



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 284 764**

(51) Int. Cl.:
H01L 31/0224 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **02022015 .8**
(86) Fecha de presentación : **01.10.2002**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1300889**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

(54) Título: **Dispositivo fotovoltaico.**

(30) Prioridad: **28.09.2001 JP 2001-300462**
19.03.2002 JP 2002-76978
19.08.2002 JP 2002-237965

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

(73) Titular/es: **SANYO ELECTRIC Co., Ltd.**
5-5, Keihan-Hondori, 2-chome
Moriguchi City, Osaka 570-8677, JP

(72) Inventor/es: **Maruyama, Eiji y**
Baba, Toshiaki

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Dispositivo fotovoltaico.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un elemento fotovoltaico, tal como una célula solar y un sensor óptico, con una estructura que comprende una película conductora transparente depositada sobre una capa semiconductor como una unión p-i-n y se refiere también a un dispositivo fotovoltaico que usa el elemento fotovoltaico.

10 En los últimos años, se ha promovido rápidamente la introducción de un sistema de generación de energía solar que se instala en el tejado de una casa. Una célula solar para uso en el sistema de generación de energía solar utiliza, por ejemplo, un elemento fotovoltaico del tipo HIT (heterounión con capa delgada intrínseca) que se produce apilando capas semiconductoras amorfas de tipo i y de tipo p y una película conductora transparente hecha de una película de 15 óxido de indio dopado con Sn (de aquí en adelante denominada película de ITO (óxido de estaño e indio)) sucesivamente sobre una oblea de silicio cristalino de tipo n y formando un electrodo colector sobre la película conductora transparente, o un elemento fotovoltaico que se obtiene formando un electrodo posterior, capas semiconductoras amorfas de tipo n, tipo i y tipo p, una película conductora transparente hecha de una película de ITO, y un electrodo colector en este orden sobre un sustrato que tiene una superficie aislante tal como una placa de vidrio, placa de plástico, o 20 placa metálica con una película aislante formada sobre su superficie.

Dado que un módulo de células solares que usa tal elemento fotovoltaico se monta generalmente al aire libre, necesita tener una alta fiabilidad de resistencia al medio ambiente. Por consiguiente, convencionalmente, cuando se incorpora un elemento fotovoltaico como producto en un módulo, se usa a menudo un vidrio protector con el propósito 25 de proteger el elemento fotovoltaico, y asegurar por ello la resistencia medioambiental del módulo.

Como vidrio protector, en general, se usa vidrio de sodio barato. Sin embargo, en condiciones tales como un estado de alta humedad, los iones alcalinos tales como Na, Li y K contenidos en el vidrio de sodio se pueden difundir a la película conductora transparente y capas semiconductoras amorfas, y pueden dar una influencia perniciosa en la 30 película conductora transparente y las capas semiconductoras amorfas. Si los iones alcalinos se difunden a la película conductora transparente, disminuye la conductividad, y ocurren anomalías en el índice de refracción, etc. Si los iones alcalinos se difunden a las capas semiconductoras amorfas, ocurre un cambio de potencial de difusión, y surge un problema de deterioro de las características del elemento fotovoltaico. El documento US 5413959 describe un dispositivo de célula solar con capas semiconductoras amorfas. El documento publicado en Materials Science and Engineering B, 35 vol 55, n. 3, 4 de Septiembre de 1998, páginas 195-200 por Thilakan *et al.* describe películas conductoras transparentes con varias orientaciones cristalinas.

Es deseable por lo tanto que el elemento fotovoltaico mismo tenga excelente resistencia medioambiental, particularmente excelente resistencia contra los iones alcalinos, y ha habido demanda de una película conductora transparente 40 mejorada. Además, la película conductora transparente del elemento fotovoltaico se requiere que tenga alta transmitancia de la luz y baja resistencia eléctrica para una alta eficiencia. En general, para conseguir alta transmitancia de la luz y baja resistencia eléctrica, es necesario mejorar la cristalinidad de la película conductora transparente. En este caso, sin embargo, en el ITO que es una sustancia policristalina, los granos de cristal se vuelven más grandes, y consecuentemente se incrementa la influencia de los bordes de grano cristalino. De este modo, hay posibilidades de 45 promoción de la difusión de iones alcalinos a través de los bordes de grano como camino y una disminución de la fiabilidad de la resistencia al medio ambiente.

Como método para prevenir la difusión de los iones alcalinos, se considera proporcionar una capa que previene la difusión (por ejemplo, una capa de SiO₂) contra los iones alcalinos, entre el vidrio protector y la película conductora 50 transparente. Sin embargo, este método tiene problemas, que se requiere una etapa adicional de formación de la capa que previene la difusión y costes extra.

Breve sumario de la invención

55 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un dispositivo fotovoltaico como se cita en la reivindicación 1. Se describen realizaciones ventajosas adicionales en las reivindicaciones 2-6.

Breve descripción de las distintas vistas de los dibujos

60 La Fig. 1 es una vista en perspectiva que muestra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico de la presente invención;

La Fig. 2 es una vista esquemática de un corte transversal que muestra un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico de la presente invención;

65 Las Figs. 3A y 3B son fotografías que muestran imágenes de electrones secundarios de la superficie de una película de ITO;

La Fig. 4 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y la $P_{\max}$ (la medida de la potencia máxima de un elemento fotovoltaico antes de un ensayo de resistencia al sodio);

La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y la $P'_{\max}$ (la medida de la potencia máxima de un elemento fotovoltaico después de un ensayo de resistencia al sodio);

La Fig. 6 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y la razón anti-sodio ($P'_{\max}/P_{\max}$);

La Fig. 7 es un gráfico que muestra la relación entre el valor absoluto del voltaje del cátodo y el grado de orientación (222).

La Fig. 8 es un gráfico que muestra la relación entre el valor absoluto del voltaje del cátodo y la razón anti-sodio;

Las Figs 9A y 9B son fotografías que muestran imágenes SEM obtenidas cuando se cambió el voltaje del cátodo;

La Fig. 10 es una vista esquemática de los bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación;

La Fig. 11 es un gráfico que muestra la relación entre el porcentaje de los bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación y la razón anti-sodio;

La Fig. 12 es un gráfico que muestra la relación entre la rugosidad de la superficie de la película de ITO y la resistencia de unión;

La Fig. 13 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón de intensidad de difracción (321)/(222);

La Fig. 14 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón anti-sodio;

La Fig. 15 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón de intensidad de difracción (321)/(222) cuando el caudal de oxígeno es 4 sccm (cm^3/min , a presión y temperatura estándar) y 12 sccm;

La Fig. 16 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón anti-sodio cuando el caudal de oxígeno es 4 sccm y 12 sccm;

La Fig. 17 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y $P_{\max}$;

La Fig. 18 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y $P'_{\max}$;

La Fig. 19 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y la razón anti-sodio;

La Fig. 20 es un gráfico que muestra la relación entre la razón de intensidad de difracción (321)/(222) en la capa límite de la película de ITO y $P_{\max}$;

La Fig. 21 es un gráfico que muestra la relación entre la razón de intensidad de difracción (321)/(222) y la capa límite de la película de ITO y $P'_{\max}$;

La Fig. 22 es un gráfico que muestra la relación entre la razón de intensidad de difracción (321)/(222) y la capa límite de la película de ITO y la razón anti-sodio; y

La Fig. 23 es una vista esquemática de un corte transversal que muestra otro ejemplo de un dispositivo fotovoltaico de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción explicará la presente invención específicamente con referencia a los dibujos que ilustran algunas de sus realizaciones.

La Fig. 1 y la Fig. 2 son la vista en perspectiva y la vista esquemática de un corte transversal que muestran un ejemplo de un dispositivo fotovoltaico de la presente invención. En estas figuras, 1 representa una oblea de silicio cristalino de tipo n hecha de un semiconductor cristalino tal como silicio monocristalino y silicio policristalino. Sobre la superficie de la oblea 1 de silicio, se forman capas de una capa 2 de hidruro de silicio amorfo de tipo i (de aquí en adelante denominada capa de a-Si:H de tipo i) y una capa 3 de hidruro de silicio amorfo de tipo p (de aquí en adelante denominada capa de a-Si:H de tipo p) para producir una capa semiconductor que tiene una unión p-i-n.

Después de retirar las impurezas de la oblea 1 de silicio (100) tipo n de alrededor de $1 \Omega \cdot \text{cm}$ y un grosor de $300 \mu\text{m}$ por lavado normal, la capa 2 de a-Si:H de tipo i y la capa 3 de a-Si:H de tipo p se depositan en alrededor de 5 nm

ES 2 284 764 T3

5 cada una por medio de una conocida técnica de CVD de plasma inducido por RF para formar la unión p-i-n. Cuando se deposita la capa 2 de a-Si:H de tipo i y la capa 3 de a-Si:H de tipo p, la temperatura de formación es de 100 a 300°C, la presión de la reacción es de 5 a 100 Pa, y la potencia de RF es de 1 a 50 mW/cm². Como dopante de tipo p usado cuando se forma la capa 3 de a-Si:H de tipo p, se usan uno cualquiera de B, Al, Ga e In que son elementos del grupo 13. Mezclando un compuesto gaseoso que contiene por lo menos uno de estos elementos en una fuente de gas tal como SiH₄, es posible controlar la capa amorfa para que sea de tipo p.

10 La capa 2 de a-Si:H de tipo i y la capa 3 de a-Si:H de tipo p se pueden formar usando técnicas conocidas tales como una técnica de deposición de vapor, una técnica de pulverización catódica (sputtering), una técnica de CVD de plasma por microondas, una técnica de ECR, una técnica de CVD térmica, y una técnica de LPCVD, en lugar de la técnica de CVD de plasma inducido por RF. Adviértase que el semiconductor que forma la capa semiconductor puede ser uno cualquiera de Si, SiGe, SiGeC, SiC, SiN, SiGeN, SiSn, SiSnN, SiSnO, SiO, Ge, GeC y GeN amorfo o semicristalino que contiene por lo menos hidrógeno o flúor.

15 Se forma una película 4 de ITO como película conductora transparente sobre la superficie de la capa 3 de a-Si:H de tipo p por una técnica de pulverización catódica. Se monta como blanco en el cátodo un cuerpo sinterizado de un polvo de In₂O₃ que contiene 5% en peso de polvo de SnO₂ mezclado con él. Después de disponer el producto estratificado de la oblea 1 de silicio con una capa 2 de a-Si:H de tipo i y una capa 3 de a-Si:H de tipo p paralelas y mirando hacia el cátodo, se evacúa la cámara. La temperatura del producto estratificado (temperatura del sustrato) se mantiene a de 25 a 250°C usando un calentador, la presión se mantiene a de 0,4 a 1,3 Pa por medio de un flujo de un gas mezcla de Ar y O₂ (caudal de Ar: de 200 a 800 sccm, caudal de O₂: de 0 a 30 sccm), y se suministra al cátodo de 0,5 a 2 kW de potencia de corriente continua para comenzar la descarga. La velocidad de deposición de la película cuando el producto estratificado está fijo contra el cátodo es de alrededor de 67 nm/min.

