

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 601**

51 Int. Cl.:

H01L 31/068 (2012.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0288 (2006.01)

H01L 31/0352 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2015** **PCT/JP2015/005166**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.05.2016** **WO16072048**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2015** **E 15857438 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3217437**

54 Título: **Célula solar y método para su fabricación**

30 Prioridad:

05.11.2014 JP 2014225613

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2024

73 Titular/es:

SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
4-1, Marunouchi 1-chomeChiyoda-ku
Tokyo 100-0005, JP

72 Inventor/es:

OTSUKA, HIROYUKI y
WATABE, TAKENORI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 989 601 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula solar y método para su fabricación

Campo técnico

La presente invención se refiere a una célula solar y a un método para su fabricación, como se expone en las reivindicaciones.

Antecedentes de la técnica

Los sustratos semiconductores para células solares se fabrican normalmente mediante el método de Czochralski (método CZ), el cual puede producir un monocristal de gran diámetro a un coste relativamente bajo. Por ejemplo, pueden obtenerse sustratos semiconductores de tipo P estirando un monocristal de silicio dopado con boro por un método CZ y cortando en láminas este monocristal. La irradiación con luz solar intensa de los sustratos de silicio dopado con boro así obtenidos provoca una disminución de la vida útil bajo la influencia del boro y el oxígeno en el sustrato. Como resultado, tiene lugar una degradación inducida por la luz.

Con el fin de resolver esta cuestión de la degradación inducida por la luz, el documento WO 2000/073542 A1 propone el uso de galio en lugar de boro como dopante de tipo P.

Como estructura de la cara posterior de las células solares, puede concebirse una estructura con una región de campo de la superficie posterior (BSF). La región BSF puede aplicarse a casi toda la superficie de la cara posterior mediante la impresión de una pasta de aluminio sobre casi toda la superficie de la cara posterior de un sustrato y su cocción.

Otras estructuras incluyen una estructura que tiene contactos locales entre el sustrato y un electrodo de la superficie posterior y está protegida por una película dieléctrica sobre la mayor parte de la superficie posterior, que actúa como capa de pasivación, para mejorar aún más la eficiencia. Estas estructuras de la célula solar se denominan estructura de célula solar con emisor pasivado y contacto trasero (PERC) y estructura de célula solar con emisor pasivado y parte trasera con difusión local (PERL).

La sección transversal de una célula solar con una estructura PERL anterior se muestra esquemáticamente en la figura 6. Como se muestra en la figura 6, la célula solar 110 está provista de la capa de tipo de conductividad N (capa emisora) 112 sobre la cara de la superficie fotorreceptora del sustrato de silicio de tipo P 111, y el electrodo de la superficie fotorreceptora 116 sobre esta capa de tipo de conductividad N 112. En muchos casos, cada una de las células solares tiene la película antirreflectante 114 sobre la superficie fotorreceptora. La célula solar también está provista de la película dieléctrica 115, que actúa como película de pasivación o película protectora, sobre la superficie posterior; el electrodo de la superficie posterior 117 sobre la superficie posterior; y la capa de BSF 113 en el área de contacto donde el electrodo de la superficie posterior 117 está en contacto con el sustrato de silicio de tipo P 111.

El documento US 2005/252544 A1 describe una célula solar que utiliza un sustrato dopado con Ga.

Compendio de la invención

Problema técnico

En la fabricación de las células solares anteriores con la estructura PERC, la estructura PERL, etc., la formación de una película dieléctrica en la cara posterior, particularmente cuando se usa un sustrato de silicio dopado con galio (en lo sucesivo, denominado "sustrato dopado con galio"), provoca la difusión del átomo o átomos de galio dopante a la cara de la película dieléctrica para disminuir la concentración superficial de galio (dopante de tipo P) en la cara posterior del sustrato.

Tal disminución en la concentración superficial de galio en la cara posterior del sustrato provoca i) un aumento de la resistencia de contacto; ii) la formación de la capa de inversión 118 en la cara posterior del sustrato, como se muestra en la figura 6, cuando se forma una película dieléctrica con carga positiva, lo que genera una corriente de fuga cerca del contacto (área de contacto) que degrada gravemente las características de la célula solar.

La presente invención se llevó a cabo en vista de los problemas descritos anteriormente. Es un objetivo de la presente invención proporcionar una célula solar con excelente eficiencia de conversión provista de un sustrato dopado con galio, y un método para su fabricación.

Solución al problema

Para lograr el objetivo descrito anteriormente, la presente invención proporciona una célula solar (10) que comprende un sustrato de silicio de tipo P (11) en el que una superficie principal es una superficie fotorreceptora y otra superficie principal es una cara posterior, una película dieléctrica con carga positiva sobre la cara posterior, y una capa de tipo de conductividad N (12) en al menos una parte de la superficie fotorreceptora del sustrato de silicio de tipo P, en donde

el sustrato de silicio de tipo P (11) es un sustrato de silicio dopado con galio, y

la cara posterior del sustrato de silicio de tipo P contiene boro difundido como elemento del grupo III difundido en toda el área de la cara posterior,

5 en donde la concentración del elemento del grupo III en la superficie de difusión en la cara posterior está en el intervalo entre $5,0 \times 10^{17}$ átomos/cm³ o más y $2,0 \times 10^{19}$ átomos/cm³ o menos en toda el área de la cara posterior.

10 Una célula solar tal, que contiene un elemento del grupo III difundido en la cara posterior del sustrato, tiene una concentración suficiente de dopante de tipo P en la cara posterior del sustrato incluso cuando se forma una película dieléctrica sobre la cara posterior de un sustrato dopado con galio. Esta puede ser una célula solar con una alta eficiencia de conversión que puede evitar un aumento en la resistencia de contacto y la generación de una corriente de fuga cerca del contacto.

En una célula solar con una concentración tal de un elemento del grupo III que se difunde en la cara posterior puede reducirse la degradación de las características de la célula, a la vez que se elimina la disminución de la concentración de un dopante de tipo P en la cara posterior.

15 Estos elementos son particularmente adecuados para ser contenidos en la cara posterior del sustrato de la célula solar según la invención.

