

N°

83.8.83

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

du 10 décembre 1981

Titre délivré : - 1 SEP. 1983



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

L'Etat Belge, représenté par le Secrétaire Général des Services de la Programmation de la Politique Scientifique, rue de la Science 8, Bruxelles, Belgique, représenté par Monsieur Charles Munchen à Luxembourg, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce dix décembre 1980 quatre-vingt-un à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : "Procédé de fabrication de dispositifs semi-conducteurs et dispositifs semi-conducteurs ainsi obtenus" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 9 décembre 1981

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. une planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 10 décembre 1981

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l(es) inventeur(s) est (sont) : Louis FRISSON, Opheersstraat 50D, Heers - Robert JAUSSENS, Gesthuisstraat 72, Geel - Mia HONORE, Schueremanslaan, Kortenberg - Robert Pierre MERTENS, Koetsiersweg 50, Linden - Roger VAN OVERSTADTEN, Leendold III laan 55, Heverlee, tous les 5 en Belgique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6) // déposée(s) en (7) // le // (8)

au nom de // (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10) 11a, boulevard Prince-Henri

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, avec ajournement de cette délivrance à dix-huit mois. (11)

Le mandataire

Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

10 décembre 1981

à 15.00 heures

Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

A 197

(1) Nom, prénom, firme, adresse -- (2) s'il a lieu représenté par un agissant en qualité de mandataire -- (3) date du dépôt en toutes lettres -- (4) titre de l'invention -- (5) noms et adresses -- (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité -- (7) pays -- (8) date -- (9) déposant originaire -- (10) adresse -- (11) 6, 12 ou 18 mois.

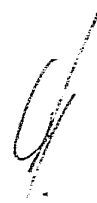
M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
BREVET D'INVENTION

au nom de :

"L'Etat belge, représenté par le Secrétaire Général des
Services de Programmation de la Politique Scientifique"

pour :

"Procédé de fabrication de dispositifs semi-conducteurs et
dispositifs semi-conducteurs ainsi obtenus".



La présente invention est relative à un procédé de fabrication de dispositifs semi-conducteurs, et en particulier de cellules solaires photovoltaïques, comportant une face avant photosensible, destinée à être exposée au rayonnement solaire, et une face arrière agencée pour réaliser un contact ohmique, ainsi qu'aux dispositifs semi-conducteurs ainsi obtenus.

Les cellules solaires sont des dispositifs semi-conducteurs d'une structure très simple et sont généralement constituées d'une tranche ou lame de silicium monocristalline de type p, dans laquelle on a fait diffuser jusqu'à une faible profondeur, une impureté donatrice, de manière à réaliser une zone de type n, photosensible, normalement destinée à être exposée au rayonnement solaire, et à réaliser une jonction n-p à faible profondeur. Si le rayonnement solaire tombe sur la face avant ou supérieure de la cellule solaire, la lumière sera absorbée par la matière et produira des trous, c'est-à-dire des vides dans les couches d'électrons de valence. Le champ électrique interne à la jonction n-p est d'une polarité telle que les porteurs minoritaires sont entraînés vers la jonction. Ce processus établit une charge excédentaire, provoquant une différence de potentiel d'environ 500 à 600 mV entre le silicium de type n et de type p. Lorsque la cellule est reliée à un circuit extérieur, un courant s'établira. Pour réaliser un contact électrique sur la face avant ou supérieure de la cellule solaire, on y dépose une couche de matière conductrice sous la forme de grille ou de peigne. La connexion à la face arrière ou inférieure est réalisée au moyen d'une pellicule

métallique recouvrant la surface entière.

Les spécialistes utilisent actuellement la technique sérigraphique pour la fabrication de cellules solaires. L'introduction de la technique sérigraphique est motivée par l'expérience acquise au cours de la période de 1975-1978 lorsqu'il est apparu que les méthodes conventionnelles de fabrication, en particulier lorsqu'il est apparu que la réalisation par évaporation du patron ou modèle métallique sur la face antérieure des cellules, au travers d'un masque, n'étaient pas appropriées à la fabrication sur une grande échelle de cellules solaires. Ceci vaut aussi bien pour la capacité de production et le rendement en matériaux qu'en ce qui concerne les frais d'investissement.

On a tout d'abord tenté d'appliquer des contacts ou électrodes métalliques aux surfaces inférieure et supérieure en utilisant des méthodes sérigraphiques. Les premières expériences, ainsi que les résultats livrés par la littérature indiquaient que les matériaux qui provoquaient le moins de problèmes étaient l'argent pour la partie avant et l'aluminium pour la partie arrière des cellules solaires n-p. Il est apparu déjà au cours des premières expériences que les meilleurs rendements étaient obtenus lorsque l'on appliquait des encres métalliques sur la partie avant après avoir recouvert la cellule d'une couche antiréfléchissante. La pâte sur la partie avant ou antérieure se diffusait donc au travers de cette couche antiréfléchissante au cours de la cuisson et formait donc avec le silicium un contact ohmique faible.

L'application de la pâte d'aluminium en tant que

telle sur la surface arrière ne posait pas de problème important, mais on obtenait un contact qui ne pouvait pas ou ne pouvait qu'être difficilement soudé. Une première possibilité de pallier à cet inconvénient a consisté en l'application d'une couche d'étain par électroplacage pour obtenir des contacts soudables. Cette technique consiste à appliquer une couche de cuivre par électroplacage sur la couche d'aluminium et de plonger ensuite la cellule dans un bain de soudure. L'électroplacage de cuivre se fait à l'aide de sulfate de cuivre, d'acide sulfurique et de quelques additifs en vue d'améliorer l'électroplacage. Cette méthode présente un grand avantage, notamment par le fait que les cellules présentent une très petite résistance en série et donc un facteur de charge élevé. Toutefois, dans de nombreux cas, cet avantage ne contrebalance pas les nombreux inconvénients liés à cette technologie. La production de cellules solaires par ces techniques d'électroplacage et de bain de soudure s'est avérée fort faible, et cela en partie en raison des nombreuses cellules brisées que l'on obtient lors du chargement et du déchargement du bain d'électroplacage et en raison également de la mauvaise adhérence de la métallisation des cellules. D'autres inconvénients résultent du fait que cette technologie ne peut que difficilement être automatisée et qu'elle est donc coûteuse et relativement compliquée, et en outre que de grandes quantités d'acide doivent continuellement être évacuées, ce qui provoque des problèmes de pollution. Une autre solution consiste, pour effectuer le contact avec la couche de silicium du côté p, en l'utilisation de pâtes d'aluminium à base de poudre d'argent,

métal qui a l'avantage d'offrir une excellente soudabilité. Toutefois, en raison de l'interaction entre l'aluminium et l'argent, au cours du procédé thermique, il se produit un alliage présentant de mauvaises caractéristiques de soudabilité.

