



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900001019
Data Deposito	10/12/1982
Data Pubblicazione	10/06/1984

Priorità	83.831
Nazione Priorità	LU
Data Deposito Priorità	10-DEC-81

Titolo

Procedimento di fabbricazione di dispositivi semiconduttori e dispositivi semiconduttori cos ottenuti

**DOCUMENTAZIONE
RILEGATA**

D E S C R I Z I O N E

dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento di fabbricazione di dispositivi semi-
-conduttori e dispositivi semi-conduttori così otte-
nuti"

della DE BELGISCHE STAAT - L'Etat belge,
représenté par le Secrétaire Général
des Services de Programmation de la
Politique Scientifique

di nazionalità belga

con sede in BRUXELLES BELGIO

inventori designati: 1) Louis FRISSON 2) Robert
JANSSENS 3) Mia HONORE 4) Robert
Pierre MERTEN 5) Riger Van
OVERSTRAETN

depositata il: 10 DIC. 1982

N°. 2 4 6 8 0 A / 82

RIASSUNTO

Procedimento di fabbricazione di un dispositi-
vo semi-conduttore, comportante una faccia anteriore
fotosensibile ed una faccia posteriore disposta per
realizzare un contatto ohmico, comprendente un sot-
tostrato semi-conduttore, come silicio, sotto forma
di lamina, che consiste in particolare nel realiz-
zare una giunzione sulla faccia anteriore della la-

mina del sottostrato semi-conduttore mediante diffusione in questa di una materia drogante, nel rivestire la faccia anteriore drogata con uno strato di materia antiriflettente, nel ricoprire mediante serigrafia lo strato di materia antiriflettente con uno strato di pasta a base d'argento, nell'applicare mediante serigrafia su almeno una parte importante della faccia posteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore un primo strato formato da una pasta di alluminio, e nell'applicare mediante serigrafia sul primo strato a base di alluminio, un secondo strato la cui percentuale di copertura è compresa tra il 10 e il 40%, formato da una pasta a base di argento e di palladio.

DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda un procedimento di fabbricazione di dispositivi semi-conduttori, ed in particolare di celle solari fotovoltaiche, comportanti una faccia anteriore fotosensibile, destinata ad essere esposta alla radiazione solare, ed una faccia posteriore disposta per realizzare un contatto ohmico, come pure i dispositivi semi-conduttori così ottenuti.

Le celle solari sono dei dispositivi semi-conduttori di struttura molto semplice e sono generalmente

costituite da una lamina o lastra di silicio monocristallino di tipo p, nella quale si diffonde sino ad una piccola profondità, un'impurità donatrice, in modo da realizzare una zona di tipo n, fotosensibile, di solito destinata ad essere esposta alla radiazione solare, e nel realizzare una giunzione n-p a piccola profondità. Se la radiazione solare è incidente sulla faccia anteriore o superiore della cella solare, la luce sarà assorbita dalla materia e produrrà dei fori, ossia dei vuoti negli strati di elettroni di valenza. Il campo elettrico interno alla giunzione n-p è di una polarità tale che i portatori minoritari sono trascinati verso la giunzione. Questo processo stabilisce una carica in eccesso, che provoca una differenza di potenziale di circa 500 a 600 mV tra il silicio di tipo n e di tipo p. Quando la cella è collegata ad un circuito esterno, si stabilisce una corrente. Per realizzare un contatto elettrico sulla faccia anteriore o superiore della cella solare, vi si deposita uno strato di materia conduttrice sotto forma di griglia o di pettine. La connessione alla faccia posteriore o inferiore è realizzata a mezzo di una pellicola metallica che ricopre l'intera superficie.

Gli specialisti utilizzano attualmente la tec-

nica serigrafica per la fabbricazione di celle solari. L'introduzione della tecnica serigrafica è motivata dalla esperienza acquisita nel corso del periodo 1975-1978 quando è emerso che i metodi convenzionali di fabbricazione, in particolare quando è emerso che la realizzazione per evaporazione del modello metallico sulla faccia anteriore delle celle, attraverso una maschera, non erano adeguati alla fabbricazione su grande scala di celle solari. Questo è valido tanto per la capacità di produzione ed il rendimento dei materiali che per quanto concerne i costi di investimento.

