al (Progress in photovoltaics : Research and applications, 2001; 9:417-424). Cette solution peut induire d'autres défauts affectant les propriétés électriques du matériau, notamment en provoquant la mise en solution d'impuretés initialement précipitées. Une technique de "régénération" par l'éclaircissement est également connue, qui consiste en des recuits entre 80 et 200°C réalisés sous éclaircissement, qui auraient pour effet de "dissoudre" les

défauts bore-oxygène. Mais en pratique, l'effet de régénération obtenu pourrait se révéler temporaire : après un certain temps, le rendement de conversion est à nouveau dégradé. De plus, ce phénomène est trop lent pour être industrialisable.

5 Il existe donc un réel besoin de trouver une solution technique pour limiter les phénomènes de LID qui produise un effet sûr, durable, sur le rendement de conversion, et qui s'intègre parfaitement dans une filière de production photovoltaïque de masse. C'est le but de l'invention.

L'invention s'appuie sur une meilleure connaissance du
10 mécanisme d'activation des défauts bore-oxygène. Une publication récente de V.V. Voronkov et R. Falster : "*Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells*" – Journal of applied physics 107, 053509 (2010), met en évidence un mécanisme majeur des phénomènes de LID, qui est un mécanisme
15 d'activation de complexes associant bore et oxygène interstitiels sous l'effet de l'éclairement. Plus précisément, l'éclairement provoquerait l'activation électrique des complexes B_iO_{i2} (bore interstitiel + dimère d'oxygène interstitiel). Ces complexes introduiraient un niveau en énergie profond dans la bande interdite du silicium permettant la recombinaison des charges
20 libres, avec pour conséquence la réduction de la durée de vie des porteurs, et par suite du rendement de conversion photovoltaïque de la cellule. Pour plus de détails sur ce mécanisme d'activation de complexes B_iO_{i2} sous éclairement, on pourra utilement se reporter à la publication.

Dans l'invention, on a cherché à exploiter cette mise en évidence
25 du rôle majeur du bore et de l'oxygène interstitiel dans les phénomènes de LID.

Dans l'invention, on a cherché une solution technique amont qui s'attaque à la source de la dégradation, c'est-à-dire qui empêche ou prévient l'activation des complexes B_iO_{i2} incriminés, d'une manière qui s'intègre
30 complètement au processus d'élaboration des cellules et qui n'affecte pas les propriétés électriques du silicium cristallin (monocristallin ou multicristallin).

On rappelle que dans un substrat silicium cristallin dopé, les dopants, et notamment le bore qui nous intéresse plus particulièrement ici,
35 sont très majoritairement en position substituée dans la matrice cristalline.

Comme expliqué plus en détail dans la publication précitée, la présence de bore en position interstitielle dans la structure atomique du silicium serait liée à la précipitation de l'oxygène. Le mécanisme serait le suivant : lors de la cristallisation du silicium (étape de refroidissement),
5 l'oxygène précipite. En se formant, les précipités d'oxygène éjectent des auto-interstitiels (silicium interstitiel). Ces auto-interstitiels interagissent alors avec les atomes de bore en position substituée B_s , par un mécanisme dit de kick-out : on obtient des atomes de bore en position interstitielle, B_i . Ce sont ces atomes de bore interstitiels qui en se recombinaient avec des dimères
10 d'oxygène (dont la concentration dépend de la teneur en oxygène interstitiel), forment les complexes recombinants B_iO_{i2} qui causent la dégradation du rendement de conversion.

L'invention a pour objet de proposer un procédé permettant de diminuer la concentration en bore interstitiel et/ou en oxygène interstitiel, de
15 manière à réduire la possibilité de formation des complexes B_iO_{i2} incriminés, et donc à diminuer l'ampleur des phénomènes de LID dans les cellules à silicium cristallin bas coût.

Pour y parvenir, l'invention propose un procédé d'injection contrôlée de lacunes dans la structure atomique du substrat silicium de la
20 cellule photovoltaïque. On rappelle qu'une lacune est un site vacant dans la structure atomique du silicium (là où il devrait y avoir un atome de silicium, il n'y a rien : le site est vacant). L'injection de lacunes a pour effet technique de favoriser la formation de complexes lacune-oxygène, notés VO (Void-Oxygen). Ces complexes VO sont des pièges pour les atomes O_i . Le
25 procédé permet ainsi de réduire la teneur en oxygène interstitiel O_i .

L'injection de lacunes a comme autre effet technique de réduire le nombre d'auto-interstitiels dans la structure atomique du silicium, et par suite, permet de limiter le processus de formation de bore interstitiel par kick out.

30 L'invention concerne ainsi un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque à partir d'un substrat silicium cristallin, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'introduction contrôlée de lacunes dans le substrat silicium.