25 Dado que la cantidad de admisión de gas atmosférico a la película 4 de ITO depende la velocidad de deposición, es más apropiado tomar la (presión parcial)/(velocidad de deposición) como parámetro que tomar la presión parcial como parámetro. Un intervalo preferido de O₂ es de 5×10^{-5} a 5×10^{-4} Pa.min/nm. Cuando el O₂ es 5×10^{-4} Pa.min/nm o más, la absorción de luz es baja, pero se incrementa la resistencia específica y disminuye la eficiencia de conversión. Por otra parte, cuando O₂ es 5×10^{-5} Pa.min/nm o menos, la película resultante tiene una alta concentración de electrones y alta absorción de luz, y la eficiencia de conversión disminuye. El H₂O preferentemente no es mayor de 2×10^{-4} Pa.min/nm en el momento de la deposición. Cuando la presión parcial de H₂O es 2×10^{-4} Pa.min/nm o más, la concentración de electrones se vuelve 6×10^{20} cm⁻³ o más, la absorción de luz aumenta, y la resistencia específica se vuelva más alta.

35 En lugar de Ar, es posible usar un gas inerte tal como He, Ne, Kr y Xe, o una de sus mezclas. También es posible realizar la descarga de gases por descarga con CC y modulación de pulsos, RF, VHF, o descarga de microondas. Aunque la cantidad de Sn contenido en la película 4 de ITO se puede cambiar cambiando la cantidad de SnO₂ que se va a mezclar, la cantidad de Sn, basada en In, es preferentemente de 1 a 10% at, y más preferentemente de 3 a 7% at. Una densidad sinterizada preferida del blanco es 90% o más. Adviértase que, en lugar de Sn, es posible usar por lo menos uno de Zn, As, Ca, Cu, F, Ge, Mg, S, Si y Te como dopante en el óxido de indio.

40 A propósito, controlando las diferentes condiciones (tales como la temperatura del sustrato, caudales de Ar y O₂; presión parcial de O₂, y voltaje del cátodo) en el anteriormente descrito procedimiento de fabricación de la película 4 de ITO (película conductora transparente), es posible controlar la orientación de la película 4 de ITO resultante, particularmente la orientación en la vecindad de la superficie límite cerca de la capa 3 de a-Si:H de tipo p. El control de esta orientación que es un rasgo característico de la presente invención se describirá con detalle posteriormente.

45 Además, se forma sobre la película 4 de ITO un electrodo colector de forma de peine. Después de formar una pasta de plata, que se obtuvo amasando un polvo fino de plata en una resina epoxídica, con una altura de 10 a 30 μm y una anchura de 100 a 500 μm por impresión por estarcido, se sinteriza la pasta de plata y se endurece durante 80 minutos a 200°C para formar el electrodo 5 colector compuesto de electrodos en forma de peine que tienen una pluralidad de partes ramificadas mutuamente paralelas y un electrodo de barra colectora para recoger las corrientes que fluyen en estos electrodos de forma de peine.

55 Sobre la superficie posterior de la oblea de silicio 1, se forma un electrodo posterior 6 hecho de una película metálica tal como Ag y Al. Este electrodo posterior 6 se forma por un procedimiento de deposición de vapor usando pulverización catódica, calentamiento por resistencia, o un haz energético.

60 El dispositivo fotovoltaico (módulo de célula solar) es un producto obtenido incorporando un elemento fotovoltaico que tiene como módulo los miembros componentes que se describen anteriormente. Sobre la película 4 de ITO y el electrodo colector 5, se coloca una película 7 de resina transparente hecha, por ejemplo, de EVA (etileno-acetato de vinilo). Además, sobre la película 7 de resina, se proporciona un vidrio 8 protector que contiene iones alcalinos tales como Na, Li y K con el propósito de proteger el elemento fotovoltaico durante mucho tiempo. Además, se coloca una película 10 de protección posterior sobre el electrodo 6 posterior, con una capa 9 de resina hecha de EVA, por ejemplo, entre ellos.

La siguiente descripción explicará la relación entre la propiedad de orientación y la resistencia al sodio de la película de ITO (película conductora transparente) de la presente invención, basada en los resultados de los ensa-

ynos realizados por los presentes inventores *et al.*, para evaluar las características de la película de ITO. Primero, se explicarán varios parámetros acerca de la propiedad de orientación y de la resistencia al sodio.

- Es posible evaluar la propiedad de macro-orientación de la película de ITO por difracción de rayos X. El grado de orientación $Q(pqr)$ del plano cristalino (pqr) se define por la siguiente ecuación.

$$Q(pqr) = (I(pqr)/\Sigma I(hkl))/I^*(pqr)/\Sigma I^*(hkl))$$

- Aquí, $I(hkl)$ es la intensidad de pico de la difracción de rayos X del plano (hkl) , y $\Sigma I(hkl)$ quiere decir la suma de todas las intensidades de pico. Además, $I^*(hkl)$ quiere decir la intensidad de pico del plano (hkl) para una muestra de polvo. Por ejemplo “orientada en (222)” quiere decir que el grado de orientación es mayor que el valor medio de la muestra de polvo, es decir, el porcentaje de granos cristalinos con planos (222) paralelos a la superficie de la oblea 1 de silicio es mayor que el de los granos cristalinos con planos (222) orientados al azar.

- Además, midiendo las intensidades de las líneas de difracción de la difracción de rayos X para dos tipos de planos cristalinos y calculando la razón de las intensidades de difracción medidas de los dos planos, la razón de intensidades calculada se puede usar como índice de la propiedad de orientación de la película de ITO.

- Además, la razón anti-sodio que se usa como índice para la evaluación de la resistencia contra los iones sodio se define como sigue. La razón anti-sodio es una razón del cambio de potencia del elemento fotovoltaico cuando se aplicó 0,1 g de disolución acuosa de NaHCO_3 al 0,05% sobre la superficie de la película de ITO y se dejó durante 3 horas a 200°C . Más específicamente, la razón anti-sodio se define como la razón de la medida de la potencia máxima ($P'_{\max}$) después del tratamiento a la medida de la potencia máxima ($P_{\max}$) antes del tratamiento, esto es, el valor obtenido estandarizando $P'_{\max}$ con $P_{\max}$, es decir, $P'_{\max}/P_{\max}$.

- Las Figs. 3A y 3B son fotografías que muestran imágenes de electrones secundarios (de aquí en adelante denominadas imágenes SEM) de la superficie de la película de ITO. La Fig. 3A es la imagen SEM de la superficie de la película de ITO formada sobre un hidruro de silicio amorfo. La Fig. 3B es una imagen SEM de la superficie de la película de ITO formada sobre vidrio en las mismas condiciones. Se puede encontrar comparando las Figs 3A y 3B que hay una diferencia total en las formas de los cristales de ITO. Se puede entender de este hecho que, cuando se usan el hidruro de silicio amorfo y el vidrio como capas sobre las que se van depositar las películas de ITO, hay una diferencia total entre las características de las películas de ITO depositadas sobre ellas.

- Las Figs. 4 a 6 son gráficos que muestran la relación entre la propiedad de orientación (222) y la resistencia al sodio de la película de ITO. La Fig. 4 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y $P_{\max}$; La Fig. 5 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y $P'_{\max}$; y la Fig. 6 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y la razón anti-sodio ($P'_{\max}/P_{\max}$).

- Se puede entender de los resultados de la Fig. 6 que la resistencia al sodio se mejora cuando la película de ITO está orientada (222) con respecto a la superficie de la capa semiconductor, y particularmente cuando el grado de orientación (222) es 1,0 o más. Además, se obtiene una razón anti-sodio alta de no menos de 0,9 cuando el grado de orientación (222) es no menos de 1,2 y no más de 2,6. Además, se obtiene una razón anti-sodio extremadamente alta de no menos de 0,95 cuando el grado de orientación (222) es no menos de 1,4 y no más de 2,5. Se puede entender de este modo que, poniendo el grado de orientación (222) de la película de ITO a un valor apropiado, casi no hay cambio en la potencia antes y después de la aplicación de una disolución acuosa de NaHCO_3 , y se obtiene un alto efecto de prevención contra la difusión de sodio. También se puede entender de los resultados de las Figs. 5 y 6 que es posible proporcionar un elemento fotovoltaico que tenga una razón anti-sodio extremadamente alta de no menos de 0,95 y una extremadamente alta potencia de no menos de 1,88 W después del ensayo de resistencia al sodio cuando el grado de orientación (2,2,2) es no menos de 1,4 y no más de 2,5.

- La Fig. 7 es un gráfico que muestra la relación entre el valor absoluto del voltaje del cátodo y el grado de orientación (222); y la Fig. 8 es un gráfico que muestra la relación entre el valor absoluto del voltaje del cátodo y la razón anti-sodio. Se puede entender de los resultados de la Fig. 7 que, cuando el valor absoluto del voltaje del cátodo se pone entre 100 V y 400 V durante la deposición de la película de ITO sobre la capa semiconductor (capa de a-Si:H de tipo p), el grado de orientación (222) de la película de ITO cambia en un estrecho intervalo de 1,1 a 1,5. Por otra parte, se puede entender de los resultados de la Fig. 8 que, cuando el valor absoluto del voltaje del cátodo pasa de 100 V, disminuye la razón anti-sodio en una región de excede de 300 V.

- Por consiguiente, los presentes inventores *et al.* examinaron la relación entre la propiedad de micro-orientación y la resistencia al sodio de la película de ITO tomando imágenes SEM de la superficie de la película de ITO mientras cambiaban el voltaje del cátodo. Las Figs. 9A y 9B son fotografías que muestran las imágenes SEM de la superficie de la película de ITO cuando los voltajes del cátodo son -280 V y -380 V, respectivamente, se puede ver que hay una gran diferencia en las formas de los granos cristalinos. Se puede entender que, cuando el voltaje del cátodo es -280 V, los granos cristalinos adyacentes no tienen casi diferencia de orientación y de este modo tienen un borde de grano de pequeño ángulo de inclinación, mientras que, cuando el voltaje del cátodo es -380 V, las orientaciones de los granos cristalinos adyacentes no se alinean bien. Aquí, como se muestra en la vista esquemática de los bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación de la Fig. 10, el borde de grano de pequeño ángulo de inclinación quiere decir

la configuración de la superficie compuesta de granos cristalinos cuyas orientaciones cristalinas están alineadas, y se puede discriminar fácilmente usando una imagen SEM de la superficie, etc.

La Fig. 11 es un gráfico que muestra la relación entre el porcentaje de los bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación y la razón anti-sodio. Se puede entender que, cuando se cambia el porcentaje de los bordes de grano de pequeña inclinación en la superficie de la película de ITO, la razón anti-sodio comienza a mejorar cerca del momento en el que el porcentaje de los bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación llega al 40%, y se obtiene una razón anti-sodio extremadamente alta de no menos de 0,92 en el momento en que el porcentaje excede del 50%.