E' stato tentato in un primo tempo di applicare dei contatti o elettrodi metallici alle superfici inferiore e superiore utilizzando dei metodi serigrafici. Le prime esperienze, come pure i risultati divulgati dalla letteratura indicavano che i materiali che provocavano meno problemi erano l'argento per la parte anteriore e l'alluminio per la parte posteriore delle celle solari n-p. E' emerso già nel corso delle prime esperienze che i migliori rendimenti erano ottenuti quando si applicavano degli inchiostri metallici sulla parte anteriore dopo aver ricoperto la cella con uno strato antiriflettente. La pasta sulla parte anteriore si diffondeva dunque attraverso que-

sto strato antiriflettente nel corso della cottura e formava dunque col silicio un basso contatto ohmico.

L'applicazione della pasta di alluminio come tale sulla superficie posteriore non poneva problemi importanti, ma si otteneva un contatto che non poteva essere saldato o non poteva esserlo che difficilmente. Una prima possibilità per ovviare a questo inconveniente è stata costituita dall'applicazione di uno strato di rame mediante elettroplaccatura per ottenere dei contatti saldabili. Questa tecnica consiste nell'applicare uno strato di rame mediante elettroplaccatura sullo strato di alluminio e di immergere in seguito la cella in un bagno di saldatura. L'elettroplaccatura di rame si effettua a mezzo di solfato di rame, di acido solforico e di alcuni additivi al fine di migliorare l'elettroplaccatura. Questo metodo presenta un grande vantaggio, in particolare per il fatto che le celle presentano una piccolissima resistenza in serie e dunque un elevato fattore di carica. Tuttavia, in numerosi casi, questo vantaggio non controbilancia i numerosi inconvenienti legati a questa tecnologia. La produzione di celle solari mediante queste tecniche di elettroplaccatura e di bagno di saldatura si è rivelata molto bassa, e questo in parte a causa delle numerose celle rotte

che si ottengono all'atto del caricamento e scarico dal bagno di elettroplaccatura e a causa anche della cattiva adesione della metallizzazione delle celle. Altri inconvenienti risultano dal fatto che questa tecnologia non può che difficilmente essere automatizzata e che è dunque costosa e relativamente complicata, e inoltre grandi quantità di acido devono essere evacuate in continuo, ciò che provoca problemi di inquinamento. Un'altra soluzione consiste, per effettuare il contatto con lo strato di silicio dal lato p, nell'utilizzazione di paste di alluminio a base di polvere di argento, metallo che ha il vantaggio di offrire un'eccellente saldabilità. Tuttavia, a causa dell'interazione tra l'alluminio e l'argento, nel corso del procedimento termico, si produce una lega che presenta cattive caratteristiche di saldabilità.

La presente invenzione consiste nel rimediare agli inconvenienti sopra menzionati dei dispositivi semi-conduttori esistenti, e nel prevedere un procedimento industrialmente ed economicamente valido che permette di migliorare la produzione dei dispositivi semi-conduttori, ed in particolare delle celle solari fotovoltaiche come pure il loro rendimento rispetto ai trattamenti classici, grazie alla metallizzazione della faccia posteriore di questi dispositivi

o celle a mezzo di un doppio procedimento serigrafico. Il procedimento dell'invenzione, pur permettendo di evitare la formazione sulla faccia posteriore del dispositivo semi-conduttore di una lega presentante scarse caratteristiche di saldabilità, è caratterizzato anche dalla sua vantaggiosa possibilità di automazione e dai bassi costi di installazione che richiede, la stessa apparecchiatura potendo essere utilizzata tanto per la formazione della giunzione che per la metallizzazione, come pure dalla quantità relativamente bassa di rifiuti chimici che provoca.