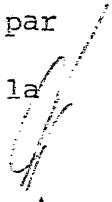
La présente invention consiste à remédier aux inconvénients susmentionnés des dispositifs semi-conducteurs existants, et à prévoir un procédé industriellement et économiquement valable permettant d'améliorer la production des dispositifs semi-conducteurs, et en particulier des cellules solaires photovoltaïques ainsi que leur rendement comparativement aux traitements classiques, grâce à la métallisation de la face arrière de ces dispositifs ou cellules à l'aide d'un double procédé sérigraphique. Le procédé de l'invention, tout en permettant d'éviter la formation sur la face arrière du dispositif semi-conducteur d'un alliage présentant de faibles caractéristiques de soudabilité, se caractérise également par sa remarquable possibilité d'automatisation et par les faibles frais d'installation qu'il engendre, le même appareillage pouvant être utilisé aussi bien pour la formation de la jonction que pour la métallisation, ainsi que par la quantité relativement faible de déchets chimiques qu'il provoque.

A cet effet, suivant l'invention, on réalise la jonction sur la face avant de la tranche de substrat semi-conducteur, tel que du silicium, par diffusion dans celle-ci d'une matière de dopage, on enduit la face avant dopée d'une couche de matière antiréfléchissante, on recouvre par sérigraphie la couche de matière antiréfléchissante d'une couche

de pâte à base d'argent, on soumet la pâte à base d'argent à un traitement thermique contrôlé, on applique par sérigraphie sur au moins une partie importante de la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur une première couche formée d'une pâte d'aluminium, et on applique par sérigraphie sur la première couche à l'aluminium, une seconde couche dont le taux de couverture est compris entre 10 et 40% formée soit d'une pâte à base d'argent et de palladium dont la teneur en palladium est d'au moins 25% en poids, auquel cas la première couche à l'aluminium est appliquée sur la totalité de la face arrière précitée, soit d'une pâte d'argent, auquel cas la première couche à l'aluminium est appliquée sur une partie importante de la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur, et la seconde couche à l'argent est appliquée dans des ouvertures pratiquées dans la première couche de pâte à l'aluminium, en veillant à ce qu'un recouvrement suffisant de la pâte à l'aluminium soit assuré, les première et seconde couches susdites étant soumises à un traitement thermique contrôlé après leur application.

Suivant une forme de réalisation préférée, la seconde couche de pâte à l'argent est appliquée dans les ouvertures de la première couche de pâte à l'aluminium ainsi que sur la portion de surface de cette première couche entourant les ouvertures précitées.

Suivant une autre forme de réalisation de l'invention, on réalise une jonction sur la face avant de la tranche de substrat semi-conducteur, tel que du silicium, par diffusion dans celle-ci d'une matière de dopage, on enduit la



face avant dopée d'une couche de matière antiréfléchissante, on recouvre par sérigraphie la couche de matière antiréfléchissante d'une couche de pâte à base d'argent, on soumet la pâte à base d'argent à un traitement thermique contrôlé, on applique par sérigraphie sur la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur une première couche formée d'une pâte d'argent dont le taux de couverture est compris entre 10% et 40%, et on applique par sérigraphie sur la partie de la face arrière non recouverte de pâte d'argent et sur une portion de la première couche à l'argent une seconde couche formée d'une pâte d'aluminium, les première et seconde couches susdites étant soumises à un traitement thermique contrôlé après leur application.

Suivant une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, après leur application, les première et seconde couches précitées sont chacune respectivement séchées à une température de l'ordre de 150°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes et ensuite soumises à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650° à 800°C, ou bien elles sont ensuite soumises simultanément après le séchage de la seconde couche à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650° à 800°C, la température de cuisson maximale, dans les deux cas, étant maintenue pendant environ 8 à 10 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/min.

Suivant une autre forme de réalisation de l'invention, la jonction précitée est effectuée par diffusion à partir



d'une couche de pâte dopée au phosphore appliquée par sérigraphie sur la face avant de la tranche de substrat semi-conducteur, la pâte dopée au phosphore comprenant un composé de phosphore choisi parmi l'acide polyphosphorique et les esters d'acide polyphosphorique, un solvant, tel que par exemple l'acétate de butylcarbitol, l'acétate de butylcellulose, les éthers d'éthylèneglycol ou les éthers de diéthylèneglycol, et de la silice colloïdale, la teneur en phosphore de la pâte étant de préférence comprise entre environ 10 et 15% en poids.

Suivant encore une autre forme de réalisation préférée, la couche de pâte à base d'argent recouvrant la couche de matière antiréfléchissante contient environ de 3 à 6% en poids d'étain.

Suivant une forme de réalisation particulièrement avantageuse, après son application, on sèche la couche de pâte d'argent à l'étain à une température de l'ordre de 100°C pendant une durée d'environ 10 minutes et on la soumet ensuite à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale d'environ 780°C à 820°C, la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 5 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

L'invention englobe également les dispositifs semi-conducteurs, en particulier les cellules solaires photovoltaïques, obtenus par le procédé susdit.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description des dessins, annexés au présent mémoire, qui illustrent le procédé susdit, et qui représentent

à titre d'exemple non limitatif, deux formes de réalisation particulières de cellules solaires photovoltaïques suivant l'invention.

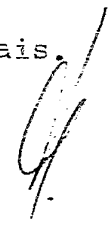
La figure 1 est une vue en coupe schématique de la partie arrière d'une cellule solaire suivant l'invention.

La figure 2 est une vue en coupe schématique d'une autre forme de réalisation de partie arrière de cellule solaire suivant l'invention.

La figure 3 est une vue en coupe schématique d'encore une autre forme de réalisation de partie arrière de cellule solaire suivant l'invention.

Dans les différentes figures, les mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

La description qui suit se référera d'une manière spécifique à la fabrication de cellules solaires à base de silicium. Il est évident que la plupart des phases du procédé de l'invention peuvent également être appliquées à la fabrication d'autres composants semi-conducteurs tels que, par exemple, des cellules solaires en d'autres matériaux que le silicium, des composants générateurs de puissance et, d'une manière générale, lorsqu'il est question de combiner les technologies relatives aux semi-conducteurs et aux films épais.



Les tranches de silicium, généralement d'un diamètre d'environ 7,62 cm et d'une épaisseur d'environ 300 microns sont, dans une première phase, attaquées par polissage en vue d'obtenir une surface parfaitement plane et exempte de toute impureté et de protubérance dues au sciage en surface. L'attaque chimique est, du point de vue économique, généralement plus intéressante que le polissage mécanique. De plus, cette opération prend moins de temps. Lors de l'attaque chimique, les tranches de silicium sont plongées dans un bain d'attaque à base d'acide nitrique, de fluorure d'hydrogène et d'acide acétique glacial. Un bain d'attaque particulièrement approprié répondra, à cet effet, à la composition suivante : 64% d'acide nitrique (à 65%), 16% de fluorure d'hydrogène (à 48%) et 20% d'acide acétique glacial. Le temps de réaction dépend de la température du liquide et de la quantité de liquide ayant réagi. Après l'attaque chimique, les tranches ou lames de silicium sont séchées dans des vapeurs d'acétone. La température de l'acétone est généralement comprise entre 50°C et 55°C. Cette opération a lieu en maintenant les tranches au-dessus d'un bain d'acétone. Toutefois, la prudence est recommandée en raison de l'inflammabilité de l'acétone.