La presente invención también proporciona un método para fabricar una célula solar (10) con un sustrato de silicio de tipo P (11) en el que una superficie principal es una superficie fotorreceptora y otra superficie principal es una cara posterior, que comprende las etapas de:

preparar un sustrato de silicio dopado uniformemente con galio como sustrato de silicio de tipo P,

20 difundir boro como elemento del grupo III en toda el área de la cara posterior,

formar una capa de tipo conductividad N (12) en la superficie fotorreceptora, y

formar una película dieléctrica con carga positiva sobre la cara posterior,

en donde la concentración del elemento del grupo III en la superficie de difusión en la cara posterior está en el intervalo entre $5,0 \times 10^{17}$ átomos/cm³ o más y $2,0 \times 10^{19}$ átomos/cm³ o menos en toda el área de la cara posterior

25 Un método tal para fabricar una célula solar puede introducir una capa P con un elemento del grupo III difundido en la cara posterior. Por consiguiente, incluso cuando se forma una película dieléctrica sobre la cara posterior de un sustrato dopado con galio como película de pasivación, etc., la cantidad de dopante de tipo P se compensa, lo que hace posible evitar la disminución de la concentración de dopante de tipo P cerca de la superficie de la cara posterior del sustrato en contacto con la película dieléctrica. Como resultado, es posible evitar la caída de tensión debida a la corriente de fuga para mantener la alta eficiencia.

30 También es preferible que la etapa de difusión de un elemento del grupo III y la etapa de formación de una capa de tipo de conductividad N se realicen en un tratamiento térmico.

Un método tal para fabricar una célula solar puede formar fácilmente una capa que contiene un elemento del grupo III a bajo coste.

35 Efectos ventajosos de la invención

La célula solar según la invención contiene un elemento del grupo III difundido en la cara posterior del sustrato, con lo que la concentración de dopante de tipo P en la cara posterior del sustrato es suficiente, incluso cuando se forma una película dieléctrica sobre la cara posterior del sustrato dopado con galio. El método según la invención para fabricar una célula solar introduce un elemento del grupo III tal como boro en la cara posterior para compensar la cantidad de dopante de tipo P, lo que hace posible evitar la disminución de la concentración de dopante de tipo P, incluso cuando se forma una película dieléctrica sobre la cara posterior de un sustrato dopado con galio como película de pasivación, etc., en las proximidades de la superficie de la cara posterior del sustrato en contacto con la película dieléctrica. Como resultado, es posible evitar la caída de tensión debida a la corriente de fuga para mantener la alta eficiencia.

Breve descripción de los dibujos

45 La figura 1 es una vista en sección que muestra un ejemplo de la célula solar según la invención;

la figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo del método según la invención para fabricar una célula solar;

la figura 3 es un diagrama que muestra el perfil de difusión del ejemplo 2 mediante espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS);

la figura 4 es un diagrama que muestra las eficiencias cuánticas internas del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo;

la figura 5 es un conjunto de diagramas que muestran conceptualmente diagramas de bandas de energía de las secciones transversales indicadas por las líneas discontinuas en la figura 1 y la figura 6; y

la figura 6 es un diagrama que muestra esquemáticamente una célula solar anterior con una estructura PERL.

5 Descripción de realizaciones

A continuación, se describirá la presente invención más específicamente.

Como se describe anteriormente, se demanda una célula solar con excelente eficiencia de conversión provista de un sustrato dopado con galio y un método para fabricar la célula solar. Sin embargo, cuando el sustrato dopado con galio se usa como sustrato para una célula solar y se forma una película dieléctrica sobre la superficie del sustrato como película protectora o película de pasivación, la cantidad de galio dopante disminuye en el área que está en contacto con la película dieléctrica y en las proximidades de la misma, como se describe anteriormente.

Los inventores han investigado con diligencia para resolver los problemas. Como resultado, los inventores han descubierto que una célula solar con un sustrato dopado con galio y una película dieléctrica en la cara posterior, y que contiene un elemento del grupo III difundido en la cara posterior de este sustrato puede resolver los problemas anteriores; de este modo, han creado la célula solar de la invención y el método para su fabricación.

A continuación, se describirá específicamente una realización de la presente invención con referencia a las figuras, pero la presente invención no se limita a las mismas.

La figura 1 es una vista en sección que muestra un ejemplo de la célula solar según la invención. Como se muestra en la figura 1, la célula solar según la invención 10 está provista del sustrato de silicio de tipo P 11 en donde una de las superficies principales es una superficie fotorreceptora y otra superficie principal es una cara posterior. Este sustrato de silicio de tipo P 11 es un sustrato de silicio dopado con galio provisto de la película dieléctrica (película dieléctrica de la cara posterior) 15 sobre la cara posterior. El sustrato de silicio de tipo P 11 también tiene la capa de tipo de conductividad N 12 en al menos una parte de la superficie fotorreceptora.

La resistividad del sustrato de silicio de tipo P dopado con galio 11 no está particularmente restringida, pero puede estar en el intervalo de 0,1 a 5 Ω -cm, por ejemplo. El grosor del sustrato de silicio de tipo P 11 no está particularmente restringido y puede ser un grosor de 100 a 200 μ m, por ejemplo. La forma y área de la superficie principal del sustrato de silicio de tipo P 11 no están particularmente restringidas.

Como se muestra en la figura 1, la cara posterior está generalmente provista del electrodo de la superficie posterior 17 sobre la misma. El electrodo de la superficie posterior 17 puede estar unido a la cara posterior del sustrato de silicio de tipo P 11 por apertura local de la película dieléctrica de la cara posterior 15 como se muestra en la figura 1. La capa de tipo de conductividad N 12 está provista generalmente del electrodo de la superficie fotorreceptora 16 sobre la misma. La superficie fotorreceptora también puede estar provista de la película dieléctrica de la superficie fotorreceptora 14 que actúa como película antirreflectante, etc. Sobre el área de contacto donde el electrodo de la superficie posterior 17 está en contacto con el sustrato de silicio de tipo P 11 puede instalarse la capa BSF 13. En este caso, la célula solar tiene una estructura PERL. También es posible formar una célula solar con una estructura PERC sin proporcionar la capa BSF 13.