A tale scopo, secondo l'invenzione, si realizza una giunzione sulla faccia anteriore della lamina del substrato semi-conduttore, quale del silicio, per diffusione in questa di una materia drogante, si riveste la faccia anteriore drogata con uno strato di materia antiriflettente, si ricopre mediante serigrafia lo strato di materia antiriflettente con uno strato di pasta a base di argento, si sottopone la pasta a base d'argento ad un trattamento termico controllato, si applica mediante serigrafia su almeno una parte importante della faccia posteriore della lamina del substrato semi-conduttore un primo strato formato da una pasta di alluminio, e si applica mediante serigrafia sul primo strato a base di alluminio, un se-

condo strato la cui percentuale di copertura è compresa tra il 10 e il 40% formato sia da una pasta a base d'argento e di palladio il cui tenore in palladio è di almeno il 25% in peso, nel quale caso il primo strato a base di alluminio è applicato sulla totalità della faccia posteriore precitata, sia con una pasta d'argento, nel quale caso il primo strato a base di alluminio è applicato su una parte importante della faccia posteriore della lamina del sottostrato semiconduttore, ed il secondo strato a base di argento è applicato in aperture praticate nel primo strato di pasta a base di alluminio, avendo cura che sia assicurata una copertura sufficiente della pasta a base di alluminio, i suddetti primo e secondo strato essendo sottoposti ad un trattamento termico controllato dopo la loro applicazione.

Secondo una forma di attuazione preferita, il secondo strato di pasta a base di argento è applicato nelle aperture del primo strato di pasta a base di alluminio come pure sulla porzione di superficie di questo primo strato che circonda le aperture precitate.

Secondo un'altra forma di attuazione della invenzione, si realizza una giunzione sulla faccia anteriore della lamina del sottostrato semiconduttore,

come del silicio, mediante diffusione in questa di una materia drogante, si riveste la faccia anteriore drogata con uno strato di materia antiriflettente, si ricopre mediante serigrafia lo strato di materia antiriflettente con uno strato di pasta a base di argento, si sottopone la pasta a base di argento ad un trattamento termico controllato, si applica mediante serigrafia sulla faccia posteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore un primo strato formato da una pasta di argento la cui percentuale di copertura è compresa tra il 10 e il 40%, e si applica mediante serigrafia sulla parte della faccia posteriore non ricoperta di pasta di argento e su una porzione del primo strato a base di argento un secondo strato formato da una pasta di alluminio, detti primo e secondo strato essendo sottoposti ad un trattamento termico controllato dopo la loro applicazione.

Secondo una forma di attuazione particolarmente preferita dell'invenzione, dopo la loro applicazione, il primo e secondo strato precitati sono ciascuno essiccati rispettivamente ad una temperatura dell'ordine di 150°C per una durata dell'ordine di 10 minuti ed in seguito sottoposti a cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650° a 800°C, oppu

re sono in seguito sottoposti simultaneamente dopo la essiccazione del secondo strato ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650° a 800°C, la temperatura di cottura massima, nei due casi, essendo mantenuta per un periodo di circa 8 a 10 minuti, osservando un gradiente di temperatura non superiore a 50°C/minuto.

Secondo un'altra forma di attuazione della invenzione, la giunzione precitata è effettuata mediante diffusione a partire da uno strato di pasta drogata con fosforo applicata mediante serigrafia sulla faccia anteriore della lamina del sottostrato semiconduttore, la pasta drogata con fosforo comprendente un composto di fosforo scelto tra l'acido polifosforico e gli esteri di acido polifosforico, un solvente, come ad esempio l'acetato di butilcarbitolo, l'acetato di butilcellulosa, gli eteri di etilene-glicole o gli esteri di dietilenglicole, e silice colloidale, il tenore in fosforo della pasta essendo di preferenza compreso tra circa 10 e 15% in peso.

Secondo ancora un'altra forma di attuazione preferita, lo strato di pasta a base d'argento che ricopre lo strato di materia antiriflettente contiene circa da 3 a 6% in peso di stagno.

Secondo una forma di attuazione particolarmente vantaggiosa, dopo la sua applicazione, lo strato di pasta di argento contenente stagno è essiccata ad una temperatura dell'ordine di 100°C per una durata di circa 10 minuti e la si sottopone in seguito ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima di circa 780°C a 820°C , la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 5 minuti, osservando un gradiente di temperatura non superiore a $50^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

L'invenzione include anche i dispositivi semiconduttori, in particolare le celle solari fotovoltaiche, ottenute mediante il suddetto procedimento.