Por consiguiente, se prueba que las propiedades de micro-orientación de los cristales así como las propiedades de macro-orientación son importantes para la difusión de sodio en la película de ITO policristalino. Se considera que, cuando los granos cristalinos adyacentes tienen orientaciones sustancialmente alineadas y de este modo tienen un borde de grano de pequeño ángulo de inclinación, se puede disminuir el coeficiente de difusión de sodio. En otras palabras, en la película de ITO policristalino, cuanto mayores sean las regiones de su superficie separadas por bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación, más alta será la resistencia al sodio.

Se examinó la resistencia de la unión entre la película de ITO y el electrodo colector formado sobre la película de ITO. Se midió la resistencia de la unión por el siguiente método. Después de soldar un electrodo de lengüeta de cobre que tiene un revestimiento de soldadura sobre el electrodo colector calentando el electrodo de lengüeta en contacto con el electrodo colector, el electrodo de lengüeta se dobla para que sea perpendicular a la superficie de la película de ITO y se levanta a velocidad uniforme hasta que el electrodo colector se separa de la película de ITO. La resistencia a la tracción en este momento se define como la resistencia de la unión. Además, la rugosidad de la superficie de la película de ITO se define por la razón entre el área superficial de la película de ITO dentro de la región de medida y el área medida. Cuando no hay desigualdad en la superficie de la película de ITO, el valor de la rugosidad de la superficie es 1, mientras que, cuando hay desigualdad, la rugosidad de la superficie toma un valor mayor de 1.

La Fig. 12 es un gráfico que muestra la relación entre la rugosidad de la superficie de la película de ITO y la resistencia de la unión. Se puede ver de la Fig. 12 que la resistencia de la unión se incrementa cuando se incrementa la rugosidad de la superficie. Cuando la rugosidad de la superficie de la película de ITO se incrementa, la resistencia a la tracción necesaria para separar el electrodo colector de la película de ITO tiende a incrementarse.

Según la Fig. 12, la rugosidad de la superficie es preferentemente no menos de 1.1. Si la rugosidad de la superficie es mayor de 3.0, dado que el patrón irregular en la superficie de la película de ITO es profundo y estrecho, la pasta de plata no puede llegar al fondo del patrón irregular cuando forma el electrodo colector, dando como resultado disminuciones de la resistencia de la unión entre la película de ITO y el electrodo colector y en el contacto eléctrico. Por lo tanto, la rugosidad de la superficie necesita ser 3,0 o menos.

En esta realización, la rugosidad de la superficie se controla por el tamaño de grano cristalino. En este caso, el tamaño de grano cristalino es preferentemente de 6 a 100 nm, y más preferentemente de 10 a 80 nm. Aquí, el tamaño de grano cristalino quiere decir la máxima longitud del grano cristalino en la dirección del plano de la película de ITO. Adviértase que es posible también controlar la rugosidad de la superficie realizando un ataque químico con un ácido clorhídrico diluido, etc. después de la deposición de la película de ITO.

La Fig. 13 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón de la intensidad de difracción (321) a la intensidad de difracción (222). El eje de abscisas indica la temperatura del sustrato durante la formación de la película de ITO, mientras que el eje de ordenadas indica la razón de la intensidad de difracción (321) a la intensidad de difracción (222) en la capa límite de la película de ITO (la porción de 10 nm de grosor sobre el lado de la capa semiconductora de la película de ITO con un grosor total de 100 nm).

Las características de la capa límite se evaluaron como sigue. Primero, con el uso de un blanco de ITO dopado con 5% at de SnO_2 , se depositó la película de ITO con un grosor de 100 nm sobre la superficie de una capa semiconductora (capa de a-Si:H de tipo p) cambiando la temperatura del sustrato, en las condiciones en las que el caudal de Ar era 200 sccm, el caudal de oxígeno era 12 sccm, la presión era 0,5 Pa, y la potencia de corriente continua era 1 kW. Adviértase que, cuando se evaluó la cristalinidad de las películas resultantes por difracción de rayos X, se confirmó que la película de ITO formada a la temperatura de no más de 100°C tenía muchos granos amorfos pero tenía la más alta intensidad de difracción del plano (321) y que la película de ITO formada a una temperatura de no menos de 150°C era una película policristalina con una fuerte orientación de los planos (222).

A continuación, después de aplicar un tratamiento térmico a la película de ITO durante 80 minutos a 200°C en la atmósfera, se retiró la porción superficial de la película de ITO realizando un ataque químico con una disolución acuosa de HCl al 35% durante 5 a 7 minutos para dejar una capa límite con un grosor de alrededor de 10 nm sobre la superficie de la capa semiconductora. A continuación, se evaluó la cristalinidad de la película de ITO como capa límite por difracción de rayos X. Como resultado, cuando la temperatura del sustrato durante la formación de la película de ITO era de 200°C o más, la capa límite estaba fuertemente orientada en el plano (222), y la segunda intensidad de difracción más fuerte estaba marcada por la línea de difracción del plano (400).

Sin embargo, en la capa límite de la película de ITO formada a una temperatura del sustrato de no más de 150°C, apareció una línea de difracción del plano (321), y tenía la segunda intensidad de difracción más fuerte cerca de una

línea de difracción del plano (222). Se encontró que la razón de la intensidad de difracción (321) a la intensidad de difracción (222) se incrementa gradualmente con una disminución de la temperatura del sustrato cuando forma la película de ITO. En otras palabras, como se muestra en la Fig. 13, se puede entender que, cuando la película de ITO se forma a 150°C, la intensidad de difracción del plano (321) es sustancialmente la mitad de la intensidad de difracción del plano (222), cuando la película de ITO se forma a 100°C, la intensidad de difracción del plano (321) es sustancialmente igual a la intensidad de difracción del plano (222), mientras que cuando la temperatura de formación de la película de ITO no es mayor de 100°C, la intensidad de difracción del plano (321) es más alta que la intensidad de difracción del plano (221), y el plano (321) está orientado predominantemente.

La Fig. 14 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón anti-sodio de la película de ITO. Como se muestra en la Fig. 14, está claro que el cambio relativo entre $P_{\max}$ y $P'_{\max}$ es pequeño a la temperatura del sustrato y no más de 150°C, y, particularmente, se asegura una extremadamente buena razón anti-sodio a temperatura no mayor de 100°C. En otras palabras, hay correlación entre el aspecto de la línea de difracción del plano (321) y la resistencia al sodio, y se puede obtener una excelente resistencia al sodio en las condiciones en las que la línea de difracción del plano (321) aparece en la superficie límite de la película de ITO en contacto con la capa semiconductora y tiene la más fuerte o la segunda más fuerte intensidad de difracción.

La Fig. 15 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón de la intensidad de difracción de (321) a la intensidad de difracción (222) cuando el caudal de oxígeno era 4 sccm y 12 sccm. Como se muestra en la Fig. 15, cuando el caudal de oxígeno es grande, la intensidad de difracción (222) se vuelve más fuerte, mientras que la intensidad de difracción (321) se vuelve más débil, y por lo tanto la razón de la intensidad de difracción (321) a la intensidad de difracción (222) se vuelve más pequeña. También está claro que a medida que aumenta el caudal de oxígeno, la línea de difracción (321) tiende a aparecer a más baja temperatura durante la formación de la película de ITO. Como está claro de los resultados anteriormente mencionados, formando la película de ITO sobre la superficie de la capa semiconductora rebajando la cristalinidad de antemano en condiciones de baja temperatura y bajo caudal de oxígeno y mejorando a continuación la cristalinidad de la película de ITO por tratamiento térmico, la línea de difracción (321) puede aparecer fácilmente en la capa límite de la película de ITO adyacente a la capa semiconductora.

La Fig. 16 es un gráfico que muestra la relación entre la temperatura de formación de la película de ITO y la razón anti-sodio cuando el caudal de oxígeno es 4 sccm y 12 sccm. Como se muestra en la Fig. 16, se puede confirmar que hay una buena correlación entre la resistencia al sodio y un cambio en la razón de la intensidad de difracción (321) a la intensidad de difracción (222). Además, se compararon las potencias obtenidas poniendo la temperatura de formación de la película de ITO a 150°C y el caudal de oxígeno a 4 sccm y 12 sccm. En la condición de 12 sccm, la corriente se incrementó más, y la potencia se mejoró en alrededor del 2% debido a una más alta transmitancia de la luz de la película de ITO. Sin embargo, cuando la temperatura de formación era de 150°C y el caudal de oxígeno era 12 sccm, la característica disminuyó en alrededor de 1,3% en el ensayo de resistencia al sodio.

Por consiguiente, se produjo una estructura estratificada formando solo la capa límite (de 10 nm de grosor) a temperatura ambiente (25°C) y el caudal de oxígeno de 12 sccm y formando la porción masiva restante (90 nm) a 150°C y caudal de oxígeno de 12 sccm, y se examinó la estructura estratificada resultante. Como resultado, cuando se usó esta estructura estratificada, no se observó disminución de la característica después del ensayo de resistencia al sodio, y era posible obtener una potencia similar a la obtenida con la película de ITO formada en las condiciones de 150°C y el caudal de oxígeno de 12 sccm. De este modo, se confirma que controlar la orientación cristalina en la capa límite de la película de ITO sobre la superficie de la capa semiconductora es extremadamente efectivo para satisfacer tanto la potencia como la resistencia al sodio.

Como se describe anteriormente, con respecto a la película de ITO del elemento fotovoltaico, en el lado que incide la luz de la película de ITO, cuando la capa límite de 10 nm de grosor en contacto con la capa semiconductora tiene una orientación de planos (321) y la capa masiva de la película de ITO, excluyendo la capa límite, está principalmente orientada en el plano (222), el elemento fotovoltaico tiene alta transmitancia de la luz, alta eficiencia, y alta resistencia al sodio.

Las Figs. 17 a 19 son gráficos que muestran la relación entre la propiedad de orientación (222) y la resistencia al sodio de la película de ITO. La Fig. 17 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y $P_{\max}$; La Fig. 18 es un gráfico que muestra la relación entre el grado de orientación (222) y $P'_{\max}$; y la Fig. 19 es un gráfico que muestra la relación entre el grado orientación (222) y la razón anti-sodio ($P'_{\max}/P_{\max}$).

Se puede entender de los resultados de las Figs. 18 y 19 que, cuando no se proporciona la capa límite que tiene la orientación de los planos (321), la potencia $P'_{\max}$ después del ensayo de resistencia al sodio disminuye y la resistencia al sodio se deteriora a medida que el grado de orientación (222) se vuelve más pequeño, mientras que, cuando se proporciona la capa límite que tiene la orientación de los planos (321), la potencia $P'_{\max}$ después del ensayo de resistencia al sodio no disminuye y se obtiene buena resistencia al sodio incluso cuando el grado de orientación (222) se vuelve más pequeño.