En el presente documento, la célula solar con una estructura PERC se refiere a una célula solar provista de una capa de pasivación superficial formada sobre la cara posterior del sustrato y con áreas de contacto locales donde el sustrato de silicio de tipo P está en contacto con el electrodo de la superficie posterior. La célula solar con una estructura PERL se refiere a una célula solar en donde la concentración de dopante de tipo P en las áreas de contacto es mayor que en áreas distintas del área de contacto. En estos casos, el área donde el electrodo de la superficie posterior 17 está en contacto directo con el sustrato de silicio de tipo P 11 puede tener un paso de 1 mm o más y 10 mm o menos, por ejemplo.

Como se describe anteriormente, la película dieléctrica sobre la superficie fotorreceptora puede actuar como película antirreflectante. La película dieléctrica sobre la superficie fotorreceptora también puede actuar como película de pasivación o película protectora. La película dieléctrica sobre la cara posterior puede actuar como película de pasivación o película protectora. Para estas películas dieléctricas, es posible utilizar una película de SiNx (una película de nitruro de silicio), una película de SiO₂, etc., que puede formarse mediante un equipo de CVD por plasma; también es posible utilizar una película de óxido térmico. Como película antirreflectante, es adecuada una película dieléctrica con un grosor de película de 85 a 105 nm, que muestra el efecto máximo para reducir la reflectancia.

En la presente invención, el sustrato de silicio de tipo P 11 es un sustrato de silicio dopado con galio. Un elemento del grupo III (un elemento del grupo 13) se difunde en la cara posterior del sustrato de silicio de tipo P 11. En la figura 1, la capa en la que se difunde un elemento del grupo III se muestra con el número de referencia 19.

Los ejemplos ilustrativos del dopante de tipo N contenido en la capa de tipo de conductividad N 12 incluyen P (fósforo), Sb (antimonio), As (arsénico) y Bi (bismuto).

- La concentración del elemento del grupo III en la superficie de difusión en la cara posterior está entre $5,0 \times 10^{17}$ átomos/cm³ o más y $2,0 \times 10^{19}$ átomos/cm³ o menos. La concentración de $5,0 \times 10^{17}$ átomos/cm³ o más en la superficie de difusión puede eliminar suficientemente la disminución de la concentración de dopante de tipo P en la cara posterior. La concentración de $2,0 \times 10^{19}$ átomos/cm³ o menos en la superficie de difusión puede eliminar la degradación de las características de la célula sin disminución de la tensión ni de la eficiencia de conversión. En este documento, la concentración en la superficie de difusión se refiere a la concentración del elemento del grupo III en la cara posterior que está adicionalmente dopada, y no incluye la concentración del galio contenido originalmente. Esta condición de la concentración en la superficie de difusión puede satisfacerse en el grosor prescrito en la cara de la superficie posterior. El grosor prescrito puede ser de 0,1 μ m. Es preferible satisfacer esta prescripción hasta una profundidad de 0,5 μ m.
- 10 La profundidad de difusión del elemento del grupo III en la cara posterior no está particularmente restringida. La profundidad de difusión puede estar en el intervalo de 0,1 μ m a 3 μ m, por ejemplo.
- El área para la difusión del elemento del grupo III no está particularmente restringida. Es deseable, sin embargo, difundir el elemento del grupo III en toda el área de la cara posterior con el fin de eliminar suficientemente la disminución de la concentración de dopante de tipo P en la cara posterior.
- 15 La concentración de dopante de tipo N en la capa de tipo de conductividad N 12 no está particularmente restringida. Esta concentración puede estar entre $1,0 \times 10^{18}$ átomos/cm³ o más y $1,0 \times 10^{20}$ átomos/cm³ o menos, por ejemplo. La capa de tipo de conductividad N 12 puede formarse sobre toda el área de la superficie fotorreceptora. La forma de la capa de tipo de conductividad N 12 puede alterarse apropiadamente según la forma del electrodo de la superficie fotorreceptora 16.
- 20 A continuación, se describe el método según la invención para fabricar una célula solar con referencia a la figura 2. La figura 2 es un diagrama de flujo que muestra un ejemplo del método según la invención para fabricar una célula solar. El método descrito a continuación es un ejemplo típico y la presente invención no se limita al mismo. En primer lugar, como se muestra en la figura 2 (a), se prepara un sustrato de silicio dopado uniformemente con galio como sustrato de silicio de tipo P, en el que una superficie principal es una superficie fotorreceptora y otra superficie principal es una
- 25 cara posterior. Cabe señalar que el sustrato de silicio dopado uniformemente con galio se refiere a un sustrato de silicio dopado con galio, como dopante de tipo P, de manea uniforme en toda la región del sustrato (en la dirección del grosor y la dirección de la longitud), tal como un sustrato cortado de un monocristal de silicio producido por un método CZ. Puede haber una distribución de concentración ligeramente no homogénea que no está causada intencionadamente por segregación, etc.
- 30 El monocristal de silicio del que se corta el sustrato dopado con galio puede producirse por un método CZ, por ejemplo, como se describe anteriormente. En este caso, el galio y un silicio policristalino pueden introducirse en un crisol conjuntamente formar una masa fundida de materia prima. Es deseable producir el dopante pulverizando un monocristal de silicio dopado con una mayor concentración de galio y después ajustar la concentración introduciendo el dopante en silicio policristalino fundido para obtener la concentración deseada, ya que es necesario ajustar con
- 35 precisión la concentración, particularmente en la producción en masa. El sustrato dopado con galio puede obtenerse cortando un monocristal de silicio dopado con galio obtenido de esta manera.
- Posteriormente, los daños por el corte en la superficie del sustrato pueden eliminarse mediante ataque químico con una solución alcalina de alta concentración tal como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio en una concentración del 5 al 60 %, o una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico, etc., como se muestra en la figura 2 (b).
- 40 A continuación, la superficie del sustrato puede procesarse para formar una microrrugosidad denominada textura, como se muestra en la figura 2 (c). La textura es un método eficaz para reducir la reflectancia de una célula solar. La textura puede producirse sumergiendo el sustrato en una solución alcalina caliente (concentración: 1 al 10 %, temperatura: 60 a 100 °C), tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, carbonato de sodio e hidrogenocarbonato de sodio, durante aproximadamente 10 minutos a 30 minutos. Para formar la textura
- 45 uniformemente en la superficie, se añade normalmente una cierta cantidad de 2-propanol (IPA: alcohol isopropílico) a la solución anterior.
- Después del ataque químico para eliminar daños y la formación de la textura, es preferible lavar el sustrato como se muestra en la figura 2 (d) La limpieza puede realizarse con una solución ácida acuosa de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, o un disolvente mixto de los mismos; o con agua pura, por ejemplo.
- 50 Posteriormente, se difunde un elemento del grupo III en la cara posterior del sustrato dopado con galio como se muestra en la figura 2 (e). También se forma una capa de tipo de conductividad N en la superficie fotorreceptora del sustrato dopado con galio como se muestra en la figura 2 (f). El orden de las etapas (e) y (f) no está particularmente restringido, y también es posible realizar la etapa (e) y la etapa (f) simultáneamente como se describe a continuación.
- El método para difundir un elemento del grupo III en la etapa (e) y el método para formar una capa de tipo de
- 55 conductividad N en la etapa (f) no están particularmente restringidos. Por ejemplo, es posible utilizar un método para difundir térmicamente el dopante. Esto incluye un método de difusión en fase de vapor en el que se introducen POCl₃ (cloruro de fosforilo) o BBr₃ (tribromuro de boro) en un horno tubular con un gas portador y se difunden; un método de difusión de recubrimiento en donde se aplica un material que contiene fósforo o boro sobre un sustrato y se somete a