Une étape d'introduction contrôlée de lacunes dans le silicium
35 comprend une ou plusieurs étapes parmi les étapes suivantes : siliciuration,

nitruration, implantation ionique, irradiation laser, contrainte mécanique en flexion appliquée sur une face du substrat silicium, en combinaison avec une température favorisant la formation lacunaire.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit et qui est faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente de manière schématique la structure d'une cellule photovoltaïque standard ; et

10 - la figure 2 illustre la limitation de la dégradation du rendement de conversion avec l'invention, en fonction de la température de l'injection de lacunes.

DESCRIPTION DETAILLEE

15 Un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque selon l'invention comprend une étape d'introduction contrôlée de lacunes dans le silicium cristallin, dans le but de limiter les phénomènes de LID.

L'injection de lacunes en excès dans le substrat permet de réduire la teneur en oxygène interstitiel, par un effet de diffusion de complexes VO et précipitation de l'oxygène. L'introduction des lacunes a pour autre effet de
20 réduire la teneur en auto-interstitiels, et donc de limiter la formation de bore interstitiel. Les phénomènes de LID par activation de complexes B_iO_{i2} , de bore interstitiel et de dimères d'oxygène, sont ainsi limités.

De manière plus détaillée, le premier effet est l'augmentation du
25 coefficient de diffusion des monomères d'oxygène. Dans un silicium "riche" en lacunes, il y a formation de complexes lacune-oxygène. Ces complexes sont notés V-O : V, pour "Void", désignant une lacune et O désignant un monomère d'oxygène. Ces complexes V-O ont un coefficient de diffusion supérieur à celui des monomères d'oxygène seuls. Typiquement, l'énergie
30 d'activation de la diffusion d'oxygène interstitiel est de ~ 2.5 eV tandis que celle du complexe VO est de l'ordre de ~ 1.7 eV). Le fait d'accélérer la diffusion de l'oxygène permet d'accélérer les effets de précipitation (voire de simple agglomération) de l'oxygène. Cet effet de précipitation est particulièrement marqué dans le silicium multicristallin, où il se produit le long
35 des défauts cristallographiques étendus (dislocations, macles, joints de

grain), mais aussi dans le silicium monocristallin par agglomération (intrinsèque ou au voisinage d'une impureté) des atomes d'oxygène. Ceci contribue à diminuer la teneur en oxygène interstitiel et par conséquent la teneur en dimères d'oxygène.

5 Le deuxième effet, est la diminution de la teneur en auto-interstitiel de silicium. On a vu que les auto-interstitiels favorisent le passage du bore d'une position substitutionnelle dans la matrice cristalline à une position interstitielle. L'injection de lacunes permet ainsi de diminuer la teneur en bore interstitiel.

10 Ces deux effets qui se combinent permettent de limiter la possibilité de formation de complexes B_iO_{i2} , et donc de réduire leur concentration dans le silicium exposé à un éclaircissement.

Par exemple, pour une cellule photovoltaïque réalisée selon un procédé industriel standard à partir d'un substrat monocristallin Cz avec une
 15 teneur en bore de $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ et une teneur initiale en oxygène interstitiel de $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, pour laquelle on peut s'attendre en utilisant des logiciels de modélisation de comportement à disposition de l'homme du métier tel que le logiciel PC1D ("*PC1D version 5 : 32 bit solar cell modeling on personal computers*", de Donald A.Clugston et Paul A. Basore, Photovoltaic
 20 specialists Conference, October 1997) aux valeurs de rendement suivantes : 17,3% avant toute exposition à la lumière ; 16,1%, après la première exposition à la lumière, soit une perte d'efficacité par phénomènes de LID de 1,2% en absolu (près de 7% en relatif).

Avec une cellule photovoltaïque réalisée à partir du même
 25 substrat silicium Cz, avec les mêmes teneurs en bore et oxygène interstitiel initiales, mais produite par un procédé incluant une étape d'introduction de lacunes selon l'invention, le rendement de conversion après toute première exposition à l'éclaircissement, est évalué à 17,2%, par simulation, soit une perte d'efficacité par phénomènes de LID de seulement 0,1% en absolu (de l'ordre
 30 de 0,6% en relatif) : l'ampleur des effets de LID est réduite d'un facteur 10.

Le gain obtenu dépend en pratique des paramètres de contrôle de l'étape d'introduction de lacunes, notamment de la température, mais aussi d'autres facteurs de dégradation, tels que ceux induits par les impuretés métalliques contenues dans le substrat, du mode de croissance
 35 cristallographique du silicium....

Avant de décrire en détail l'étape d'introduction de lacunes selon l'invention, rappelons les étapes principales d'un procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque, en se plaçant dans le cas le plus courant d'un silicium cristallin de type p contenant du bore, qui correspond aussi au cas où les phénomènes de LID induits sont les plus importants, du fait de leur forte concentration en bore.

