



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 889.877

Classif. Internat.: C23C/H07L

Mis en lecture le: 01 -12- 1981

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu le procès-verbal dressé le 6 août 19 81 à 15 h00
au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : SOLAREX CORPORATION,
Rockville, Maryland, (Etats-Unis-d'Amérique) ...

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé pour appliquer un revêtement antiréfléchissant et/ou diélectrique pour des cellules solaires,

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 31 août 19 81

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

DC/FF-Série 9 - Cde 52970
B 74 697 RD

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite

SOLAREX CORPORATION

ayant pour objet: Procédé pour appliquer un revêtement
antiréfléchissant et/ou diélectrique
pour des cellules solaires

Qualification proposée: BREVET d'INVENTION

La présente invention est relative à un procédé pour appliquer un revêtement antiréfléchissant et/ou diélectrique pour des cellules solaires, lesdits revêtements ayant pour but d'atténuer la réflexion de la lumière utile dirigée contre la surface éclairée de la cellule solaire.

On peut fabriquer des dispositifs semi-conducteurs à partir de silicium cristallin, le silicium, souvent sous la forme d'une plaquette, ayant été dopé avec un certain type d'impureté amenant la plaquette de silicium à adopter une polarité spécifique. Selon l'impureté introduite le silicium devient un matériau de type p ou de type n. Si l'on use un dopant tel que le bore, la plaquette de silicium est de type p, tandis que l'usage d'un dopant tel que le phosphore produit le type n. Une jonction est ensuite formée en diffusant dans la plaquette une impureté de conductivité de type opposé à celle de l'impureté avec laquelle la plaquette a été précédemment dopée.

Une jonction ayant été établie, l'énergie rayonnante, habituellement sous la forme de lumière frappant la surface, est rapidement absorbée à mesure qu'elle pénètre dans le matériau semi-conducteur (silicium) engendrant des électrons libres et des trous en paires. Les porteurs minoritaires des paires électron-trou dans la zone où ils sont engendrés, soit se recombinent avec les porteurs majoritaires, soit traversent la jonction p-n. Les porteurs minoritaires qui traversent la jonction p-n amènent la plaquette à être polarisée, les électrons étant attirés vers la région (négative) de type n et les trous dans la région (positive) de type p. Cette polarisation donne naissance à un courant électrique utile qui circule lorsque les deux régions sont reliées extérieurement par un conducteur électrique. Les connexions électriques sont habituellement faites à des conducteurs qui ont généralement la forme d'une grille métallique placée sur la surface de la cellule devant être exposée à la lumière et un contact métallique sur l'autre surface, arrière de la plaquette.

Un critère important dans l'obtention d'un rendement maximal d'un dispositif photovoltaïque, c'est-à-dire la puissance de sortie mesurée en pourcentage de la puissance d'entrée est l'absorption maximale de l'énergie lumineuse quelles que soient les conditions de lumière disponible. Le rendement de la cellule solaire est cependant limité par un phénomène optique connu par lequel une partie de la lumière (à la fois utile et non utile)

21

frappant la surface supérieure (grille) de la cellule solaire est partiellement réfléchi depuis la cellule solaire. Pour réduire le problème de la réflexion de la lumière, il est de pratique courante d'utiliser un revêtement antiréfléchissant placé sur la surface de grille de la cellule solaire à travers laquelle pénètre la lumière.

Pour fonctionner de manière satisfaisante, le revêtement antiréfléchissant doit posséder entre autres choses, certaines propriétés optiques. En ce qui concerne l'une de ces propriétés optiques, le revêtement antiréfléchissant doit réduire la réflexion de la lumière utile. Dans des applications où un "couvercle" est placé sur le revêtement antiréfléchissant pour empêcher l'endommagement de la cellule solaire, tel qu'une lame de quartz dans des applications spatiales ou une encapsulation transparente pour des applications terrestres, l'indice de réfraction du revêtement antiréfléchissant doit être compris entre celui du matériau du couvercle et celui de la cellule sous-jacente. Cela réduit la quantité de lumière réfléchi. En ce qui concerne une autre propriété optique, à savoir sa propriété d'absorption, le revêtement antiréfléchissant ne doit pas absorber la lumière utile mais doit permettre le passage de cette lumière à la cellule solaire sous-jacente. L'usage d'un matériau antiréfléchissant particulier est donc dépendant de l'indice de réflexion de la cellule solaire sous-jacente et de la lame de couvercle ainsi que des longueurs d'ondes de la bande d'absorption de la cellule solaire.

Dans le brevet U.S. n° 3.922.774 se trouve décrit un procédé pour placer un revêtement antiréfléchissant sur une plaquette de silicium dans lequel du tantale métallique est évaporé au moyen d'un faisceau d'électrons, le tantale métallique étant ensuite oxydé thermiquement ou de façon anodique sur la plaquette de silicium pour former du pentoxyde de tantale, Ta_2O_5 .