un tratamiento térmico. El método de recubrimiento en el método de difusión de recubrimiento incluye el método de recubrimiento por centrifugación, el método de recubrimiento por pulverización, el método de chorro de tinta y el método de serigrafía.

5 En el método de difusión de recubrimiento, el elemento del grupo III puede difundirse mediante el recubrimiento de la cara posterior con un material que contiene un elemento del grupo III, seguido de un tratamiento térmico. La capa de tipo de conductividad N puede formarse mediante el recubrimiento de la superficie fotorreceptora con un material que contiene un dopante de tipo N, seguido de un tratamiento térmico. El material que contiene un elemento del grupo III se aplica preferiblemente a toda el área de la cara posterior para eliminar suficientemente la disminución de la concentración de dopante de tipo P en la cara posterior.

10 En este caso, es preferible realizar la etapa (e) y la etapa (f) simultáneamente, es decir, realizar la difusión de un elemento del grupo III y la formación de una capa de tipo de conductividad N en un tratamiento térmico al mismo tiempo. Un método semejante puede reducir el número de etapas de producción cuando se introduce una capa de tipo P en la cara posterior, y también puede reducir el coste sin que haya problemas en el proceso. De esta manera, realizando la etapa (e) y la etapa (f) simultáneamente puede introducirse fácilmente una capa de tipo P con la concentración superficial deseada en la cara posterior.

15 Cuando se realizan la etapa (e) y la etapa (f) simultáneamente, se forma en primer lugar una película que contiene un dopante de tipo N aplicando un material que contiene un dopante de tipo N sobre una superficie fotorreceptora, e introduciendo el sustrato en un horno de secado para secar el material. A continuación, se forma una película que contiene un elemento del grupo III sobre la cara posterior de manera similar. Al realizar posteriormente un tratamiento térmico, es posible llevar a cabo la difusión de un elemento del grupo III y la formación de una capa de tipo de conductividad N simultáneamente en un tratamiento térmico. También es posible realizar la difusión de un elemento del grupo III o la formación de una capa de tipo de conductividad N mediante el método de difusión de recubrimiento, y realizar el otro proceso mediante el método de difusión en fase de vapor.

20 Como material que contiene el dopante de tipo N, es posible usar una fuente de difusión de fósforo (fuente de difusión de fósforo) que se transforma en vidrio por tratamiento térmico. Esta fuente de difusión de fósforo incluye cualquiera conocida, y puede obtenerse mezclando P_2O_5 , agua pura, alcohol polivinílico (PVA) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS), por ejemplo.

25 Como material que contiene un elemento del grupo III, es posible utilizar una fuente de difusión de boro (fuente de difusión de boro) que se transforma en vidrio por tratamiento térmico. Esta fuente de difusión de boro incluye cualquiera conocida, y puede obtenerse mezclando B_2O_3 , agua pura y PVA, por ejemplo.

30 Al aplicar la fuente de difusión de fósforo sobre la superficie fotorreceptora del sustrato, y la fuente de difusión de boro sobre la cara posterior, y realizar después la codifusión a una temperatura de difusión de fósforo, es posible formar una capa de boro con una concentración superficial relativamente baja ya que un átomo de boro tiene un coeficiente de difusión menor en comparación con un átomo de fósforo. Esto hace posible reducir el coste del proceso en comparación con un método en el que la capa de boro y la capa de difusión de fósforo se forman por separado. La temperatura de difusión de fósforo no está particularmente restringida, pero generalmente está en el intervalo de 830 a 950 °C. La temperatura de difusión de boro está generalmente en el intervalo de 900 a 1100 °C. Estos tratamientos térmicos duran generalmente de 1 a 60 minutos, aproximadamente.

35 La concentración en la superficie de difusión y la profundidad de difusión del elemento del grupo III pueden ajustarse a un valor apropiado según el propósito regulando el contenido de B_2O_3 en la fuente de difusión de boro, la temperatura de difusión térmica y el tiempo de difusión térmica, por ejemplo.

40 A continuación, como se muestra en la figura 2 (g), se aísla la unión PN mediante un dispositivo de ataque químico por plasma. En este proceso, las muestras se apilan para impedir que el plasma y los radicales penetren en la superficie fotorreceptora o en la cara posterior, y las caras laterales del sustrato se someten a ataque químico en seco en varios μm en esta condición apilada. Este aislamiento de PN mediante ataque químico por plasma puede realizarse antes de eliminar el vidrio de boro y el vidrio de fósforo o puede realizarse después de la eliminación. También es posible formar un surco con láser como método alternativo al aislamiento de PN.

45 Después de la etapa (e) y la etapa (f), se forma una cantidad no despreciable de capa de vidrio sobre la superficie del sustrato. El vidrio sobre la superficie se elimina con ácido fluorhídrico, etc., como se muestra en la figura 2 (h).