Un processus standard de fabrication d'une cellule photovoltaïque comprend les étapes principales suivantes :

- préparation d'un silicium cristallin de type p contenant du bore.
- 10 -formation de l'émetteur, par diffusion d'un dopant de type n, typiquement du phosphore, sur une profondeur de l'ordre du micromètre (formation d'une jonction semi-conductrice). Typiquement l'émetteur est formé par la zone diffusée n tandis que la base est formée par le substrat dopé p.
- 15 -formation des contacts métalliques de base et d'émetteur, comprenant le dépôt par sérigraphie d'une couche d'aluminium en face arrière, et d'une couche d'argent en face avant (côté émetteur), et un recuit rapide à haute température, par exemple vers 800°C, typiquement dans un four à passage infrarouge, pour réaliser le contact silicium-métal sur chaque
- 20 face. Les conditions de recuit, plus particulièrement la température et la durée, sont dictées par les propriétés de grande diffusion de l'argent. Notamment la température du recuit ne doit pas excéder 900°C, et la durée du recuit est de l'ordre de 10 secondes.

Le procédé standard peut comprendre d'autres étapes, qui permettent d'améliorer les performances de la cellule. On peut notamment citer la texturation des surfaces du substrat silicium, permettant d'augmenter la quantité de lumière absorbée par le matériau par création d'une rugosité de surface, et également le dépôt d'au moins une couche anti-reflet en face avant (couche de nitrure de silicium de silicium SiN), avant la couche de

30 métallisation de face avant, pour limiter les pertes par réflexion.

Une structure de cellule photovoltaïque correspondante est très schématiquement illustrée sur la figure 1, avec, en partant de la face avant, les contacts métalliques de face avant 1, une couche anti-reflet 2, l'émetteur 3, la base 4, et le contact métallique de face arrière 5.

35 D'autres structures de cellules photovoltaïques existent. On peut

citer notamment des cellules à contacts arrières, dans lesquelles les contacts de base et d'émetteur sont réalisés en face arrière, généralement sous forme de peignes interdigités, ou des cellules à plusieurs émetteurs... L'invention s'applique d'une manière générale à toutes ces cellules à silicium cristallin, et plus spécialement aux cellules à silicium cristallin dopé au bore et contenant de l'oxygène, pour réduire l'ampleur des phénomènes de LID dans ces cellules.

Un procédé de fabrication selon l'invention comprend une étape d'injection contrôlée de lacunes dans le silicium.

10 Cette étape d'injection contrôlée de lacunes peut être réalisée de différentes manières, qui peuvent être combinées entre elles pour obtenir l'effet recherché.

Dans un premier mode de réalisation, une introduction contrôlée de lacunes dans le silicium cristallin utilise une étape utilisant un matériau réagissant avec le silicium sur une face du substrat, sous une température favorisant une formation de lacunes dans le substrat. Cette étape peut-être une étape de formation d'un siliciure, ou une étape de nitruration.

Une étape de formation d'un siliciure comprend typiquement :

-une étape de dépôt d'une couche métallique sur une face du substrat, par toute technique à la disposition de l'homme de l'art (par exemple, et non limitativement, par sérigraphie, évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, jet d'encre, trempage ou électrodéposition).

-une étape de recuit, pour former le siliciure, qui peut être réalisée aussi bien sous air que sous atmosphère contrôlée.

25 Le mécanisme de formation lacunaire associé s'explique par un phénomène de contrainte mécanique, de compression, appliquée par la couche de siliciure, combinée à une diffusion de lacunes favorisée par la température de recuit.

Plus précisément, la formation lacunaire par siliciuration peut suivre deux mécanismes fonction des propriétés du métal utilisé.

Un premier mécanisme de formation de lacunes qui s'applique à des métaux tels que l'argent, de l'or ou de l'aluminium, avec une formation de l'alliage qui se réalise en phase liquide, s'explique par une variation négative de volume lors de la formation du siliciure, c'est-à-dire une contraction.

Un deuxième mécanisme de formation de lacunes qui s'applique à des métaux tels que le titane, le palladium, le cobalt, le fer, le nickel ou le platine, avec une formation de l'alliage en phase solide, s'explique par une diffusion d'atomes de silicium pour former le siliciure à l'interface entre le silicium et le métal. Ce flux de silicium dans le siliciure crée un flux inverse de lacunes dans le silicium. C'est l'effet Kirkendall.

Dans tous les cas, les paramètres du recuit et principalement la température doivent permettre à la fois la siliciuration et la formation lacunaire. Cette température varie selon le métal choisi, mais elle est supérieure aux températures que peut supporter l'argent, ce qui impose en pratique de réaliser toute étape de formation lacunaire par siliciuration avant la formation des métallisations en argent. La durée du recuit permet de contrôler la quantité de lacunes injectées, en fonction du flux induit à la température choisie.