Las Figs. 20 a 22 son gráficos que muestran la relación entre la resistencia al sodio y la razón entre la intensidad de difracción (321) y la intensidad de difracción (222) en la capa límite de la película de ITO. La Fig. 20 es un gráfico que muestra la relación entre la razón de intensidad de difracción (321)/(222) y $P_{\max}$; la Fig. 21 es un gráfico que muestra

ES 2 284 764 T3

la relación entre la razón de intensidad de difracción (321)/(222) y $P'_{\max}$; y la Fig. 22 es un gráfico que muestra la relación entre la razón de intensidad de difracción (321)/(222) y la razón anti-sodio ($P'_{\max}/P_{\max}$).

Se puede entender de los resultados de la Fig. 22 que se obtiene una alta razón anti-sodio de no menos de 0,98 cuando la razón de intensidad (321)/(222) es no menos de 0,5 y no más de 2,5. Además, se puede entender de los resultados de las Figs. 21 y 22, que cuando la razón de intensidad (321)/(222) es no menos de 1,0 y no más de 2,5, es posible proporcionar un elemento fotovoltaico que tiene una alta razón anti-sodio de no menos de 0,98 y una alta potencia de no menos de 1,88 W después del ensayo de resistencia al sodio.

Adviértase que aunque el ejemplo anteriormente descrito explica la resistencia al sodio contra la difusión de sodio, se confirma que la presente invención también tiene efectos ventajosos contra la difusión de litio y la difusión de potasio, similares al efecto contra la difusión de sodio.

Además, en el ejemplo anteriormente descrito, la unión p-i-n se forma apilando la capa de a-Si:H de tipo i y la capa de a-Si:H de tipo p sobre la oblea de silicio de tipo n. Sin embargo, incluso si se formara una unión n-i-p del tipo opuesto de conductividad apilando la capa de a-Si:H de tipo i y la capa de a-Si:H de tipo n sobre una oblea de silicio de tipo p y a continuación se coloca la película de ITO (película conductora transparente) de la presente invención sobre la capa de a-Si:H de tipo n, es posible, por supuesto, proporcionar similares efectos ventajosos.

La siguiente descripción explicará la estructura de otro dispositivo fotovoltaico al que es aplicable la presente invención. La Fig. 23 es una vista esquemática de un corte transversal que muestra otro ejemplo de un dispositivo fotovoltaico de la presente invención. En la Fig. 23, 11 hay un sustrato hecho de una placa de vidrio, una placa de plástico, o una placa metálica tal como Al y SUS con una película aislante tal como poliimida y SiO_2 formada sobre su superficie. Formado sobre el sustrato 11 está un electrodo posterior 16 hecho de una película metálica tal como Ag y Al. Formada sobre el electrodo posterior 16 está una capa semiconductor 13 que se produce apilando capas de hidruro de silicio amorfo de tipo n, tipo i y tipo p sucesivamente.

Sobre la capa semiconductor 13, se forma una película de ITO 14 que va a ser una película conductora transparente. Formado sobre la película de ITO 14 está un electrodo colector 15. Además, sobre la película 14 de ITO y el electrodo colector 15, se proporciona, por ejemplo, una película de resina transparente 17 hecha de EVA. Colocado sobre la película de resina 17 está un vidrio protector 18 que contiene iones alcalinos tales como Na, Li y K.

Las mismas cosas que para la película 4 de ITO en el dispositivo fotovoltaico previamente descrito se pueden aplicar también a la película de ITO (película conductora transparente) 14 en el dispositivo fotovoltaico que tiene tal estructura.

Además, aunque el ejemplo anteriormente mencionado explica el caso en el que se forma la película de ITO sobre la capa semiconductor amorfa, la película de ITO formada sobre una capa semiconductor microcristalina tiene también efectos ventajosos similares. Además, la película de ITO de la presente invención es también aplicable a una célula solar amorfa sobre la que la luz incide desde el lado opuesto del sustrato, una célula solar microcristalina, y una estructura híbrida compuesta de una célula solar amorfa y una célula solar microcristalina.

Como se describe anteriormente, en la presente invención, dado que la película conductora transparente está dispuesta sobre una capa semiconductor amorfa o microcristalina de modo que el grado de orientación del plano (222) es no menos de 1,0, preferentemente no menos de 1,2 y no mayor de 2,6, y más preferentemente no menos de 1,4 y no mayor de 2,5, la película conductora transparente misma tiene la función de prevenir la difusión de los iones alcalinos desde el vidrio protector. Consecuentemente, no es necesario proporcionar una capa especial de prevención de la difusión, y es posible prevenir la difusión de iones alcalinos de una manera barata.

Adicionalmente, en la presente invención, dado que el 40% o más de la superficie de la película conductora transparente está ocupada por regiones que incluyen bordes de grano de pequeño ángulo de inclinación, la película conductora transparente misma funciona como una capa de prevención de la difusión contra iones alcalinos, previniendo por ello la difusión de iones alcalinos de una manera simple.

Además, en la presente invención, dado que la rugosidad de la superficie de la película conductora transparente es no menos de 1,1 y no más de 3,0, es posible incrementar la resistencia de la unión del electrodo colector a la película conductora transparente y asegurar una fiabilidad a largo plazo.

Además, en la presente invención, dado que los tamaños de los granos cristalinos contenidos en la película conductora transparente están entre 6 y 100 nm, es posible incrementar la fortaleza de la unión del electrodo colector a la película conductora transparente y asegurar una fiabilidad a largo plazo.

Además, en la presente invención, la película conductora transparente tiene unos planos (321) de orientación en el lado límite con respecto a la capa semiconductor, y una orientación de los planos (222) es dominante en otra porción de la película conductora transparente. Por consiguiente, la película conductora transparente misma funciona como una capa de prevención de la difusión contra los iones alcalinos, previniendo por ello la difusión de los iones alcalinos de una manera simple.

ES 2 284 764 T3

Además, en la presente invención, dado que la razón de la intensidad de difracción (321) a la intensidad de difracción (222) en la porción de 10 nm de grosor (la capa límite) sobre el lado de la capa semiconductor de la película conductora transparente no es menos de 0,5 y no más de 2,5, es posible conseguir extremadamente buena resistencia a los álcalis.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un dispositivo fotovoltaico que comprende: un elemento fotovoltaico con una película conductora transparente (4, 14) dispuesta sobre el lado en el que incide la luz de una capa semiconductora (3, 13) que comprende un semiconductor amorfo o un semiconductor microcristalino, siendo dicha película conductora transparente (4, 14) una película de óxido de indio dopado con impurezas, y siendo el grado de orientación del plano (222) no menos de 1,0; **caracterizado** por un miembro transparente (8,18) que contiene iones alcalinos, dispuesto en un lado en el que incide la luz de dicha película conductora transparente (4, 14).
- 10 2. El dispositivo fotovoltaico como se expone en la reivindicación 1, en el que el grado de orientación del plano (222) es no menos de 1,2 y no más de 2,6.
- 15 3. El dispositivo fotovoltaico como se expone en la reivindicación 1, en el que el grado de orientación del plano (222) es no menos de 1,4 y no más de 2,5.
- 20 4. El dispositivo fotovoltaico como se expone en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un electrodo colector sobre una superficie de dicha película conductora transparente (4, 14), en el que la rugosidad de la superficie de dicha película conductora transparente (4, 14) es no menos de 1,1 y no más de 3,0.
- 25 5. El dispositivo fotovoltaico como se expone en la reivindicación 4, en el que los tamaños de los granos cristalinos contenidos en dicha película conductora transparente (4, 14) son no menos de 6 nm y no más de 100 nm.
6. El dispositivo fotovoltaico como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende adicionalmente una película de resina (10) dispuesta en un lado opuesto al lado en el que incide la luz de dicha capa semiconductora (3, 13).