Après cette première attaque, on obtient des tranches ayant une épaisseur d'environ 250 à 300 microns. Les tranches sont marquées à l'aide d'un diamant afin de déterminer la face avant ou antérieure.

On peut réaliser une jonction sur la face avant de ces tranches de silicium, de deux manières différentes.

La première technique consiste à réaliser la jonction par diffusion en phase gazeuse ; cette technique est actuellement parfaitement mise au point et bien connue des spécialistes. La seconde technique, ainsi qu'on l'a déjà précisé précédemment, consiste à former la jonction par diffusion à partir d'une pâte appliquée par sérigraphie ; cette technique a été sensiblement améliorée dans le cadre de la présente invention et a donné, dans certaines conditions, de meilleurs résultats et rendements que la technique par diffusion en phase gazeuse. Ces deux techniques sont décrites ci-après.

a) Formation d'une jonction par diffusion à partir de la phase gazeuse :

Une première étape dans la formation d'une jonction consiste en le nettoyage à l'acide nitrique à une température d'environ 80°C. Le but de cette opération est de s'assurer que la surface est complètement propre de telle sorte que la diffusion puisse avoir lieu de façon aussi homogène que possible sur la surface totale et d'empêcher que certaines impuretés ne pénètrent dans le silicium au cours du processus de diffusion, processus qui est réalisé à une température très élevée. Afin d'éliminer l'oxyde qui se développe au cours du nettoyage, les tranches de silicium sont, par exemple, plongées successivement dans une solution à 5% de fluorure d'hydrogène. On procède ensuite à un nettoyage à l'eau et à un séchage dans des vapeurs d'acétone, comme pour l'étape de séchage au cours du polissage de ces tranches.

Les tranches de silicium sont ensuite amenées dans un four de diffusion et placées sur un fragment de quartz.

en forme de bateau. Les tranches sont placées debout sur le bateau de quartz en les introduisant dans des petites fentes qui ont été aménagées dans celui-ci. Un diffuseur normal comporte environ 30 cellules. On peut utiliser, à cet effet, un four de diffusion du type "Lindberg". Le four est alimenté en oxygène ainsi que par un petit débit en azote, qui est amené à traverser sous forme de bulles une source de matière de dopage, par exemple de POCl_3 (oxychlorure de phosphore) avant de pénétrer dans le four-tunnel. Il est bien entendu que l'on pourrait envisager d'utiliser d'autres matières de dopage que le phosphore, comme par exemple, l'antimoine ou l'arsenic. Cet oxychlorure de phosphore est un liquide qui se trouve dans un petit réservoir fixé à la partie latérale du four. Ce petit débit d'azote emmène ainsi les atomes de phosphore dans le four qui se trouve à une température d'environ 920°C . Le phosphore de dopage se déposera sur le silicium et s'y diffusera à partir de la surface d'une manière parfaitement reproductible. Après une diffusion d'environ 20 minutes, on obtient une profondeur de jonction d'environ 0,4 micron, ce qui représente une résistance de couche d'environ 20 à 30 ohms par carré. La diffusion à partir de la phase gazeuse se produit partout sur la tranche de silicium de telle sorte que la jonction parasite apparaissant à l'envers de la tranche doit être enlevée par attaque chimique. La jonction utile à la partie avant est protégée contre le liquide d'attaque ou de morsure au moyen, par exemple, d'une photolaque (Shipley 1350 H). Le liquide d'attaque chimique ou de morsure est constitué de préférence d'eau, d'acide nitrique et de fluorure d'hydrogène; un bain ou liquide d'attaque chimique particulièrement

approprié contient, par exemple, 50% d'eau, 40% d'acide nitrique (à 65%) et 10% de fluorure d'hydrogène (à 48%). Après une immersion de une ou deux minutes dans le bain, on est certain qu'une couche de quelques microns de silicium a été enlevée par morsure. La photolaque est ensuite éliminée dans de l'acide nitrique fumant, après quoi on réalise un nettoyage des tranches de silicium avec de l'acide nitrique (65%) à 80°C et ensuite à l'aide d'une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène à 5%.

b) Formation d'une jonction par diffusion à partir d'une pâte appliquée par sérigraphie.

Une autre méthode, suivant l'invention, pour la formation d'une jonction consiste en une diffusion à partir de couches dopées qui ont été elles-mêmes appliquées par un processus sérigraphique. On applique dans ce cas par sérigraphie une couche dopée à partir de laquelle on laisse diffuser, à une température d'environ 900° à 950°C, les impuretés dans les tranches de silicium.

La préparation de la pâte de diffusion exige des précautions en ce qui concerne l'attaque de l'écran au cours du processus sérigraphique à l'aide de la pâte. Des essais ont montré que si l'on prépare une pâte à base de pentoxyde de phosphore (P_2O_5) en tant que matériau fonctionnel actif, cette matière se transforme, sous l'influence de traces d'humidité, en acide phosphorique qui attaque immédiatement l'écran. Il est donc impératif d'appliquer le matériau fonctionnel sous forme d'acide polyphosphorique. On a constaté, suivant l'invention, que l'acide polyphosphorique, transformé en une pâte sérigraphique n'attaque pas l'écran, et ceci en opposition avec le pentoxyde de phosphore.

La préparation de la pâte a en fait lieu en deux phases :

- (1) Préparation du matériau fonctionnel;
- (2) transformation de ce matériau en une pâte pouvant être appliquée par sérigraphie (2).

(1) Matériau fonctionnel :

On utilise, à cet effet, soit directement l'acide polyphosphorique soit des esters d'acide polyphosphorique.