Différents exemples de mises en œuvre de cette étape de siliciuration tenant compte de ces différentes contraintes sont décrits ci après.

PREMIER EXEMPLE

L'étape d'introduction de lacunes par siliciuration comprend une étape de réalisation d'au moins une couche de siliciure sacrificielle, c'est-à-dire une couche qui n'est réalisée que dans le but de former les lacunes dans le substrat silicium, et qui est ensuite retirée.

Les étapes de formation et retrait de la couche de siliciure sacrificielle sont réalisées avant la formation des contacts métalliques. La couche de siliciure est retirée par toute technique appropriée, par exemple par attaque chimique, par plasma, ou encore par polissage mécanique, avant de reprendre le processus standard de fabrication.

La couche de siliciure sacrificielle pourra être formée avec l'un des métaux précités, ou une composition de plusieurs métaux.

Dans un premier perfectionnement, l'étape d'introduction de lacunes comprend la formation consécutive de deux couches de siliciure sacrificielles, chacune dans des conditions favorisant l'un et/ou l'autre des mécanismes de formation lacunaire (phase liquide, phase solide). On élargit ainsi la palette de contrôle du flux de lacunes injectées (différents métaux, différentes températures et/ou durées pour chaque métal).

Typiquement, l'étape d'introduction de lacunes comprend alors la formation d'une première couche de siliciure sacrificielle sur une face du substrat, l'élimination de cette couche avant de réaliser la deuxième couche de siliciure sacrificielle, qui est ensuite également retirée, avant de reprendre
5 le cours du processus standard de fabrication.

On pourra avantageusement réaliser cette étape de formation lacunaire par siliciuration avant la texturation des faces du substrat, facilitant ainsi le retrait de la couche de siliciure sacrificielle.

De préférence, cette couche sacrificielle est réalisée en face
10 arrière du substrat pour éviter toute pollution inutile de la face avant de la cellule.

Avantageusement, cette étape de formation de la couche de siliciure sacrificielle est réalisée avant l'étape de diffusion du phosphore dans le silicium. En effet le traitement thermique haute température, généralement
15 entre 800 et 900°C, qui permet la diffusion du phosphore dans le silicium (formation de l'émetteur) a un effet supplémentaire connu, de getter externe par ségrégation des impuretés métalliques contenues dans le silicium. Cet effet getter permet alors d'extraire le métal de la couche sacrificielle qui aurait pu s'introduire dans le volume du silicium dans l'étape de recuit de
20 siliciuration.

Un effet supplémentaire est obtenu en choisissant un métal tel que le nickel, permettant la formation d'une couche de siliciure riche en silicium. Le métal et la température de recuit sont alors choisis pour favoriser la formation de grains de métal petits devant le silicium. La taille des grains
25 de métal dépend aussi des conditions de durée, et de montée et descente en température. Le nickel sera alors déposé dans une épaisseur qui est un compromis entre la durée du dépôt et la disponibilité d'espèces métalliques (par exemple de l'ordre de 1 micron), et le recuit sera réalisé à une température de l'ordre de 900°C, permettant la formation d'un siliciure nickel
30 –silicium favorisant les couplages NiSi_2 plutôt que NiSi , compte tenue de la petite taille des grains de Nickel obtenue à cette température.

DEUXIEME EXEMPLE

Dans cet exemple, on utilise avantageusement comme étape de
35 siliciuration pour l'introduction de lacunes, l'étape de formation des contacts

métalliques en aluminium, en y appliquant les paramètres de contrôle du recuit permettant la formation lacunaire, c'est-à-dire une température plus élevée que la température habituellement utilisée dans l'étape de recuit commune aux contacts métalliques d'argent et d'aluminium et/ou une durée
5 de recuit plus longue (par exemple 1 heure au lieu de 10 secondes).

Cette étape d'introduction de lacunes par siliciuration s'intègre alors dans le processus de fabrication de la manière suivante :

-dépôt de la couche d'aluminium, et recuit à une température supérieure à 577°C, permettant de former le siliciure d'aluminium et les
10 lacunes dans le silicium. La durée du recuit est choisie en fonction du flux d'injection de lacunes, fonction des propriétés de l'aluminium, de la température de recuit appliquée, et du temps de précipitation ou d'agglomération de l'oxygène. Elle est supérieure à 1 minute.

-dépôt de la couche d'argent, et recuit rapide à haute température,
15 typiquement entre 800 et 850°C, pendant quelques secondes, pour former les métallisations en argent.