FIG. 1

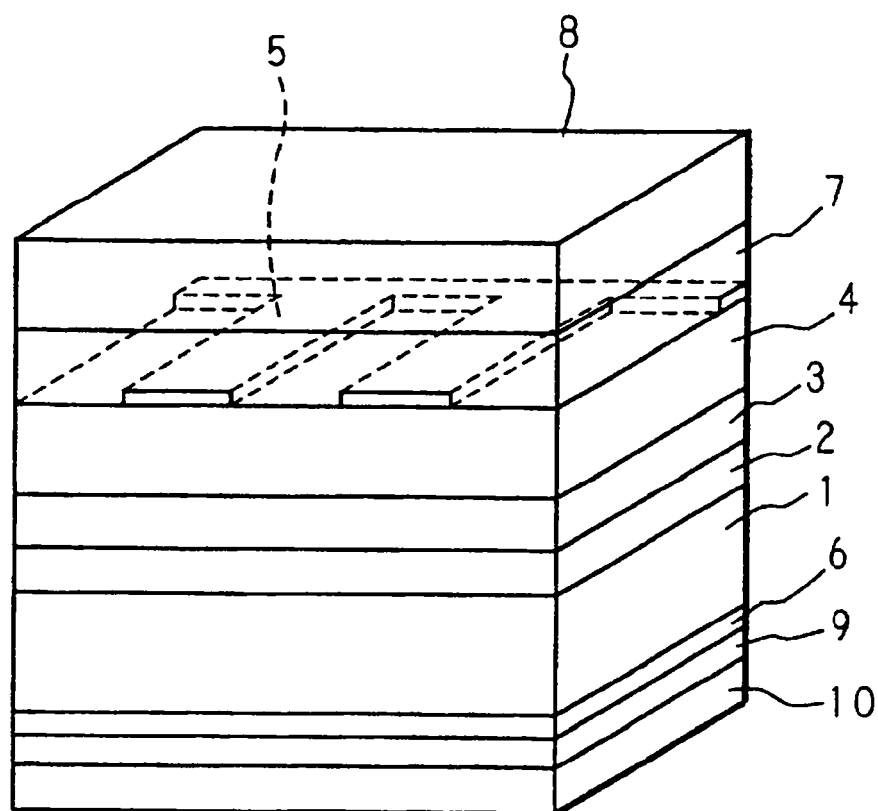


FIG. 2

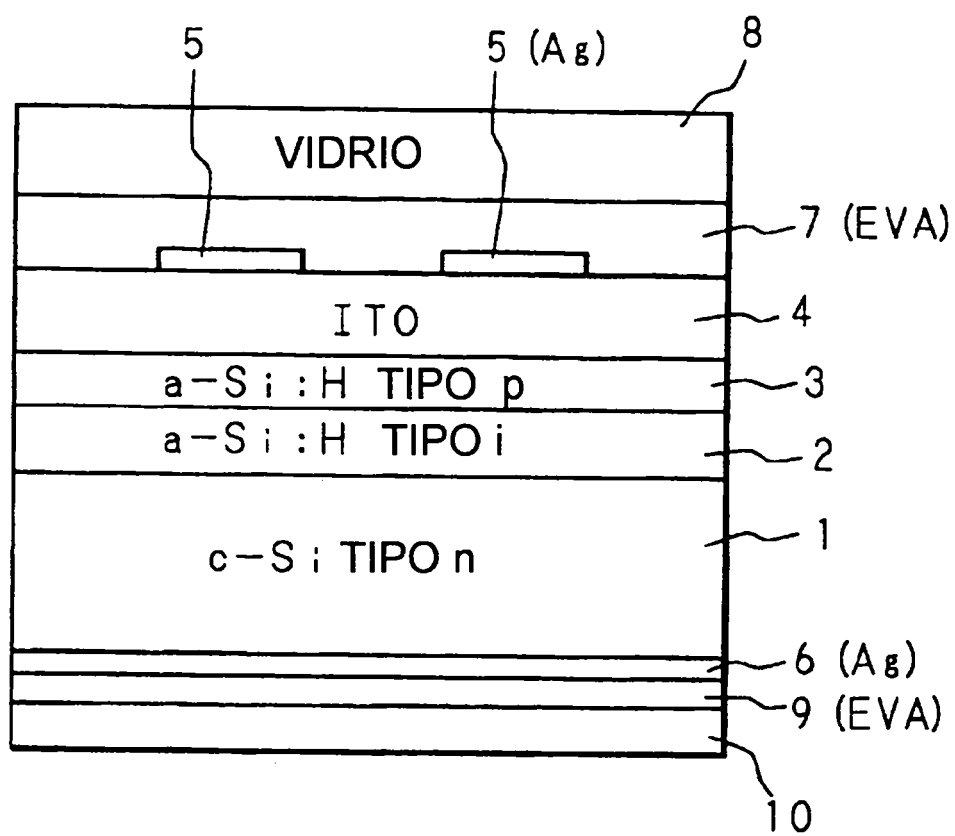


FIG. 3A

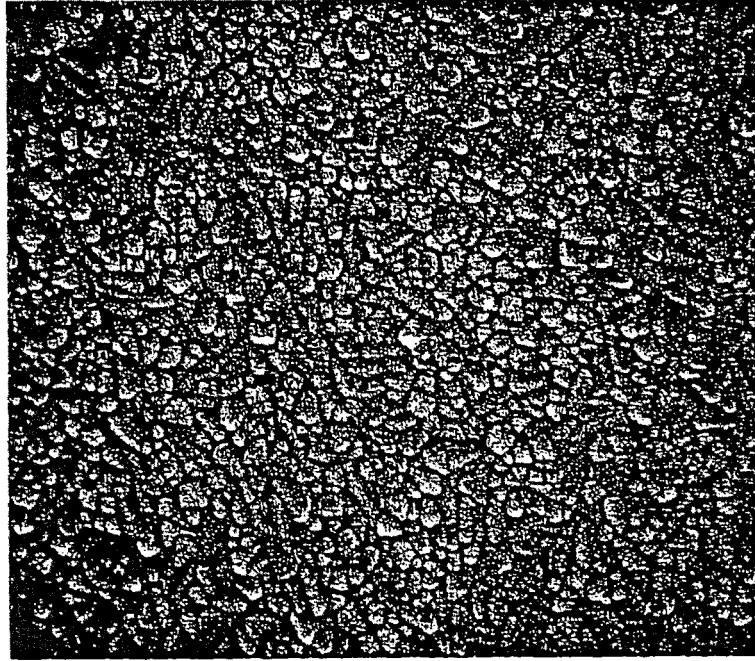


FIG. 3B

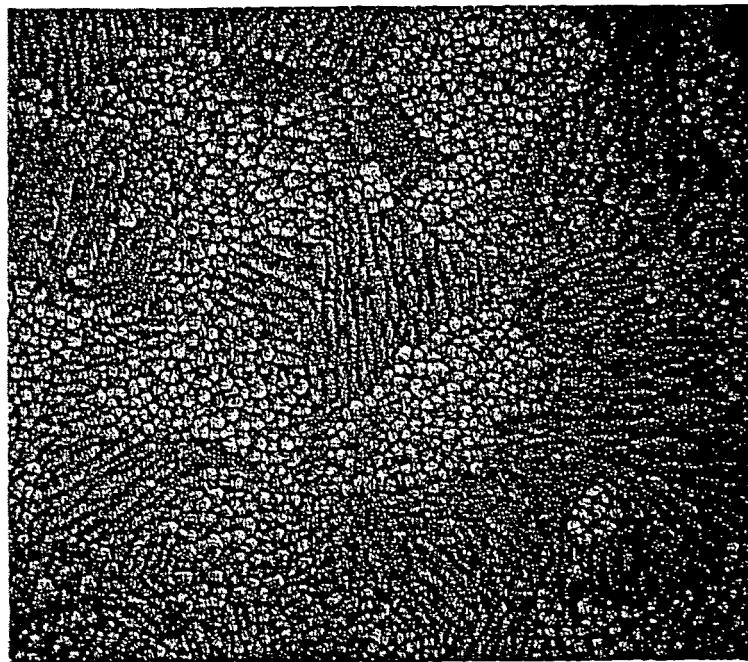


FIG. 4

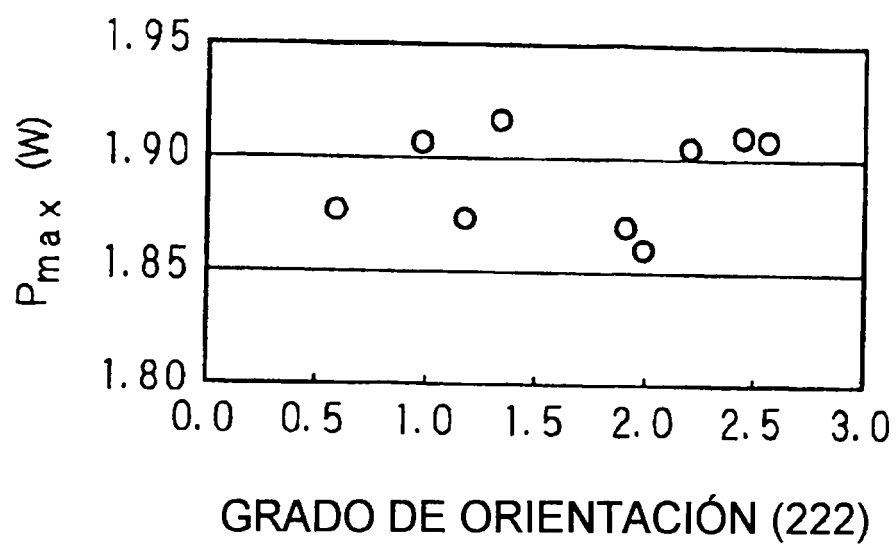


FIG. 5

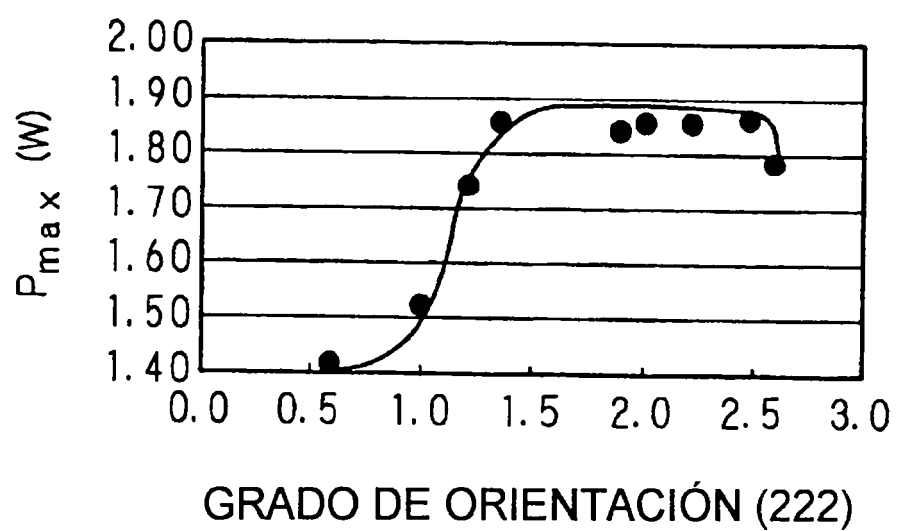


FIG. 6