50 Posteriormente, como se muestra en la figura 2 (i), puede formarse una película dieléctrica sobre la superficie fotorreceptora del sustrato dopado con galio. Para la película dieléctrica, es posible usar las mismas descritas en los elementos de la célula solar.

55 A continuación, como se muestra en la figura 2 (j), se forma una película dieléctrica sobre la cara posterior del sustrato dopado con galio. Para la película dieléctrica, es posible usar las mismas descritas en los elementos de la célula solar. En el método según la invención para fabricar una célula solar, el elemento del grupo III se difunde en la cara posterior del sustrato en la etapa (e), lo que permite evitar la inducción de una capa de inversión en el área superficial de la cara posterior del sustrato cuando se forma una película dieléctrica que tiene cargas positivas, tal como una película de

nitruro de silicio. Las etapas (i) y (j) pueden realizarse en el orden opuesto y pueden realizarse simultáneamente.

Posteriormente, como se muestra en la figura 2 (k), simplemente se retira la película dieléctrica en el área de contacto del electrodo de la superficie posterior. La eliminación de la película dieléctrica puede realizarse por un método de fotolitografía, un método de ablación con láser y una pasta de ataque químico, por ejemplo. Esta pasta de ataque químico contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio e hidrogenofluoruro de amonio como componente de ataque químico junto con agua, un disolvente orgánico y un agente de viscosidad, por ejemplo. La misma estructura también puede formarse, sin retirar intencionadamente la película dieléctrica, mediante la impresión de un electrodo con la propiedad de cocción a través, que se describe a continuación, en el área anterior mediante serigrafía, etc., seguida de la penetración del electrodo en la película dieléctrica mediante cocción.

A continuación, como se muestra en la figura 2 (l), se imprime una pasta para un electrodo de la superficie posterior sobre la cara posterior del sustrato dopado con galio, y después se seca. Por ejemplo, se aplica una pasta en la que se mezclan polvos de Al con un aglutinante orgánico sobre la cara posterior del sustrato mediante serigrafía. Como material para el electrodo de la superficie posterior también puede usarse Ag, etc.

Posteriormente, como se muestra en la figura 2 (m), se imprime una pasta para un electrodo de la superficie fotorreceptora sobre la superficie fotorreceptora del sustrato dopado con galio, y después se seca. Por ejemplo, se aplica una pasta de Ag en la que se mezclan polvos de Ag y frita de vidrio con un aglutinante orgánico sobre la superficie fotorreceptora del sustrato mediante serigrafía. La etapa (l) y la etapa (m) pueden realizarse en el orden inverso.

Después de la impresión de los electrodos anterior, la pasta para el electrodo de la superficie fotorreceptora y la pasta para el electrodo de la superficie posterior se cuecen como se muestra en la figura 2 (n). De esta manera, el electrodo de la superficie fotorreceptora y el electrodo de la superficie posterior se forman por impresión de las pastas seguida de cocción. La cocción se realiza generalmente por tratamiento térmico a una temperatura de 700 a 800 °C durante 5 a 30 minutos. Este tratamiento térmico hace que los polvos de Ag penetren en la película dieléctrica (cocción a través) sobre la cara de la superficie fotorreceptora para la conducción eléctrica del electrodo de la superficie fotorreceptora y el sustrato dopado con galio. También es posible cocer por separado el electrodo de la superficie posterior y el electrodo de la superficie fotorreceptora.

De esta manera puede fabricarse la célula solar mostrada en la figura 1. El método según la invención para fabricar una célula solar se caracteriza principalmente por el uso de un sustrato dopado con galio y la difusión de un elemento del grupo III en la cara posterior antes de formar una película dieléctrica, y puede aplicarse a diversos métodos para fabricar células solares.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá específicamente mostrando los ejemplos y el ejemplo comparativo, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

(Ejemplo 1)

En primer lugar, se preparó un sustrato CZ cortado en láminas en un cuadrado de 156 mm con un grosor de 200 μm y una resistividad del sustrato de 1 $\Omega\text{-cm}$ como sustrato de silicio dopado uniformemente con galio (figura 2 (a)).

A continuación, este sustrato dopado con galio se sometió a ataque químico para eliminar daños mediante inmersión en una solución de ácido fluorhídrico y ácido nítrico durante 15 segundos (figura 2 (b)). Asimismo, se sometió a ataque químico durante 5 minutos con una solución acuosa a la temperatura de 70 °C que contenía KOH al 2 % e IPA al 2 % (figura 2 (c)). Después, se limpió con agua desionizada y se secó para formar estructuras texturadas en la superficie fotorreceptora del sustrato dopado con galio (figura 2 (d)).

A continuación, se formó una película que contenía boro sobre toda el área de la cara posterior mediante la aplicación de una fuente de difusión de boro que contenía ácido bórico sobre la cara posterior por un método de recubrimiento por centrifugación, seguida de secado en un horno de secado a 120 °C durante aproximadamente 1 minuto. Después, el sustrato dopado con galio con la película que contenía boro formada sobre el mismo se introdujo en un horno tubular y se sometió a un tratamiento térmico a la temperatura de 850 °C durante un tiempo de tratamiento térmico de 40 minutos para difundir el elemento del grupo III en la cara posterior del sustrato dopado con galio (figura 2 (e)). En este proceso, se colocaron dos piezas de sustrato en la ranura de una navicilla de cuarzo con las superficies recubiertas de boro hacia fuera para que, en lo posible, no se desarrollaran capas de difusión de boro sobre las caras no recubiertas de boro.

Posteriormente, el sustrato dopado con galio se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de cloruro de fosforilo a 850 °C durante 30 minutos para formar una capa de tipo de conductividad en N en la superficie fotorreceptora (figura 2 (f)). En este proceso, la difusión se realizó superponiendo las superficies de difusión de boro entre sí, mediante su introducción en la ranura de una navicilla de cuarzo, para evitar en lo posible que el fósforo se difundiera en las capas de difusión de boro.

Después, se aisló la unión PN mediante un dispositivo de ataque químico por plasma (figura 2 (g)). A continuación, el vidrio de difusión que quedaba sobre la superficie del sustrato se eliminó por inmersión en una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 25 % durante 5 minutos, seguida de aclarado con agua pura durante 5 minutos (figura 2 (h)).