L'utilisation de l'étape de formation des métallisations en aluminium pour l'introduction de lacunes procure des avantages
20 supplémentaires. En effet, aux conditions de recuit du siliciure d'aluminium appliquées dans l'invention, et notamment à la température de recuit, d'au moins 577°C, l'aluminium vient doper localement le silicium en face arrière, ce qui a pour effet de former un champ répulsif en face arrière pour les porteurs photogénérés.

25 En outre, on a vu que la formation de l'alliage aluminium-silicium se produit en phase liquide. Cette phase liquide permet de piéger des impuretés métalliques contenues dans le silicium par ségrégation par effet getter externe. La ségrégation des impuretés métalliques contribue à améliorer le rendement de conversion de la cellule.

30 Ces effets bonus de formation d'un champ répulsif et d'effet getter contribuent à l'obtention d'une cellule photovoltaïque plus performante.

Il est possible de prévoir plusieurs étapes d'injection contrôlée de lacunes par siliciuration, avec un ou différents métaux, combinant les différents exemples de réalisation indiqués. De cette manière, on élargit la
35 palette des paramètres de contrôle (métaux, température, durée)

permettant de contrôler précisément le flux et la quantité de lacunes que l'on souhaite injecter.

Pour une introduction contrôlée de lacunes dans le silicium, utilisant la réaction d'un matériau avec le silicium, on peut aussi utiliser la nitruration du silicium. Une étape de nitruration du silicium est par exemple
5 nitruration du silicium. Une étape de nitruration du silicium est par exemple réalisée à une température de 1100°C sous azote. Cette mise en œuvre est particulièrement bien adaptée au silicium Cz.

Selon une deuxième mise en œuvre de l'invention, l'introduction
10 contrôlée de lacunes dans le substrat est réalisée par application d'une contrainte mécanique macroscopique, typiquement une flexion, sur le substrat silicium, pendant un recuit à une température favorisant la formation de lacunes dans le silicium, par exemple un recuit sous lampe flash, par exemple de 900°C à 1000°C pendant 10 à 30 secondes.

15

Selon une troisième mise en œuvre de l'invention, l'introduction contrôlée de lacunes dans le substrat est réalisée par implantation ionique d'hélium ou d'hydrogène, suivie d'un recuit. Cette étape d'implantation ionique est de préférence une implantation ionique par plasma, moins
20 coûteuse à mettre en œuvre.

L'étape d'implantation ionique d'hydrogène ou d'hélium favorise la création de nanocavités à la surface du silicium.

L'effet du recuit successif est de permettre à des lacunes de ces nanocavités de diffuser dans le volume du matériau.

Les paramètres de contrôle de cette étape d'introduction de
25 lacunes par implantation ionique sont alors, l'espèce ionique (hélium ou hydrogène), son flux, la température, et la durée du recuit. En cas d'implantation par plasma, ces paramètres de contrôle sont l'espèce ionique (hélium ou hydrogène), sa concentration, la température et la durée du
30 recuit. Par exemple on pourra avoir utilisé les paramètres de contrôle suivant : concentration (en hydrogène ou hélium) : $3 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³ sous 250 kev, suivi d'un recuit à 750°C pendant 1 heure sous flux d'argon.

Comme l'implantation ionique crée des défauts en surface, cette implantation ionique sera réalisée de préférence sur la face arrière du
35 silicium, de manière à ne pas dégrader les performances de la cellule.

Cette étape introduction de lacunes par implantation ionique et recuit peut être effectuée à n'importe quel moment du procédé de fabrication standard des cellules, mais au moins avant l'étape de recuit des contacts métalliques en argent, à cause de conditions de température du recuit après
5 implantation, non compatible avec les contraintes de recuit basse température de l'argent.

Dans un exemple de réalisation, l'étape d'implantation ionique en face arrière du substrat est réalisée après l'étape de diffusion de phosphore, et suivie du dépôt de la couche d'aluminium en face arrière, puis d'un recuit
10 pendant une durée supérieure à 1 minute, qui permet alors simultanément la reprise de contact aluminium sur le silicium, et l'injection des lacunes. Le processus standard reprend ensuite avec le dépôt de la couche d'argent et le recuit basse température associé.

Mais de préférence, elle sera réalisée avant la diffusion du
15 phosphore, ce qui permet une plus grande flexibilité sur le choix du couple de paramètres de contrôle du recuit (température, temps).

Un avantage supplémentaire est obtenu en préférant une implantation ionique d'hydrogène, plutôt que d'hélium, car les atomes d'hydrogène injectés ont pour effet de passiver électriquement les défauts
20 (étendus et ponctuels) présents dans le substrat silicium. Une implantation ionique d'hydrogène assistée par plasma permet avantageusement de réduire les coûts de mise en œuvre.

Selon une quatrième mise en œuvre de l'invention, l'introduction
25 contrôlée de lacunes dans le substrat est réalisée par irradiation laser, suivie d'un recuit successif.