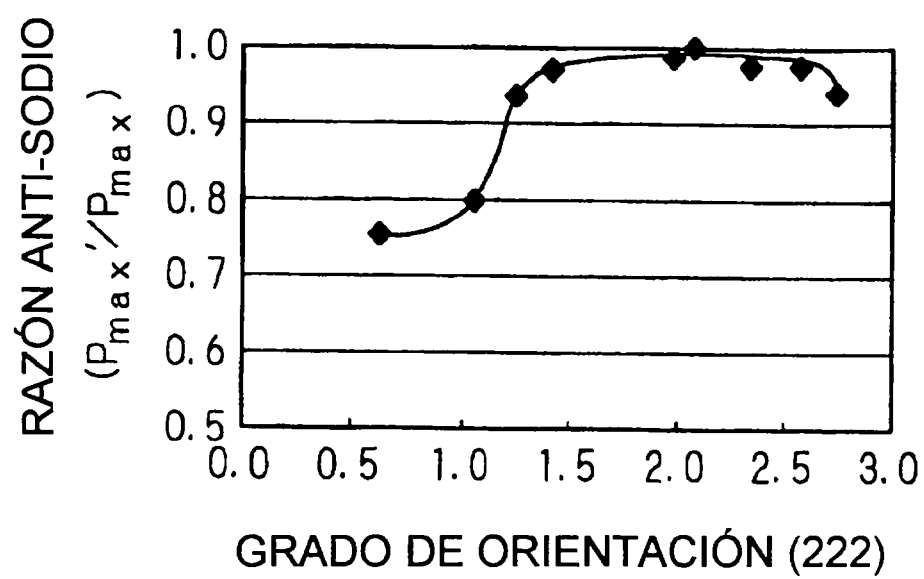


FIG. 7

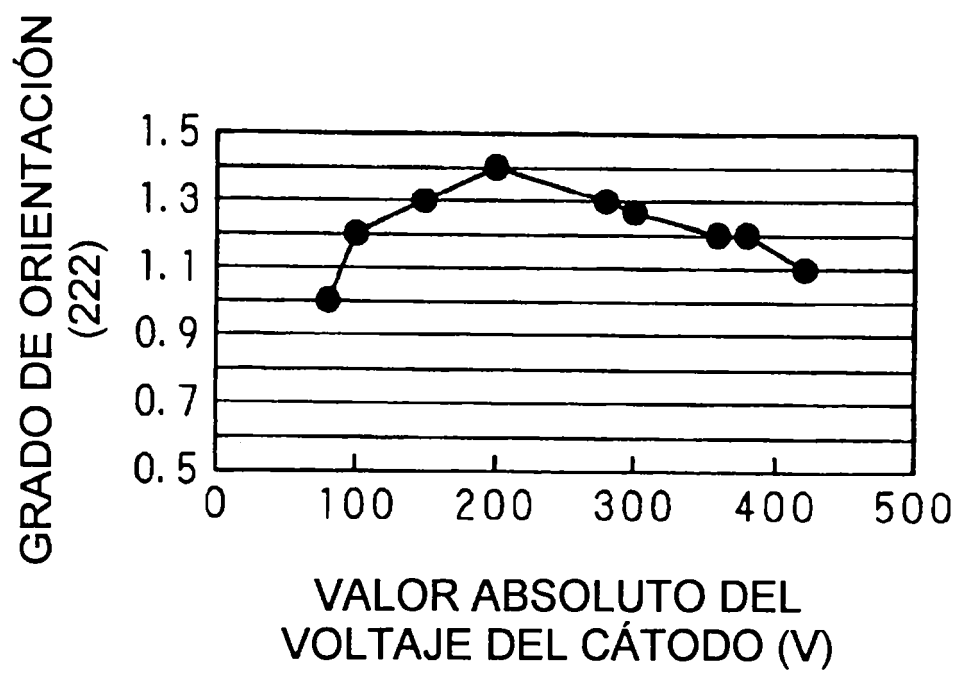


FIG. 8

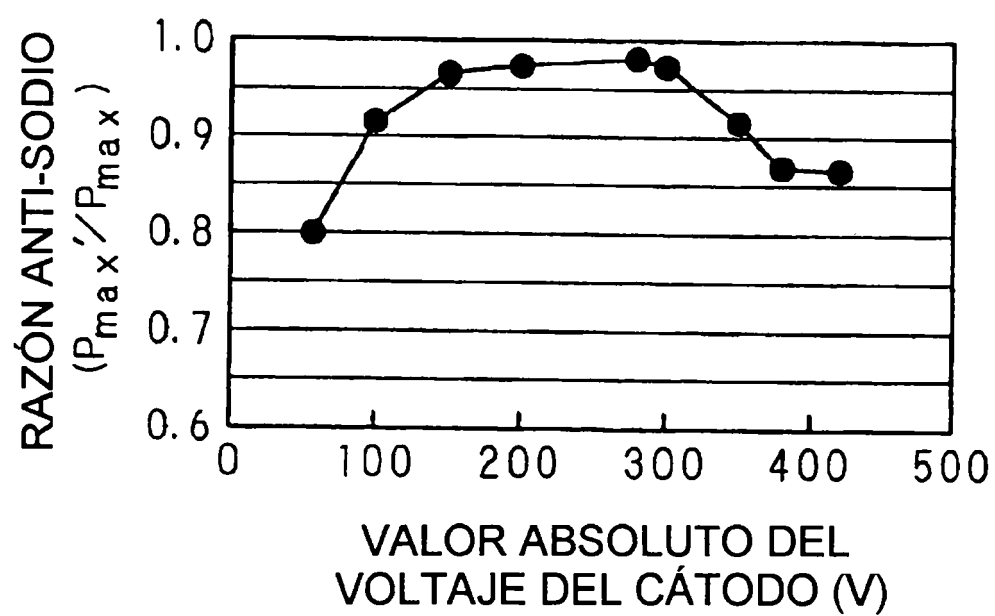


FIG. 9A

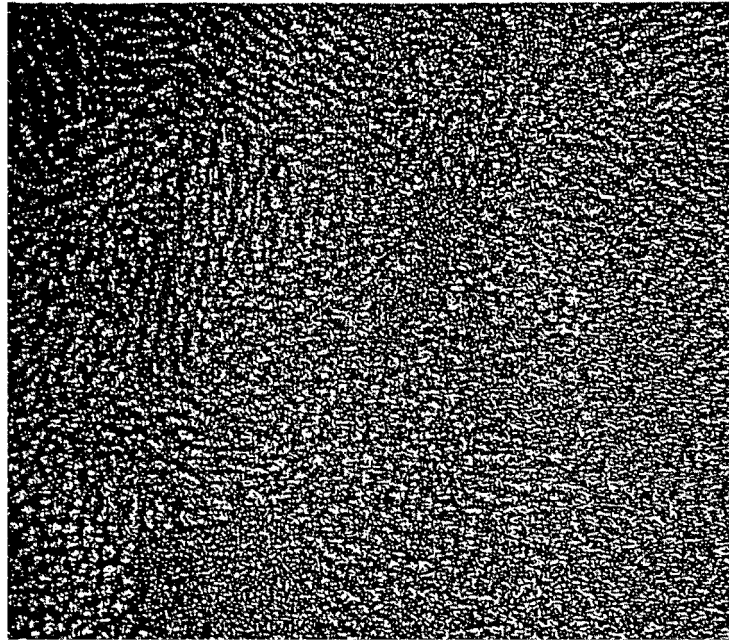


FIG. 9B

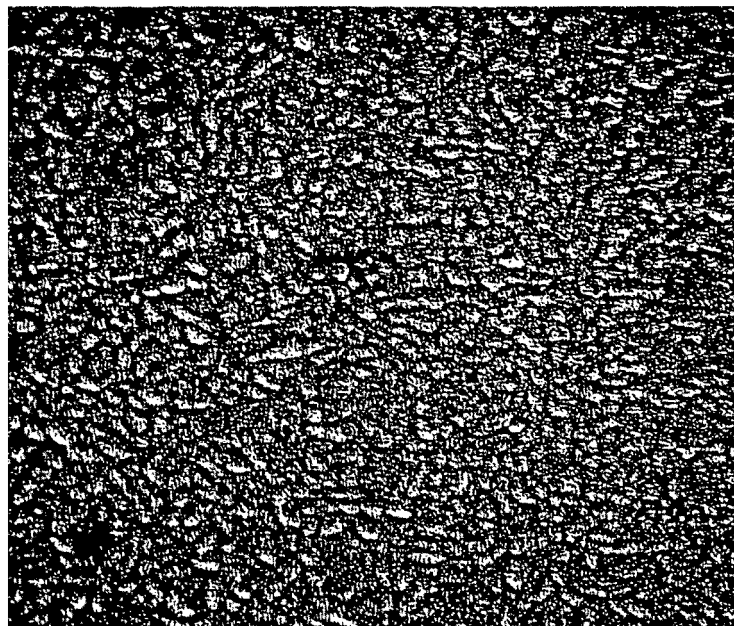


FIG. 10

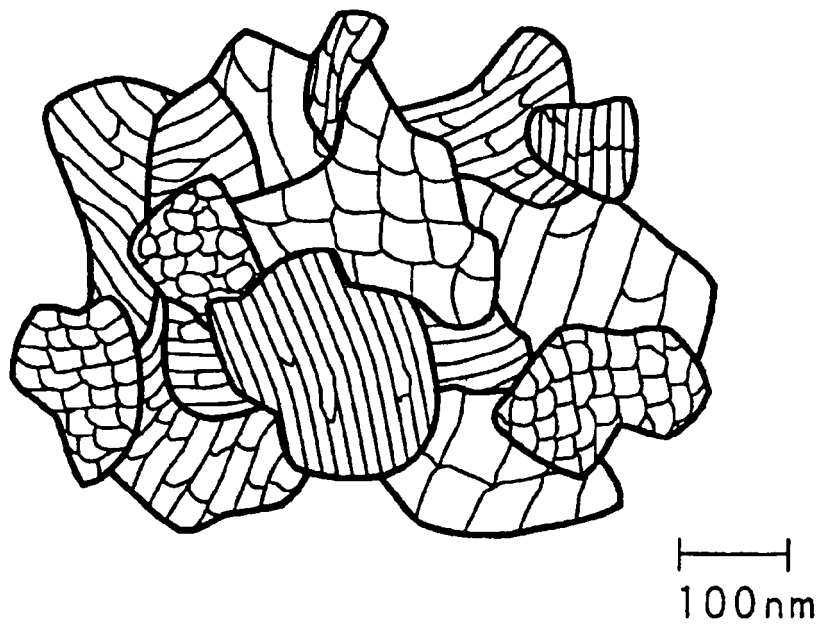


FIG. 11