Altri dettagli e particolarità dell'invenzione risulteranno dalla descrizione dei disegni, allegati alla presente memoria, che illustrano il suddetto procedimento, e che rappresentano, a titolo di esempio non limitativo, due forme di attuazione particolari di celle solari fotovoltaiche secondo l'invenzione.

La figura 1 è una vista in sezione schematica della parte posteriore di una cella solare secondo l'invenzione.

La figura 2 è una vista in sezione schematica di un'altra forma di attuazione di parte posteriore di cella solare secondo l'invenzione.

La figura 3 è una vista in sezione schematica di ancora un'altra forma di attuazione di parte posteriore di cella solare secondo l'invenzione.

Nelle differenti figure, le stesse annotazioni di riferimento indicano degli elementi identici.

La descrizione che segue si riferirà in modo specifico alla fabbricazione di celle solari a base di silicio. E' evidente che la maggior parte delle fasi del procedimento dell'invenzione possono anche essere applicate alla fabbricazione di altri componenti semi-conduttori come, per esempio, delle celle solari in altri materiali che il silicio, dei componenti generatori di potenza e, in modo generale, quando è questione di combinare le tecnologie relative ai semi-conduttori e alle pellicole spesse.

Le lamine di silicio, generalmente di un diametro di circa 7,62 cm e di uno spessore di circa 300 micron sono sottoposte, in una prima fase, a levigatura al fine di ottenere una superficie perfettamente piana e esente da qualsiasi impurità e protuberanza dovute al taglio in superficie. L'attacco chimico è, dal punto di vista economico, generalmente più vantaggioso della levigatura meccanica. Inoltre, questa operazione è più rapida. Durante l'attacco chimico, le lamine di silicio sono immerse in un bagno

di attacco a base di acido nitrico, di fluoruro di idrogeno e di acido acetico glaciale. Un bagno di attacco particolarmente adeguato corrisponderà, a tale scopo, alla seguente composizione: 64% di acido nitrico (a 65%), 16% di fluoruro di idrogeno (a 48%) e 20% di acido acetico glaciale. Il tempo di reazione dipende dalla temperatura del liquido e dalla quantità di liquido che ha reagito. Dopo l'attacco chimico, le lamine o lastre di silicio sono essiccate in vapori di acetone. La temperatura dell'acetone è generalmente compresa tra 50°C e 55°C. Questa operazione ha luogo mantenendo le lamine al di sopra di un bagno di acetone. Tuttavia, si raccomanda prudenza a causa dell'infiammabilità dell'acetone.

Dopo questo primo attacco, si ottengono delle lamine aventi uno spessore di circa 250 a 300 micron. Le lamine sono segnate a mezzo di un diamante al fine di determinare la faccia anteriore.

Si può realizzare una giunzione sulla faccia anteriore di queste lamine di silicio, in due modi differenti. La prima tecnica consiste nel realizzare la giunzione mediante diffusione in fase gassosa; questa tecnica è attualmente perfettamente messa a punto e ben nota dagli specialisti. La seconda tecnica, come già precedentemente precisato, consiste nel formare la

giunzione mediante diffusione a partire da una pasta applicata mediante serigrafia; questa tecnica è stata sensibilmente migliorata nell'ambito della presente invenzione ed ha dato, in certe condizioni, migliori risultati e rendimenti della tecnica mediante diffusione in fase gassosa. Queste due tecniche sono descritte qui di seguito.

a) Formazione di una giunzione mediante diffusione a partire dalla fase gassosa:

Una p-rima fase nella formazione di una giunzione consiste nella pulitura con ac-ido nitrico ad una temperatura di circa 80°C. Lo scopo di questa operazione è di assicurare che la suoerficie sia completamente pulita in modo che la diffusione possa aver luogo in modo più omogeneo possibile sulla superficie totale ed impedire che certe impurità non penetrino nel silicio nel corso del processo di diffusione, processo che è realizzato ad una temperatura molto elevata. Al fine di eliminare l'ossido che si sviluppa nel corso della pulitura, le lamine di silicio sono, per esempio, immerse successivamente in una soluzione a 5% di fluoruro di idrogeno. Si procede in seguito ad una pulitura con acqua e ad una essiccazione in vapori di acetone, come per la fase di essiccazione nel corso della levigazione di queste lamine.