L'irradiation laser a pour effet de générer des défauts cristallographiques étendus en surface du silicium. Lors du recuit successif, des lacunes diffusent à partir de ces défauts, dans le volume du silicium.
30 Comme précédemment pour l'implantation ionique, parce que l'irradiation crée des défauts en surface, on préfère irradier uniquement la face arrière de la cellule.

Cette étape introduction de lacunes par irradiation laser et recuit peut être effectuée à n'importe quel moment du procédé de fabrication
35 standard des cellules, mais avant l'étape de formation des contacts

métalliques avant et arrière de la cellule, à cause de conditions de température du recuit après implantation, non compatible avec les contraintes de recuit de l'argent.

Elle sera de préférence réalisée avant l'étape de diffusion de phosphore, ce qui permet une plus grande flexibilité sur le choix du couple
5 de paramètres de contrôle du recuit (température, temps).

Il peut aussi être envisageable d'effectuer l'irradiation laser de la face arrière d'une plaquette diffusée phosphore, de déposer la couche d'aluminium, et d'effectuer ensuite le recuit permettant simultanément la
10 formation du contact face arrière, et l'injection des lacunes. Le processus standard reprend ensuite avec le dépôt de la couche d'argent en face avant et le recuit associé pour former le contact métallique en face avant.

Les différents exemples de réalisation d'étapes d'introduction de
15 lacunes et leurs variantes de réalisation peuvent être utilisés en combinaison, dans des étapes successives.

Dans un perfectionnement applicable à chacune des variantes, les étapes de recuits permettant l'injection des lacunes peuvent être effectuées sous éclairage, ce qui a pour effet de favoriser la diffusion des
20 défauts ponctuels : les deux effets se combinent de manière favorable pour piéger l'oxygène interstitiel et limiter la formation de bore interstitiel.

Par ailleurs la présence d'hydrogène est connue pour accélérer la diffusion des complexes VO. Les étapes précédentes seront préférentiellement réalisées après un traitement permettant l'hydrogénation
25 du volume de la cellule. Ce peut être une étape d'hydrogénation prévue en standard dans le procédé, comme par exemple l'étape de formation d'une couche anti-reflet de nitrure de silicium riche en hydrogène (SiN-H) en standard.

L'invention qui vient d'être décrite permet de limiter l'amplitude de
30 la dégradation par effet LID de manière conséquente. En pratique il n'est pas possible de donner une valeur précise de cette limitation, parce que cette amplitude de la dégradation dépend aussi d'autres facteurs : d'autres impuretés contenues dans le silicium sont impliquées comme on l'a vu. La qualité de la cellule, c'est-à-dire ses performances en sortie de fabrication,
35 ont aussi une influence. L'amplitude des effets de LID est aussi variable d'un

procédé de cristallisation à l'autre, d'un type de charge de silicium à l'autre, d'une architecture de cellule à une autre. Mais on peut en donner un ordre de grandeur, pour une étape d'introduction de lacunes selon l'invention, à une température donnée.

5 Prenons par exemple une cellule formée à partir d'un substrat silicium monocristallin Cz fortement dopé en bore ($[B]=4\times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) dont la concentration en oxygène interstitiel est de $7\times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, selon un procédé standard ne mettant pas en œuvre l'invention. Cette concentration en bore est typiquement mesurée par effet Hall en température, ou par des
10 techniques de spectrométrie de masse (GDMS, ICP-MS). La concentration en oxygène interstitiel est typiquement mesurée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR.

Pour ces concentrations, et d'après les modélisations connues pour le silicium Cz, la durée de vie des porteurs minoritaires, avant
15 dégradation par effet LID, est de 80 μs . L'efficacité correspondante de la cellule, avant dégradation est alors de 17,3%.

Après dégradation, toujours selon l'art antérieur, et par une simulation, elle est de 16,1%. On a ainsi une perte en efficacité de près de 7% en relatif.

20 Une étape d'introduction des lacunes selon l'invention permet d'accélérer la diffusion de l'oxygène, plus précisément la diffusion de complexes VO. Cette diffusion entraîne une accélération de la précipitation de l'oxygène, jusqu'à atteinte de la limite de solubilité de l'oxygène dans le silicium. Cette cinétique de diffusion et précipitation de l'oxygène dépend de
25 la température sous laquelle cette diffusion s'opère, c'est-à-dire de la température appliquée pour la formation des lacunes. Comme la variation de la limite de solubilité de l'oxygène en fonction de la température est bien connue, on sait déterminer pour une température donnée appliquée dans l'étape d'introduction des lacunes, la teneur en oxygène interstitiel restant, et
30 par conséquent une valeur de la durée de vie des porteurs minoritaires après dégradation par effet LID. Par exemple, dans un silicium contenant au départ $7.10^{17} \text{ atomes/cm}^3$ d'oxygène, après étape de diffusion lacunaire sous 950°C, la teneur en oxygène interstitiel restant est de 10^7 atomes/cm^3 . On peut ainsi déterminer le rendement de conversion après dégradation. C'est
35 ce que représente la courbe 6 sur la figure 2, qui montre la valeur du