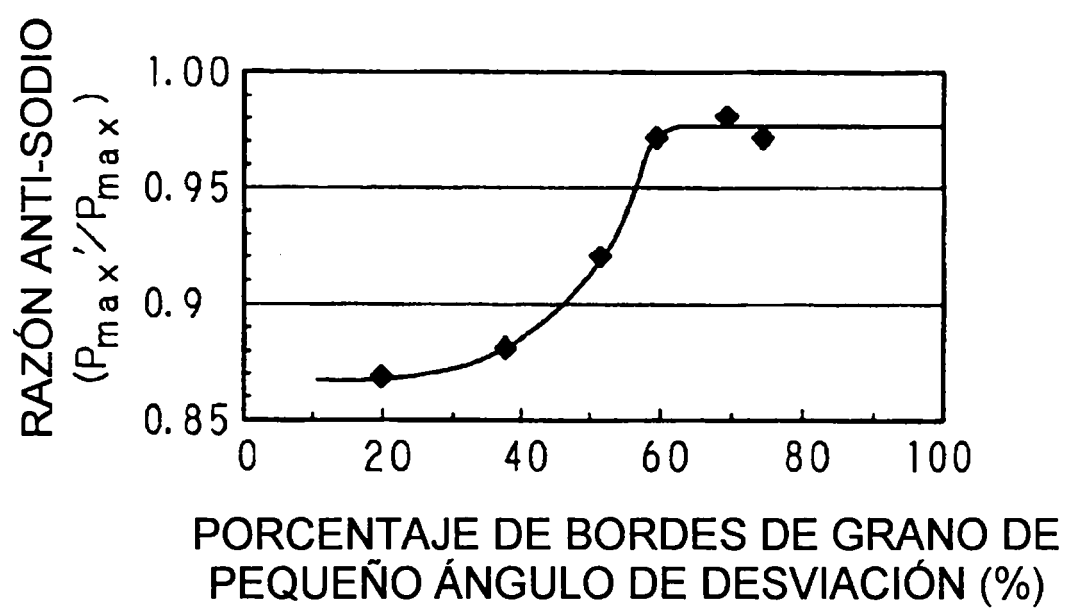


FIG. 12

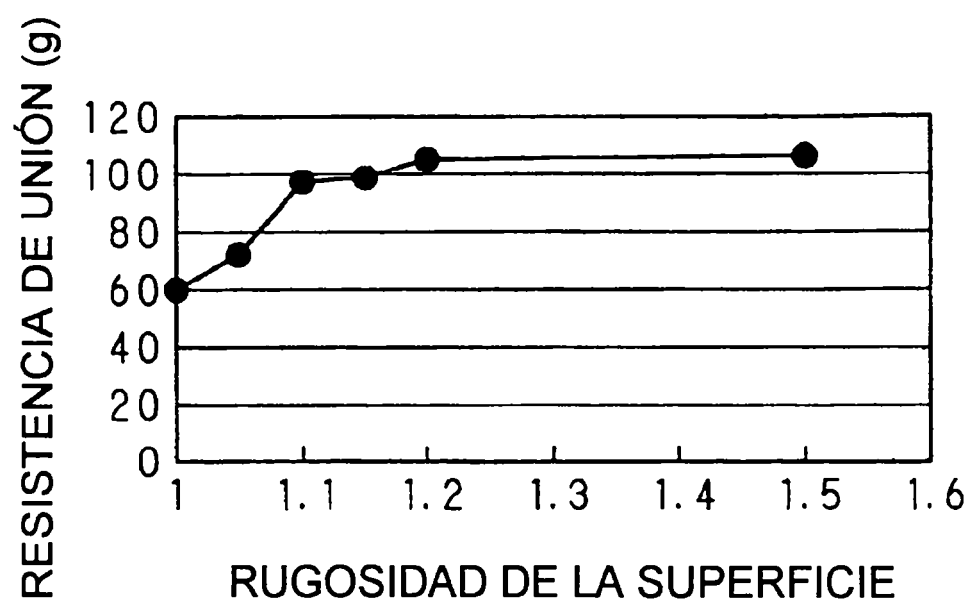


FIG. 13

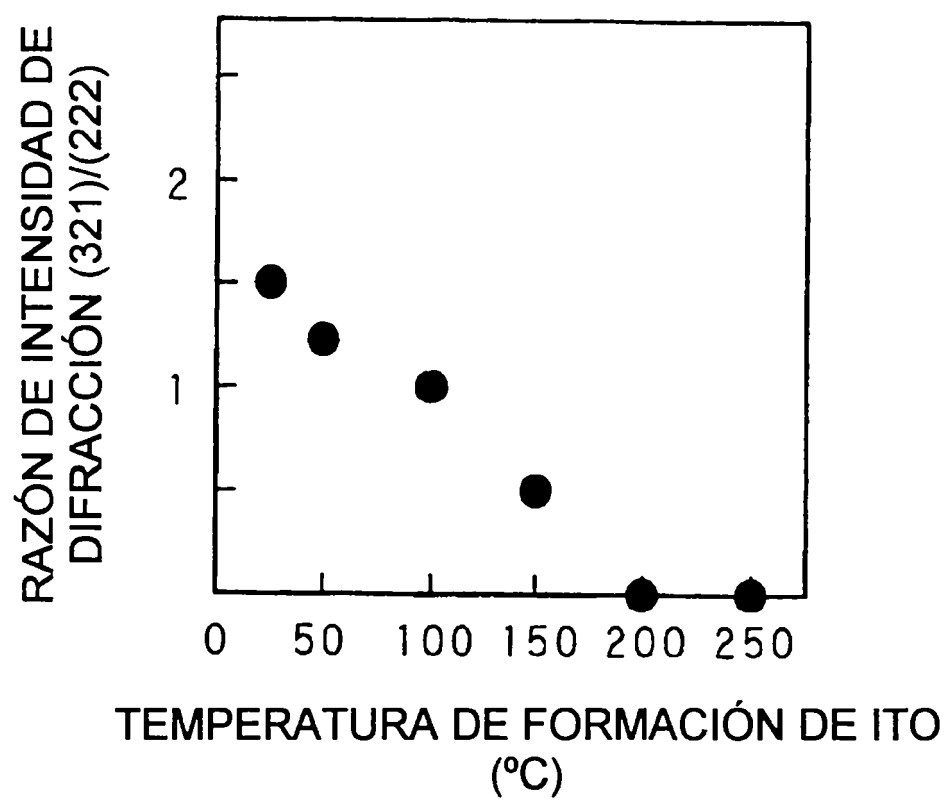


FIG. 14

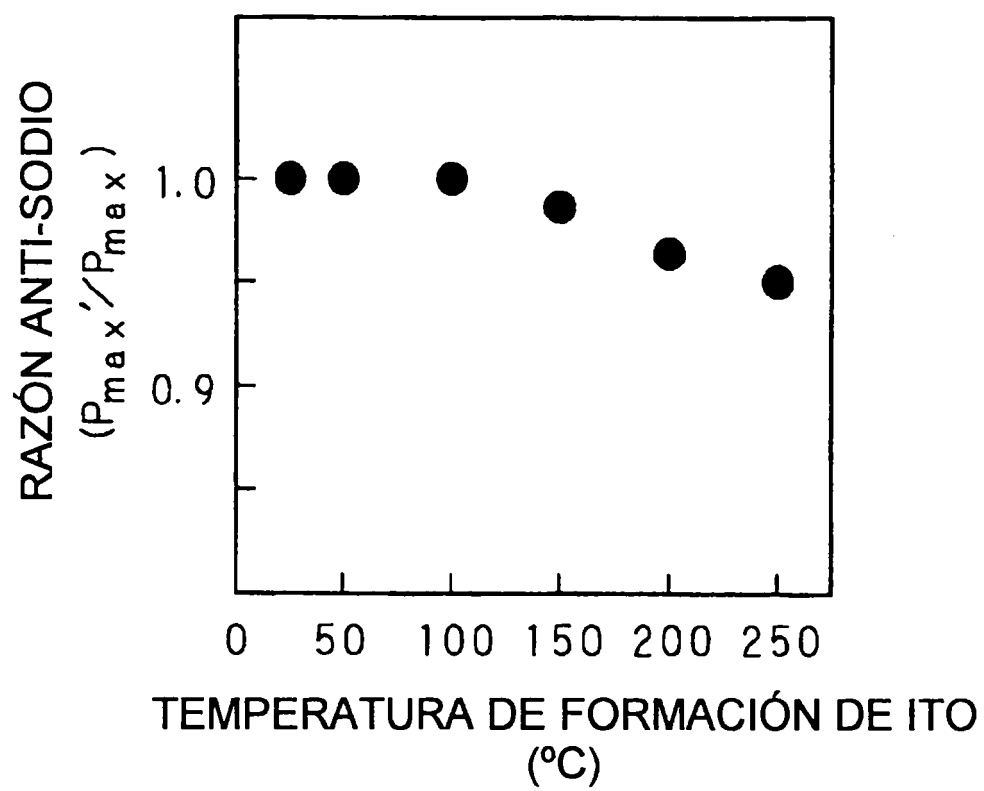


FIG. 15

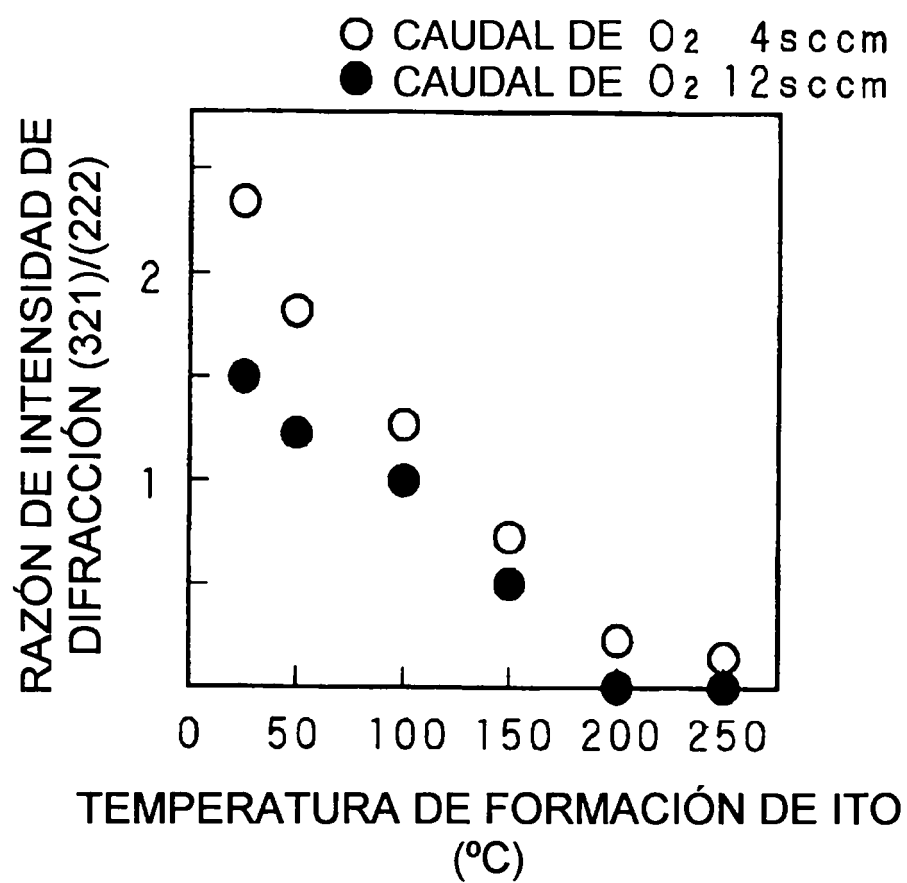


FIG. 16

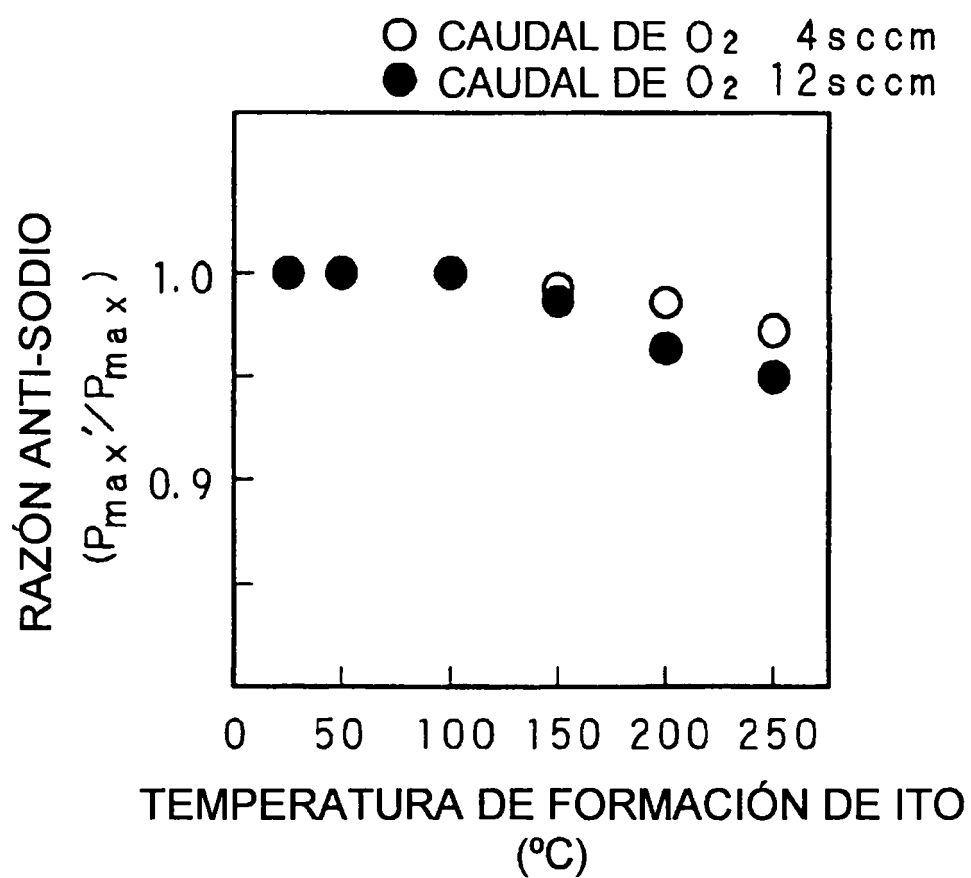


FIG. 17