Este sustrato dopado con galio sometido a difusión se introdujo en un horno de oxidación y se sometió a un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a 900 °C durante 30 minutos para formar una capa de óxido sobre ambas superficies del sustrato, cada una con un grosor de capa de 20 nm, como películas dieléctricas. Sobre la superficie fotorreceptora y la cara posterior del sustrato dopado con galio, se formaron respectivamente capas de nitruro de silicio como películas dieléctricas mediante un equipo de CVD por plasma (figuras 2 (i) y (j)). La película dieléctrica sobre la superficie fotorreceptora se ajustó a un grosor de película de 90 nm. La película dieléctrica en la cara posterior también se ajustó a un grosor de película de 90 nm. En esta etapa, las películas de óxido se sometieron a ataque químico con ácido fluorhídrico y la resistividad de la lámina medida resultó ser de 250 Ω/\square . A partir de este valor, se supuso que la concentración superficial era de aproximadamente $1,5 \times 10^{18}$ átomos/cm³.

A continuación, se eliminó la película dieléctrica justo sobre el área de contacto para los electrodos en la cara posterior mediante el uso de una pasta de ataque químico (figura 2 (k)).

Después, sobre la cara posterior del sustrato dopado con galio se imprimió una pasta conductora de electricidad compuesta principalmente de plata mediante un método de serigrafía, y se secó a 150 °C (figura 2 (l)).

La pasta conductora de electricidad compuesta principalmente de plata también se imprimió sobre la superficie fotorreceptora del sustrato dopado con galio mediante un método de serigrafía, y se secó a 150 °C (figura 2 (m)).

Este sustrato recubierto con la pasta conductora de electricidad se introdujo en un horno de cocción, y la pasta conductora de electricidad se coció a la temperatura máxima de 800 °C durante 5 segundos para formar un electrodo de la superficie posterior y un electrodo de la superficie fotorreceptora para fabricar la célula solar mostrada en la figura 1 (figura 2 (n)).

(Ejemplo 2)

La célula solar mostrada en la figura 1 se fabricó por los mismos procesos del ejemplo 1, excepto por el procesamiento simultáneo de las etapas mostradas en (e) y (f) de la figura 2. Es decir, en este proceso, se formó una película que contenía boro sobre toda el área de la cara posterior mediante la aplicación de una fuente de difusión de boro que contenía ácido bórico sobre la superficie posterior por un método de recubrimiento por centrifugación, seguida de secado en una placa caliente a 120 °C durante aproximadamente 1 minuto. Posteriormente, se formó una película que contenía fósforo en toda el área de la superficie anterior mediante la aplicación de una fuente de difusión de fósforo que contenía ácido fosfórico por un método de recubrimiento por centrifugación, seguida de secado en una placa caliente a 150 °C durante aproximadamente 1 minuto. Este sustrato se introdujo en un horno tubular y se sometió a un tratamiento térmico a 850 °C durante 30 minutos para formar simultáneamente una capa de tipo de conductividad N en la cara anterior y una capa de tipo de conductividad P en la cara posterior. En este proceso, la difusión se realizó superponiendo las superficies de difusión de boro entre sí o las superficies de difusión de fósforo entre sí, mediante su introducción en la ranura de una navetilla de cuarzo, para evitar en lo posible la difusión mutua de boro y fósforo.

El perfil de difusión del ejemplo 2 por espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) se muestra en la figura 3. Este se midió en el sustrato después de la etapa (h). Como se muestra en la figura 3, el boro se difundió en la cara posterior y el fósforo se difundió en la superficie fotorreceptora del sustrato dopado con galio como se había previsto.

(Ejemplo comparativo)

La célula solar mostrada en la figura 6 se fabricó con el mismo procesamiento de los ejemplos, excepto por la omisión de la etapa (e) de la figura 2 (la etapa de difusión de un elemento del grupo III mediante la formación de una película con boro sobre la cara posterior de un sustrato dopado con galio).

Trescientas piezas de células solares fabricadas de este modo (ejemplo 1: 100 piezas, ejemplo 2: 100 piezas, ejemplo comparativo: 100 piezas) se sometieron a evaluaciones (inspecciones de las características de corriente-tensión) con un simulador solar (en una atmósfera de 25 °C, intensidad de irradiación: 1 kW/m², espectro: AM 1,5 global). Los resultados de los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo se muestran en la tabla 1. Las eficiencias de conversión, etc., de la tabla 1 son valores medios de 100 piezas de células solares de los ejemplos 1 y 2 y el ejemplo comparativo, respectivamente.

[Tabla 1]

	Densidad de corriente de cortocircuito	Tensión de circuito abierto	Factor de llenado	Eficiencia de conversión
Ejemplo 1	39,5 mA/cm ²	653 mV	0,788	20,3 %
Ejemplo 2	39,1 mA/cm ²	651 mV	0,792	20,2 %
Ejemplo comparativo	37,9 mA/cm ²	651 mV	0,766	18,9 %

Como se muestra en la tabla 1, los ejemplos 1 y 2, en los que se difundió un elemento del grupo III en la cara posterior de cada sustrato dopado con galio, mostraron buenos resultados para la densidad de corriente de cortocircuito, la tensión de circuito abierto, el factor de llenado y la eficiencia de conversión. Por otra parte, en el ejemplo comparativo, en el que no se difundió un elemento del grupo III en la cara posterior del sustrato, se formó la capa de inversión 118 en la cara posterior del sustrato como se muestra en la figura 6 y empeoraron los resultados de la densidad de corriente de cortocircuito, etc.

Las eficiencias cuánticas internas del ejemplo 1 y del ejemplo comparativo se muestran en la figura 4. Las eficiencias cuánticas internas de la figura 4 se midieron mediante un equipo de medición de la respuesta espectral. Como se muestra en la figura 4, el ejemplo 1 mostró mejores eficiencias cuánticas internas en comparación con el ejemplo comparativo, particularmente a longitudes de onda en el intervalo de 800 nm a 1100 nm. Debe observarse que las eficiencias cuánticas internas del ejemplo 2 fueron casi las mismas que las eficiencias cuánticas internas del ejemplo 1.