rendement de conversion après dégradation, obtenue avec l'invention, en fonction de la température sous laquelle la formation de lacunes est opérée. La valeur avant dégradation (courbe pointillée du haut) estimée à 17,3.%, et la valeur après dégradation quand l'invention n'est pas mise en œuvre
5 (courbe pointillée en bas), estimée à 16,1%, sont aussi représentées.

On observe qu'avec une température de recuit pour la formation des lacunes de 950°C, la perte d'efficacité absolue est de 0,1% (17,3-17,2) quand elle est de 1,2% sans l'invention, soit de 0,6% en relatif. Dans cet exemple, on limite ainsi de près d'un facteur 10 les pertes dues à la
10 dégradation. Des résultats comparables sont obtenus quel que soit le procédé de formation lacunaire utilisé, en fonctions des paramètres de contrôle, et notamment, la température et/ou la durée.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque à partir d'un substrat silicium cristallin, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'introduction contrôlée de lacunes dans le substrat silicium.

5 2. Procédé de fabrication d'une cellule photovoltaïque selon la revendication 1, dans lequel une étape d'introduction de lacunes comprend une ou plusieurs étapes parmi les étapes suivantes : siliciuration, nitruration, implantation ionique, irradiation laser, contrainte mécanique en flexion appliquée sur une face du substrat silicium, en combinaison avec une
10 température favorisant la formation lacunaire dans le substrat.

3. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel une étape d'introduction de lacunes est une étape utilisant un matériau réagissant avec du silicium sur une face du substrat, sous une température
15 favorisant une formation de lacunes dans le substrat.

4. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel ladite étape utilisant un matériau réagissant avec du silicium est une étape de nitruration, à une température favorisant une formation de lacunes dans
20 le substrat.

5. Procédé de fabrication selon la revendication 3, dans lequel ladite étape utilisant un matériau réagissant avec du silicium est une étape de formation d'au moins une couche d'un siliciure, comprenant un dépôt
25 d'une couche métallique suivi d'un recuit à une température favorisant une formation de lacunes dans le substrat.

6. Procédé de fabrication selon la revendication 5, dans lequel ladite étape comprend la formation d'au moins une couche de siliciure sacrificielle.
30

7. Procédé de fabrication selon la revendication 6, dans lequel une couche de siliciure sacrificielle est réalisée en face arrière du substrat.

5 8. Procédé de fabrication selon la revendication 7, dans lequel le métal du siliciure est le nickel, et le recuit est formé à une température de l'ordre de 900 °C.

9. Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la diffusion de phosphore dans le substrat pour former un émetteur est réalisée
10 après retrait de la couche de siliciure sacrificielle.

10. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel une étape d'introduction des lacunes comprend une étape d'application d'une contrainte mécanique macroscopique sur le substrat sous une
15 température favorisant une formation de lacunes dans le substrat.

11. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel une étape d'introduction contrôlée de lacunes dans le substrat silicium comprend une étape d'irradiation laser suivie d'un recuit à une température
20 favorisant une formation de lacunes dans le substrat.

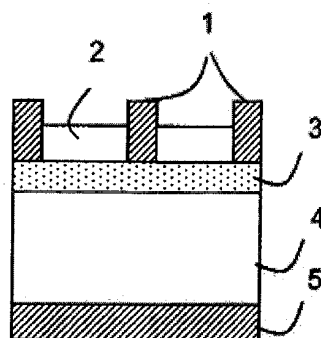
12. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel une étape d'introduction contrôlée de lacunes dans le substrat silicium comprend une étape d'implantation ionique d'hélium ou d'hydrogène suivie
25 d'un recuit à une température favorisant une formation de lacunes dans le substrat.

13. Procédé de fabrication selon la revendication 12, dans lequel l'étape d'implantation ionique, est une étape d'implantation d'hydrogène
30 assistée par plasma.