L'acide polyphosphorique est obtenu en faisant réagir de l'acide phosphorique (H_3PO_4 à 300%) avec du pentoxyde de phosphore. Le rapport moléculaire se situe aux environs de 20 (H_3PO_4 à 100%/ P_2O_5). Le mélange est légèrement réchauffé et après environ 10 minutes, on obtient un produit homogène. Le refroidissement a lieu dans un dessiccateur. La quantité en poids de phosphore de ce produit est normalement d'environ 29 à 30%. L'ester éthylique de l'acide polyphosphorique est également un produit très intéressant. Cet ester éthylique est le produit de la réaction entre du triéthylphosphate et du pentoxyde de phosphore. Le rapport moléculaire entre ces deux réactifs (triéthylphosphate/ P_2O_5) se situe entre 4 et 14; on utilise habituellement un rapport de 8. On a constaté, suivant l'invention, que pour des rapports moléculaires plus petits, la réaction se produit plus rapidement mais qu'ensuite, au cours de la préparation de la pâte elle-même, les possibilités de mélange avec le solvant se dégradent. Par contre, pour des rapports plus élevés, la réaction a lieu plus lentement mais les possibilités de mélange s'améliorent. La température de réaction normale est de 210°C et a lieu sous reflux. Après quelques heures, la réaction est arrêtée, c'est-à-dire lorsque le triéthylphosphate

a réagi. Ceci se remarque par une forte élévation de la température du résidu et par une forte production de vapeur. Il faut prendre soin à ce que la réaction ne se poursuive pas trop longtemps; ceci pourrait produire de petites écailles brunâtres, ce qui nécessiterait de filtrer le résidu dilué mais n'entraverait pas la qualité de la pâte. La quantité en poids de phosphore qui se trouve finalement dans le résidu, qui fera fonction de matériau fonctionnel, se situe entre 22 et 30%, et cela en fonction des circonstances sous lesquelles a lieu la réaction. On peut utiliser à la place de l'ester éthylique d'acide polyphosphorique, d'autres esters de l'acide polyphosphorique, par exemple l'ester butylique d'acide polyphosphorique. Dans ce cas, on utilisera à la place du triéthylphosphate du tributylphosphate.

(2) Transformation en une pâte sérigraphique.

Le matériau fonctionnel est dilué, sous refroidissement, jusqu'à obtention d'une solution contenant environ 10 à 15%, et de préférence 12% en poids de phosphore. La dilution du matériau fonctionnel a lieu normalement à l'aide d'acétate de butylcarbitol ou d'acétate de butylcellulose; d'autres solvants que l'on pourrait utiliser dans le cadre de la présente invention, sont les éthers d'éthylèneglycol et de diéthylèneglycol, tels que les éthers monobutylique, monoéthylique, monométhylique et monophénylique d'éthylèneglycol ainsi que les éthers monobutylique, monoéthylique, monométhylique, diméthylique, et diéthylique de diéthylèneglycol. Ce produit de réaction, dilué, est très liquide et ne peut pas être utilisé en sérigraphie. Il est épaissi jusqu'à la viscosité désirée avec une forme colloïdale particulière de silice, telle que de l'aérosil. L'aérosil est un dioxyde de silicium très pur.

formé de particules sphériques de très petits diamètres (en moyenne 10 à 20 microns) et qui, en tant que tel, présente une grande surface spécifique (50 à 350 m²/gr.).

Etant donné que l'aérosil absorbe l'humidité, cette matière doit d'abord être séchée avant d'être utilisée. La quantité de silice dépend de l'espèce de silice utilisée et constitue, par exemple, pour de l'"aérosol 130" 7,7% en poids. Une autre matière que l'on peut utiliser à cet effet est le "Cab-O-Sil" de Cabot Corporation, ou d'autres formes colloïdales d'oxyde de silicium.

Le résidu obtenu sur la tranche de silicium, après impression sérigraphique à l'aide de la pâte de diffusion au phosphore et après séchage à une température d'environ 150°C, pour chasser le solvant, est une dispersion de dioxyde de silicium dans le matériau contenant le phosphore. La couche est hautement visqueuse mais non consistante. La couche de pâte dopée au phosphore, après le séchage à la température de l'ordre de 150°C, est ensuite soumise à une cuisson pour provoquer la diffusion du phosphore pendant une période comprise entre 45 minutes et 1,5 heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 900° à 950°C, la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 15 à 20 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas environ 50°C/minute. Pendant l'introduction de la matière de dopage de phosphore au cours de l'étape de diffusion à la température de 900°-950°C, la pâte s'écoule visiblement le long des rebords de la cellule et forme un court-circuit avec le contact métallique à la partie arrière de celle-ci. Les rebords des cellules obtenues de cette manière doivent donc être traités afin de faire disparaître

les traces de fuite qui pourraient entraver le rendement des cellules. Toutefois, la jonction qui se produit ainsi sur les rebords des cellules peut aisément être éliminée en disposant des centaines de tranches les unes sur les autres et en attaquant "par voie sèche" le cylindre ainsi formé dans un système à plasma.

L'application proprement dite de la matière de départ à base de phosphore est réalisée dans un four continu, en contrôlant la température de la manière indiquée précédemment. La couche subsistante, après l'étape de diffusion, est enlevée par attaque chimique au moyen d'une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène, par exemple à 48%, cette attaque chimique étant suivie d'un nettoyage à l'eau et d'un séchage dans des vapeurs d'acétone.

En raison du fait que, dans ce cas, la matière de dopage de phosphore ne pénètre que du côté avant, il ne se produit donc aucune jonction parasite sur le côté arrière de la tranche, qui ne doit donc pas être traitée au mordant. L'application ainsi que les opérations de séchage et de cuisson de la couche de pâte dopée au phosphore se font de préférence, suivant l'invention, en atmosphère d'azote. Ainsi qu'on l'a déjà mentionné, le procédé de diffusion de phosphore classique a lieu dans un four-tunnel ouvert dans lequel les tranches de silicium sont disposées verticalement sur un "bateau" de quartz, la source de phosphore étant l'oxychlorure de phosphore. Ce processus classique présente, si l'on songe à son application à la fabrication de cellules solaires, deux grands inconvénients comparativement au processus de diffusion de l'invention.

réalisé à partir d'une pâte appliquée par sérigraphie :

a) C'est un procédé discontinu. Un nombre déterminé (d'une manière générale quelques dizaines, éventuellement quelques centaines) de tranches doivent être disposées sur un "bateau" de quartz . Le bateau doit être glissé dans le four et en être extrait et il doit être déchargé .

b) En raison du fait que les tranches de silicium sont disposées verticalement, la diffusion a non seulement lieu sur la face avant mais également sur la face arrière de celles-ci. Ceci donne lieu à la formation d'une jonction parasite sur la face arrière ou postérieure. Cette diffusion parasite ne peut être enlevée que cellule par cellule, le plus souvent en faisant usage de bains aqueux d'attaque chimique .

Suivant l'invention, les inconvénients susmentionnés sont surmontés lorsque l'on fait usage de la technique sérigraphique telle que décrite précédemment pour l'application d'une pâte dopée et en utilisant un traitement à chaud dans un four continu.

D'une part, en ce qui concerne le point (a), il est évident qu'une machine sérigraphique automatique qui travaille en combinaison avec un four continu (par exemple tapis roulant) est un procédé continu. D'autre part, en ce qui concerne le point (b), on notera qu'en raison de l'utilisation d'une étape sérigraphique, la matière de dopage n'est appliquée que sur la face avant des cellules. Au cours du traitement à chaud, alors que les cellules sont disposées horizontalement sur le tapis mobile du four continu, la jonction ne se fera que sur la face avant, avec apparition, ainsi qu'on l'a précisé précédemment, d'une jonction parasite qui ne se forme que

sur les bords des cellules mais qui ne s'étend pas sur la face arrière de celles-ci, comme cela se produit dans le procédé de diffusion classique. Comme on l'a déjà précisé, la jonction qui se produit sur le bord des cellules peut aisément être éliminée au moyen d'un système à plasma.