La figura 5 es un conjunto de diagramas que muestran conceptualmente diagramas de bandas de energía de las secciones transversales indicadas por las líneas discontinuas en la figura 1 (la estructura de los ejemplos) y la figura 6 (la estructura del ejemplo comparativo). Como se muestra en la figura 5, en los ejemplos, que tienen difundido un elemento del grupo III, el extremo de la banda de conducción muestra un nivel de energía mayor en la cara posterior en comparación con la masa del sustrato, ya que la concentración de dopante de tipo P es mayor en la cara posterior en comparación con la masa del sustrato. Esto hace posible evitar la recombinación de portadores en la cara posterior. Por otra parte, en el ejemplo comparativo, que no tiene difundido un elemento del grupo III, el extremo de la banda de conducción muestra un nivel de energía bajo, ya que la concentración de dopante de tipo P es menor en la cara posterior en comparación con la masa del sustrato. Esto hace que los portadores se recombinen en la cara posterior, lo que reduce las eficiencias de conversión, etc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una célula solar (10) que comprende un sustrato de silicio de tipo P (11) en el que una superficie principal es una superficie fotorreceptora y otra superficie principal es una cara posterior, una película dieléctrica con carga positiva sobre la cara posterior y una capa de tipo de conductividad N (12) en al menos una parte de la superficie fotorreceptora del sustrato de silicio de tipo P,
- en donde el sustrato de silicio de tipo P (11) es un sustrato de silicio dopado con galio,
- caracterizada por que la cara posterior del sustrato de silicio de tipo P contiene boro difundido como elemento difundido del grupo III en toda el área de la cara posterior,
- 10 en donde la concentración del elemento del grupo III en la superficie de difusión en la cara posterior está en el intervalo entre $5,0 \times 10^{17}$ átomos/cm³ o más y $2,0 \times 10^{19}$ átomos/cm³ o menos en toda el área de la cara posterior.
2. Un método para fabricar una célula solar (10) con un sustrato de silicio de tipo P (11) en el que una superficie principal es una superficie fotorreceptora y otra superficie principal es una cara posterior, que comprende las etapas de:
- preparar un sustrato de silicio dopado uniformemente con galio como sustrato de silicio de tipo P,
- difundir boro como elemento del grupo III en toda el área de la cara posterior,
- 15 formar una capa de tipo conductividad N (12) en la superficie fotorreceptora y
- formar una película dieléctrica con carga positiva sobre la cara posterior,
- en donde la concentración del elemento del grupo III en la superficie de difusión en la cara posterior está en el intervalo entre $5,0 \times 10^{17}$ átomos/cm³ o más y $2,0 \times 10^{19}$ átomos/cm³ o menos en toda el área de la cara posterior.
- 20 3. El método para fabricar una célula solar según la reivindicación 2, en donde la etapa de difusión de un elemento del grupo III y la etapa de formación de una capa de tipo conductividad N se realizan en un tratamiento térmico.