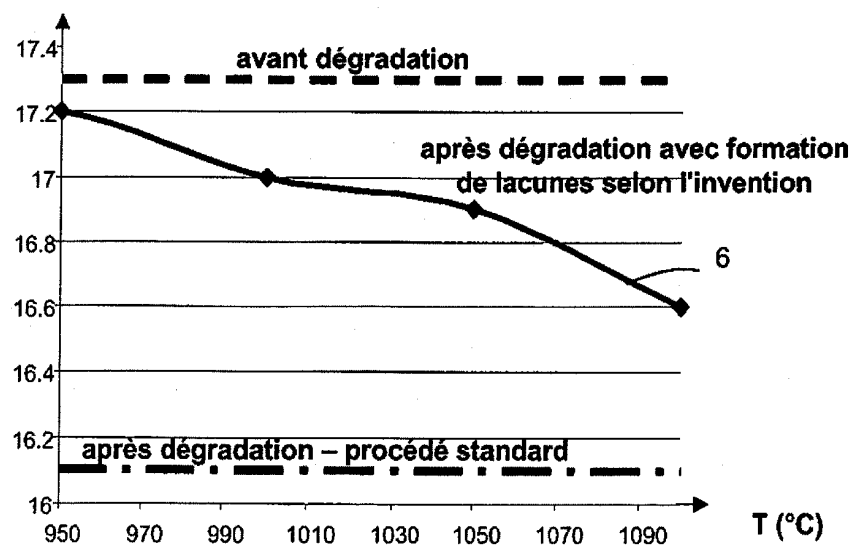
14. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel une étape d'hydrogénation est réalisée avant l'étape ou les étapes d'introduction de lacunes.

15. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape ou les étapes d'introduction de lacunes sont réalisées sous éclairage de la cellule.

1/1

Fig. 1**Fig. 2**

Rendement de conversion (%)





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 743078
FR 1058997

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2003/207044 A1 (SOPORI BHUSHAN L [US]) 6 novembre 2003 (2003-11-06)	1-3,5, 11,15 6-10	H01L31/18
Y	* alinéa [0002] * * alinéa [0006] - alinéa [0007] * * alinéa [0035] - alinéa [0037]; figure 1 * * alinéa [0039] - alinéa [0041]; figures 1,2 * * alinéa [0046] * * revendications 1,2 *		
X	FR 2 906 403 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 28 mars 2008 (2008-03-28)		
Y	* page 1, ligne 7 - page 3, ligne 25; figures 1A-1E * * page 10, ligne 1 - ligne 6 *	1-5,14 6-10	
X	LIU C ET AL: "Enhancement of He-induced cavities in silicon by hydrogen plasma treatment", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 23, no. 3, 20 mai 2005 (2005-05-20), pages 990-994, XP012080003, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.1897710	1,2,12, 14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* abrégé * * page 990 - page 991; figure 3 * * page 993, Chapitre V *		12,13
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2011		Klopfenstein, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 743078
FR 1058997

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DUBOIS S ET AL: "Is impurity gettering or passivation by hydrogen the improvement key of mc-Si solar cells during processing steps?", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 159-160, 15 mars 2009 (2009-03-15), pages 239-241, XP026109128, ISSN: 0921-5107, DOI: 10.1016/J.MSEB.2008.10.055 [extrait le 2008-11-29]	1-5,14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	* abrégé * * page 239 * * Chapitre 5 *	6-10	
X	----- DUBOIS S ET AL: "Influence of iron contamination on the performances of single-crystalline silicon solar cells: Computed and experimental results", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 100, no. 2, 26 juillet 2006 (2006-07-26), pages 024510-1-024510-7, XP012089526, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.2218593	1-5,14	
Y	* abrégé * * page 024510-3-page 024510-4, colonne de gauche, Chapitres III et III.A * * pages 024510-5, colonne de droite * ----- -/--	6-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2011		Klopfenstein, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 743078
FR 1058997

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	V. G. ZAVODINSKY ET AL: "Effects of pressure and hydrogen on the formation of vacancies and divacancies in crystalline silicon", SEMICONDUCTORS, vol. 38, no. 11, 1 novembre 2004 (2004-11-01), pages 1241-1244, XP55010393, ISSN: 1063-7826, DOI: 10.1134/1.1823052 * page 1242, chapitre 3.3 * * page 1243; figure 1 *	10	
Y	JP 11 074275 A (NEC CORP) 16 mars 1999 (1999-03-16) * abrégé *	12,13	
A	DE WOLF S ET AL: "Solar cells from upgraded metallurgical grade (UMG) and plasma-purified UMG multi-crystalline silicon substrates", SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 72, no. 1-4, 1 avril 2002 (2002-04-01), pages 49-58, XP004339749, ISSN: 0927-0248, DOI: 10.1016/S0927-0248(01)00149-0 * Page 50, Chapitre 2 - figure 1 * * page 55 - page 57; tableau 3 *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 octobre 2011		Klopfenstein, P	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1058997 FA 743078**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-10-2011**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003207044 A1	06-11-2003	AUCUN	

FR 2906403 A1	28-03-2008	EP 1903616 A2	26-03-2008
		JP 2008078662 A	03-04-2008
		US 2008075840 A1	27-03-2008

JP 11074275 A	16-03-1999	JP 3178664 B2	25-06-2001