La face avant dopée des tranches de silicium est ensuite recouverte, d'une manière connue en soi, d'une couche de matière antiréfléchissante. Si l'on fixe à 4 la valeur moyenne de l'indice de réfraction du silicium, on obtient une réflexion sur la surface de silicium de 36% pour une incidence perpendiculaire. Cette réflexion peut être réduite par application d'une couche entre la couche d'air et la couche de silicium, couche qui présenterait un indice de réfraction

$n_{ARC} = \sqrt{n_{air} \cdot n_{Si}} = 2$. Dans ce cas, la réflexion est nulle pour une longueur d'onde $\lambda = 4 n_{ARC} \cdot d$, formule dans laquelle d représente l'épaisseur de la couche antiréfléchissante.

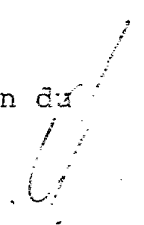
Si l'on veut obtenir ce minimum de réflexion pour $\lambda = 7000 \text{ \AA}$, ceci se produira pour une épaisseur de couche $d = \frac{\lambda}{4 n_{ARC}} = 875 \text{ \AA}$. Plusieurs matières ayant un indice de réfraction situé aux alentours de 2 peuvent être utilisées pour des cellules solaires; des matières particulièrement appropriées sont les suivantes : SiO_2 , TiO_x où $x = 1,2$, etc, Ta_2O_5 , et les mélanges de ces différentes substances. Dans le cadre de la présente invention, on utilise de préférence TiO_x que l'on applique par le procédé dit "spin-on". Quelques gouttes de TiO_x dans un solvant déposé sur la tranche de silicium, que l'on fait tourner à une vitesse d'environ 3000 t/min. offrent l'épaisseur voulue de la couche antiréfléchissante (ARC). On fait

évaporer ce solvant à une température d'environ 250°C et il subsiste une couche uniforme de couleur bleue.

La partie avant des tranches de silicium est métallisée en utilisant à nouveau un processus sérigraphique. Il est bien connu que le titane améliore le contact entre le silicium et l'argent. On utilise dans ce cas pour la métallisation de la partie avant, une pâte d'argent sous forme de film épais, qui peut être obtenue dans le commerce sous la dénomination commerciale de ESL 5964, à laquelle on ajoute un certain pourcentage de Ti. On a constaté, à cet effet, d'une manière connue en soi, que l'on obtenait des résultats particulièrement intéressants en ajoutant 4 à 7% de poudre de titane à la pâte d'argent.

Une fois appliquée sur la face avant de la tranche de silicium, la couche de pâte d'argent enrichie de titane est séchée à une température d'environ 100°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes et est ensuite soumise à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale d'environ 850°C à 860°C. De telles températures permettent en effet d'obtenir généralement un bon contact ohmique. Par contre, on a constaté que le courant de court-circuit diminuait avec l'élévation de la température à cause d'une dégradation des porteurs de charge minoritaires. Il s'agit là d'un phénomène bien connu dans la technologie des semi-conducteurs.

Quoiqu'une plus haute température de frittage donne un meilleur contact et, par conséquent, un meilleur facteur de charge, il en résulte également une dégradation du



courant de court-circuit, de telle sorte qu'une température de cuisson optimale paraît se situer aux alentours de 860°C . Le profil de cuisson est tel que les cellules demeurent pendant environ 5 minutes à la température de pointe, tout en observant un gradient de température ne dépassant pas $50^{\circ}\text{C}/\text{minute}$.

Quoique la température de pointe au cours du traitement thermique précité doit être suffisamment haute pour que la pâte soit convenablement frittée, ce qui améliore également la conductivité de la couche et favorise la formation d'une résistance de contact suffisamment faible avec le silicium, on a constaté que les impuretés qui se trouvent dans la pâte d'argent se diffusent d'autant plus rapidement dans le silicium que la température de pointe augmente au cours du procédé de frittage. Une pénétration de ces impuretés diminue le rendement de la cellule solaire. Si l'on ajoute à la pâte d'argent, un élément qui abaisse le point de fusion, on pourrait réaliser le procédé de frittage à des températures plus basses. Il est clair que l'on doit utiliser, à cet effet, des éléments qui soit ne diffusent pas dans le silicium, soit n'influencent pas défavorablement les caractéristiques de jonction de la cellule solaire. On a constaté, suivant l'invention, que l'élément étain répondait à ces deux conditions. D'excellents résultats ont été obtenus par addition à la pâte d'argent, d'environ 3 à 6%, et de préférence 5% en poids d'étain. Cette addition d'étain a permis d'abaisser d'une valeur d'environ 50° à 70°C la température de frittage maximale de la métallisation de la face avant (par exemple de 860°C sans étain jusqu'à 800°C avec utilisation d'étain), ce qui a permis d'obtenir des courants de

court-circuit ainsi que des rendements plus élevés. C'est ainsi que, tout d'abord comme pour la pâte d'argent au titane, la couche de pâte d'argent à l'étain est, après son application, séchée à une température d'environ 100°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes, mais est ensuite soumise à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale d'environ 780° à 820°C, la température de cuisson maximale étant également maintenue pendant environ 5 minutes, tout en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

En abaissant la température de cuisson d'une valeur de l'ordre de 50° à 70°C, on réalise ainsi un gain de courant de $\pm 1 \text{ mA/cm}^2$, ce qui correspond à un gain de courant relatif d'environ 4%. Un autre avantage très important, comme on vient de le mentionner, provenant de cet abaissement de la température de cuisson est la plus faible diffusion des impuretés à partir de la pâte de métallisation dans la jonction à faible profondeur, ce qui a comme résultat, outre un meilleur rendement du procédé comme on vient de le mentionner, un plus faible courant de fuite et une meilleure possibilité de reproduction.