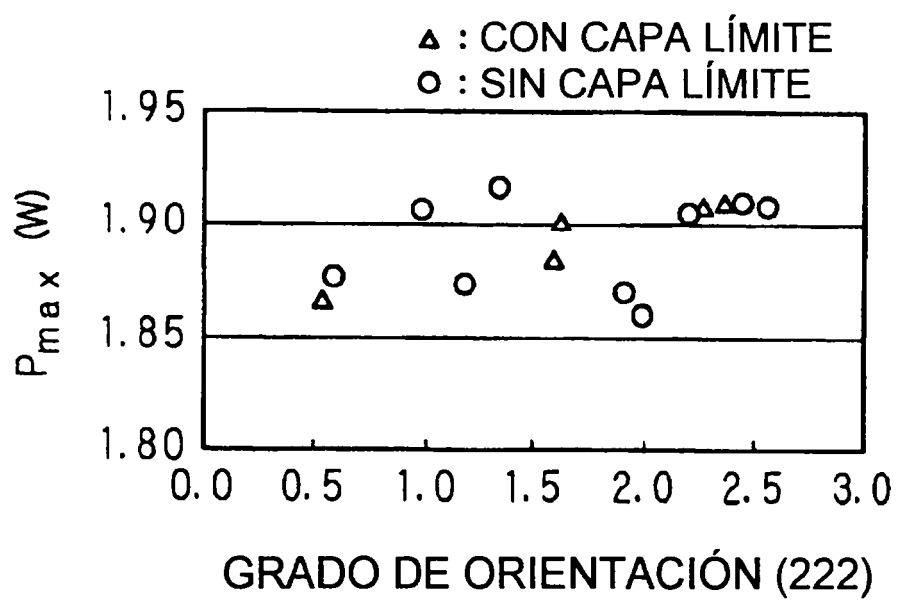


FIG. 18

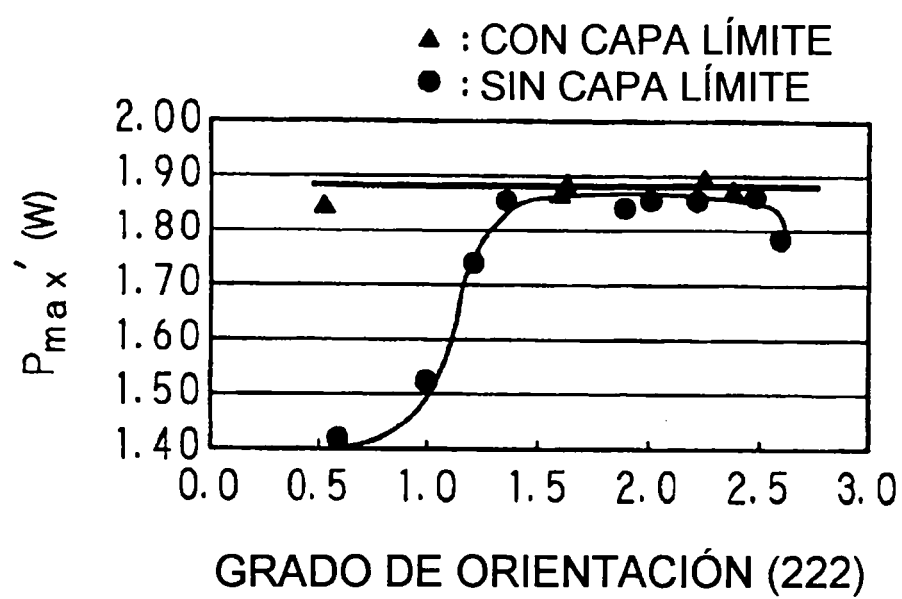


FIG. 19

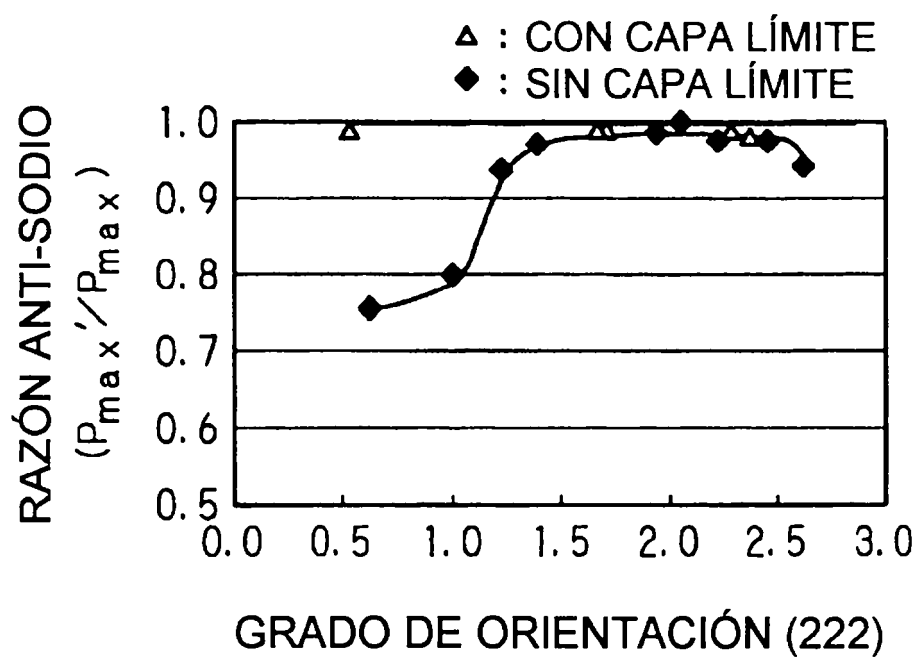


FIG. 20

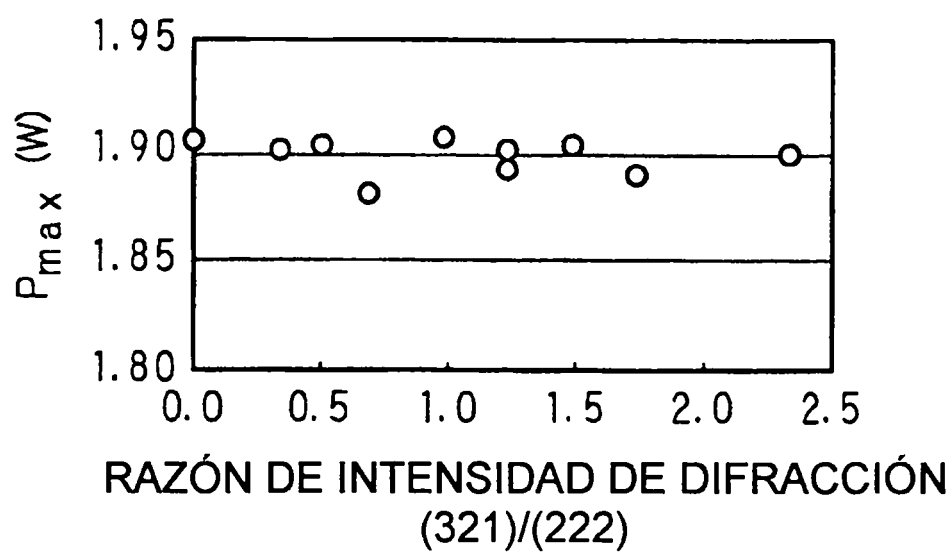


FIG. 21

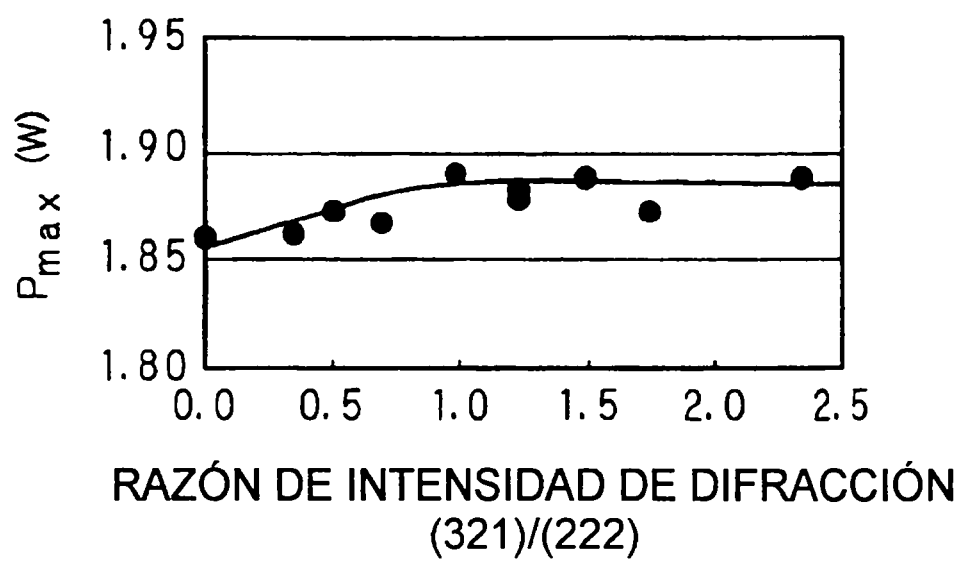


FIG. 22

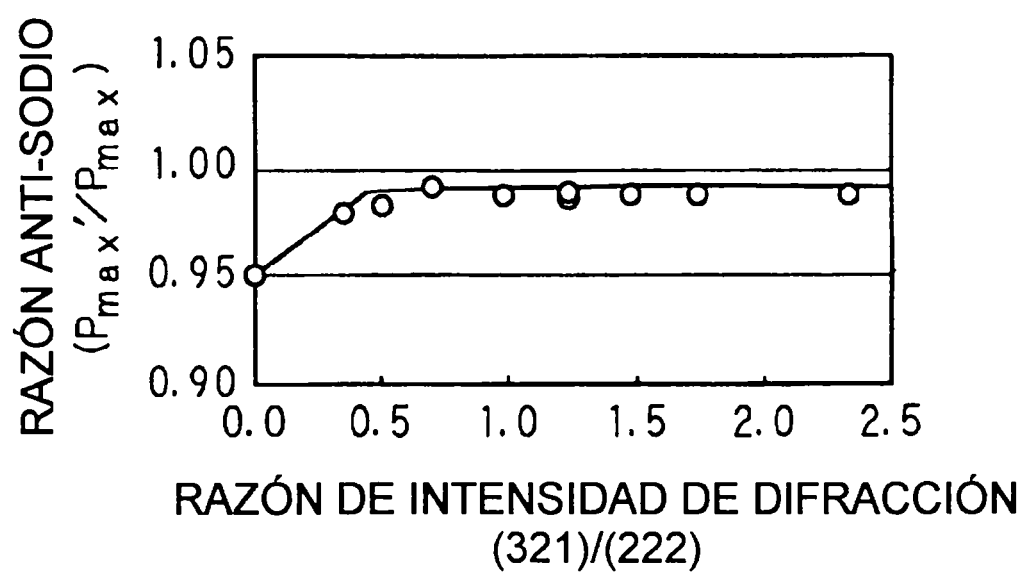


FIG. 23