Le lamine di silicio sono in seguito portate in un forno di diffusione e collocate su un frammento di quarzo in forma di barchetta. Le lamine sono collocate in piedi sulla barchetta di quarzo introducendole in piccole fenditure che sono praticate in questo. Una di diffusione infornata/normale comporta circa 30 celle. Si può utilizzare, a tale scopo, un forno di diffusione del tipo "Lindberg". Il forno è alimentato con ossigeno come pure una piccola quantità di azoto, la quale è convogliata per attraversare sotto forma di bolle una sorgente di materia drogante, per esempio di POCl_3 (ossicloruro di fosforo) prima di penetrare nel forno a tunnel. E' naturalmente possibile prevedere l'uso di altre materie droganti differenti dal fosforo, come per esempio, l'antimonio o l'arsenico. Questo ossicloruro di fosforo è un liquido che si trova in un piccolo serbatoio fissato alla parte laterale del forno. Questa piccola corrente di azoto trascina così gli atomi di fosforo nel forno che si trova ad una temperatura di circa 920°C . Il fosforo di drogaggio si depositerà sul silicio e si diffonderà a partire dalla superficie in modo perfettamente riproducibile. Dopo una diffusione di circa 20 minuti, si ottiene una profondità di giunzione di circa 0,4 micron, ciò che rappresenta una resistenza di

strato di circa 20 a 30 ohm per cm^2 . La diffusione a partire dalla fase gassosa si produce su tutta la lamina di silicio in modo tale che la giunzione parassita che appare al rovescio della lamina deve essere asportata mediante attacco chimico. La giunzione utile alla parte anteriore è protetta contro il liquido di attacco o di morsura a mezzo, per esempio, di una fotolacca (Shipley 1350 H). Il liquido di attacco chimico o di morsura è costituito di preferenza da acqua, acido nitrico e fluoruro di idrogeno; un bagno o liquido di attacco chimico particolarmente adeguato contiene, per esempio, 50% di acqua, 40% di acido nitrico (a 65%) e 10% di cloruro di idrogeno (a 48%). Dopo immersione per uno o due minuti nel bagno, si è certi che uno strato di alcuni micron di silicio è stato asportato dalla morsura. La fotolacca è in seguito eliminata in acido nitrico fumante, dopo di che si realizza una pulitura delle lamine di silicio con dell'acido nitrico (65%) a 80°C e in seguito a mezzo di una soluzione acquosa di fluoruro di idrogeno al 5%.

b) Formazione di una giunzione mediante diffusione a partire da una pasta applicata mediante serigrafia

Un altro metodo, secondo l'invenzione, per la

formazione di una giunzione consiste in una diffusione a partire da strati drogati che sono stati essi stessi applicati mediante un processo serigrafico. Si applica in questo caso mediante serigrafia uno strato drogato a partire dal quale si lasciano diffondere, ad una temperatura di circa 900° a 950°C, le impurità nelle lamine di silicio.

La preparazione della pasta di diffusione richiede delle precauzioni per quanto concerne l'attacco dello schermo nel corso del processo serigrafico a mezzo della pasta. Delle prove hanno dimostrato che se si prepara una pasta a base di pentossido di fosforo (P_2O_5) come materiale funzionale attivo, questa materia si trasforma, sotto l'influenza di tracce di umidità, in acido fosforico che attacca immediatamente lo schermo. E' dunque imperativo applicare il materiale funzionale sotto forma di acido polifosforico. E' stato constatato, secondo l'invenzione, che l'acido polifosforico, trasformato in una pasta serigrafica non attacca lo schermo, e questo in opposizione al pentossido di fosforo.

La preparazione della pasta si effettua in pratica in due fasi:

- (1) Preparazione del materiale funzionale;
- (2) trasformazione di questo materiale in una pasta

atta ad essere applicata mediante serigrafia

(2).

(1) Materiale funzionale:

Si utilizza, a questo scopo, sia direttamente l'acido polifosforico, sia degli esteri di acido polifosforico.