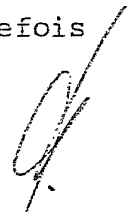
Pour la métallisation de la face arrière des cellules, on utilise une pâte d'aluminium que l'on applique par sérigraphie, comme, par exemple, la pâte d'aluminium délivrée dans le commerce sous la dénomination commerciale de Engelhardt T-2497. Bien que ces pâtes d'aluminium appliquées par sérigraphie permettent d'obtenir un bon contact ohmique, elles ont l'inconvénient de se souder fort mal. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'appliquer sur l'aluminium une couche qui, elle,

peut être soudée. Une solution pour pallier à cet inconvénient consiste, ainsi qu'on l'a déjà mentionné, en l'application d'une couche d'étain par électroplacage. Comme on l'a fait remarquer, cette technologie est relativement compliquée et de grandes quantités d'acide doivent continuellement être évacuées, ce qui entraîne des problèmes de pollution. D'autre part, s'il arrive qu'une ou plusieurs cellules attirent, pour l'une ou l'autre raison, plus de courant, une plus grande quantité de cuivre se dépose à cet endroit. Ceci a pour conséquence que le passage de courant augmente encore, ce qui entraîne le dépôt de plus de cuivre et cela au détriment des autres cellules. En raison de cette répartition non proportionnelle du courant, on obtient ainsi un effet cumulatif du fait que certaines cellules reçoivent plus de courant, ce qui provoque un grain plus grossier lors du dépôt ainsi que des tensions dans les couches déposées, lesquelles peuvent devenir tellement importantes qu'une mauvaise adhérence peut en résulter. Une autre solution consiste en l'utilisation de pâtes d'aluminium à base de poudre d'argent mais, comme on l'a souligné précédemment, en raison de l'interaction entre l'aluminium et l'argent au cours du procédé thermique, il se produit un alliage présentant de mauvaises caractéristiques de soudabilité.

Pour toutes ces raisons, une autre méthode a été recherchée pour réaliser un contact soudable à la face arrière. Suivant l'invention, une solution a été trouvée dans un procédé utilisant une étape sérigraphique supplémentaire. Sur la couche d'aluminium appliquée par sérigraphie, on dépose, également par sérigraphie, une seconde couche dont le taux de cou-

verture sur la couche d'aluminium est compris entre 10 et 40%, de préférence entre 15 et 25%, cette seconde couche étant formée soit d'une pâte à base d'argent et de palladium dont la teneur en palladium est d'au moins 25% en poids, et de préférence comprise entre 30 et 45% en poids, la couche à l'aluminium étant dans ce cas appliquée sur la totalité de la face arrière de la tranche de silicium (voir figure 1 des dessins annexés), soit d'une pâte d'argent, la couche à l'aluminium étant dans ce cas appliquée sur une partie importante de la face arrière de la tranche de silicium (voir figure 2 des dessins annexés).

Dans ce dernier cas, comme on peut le voir, la couche d'aluminium est en fait appliquée à l'aide d'un patron au gabarit sélectif et l'application de la couche d'argent est réalisée sur le silicium au travers des orifices pratiqués dans la couche de pâte à l'aluminium, ainsi que sur la portion de surface de la couche de pâte à l'aluminium bordant ces ouvertures. Si l'on assure, comme sur la figure 2, un recouvrement suffisant de la couche de pâte à l'aluminium par la couche à l'argent, un bon contact ohmique est obtenu sur la partie où l'aluminium est recouvert par l'argent, tandis que la partie centrale, où l'argent se trouve à distance suffisante de l'aluminium, peut être soudée. Ces procédés sérigraphiques permettent tous deux de contrecarrer la formation d'un alliage d'aluminium et d'argent présentant de mauvaises caractéristiques de soudabilité. Les encres à base d'argent et de palladium présentent toutefois l'inconvénient d'être relativement chères.



Une autre solution, qui consiste à inverser l'ordre d'application des couches d'aluminium et d'argent sus-mentionnées, permet également d'obtenir de très bons résultats aussi bien du point de vue du contact ohmique que de la soudabilité. A cet effet, comme on peut le voir sur la figure 3, on applique par sérigraphie sur la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur, à titre de première couche, la couche de pâte d'argent dont le taux de couverture sur la face arrière est compris entre 10 et 40%, et de préférence entre 15 et 25%. Ensuite, on dépose également par sérigraphie sur la partie de la face arrière non recouverte de pâte d'argent et sur une portion de la première couche à l'argent, de préférence sur la portion de surface de cette couche d'argent adjacente à la couche d'aluminium ou bordant celle-ci, la couche de pâte d'aluminium à titre de seconde couche.

La métallisation de la face arrière des cellules se fait de la façon suivante. La face arrière des cellules est tout d'abord enduite par sérigraphie de la pâte d'aluminium (Figures 1 et 2).

Les cellules sont ensuite séchées à une température de l'ordre de 150°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes et on y applique ensuite, toujours par sérigraphie, la pâte d'argent - palladium, ou d'argent, et on sèche à nouveau à une température d'environ 150°C, cette seconde couche constituant la zone où se fera la soudure du contact électrique. Les cellules sont alors soumises à une cuisson dans un four continu pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650° à 800°C, la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 8 à 10

minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute. On a obtenu des résultats particulièrement intéressants en utilisant une température de cuisson maximale de l'ordre de 660°C à 720°C. L'opération décrite ci-dessus peut également se faire en deux étapes : application de la pâte d'aluminium, séchage à une température de l'ordre de 150°C pendant une période d'environ 10 minutes, passage au four pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650°C à 800°C; application de la pâte d'argent-palladium ou d'argent, séchage à une température de l'ordre de 150°C pendant une période de l'ordre de 10 minutes, nouveau passage au four pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650°C à 800°C. La température de cuisson maximale, lors de ces deux étapes, est également maintenue pendant une période d'environ 8 à 10 minutes, tout en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

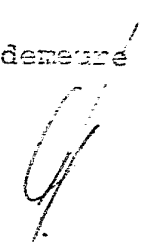
Dans le cas où l'on inverse l'ordre d'application des couches d'aluminium et d'argent (Figure 3), c'est-à-dire lorsque l'on applique d'abord la couche d'argent et ensuite la couche d'aluminium, l'opération de métallisation de la face arrière se fait exactement sous les mêmes conditions de traitement que celles énoncées ci-dessus.

Il est impératif, suivant la présente invention, que la température de cuisson maximale soit réglée à l'intérieur de limites étroites parce qu'à une température trop élevée,

l'aluminium diffuse trop rapidement dans la couche d'argent-palladium ou d'argent, et fait apparaître un contact non soudable. La pâte d'argent et surtout la pâte d'argent-palladium étant fort coûteuse, cette pâte ne sera appliquée qu'aux endroits éventuellement à souder, de sorte que le taux de couverture de cette couche sur la couche d'aluminium (Figures 1 et 2) ou sur le substrat de silicium (Figure 3) ne dépassera en aucun cas 40%.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Les exemples comparatifs illustrent des procédés classiques et sont donnés dans le but de mieux mettre en évidence les avantages conférés par la présente invention.

Les essais de production décrits ci-après ont été réalisés avec une ligne de production pilote d'une capacité d'environ 5 kW. La ligne de production, dans tous les exemples qui suivent, comporte les appareillages et caractéristique suivants :

- a) Four de diffusion : le chargement et le déchargement se font manuellement. La capacité du four pour la réalisation d'essais reproductibles est de 50 tranches de 5,08 cm et de 30 tranches de 7,62 cm.
 - b) Espace propre en poussières pour toutes les opérations chimiques, telles que le polissage par attaque chimique, l'application des recouvrements ou couches, l'attaque chimique de la jonction parasitaire, l'attaque chimique de la couche qui demeure après diffusion sérigraphique.
- 

c) Dispositif d'application sérigraphique et four de passage : le séchage a lieu sur une plaque chauffée. Dans l'installation, le dispositif sérigraphique semi-automatique, la plaque de séchage et le four de passage ne sont pas accouplés automatiquement les uns aux autres, de telle sorte que le chargement et le déchargement doivent se faire entièrement manuellement.

d) Le bain d'électroplacage de cuivre est un bain de 50 litres équipé de deux rateliers permettant de travailler simultanément 16 cellules de 1,27 cm. Le soudage se fait manuellement dans un bain de soudure statique. Le rinçage se fait également manuellement dans un bain à ultra-sons.