Dans le brevet U.S. n° 3.533.850 se trouve décrit un procédé pour appliquer un matériau antiréfléchissant, à savoir du Ta_2O_5 en évaporant le pentoxyde de tantale directement sur la surface d'impact de lumière de la cellule solaire. Le revêtement produit par ce procédé possède toutefois un indice de réfraction qui est bien inférieur à la valeur désirée.

On a également rencontré des difficultés lors de la production de revêtement antiréfléchissant sur des cellules

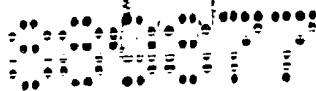


solaires au silicium en utilisant le procédé décrit dans le brevet U.S. n° 3.922.774. Les difficultés rencontrées dans ce procédé résident dans le contrôle de l'épaisseur de la couche de pentoxyde de tantale formée à partir du tantale élémentaire déposé.

5 Dans un procédé décrit dans le brevet U.S. n° 4.156.622, un revêtement antiréfléchissant de pentoxyde de tantale est produit par l'évaporation par faisceau d'électrons d'un mélange de tantale élémentaire et d'un oxyde de tantale suivie par l'oxydation de la couche déposée en pentoxyde de tantale. Ce procédé a
10 dans une moindre mesure le même inconvénient portant sur la difficulté de contrôler l'épaisseur du revêtement, de nécessiter des grands besoins en énergie pour le dépôt et également de nécessiter des vides poussés pendant la mise en oeuvre.

Dans le cadre de la présente invention, on propose un
15 procédé de dépôt de revêtement antiréfléchissant et/ou diélectrique sur des substrats de silicone par dépôt de vapeur chimique. Le procédé selon l'invention élimine les inconvénients mentionnés ci-dessus des procédés antérieurs utilisant le dépôt de métal. En outre, la présente invention offre les avantages d'être plus
20 facile à contrôler et de nécessiter moins d'énergie pour le dépôt. Un avantage supplémentaire offert par l'invention est que le procédé, contrairement à la plupart des autres procédés nécessitant des vides poussés, est normalement effectué sous des conditions atmosphériques.

25 Selon l'invention, un halogénure ou un alcoolate métallique est amené par chauffage à l'état de vapeur et lorsque la vapeur vient en contact avec l'oxygène à proximité immédiate de la surface d'un substrat de silicium chauffé, ou sur celle-ci, il se forme un oxyde qui se dépose sur le substrat de silicium. Le
30 revêtement formé ne nécessite pas de traitement thermique ultérieur pour transformer le revêtement en un revêtement dur, d'indice élevé, de bonne qualité optique et chimiquement stable. L'ion métallique destiné à être utilisé dans la présente invention est choisi dans le groupe formé du tantale, du niobium, du titane, du zirconium, de l'yttrium et du hafnium. L'ion halogénure est choisi
35 dans le groupe comprenant les chlorures, bromures ou iodures et l'alcoolate comporte de préférence 1 à 6 atomes de carbones, tels que les méthylates, les éthylates, les propylates, les isopropylates, les pentylates et les hexylates, notamment l'éthylate de



tantale, l'éthylate de titane, l'isopropylate de titane, l'isopropylate de zirconium, le n-propylate de zirconium et le n-pentylate de zirconium.

Dans un mode de mise en oeuvre préféré du procédé de l'invention, un chlorure métallique choisi dans le groupe constitué par le chlorure de tantale, le chlorure de niobium, le tétrachlorure de titane, le chlorure de zirconium, le chlorure d'yttrium et le chlorure de hafnium est chauffé jusqu'à sa phase de vapeur. La vapeur est ensuite transportée par elle-même ou en mélange avec un gaz réducteur à travers des dispositifs conventionnels à une buse de distribution qui la dirige vers la surface d'impact de lumière d'un substrat de silicium chauffé. En même temps que la vapeur de chlorure métallique vient en contact avec le substrat de silicium, le substrat est également mis en contact avec un courant d'oxygène. Ce processus oxyde le chlorure métallique en oxyde et dépose l'oxyde sur le substrat de silicium.

Les vapeurs de composé métallique peuvent être combinées avec un milieu gazeux légèrement réducteur tel que le méthanol, l'azote et le mélange d'azote et d'hydrogène connu sous la dénomination de "forming gas". L'usage d'un milieu gazeux légèrement réducteur en liaison avec la vapeur de composé métallique favorise le transport de la vapeur jusqu'à la zone de réaction et le contrôle du caractère du milieu gazeux dans la zone de réaction. Une atmosphère réductrice est également utile pour empêcher une oxydation prématurée de la vapeur, c'est-à-dire autre que celle se produisant sur la surface de la plaquette de silicium.