L'acido polifosforico è ottenuto facendo reagire dell'acido fosforico (H_3PO_4 al 300%) con del pentossido di fosforo. Il rapporto molecolare è compreso a circa 20 (H_3PO_4 al 100%/ P_2O_5). La miscela è riscaldata leggermente e dopo circa 10 minuti, si ottiene un prodotto omogeneo. Il raffreddamento ha luogo in un essiccatore. La quantità in peso di fosforo di questo prodotto è di solito di circa 29 a 30%. L'estere etilico dell'acido polifosforico è anche un prodotto molto interessante. Questo estere etilico è il prodotto di reazione tra trietilfosfato e pentossido di fosforo. Il rapporto molecolare tra questi due reagenti (trietilfosfato/ P_2O_5) è compreso tra 4 e 14; si utilizza di solito un rapporto di 8. E' stato constatato, secondo l'invenzione, che per dei rapporti molecolari più piccoli, la reazione si produce più rapidamente ma che in seguito, nel corso della preparazione della pasta stessa, le possibilità di miscelazione col solvente si degradano. Per contro,

per rapporti più elevati, la reazione ha luogo più lentamente ma le possibilità di miscelazione migliorano. La temperatura di reazione normale è di 210°C la reazione e/ ha luogo con riflusso. Dopo alcune ore, la reazione è arrestata, ossia quando il trietilfosfato ha reagito. Questo si rileva da un forte aumento della temperatura del residuo e da una forte produzione di vapore. Bisogna aver cura che la reazione non prosegua per molto tempo; questo potrebbe produrre delle piccole scaglie brunastre, ciò che obbligherebbe a filtrare il residuo diluito ma comprometterebbe la qualità della pasta. La quantità in peso di fosforo che si trova per ultimo nel residuo, che fungerà da materiale funzionale, è compresa tra 22 e 30%, e ciò in funzione delle circostanze nelle quali ha luogo la reazione. Si possono utilizzare al posto dell'estere etilico di acido polifosforico, altri esteri dell'acido polifosforico, per esempio l'estere butilico di acido polifosforico. In questo caso, si utilizzerà al posto del trietilfosfato del tributilfosfato.

(2) Trasformazione in una pasta serigrafica.

Il materiale funzionale è diluito, con raffreddamento, sino ad ottenere una soluzione contenente circa da 10 a 15%, e di preferenza 12% in peso di fo-

sforo. La diluizione del materiale funzionale ha luogo di solito a mezzo di acetato di butilcarbitolo o di acetato di butilcellulosa; altri solventi che potrebbero essere utilizzati nell'ambito della presente invenzione, sono gli eteri di etilene-glicole e di dietileneglicole, come gli eteri monobutilico, monoetilico, monometilico e monofenilico di etilene-glicole come pure gli eteri monobutilico, monoetilico, monometilico, dimetilico e dietilico di dietileneglicole. Questo prodotto di reazione, diluito, è molto liquido e non può essere utilizzato in serigrafia. Esso è ispessito sino alla viscosità desiderata con una forma colloidale particolare di silice, come "l'aerosil". L'aerosil è un diossido di silicio molto puro formato da particelle sferiche di piccolissimo diametro (in media da 10 a 20 micron) e che, come tale, presenta una grande superficie specifica (da 50 a 350 m²/g). Dato che l'aerosil assorbe l'umidità, questa materia deve essere essiccata prima di essere utilizzata. La quantità di silice dipende dal tipo di silice utilizzato e costituisce, per esempio, per l'"aerosil 130" 7,7% in peso. Un'altra materia che può essere utilizzata a tale scopo è il "Cab-O-Sil" della Cabot Corporation, o altre forme colloidali di ossido di silicio.