Exemple comparatif 1.

Dans cet essai de reproduction, on est parti de 360 tranches de 7,62 cm pour produire 720 1/2 tranches de 7,62 cm. Ces cellules ont été produites par un procédé classique de diffusion gazeuse, de métallisation de la partie avant à l'aide de AgTi et de la partie arrière à l'aide de Al, cette dernière opération étant suivie d'un électroplacage de cuivre et d'une immersion dans un bain de soudure classiques; 6% des cellules présentaient des défauts mécaniques (principalement lors de l'électroplacage) ou présentaient un rendement inférieur à 8%. 12% des cellules avaient un rendement situé entre 8% et 10%. La production des cellules suivant ce procédé, présentant un rendement supérieur à 10%, était de 82%. Le rendement final était de 10,9%.

Exemple comparatif 2.

On démarre, dans cet exemple, avec 330 tranches entières de 7,62 cm en vue d'obtenir 330 cellules solaires pratiquement carrées. Le processus suivi est identique à celui de

l'exemple comparatif 1. Seulement 3% des cellules présentaient un rendement entre 8 et 10%. La production finale n'est que de 67%, ce qui est dû à la casse lors des manipulations au cours du processus d'électroplacage et principalement à la casse suite à la rayure des tranches pour passer de la forme ronde à une forme quasi carrée.

Exemple 1.

On est parti, dans cet essai de production, de 330 cellules quasi carrées. On a utilisé, dans cet essai, une diffusion classique et une pâte de métallisation à base d'argent et d'étain sur la face avant. La température de cuisson plus faible utilisée fournit un courant plus élevé. La métallisation de la face arrière s'effectua à l'aide d'un double procédé sérigraphique, tout d'abord à base d'aluminium, et ensuite à base d'argent et de palladium. La production était de 80% et le rendement moyen se situait aux alentours de 11,4%.

Exemple 2.

On est parti, dans cet essai, de 450 cellules quasi carrées. La diffusion a eu lieu à l'aide du procédé sérigraphique et la métallisation se fit à l'aide d'une pâte de Ag-Sn sur la face antérieure et d'une pâte de Al et de Ag-Pd sur la face postérieure ou face arrière. Le sciage pour obtenir des cellules quasi carrées s'effectua après la diffusion, de telle sorte qu'une partie de l'écoulement de pâte qui apparaît habituellement sur les bords des cellules avait disparu. La production en cellules possédant un rendement supérieur à 8% était de 92% et la production en cellules présentant un rendement supérieur à 9% était de 86%, ce qui est très élevé comparativement aux valeurs obtenues avec les procédés classiques.

Les conclusions qui peuvent être tirées des essais de production dont question ci-dessus, peuvent être résumées de la manière suivante :

- En passant du procédé d'électroplacage au procédé sérigraphique double de la présente invention, la production peut atteindre 85%.

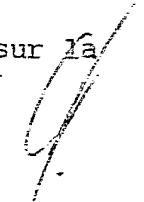
- par addition d'étain à la pâte d'argent qui est déposée sur la face avant, on a pu abaisser sensiblement la température de cuisson, ce qui a produit une notable amélioration du rendement. Le rendement moyen est de 11,3%.

- Dans un procédé sérigraphique complet, on peut garantir actuellement une production de 85% avec un rendement minimum de 9% pour des cellules quasi carrées. Les cellules dont les bords ont été entièrement traités ou éliminés, par exemple en utilisant un système à plasma, ont un rendement sensiblement plus élevé. On obtient, dans ce cas, des rendements minima de l'ordre de 11%.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites et que bien des modifications peuvent y être envisagées sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDEICATIONS.

1. Procédé de fabrication d'un dispositif semi-conducteur, en particulier d'une cellule solaire photovoltaïque, comportant une face avant photosensible et une face arrière agencée pour réaliser un contact ohmique, comprenant un substrat semi-conducteur, tel que du silicium, sous forme de tranche, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une jonction sur la



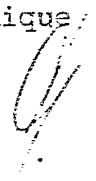
face avant de la tranche de substrat semi-conducteur par diffusion dans celle-ci d'une matière de dopage, à conduire la face avant dopée d'une couche de matière antiréfléchissante, à recouvrir par sérigraphie la couche de matière antiréfléchissante d'une couche de pâte à base d'argent, à soumettre la pâte à base d'argent à un traitement thermique contrôlé, à appliquer par sérigraphie sur au moins une partie importante de la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur une première couche formée d'une pâte d'aluminium, et à appliquer par sérigraphie sur la première couche à l'aluminium, une seconde couche dont le taux de couverture est compris entre 10 et 40%, formée soit d'une pâte à base d'argent et de palladium dont la teneur en palladium est d'au moins 25% en poids, auquel cas la première couche à l'aluminium est appliquée sur la totalité de la face arrière précitée, soit d'une pâte d'argent, auquel cas la première couche à l'aluminium est appliquée sur une partie importante de la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur, et la seconde couche à l'argent est appliquée dans des ouvertures pratiquées dans la première couche de pâte d'aluminium, en veillant à ce qu'un recouvrement suffisant de la pâte à l'aluminium soit assuré, les première et seconde couches susdites étant soumises à un traitement thermique contrôlé après leur application.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la seconde couche de pâte à l'argent est appliquée dans les ouvertures de la première couche de pâte à l'aluminium ainsi que sur la portion de surface de cette première couche entourant les ouvertures précitées.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la seconde couche de pâte à base d'argent et de palladium contient entre 30 et 45% en poids de palladium.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le taux de couverture de la seconde couche précitée sur la première couche de pâte à l'aluminium est compris entre 15 et 25%.

5. Procédé de fabrication d'un dispositif semi-conducteur, en particulier d'une cellule solaire photovoltaïque, comportant une face avant photosensible et une face arrière agencée pour réaliser un contact ohmique, comprenant un substrat semi-conducteur, tel que du silicium, sous forme de tranche, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une jonction sur la face avant de la tranche de substrat semi-conducteur par diffusion dans celle-ci d'une matière de dopage, à enduire la face avant dopée d'une couche de matière antiréfléchissante, à recouvrir par sérigraphie la couche de matière antiréfléchissante d'une couche de pâte à base d'argent, à soumettre la pâte à base d'argent à un traitement thermique contrôlé, à appliquer par sérigraphie sur la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur une première couche formée d'une pâte d'argent dont le taux de couverture est compris entre 10 et 40%, et à appliquer par sérigraphie sur la partie de la face arrière non recouverte de pâte d'argent et sur une portion de la première couche à l'argent une seconde couche formée d'une pâte d'aluminium, les première et seconde couches susdites étant soumises à un traitement thermique contrôlé après leur application.



6. Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la seconde couche de pâte à l'aluminium est appliquée sur la partie de la face arrière non recouverte de la première couche de pâte à l'argent ainsi que sur la portion de surface de cette première couche adjacente à la couche d'aluminium.

7. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le taux de couverture de la première couche précitée sur la face arrière de la tranche de substrat semi-conducteur est compris entre 15 et 25%.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'après leur application, les première et seconde couches précitées sont chacune respectivement séchées à une température de l'ordre de 150°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes et ensuite soumises à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650° à 800°C, la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 8 à 10 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'après leur application, les première et seconde couches précitées sont chacune séchées à une température de l'ordre de 150°C pendant une période de l'ordre de 10 minutes, et en ce qu'elles sont ensuite soumises simultanément après le séchage de la seconde couche à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 650° à 800°C, la température de cuisson

maximale étant maintenue pendant environ 8 à 10 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

10. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la température de cuisson maximale est de l'ordre de 660°C à 720°C.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la tranche de substrat semi-conducteur est soumise à un polissage chimique ou mécanique avant de réaliser la jonction précitée.

12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la tranche de substrat semi-conducteur est plongée dans un bain d'attaque chimique à base d'acide nitrique, de fluorure d'hydrogène et d'acide acétique glacial.

13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la jonction précitée est réalisée par diffusion en phase gazeuse de phosphore à partir d'oxychlorure de phosphore.

14. Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce que la jonction parasitaire apparaissant sur la face arrière et les bords de la tranche de substrat semi-conducteur est éliminée en immergeant cette dernière dans un bain aqueux d'attaque chimique à base d'acide nitrique et de fluorure d'hydrogène, la face avant de ladite tranche lors de l'immersion étant recouverte au moyen d'une laque de protection.

15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la jonction précitée est effectuée par diffusion à partir d'une couche de pâte dopée au phosphore appliquée par sérigraphie sur la face avant de la tranche de substrat semi-conducteur.

16. Procédé suivant la revendication 15, caractérisé en ce que la pâte dopée au phosphore comprend un composé de phosphore choisi parmi l'acide polyphosphorique et les esters d'acide polyphosphorique, un solvant et de la silice colloïdale.

17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que la pâte dopée au phosphore contient environ de 10 à 15% en poids de phosphore.

18. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 16 et 17, caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe comprenant l'acétate de butylcarbitol, l'acétate de butylcellulose, les éthers d'éthylèneglycol et les éthers de diéthylèneglycol.

19. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la couche de pâte dopée au phosphore est séchée à une température de l'ordre de 150°C et est ensuite soumise à une cuisson pour provoquer la diffusion du phosphore pendant une période comprise entre 45 minutes et 1,5 heure jusqu'à une température de cuisson maximale de l'ordre de 900°C à 950°C, la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 15 à 20 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

20. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que l'application ainsi que les opérations de séchage et de cuisson de la couche de pâte dopée au phosphore se font en atmosphère d'azote.

21. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 15 à 20, caractérisé en ce que la jonction parasite apparaissant sur les bords de la tranche de substrat semi-conducteur

est éliminée par voie sèche au moyen d'un système à plasma.

22. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 15 à 21, caractérisé en ce qu'après l'étape de diffusion du phosphore précitée, la couche de pâte subsistante est enlevée par attaque chimique au moyen d'une solution aqueuse de fluorure d'hydrogène, cette attaque chimique étant suivie d'un nettoyage à l'eau et d'un séchage dans des vapeurs d'acétone.

23. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que l'on utilise comme couche antiréfléchissante une matière ayant un indice de réfraction de l'ordre de 2.

24. Procédé suivant la revendication 23, caractérisé en ce que la matière antiréfléchissante est choisie dans le groupe comprenant SiO_2 , TiO_x , tel que TiO , TiO_2 , Ta_2O_5 et leurs mélanges.

25. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que la couche de pâte à base d'argent recouvrant la couche de matière antiréfléchissante contient environ de 4 à 7% en poids de titane.

26. Procédé suivant la revendication 25, caractérisé en ce qu'après son application, la couche de pâte d'argent au titane est séchée à une température de l'ordre de 100°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes et est ensuite soumise à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale d'environ 850° à 860°C , la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 5 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas $50^\circ\text{C}/\text{minute}$.

27. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que la couche de pâte à base d'argent recouvrant la couche de matière antiréfléchissante contient environ de 3 à 6% en poids d'étain.

28. Procédé suivant la revendication 27, caractérisé en ce qu'après son application, la couche de pâte d'argent à l'étain est séchée à une température de l'ordre de 100°C pendant une durée de l'ordre de 10 minutes et est ensuite soumise à une cuisson pendant une période de l'ordre de une heure jusqu'à une température de cuisson maximale d'environ 780° à 820°C, la température de cuisson maximale étant maintenue pendant environ 5 minutes, en observant un gradient de température ne dépassant pas 50°C/minute.

29. Procédé de fabrication d'un dispositif semi-conducteur, en particulier d'une cellule solaire photovoltaïque, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les Exemples donnés.

30. Dispositif semi-conducteur, en particulier cellule solaire photovoltaïque, tel qu'obtenu par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 29.

Dessins : _____ planches
_____ pages dont _____ page de garde
_____ pages de description
_____ pages de revendications
_____ abrégé descriptif

Luxembourg, le 10 12 1961

Le mandataire :

Charles Munchen
Charles Munchen

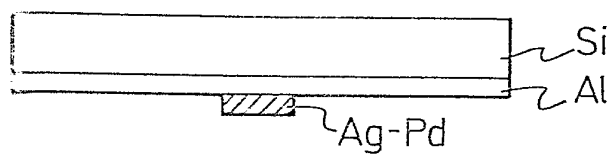


FIG. 1

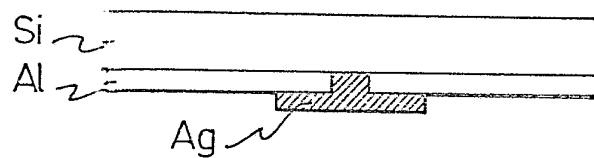


FIG. 2

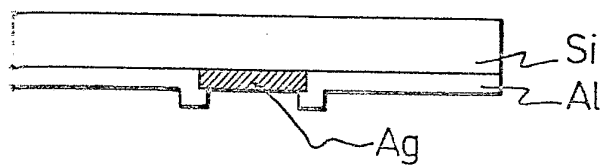


FIG. 3

Charles H. Hunsicker