FIGURA 1

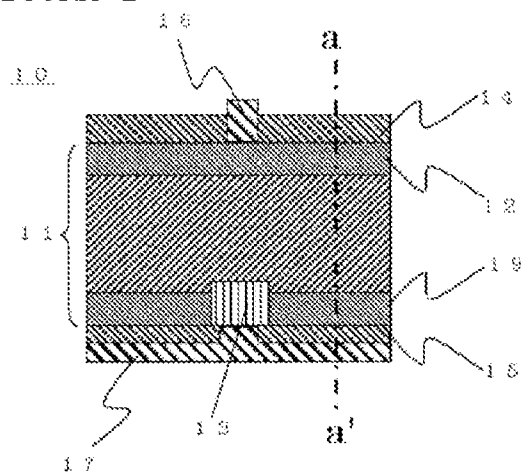


FIGURA 2

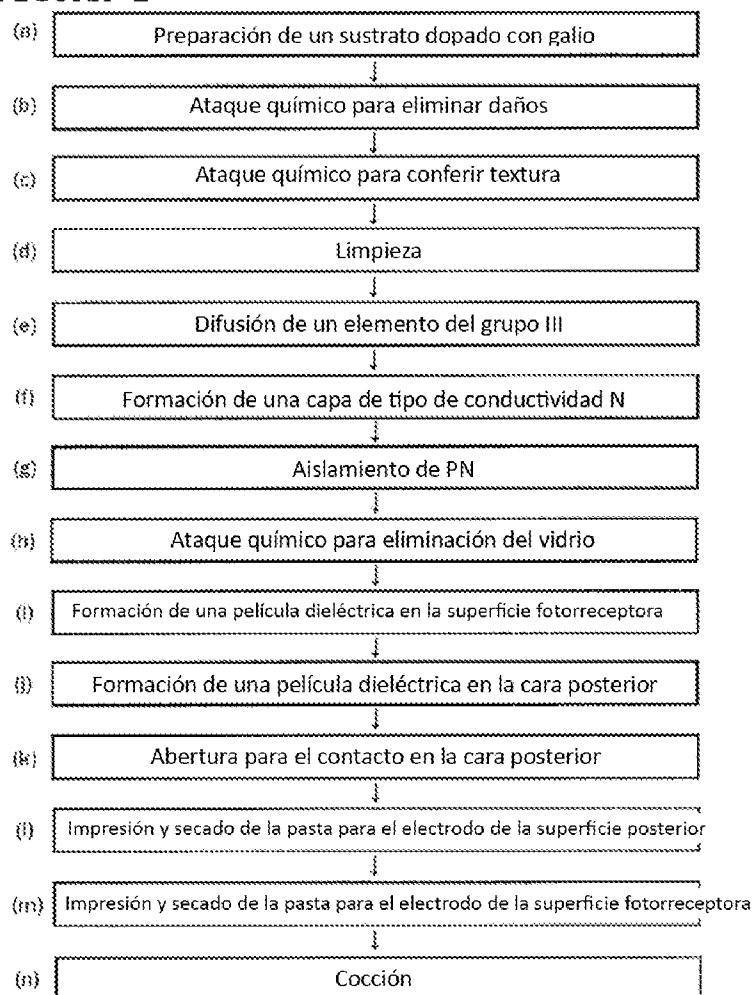


FIGURA 3

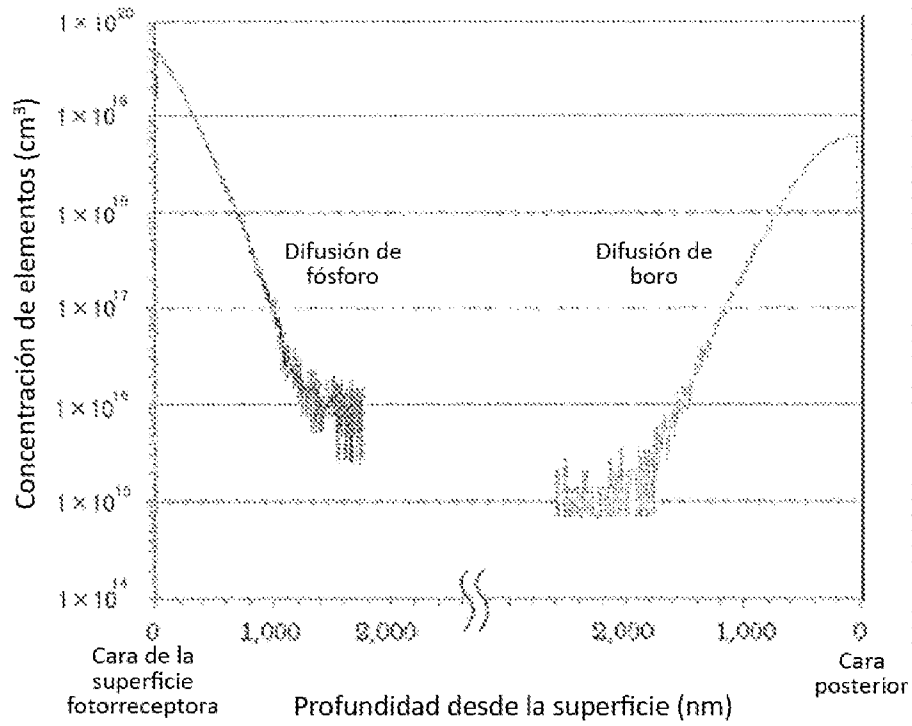


FIGURA 4

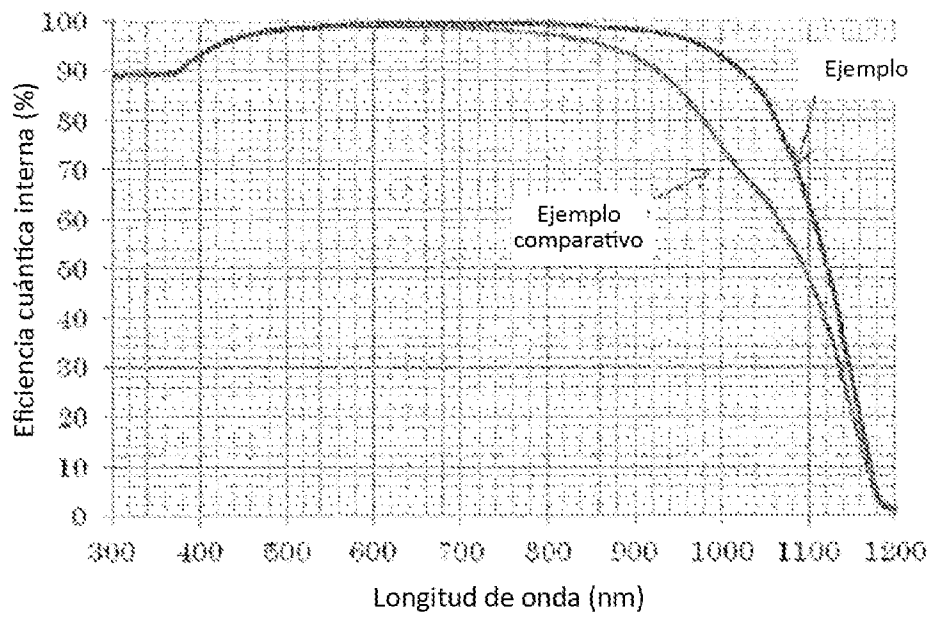
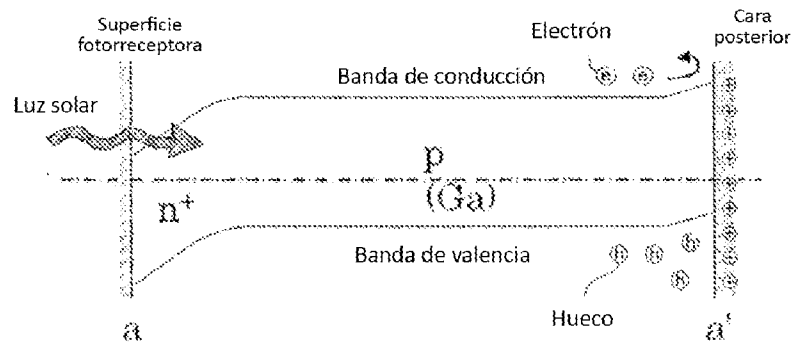


FIGURA 5

Ejemplos



Ejemplos comparativos

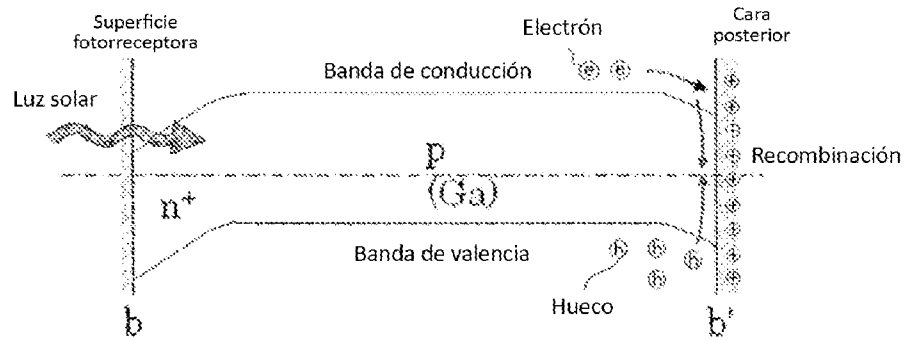


FIGURA 6