Il residuo ottenuto sulla lamina di silicio, do-

po stampa serigrafica a mezzo della pasta di diffusione al fosforo e dopo essiccazione ad una temperatura di circa 150°C , per eliminare i solventi, è una dispersione di diossido di silicio nel materiale contenente il fosforo. Lo strato è altamente viscoso ma non consistente. Lo strato di pasta drogata con fosforo, dopo essiccazione alla temperatura dello ordine di 150°C , è in seguito sottoposto a cottura per provocare la diffusione del fosforo per un periodo compreso tra 45 minuti e 1,5 ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 900° a 950°C , la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 15 a 20 minuti, osservando un gradiente di temperatura non superiore a circa $50^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Durante l'introduzione della materia di drogaggio di fosforo nel corso della fase di diffusione alla temperatura di 900° - 950°C , la pasta scorre lungo i bordi della cella e forma un corto circuito con il contatto metallico alla parte posteriore di questa. I bordi delle celle ottenuti in questo modo devono essere quindi trattati al fine di eliminare le tracce di dispersione che potrebbero compromettere il rendimento delle celle. Tuttavia, la giunzione che si produce in questo modo sui bordi delle celle può essere facilmente eliminata disponendo delle centinaia

di lamine le une sulle altre e sottoponendo ad attacco "per via secca" il cilindro così formato in un sistema a plasma.

L'applicazione propriamente detta della materia di partenza a base di fosforo è realizzata in un forno continuo, controllando la temperatura nel modo sopra indicato. Lo strato sussistente, dopo la fase di diffusione, è asportato mediante attacco chimico a mezzo di una soluzione acquosa di fluoruro di idrogeno, per esempio a 48%, questo attacco chimico essendo seguito da una pulitura con acqua ed essiccazione in vapori di acetone.

Dato che, in questo caso, la materia di drogaggio di fosforo non penetra che dal lato anteriore, non si produce dunque alcuna giunzione parassita sul lato posteriore della lamina, che non deve essere quindi trattato con morsura. L'applicazione come pure le operazioni di essiccazione e di cottura dello strato di pasta drogata con fosforo si effettuano di preferenza secondo l'invenzione, in atmosfera di azoto. Come sopra menzionato, il processo di diffusione del fosforo classico ha luogo in un forno a tunnel aperto nel quale le lamine di silicio sono disposte verticalmente su una "barchetta" di quarzo, la sorgente di fosforo essendo l'ossicloruro di fosforo. Questo pro-

cesso classico presenta, riferendosi alla sua applicazione nella fabbricazione di celle solari, due grandi inconvenienti rispetto al processo di diffusione dell'invenzione realizzato a partire da una pasta applicata mediante serigrafia:

a) E' un procedimento discontinuo. Un determinato numero (in modo generale alcune decine, eventualmente alcune centinaia) di lamine devono essere disposte su una "barchetta" di quarzo. La barchetta deve essere fatta scorrere nel forno, deve essere estratta e deve essere scaricata.

b) Dato che le lamine di silicio sono disposte verticalmente, la diffusione ha luogo non soltanto sulla faccia anteriore ma anche sulla faccia posteriore di queste. Questo provoca la formazione di una giunzione parassita sulla faccia posteriore. Questa diffusione parassita non può essere asportata che cella per cella, il più delle volte utilizzando dei bagni acquosi di attacco chimico.

Secondo l'invenzione, gli inconvenienti sopra menzionati sono eliminati quando si utilizza la tecnica serigrafica come precedentemente descritto per l'applicazione di una pasta drogata ed utilizzando un trattamento a caldo in un forno continuo.

Da una parte, per quanto concerne il punto (a),

è evidente che una macchina serigrafica automatica operante in combinazione con un forno continuo (per esempio a nastro trasportatore) è un procedimento continuo. D'altra parte, per quanto concerne il punto (b), si noterà che a seguito dell'utilizzazione di una fase serigrafica, la materia di drogaggio non è applicata che sulla faccia anteriore delle celle. Nel corso del trattamento a caldo, mentre le celle sono disposte orizzontalmente sul nastro trasportatore del forno continuo, la giunzione non si formerà che sulla faccia anteriore, con apparizione, come è stato precedentemente precisato, di una giunzione parassita che si forma solo sui bordi delle celle ma che non si estende sulla faccia posteriore di queste, come si produce nel procedimento di diffusione classico. Come è già precisato, la giunzione che si produce sul bordo delle celle può essere facilmente eliminata mediante un sistema a plasma.