La stoechiométrie de la couche d'oxyde déposée sur le substrat de silicium est contrôlée par la composition de l'atmosphère dans la zone de réaction, c'est-à-dire la concentration du composé métallique de l'oxygène et du milieu réducteur et la température de réaction.

La température de la zone de réaction, c'est-à-dire la température à laquelle est chauffé le substrat de silicium est d'environ 325°C et de préférence dans la plage approximative de 325°C à 450°C.

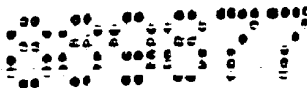
Théoriquement, l'oxyde métallique déposé sur le substrat de silicium s'approche de son état d'oxydation le plus stable qui est le pentoxyde pour le tantale et le niobium, MO_2 pour le titane, le hafnium et le zirconium, et Y_2O_3 pour l'yttrium. Plus sont élevés la température de la zone de réaction et le rapport

SECRET

de l'oxygène au composé métallique, plus le produit sera proche de sa composition stoechiométrique.

L'épaisseur du revêtement peut être déterminée par les différents instruments connus existants pour cet usage. L'épaisseur du revêtement peut varier mais elle est de préférence d'environ un quart de la longueur d'onde de l'énergie lumineuse possédant une longueur d'onde dans la gamme d'environ 0,5 à 0,75 micron. Pour le pentoxyde de tantale, cette épaisseur est dans la plage d'environ 550Å à environ 650Å. L'épaisseur pour les autres oxydes métalliques est également dans cette plage générale mais peut varier légèrement d'une extrémité ou l'autre de la plage.

Bien que l'invention ait été décrite en liaison avec des modes de mise en oeuvre particuliers, il est bien évident qu'elle n'y est nullement limitée et qu'on peut lui apporter de nombreuses variantes et modifications sans pour autant sortir ni de son cadre ni de son esprit.



REVENDICATIONS

1. Procédé pour appliquer un revêtement antiréfléchissant à une surface d'une cellule solaire, ladite surface étant destinée à absorber la lumière frappant sur elle, caractérisé par le fait qu'il consiste :
 - 1°/ à chauffer ladite surface à une température supérieure à environ 325°C et à
 - 2°/ diriger à partir de sources séparées
 - a) une vapeur d'un composé métallique choisi dans le groupe comportant un halogénure métallique ou un alcoolate métallique seul ou en combinaison avec un gaz réducteur et
 - b) de l'oxygènevers ladite surface de telle manière qu'une couche antiréfléchissante de l'oxyde correspondant se dépose sur ladite surface de silicium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit composé métallique est un halogénure métallique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ledit halogénure métallique est choisi dans le groupe comprenant le chlorure de tantale, le chlorure de niobium, le tétrachlorure de titane, le chlorure de zirconium, le chlorure d'yttrium et le chlorure de hafnium.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ladite couche antiréfléchissante présente une épaisseur comprise entre environ 550Å et environ 650Å.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite vapeur d'halogénure métallique est du chlorure de tantale.
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite vapeur d'halogénure métallique est du chlorure de niobium.
7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite vapeur métallique est le tétrachlorure de titane.
8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la plaquette de silicium est chauffée à une température comprise entre environ 325°C et environ 450°C.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la vapeur de composé métallique est mélangée avec un gaz réducteur choisi dans le groupe comprenant le méthanol, l'azote et le mélange d'azote et d'hydrogène connu sous la dénomination de

"forming gas".

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ledit composé métallique est un halogénure métallique.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ladite vapeur d'halogénure métallique est le chlorure de tantale.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ladite vapeur d'halogénure métallique est le tétrachlorure de titane.

13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ladite vapeur d'halogénure métallique est le chlorure de niobium.

14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ladite plaquette de silicium est chauffée à une température comprise entre environ 325°C et 450°C.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit composé métallique est un alcoolate métallique.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que ledit alcoolate métallique est choisi dans le groupe comprenant l'éthylate de tantale, l'éthylate de titane, l'isopropylate de titane, l'isopropylate de zirconium, le n-propylate de zirconium et le n-pentylate de zirconium.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que ladite couche antiréfléchissante présente une épaisseur comprise entre environ 550Å et environ 650Å.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit alcoolate métallique est l'éthylate de titane.

19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que ledit alcoolate métallique est l'éthylate de tantale.

20. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que ladite plaquette de silicium est chauffée à une température comprise entre environ 325°C et environ 450°C.

BRUXELLES, le 6 AOUT 1981

P. Pon

Solarex Corporation

P. Pon BUREAU D'INVENTION