La faccia anteriore drogata delle lamine di silicio è in seguito ricoperta, in modo di per sé noto, con uno strato di materia antiriflettente. Se si stabilisce a 4 il valore medio dell'indice di rifrazione del silicio, si ottiene una riflessione sulla superficie di silicio del 36% per una incidenza perpendicolare. Questa riflessione può essere ridotta

con applicazione di uno strato tra lo strato d'aria e lo strato di silicio, strato che presenterebbe un indice di rifrazione $n_{ARC} = \sqrt{n_{air} \cdot n_{Si}} = 2$. In questo caso, la riflessione è nulla per una lunghezza d'onda $\lambda = 4 n_{ARC} \cdot d$, formula nella quale d rappresenta lo spessore dello strato antiriflettente.

Se si vuole ottenere questo minimo di riflessione per $\lambda = 7000 \text{ \AA}$, questo si produrrà per uno spessore di strato $d = \frac{\lambda}{4 n_{ARC}} = 875 \text{ \AA}$. Diverse materie aventi un indice di rifrazione di circa 2 possono essere utilizzate per celle solari; delle materie particolarmente adeguate sono le seguenti: SiO_2 , TiO_x in cui $x = 1, 2$, etc., Ta_2O_5 , e le miscele di queste differenti sostanze. Nell'ambito della presente invenzione, si utilizza di preferenza TiO_x che viene applicato mediante il procedimento cosiddetto "spin-on". Alcune gocce di TiO_x in un solvente depositato sulla lamina di silicio, che viene fatta ruotare ad una velocità di circa 3000 giri/minuto, formano lo spessore desiderato dello strato antiriflettente (ARC). Si fa evaporare questo solvente ad una temperatura di circa $250^\circ C$ e sussiste uno strato uniforme di colore blu.

La parte anteriore delle lamine di silicio è metallizzata utilizzando di nuovo un processo serigra-

fico. E' ben noto che il titanio migliora il contatto tra il silicio e l'argento. Si utilizza in questo caso per la metallizzazione della parte anteriore, una pasta di argento sotto forma di pellicola spessa, che può essere ottenuta in commercio sotto la denominazione commerciale di ESL 5964, alla quale si aggiunge una certa percentuale di Ti. E' stato constatato, a questo riguardo, in modo di per sé noto, che si ottenevano risultati particolarmente vantaggiosi aggiungendo da 4 a 7% di polvere di titanio alla pasta di argento.

Una volta applicato sulla faccia anteriore della lamina di silicio, lo strato di pasta di argento arricchita di titanio è essiccato ad una temperatura di circa 100°C per una durata dell'ordine di 10 minuti ed è in seguito sottoposto a cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima di circa 850°C a 860°C. Tali temperature permettono in effetti di ottenere generalmente un buon contatto ohmico. Per contro, è stato constatato che la corrente di corto circuito diminuiva con l'aumento della temperatura a causa di una degradazione dei portatori di carica minoritari. Si tratta di un fenomeno ben noto nella tecnologia dei semiconduttori.

Sebbene una più alta temperatura di sinterizzazione dia un migliore contatto e, di conseguenza, un migliore fattore di carica, risulta ugualmente una degradazione della corrente di corto circuito, per cui una temperatura di cottura ottimale risulta compresa a circa 860°C. Il profilo di cottura è tale che le celle rimangono per circa 5 minuti alla temperatura di picco, pur osservando un gradiente di temperatura che non supera 50°C/minuto.

Sebbene la temperatura di picco nel corso del trattamento termico pre-citato deve essere sufficientemente alta affinché la pasta sia adeguatamente sinterizzata, ciò che migliora anche la conduttività dello strato e favorisce la formazione di una resistenza di contatto sufficientemente bassa col silicio, è stato constatato che le impurità che si trovano nella pasta di argento si diffondono tanto più rapidamente nel silicio che la temperatura di picco aumenta nel corso del processo di sinterizzazione. Una penetrazione di queste impurità diminuisce il rendimento della cella solare. Se si aggiunge alla pasta di argento, un elemento che abbassa il punto di fusione, si potrebbe realizzare il processo di sinterizzazione a temperature più basse. E' evidente che si devono utilizzare, a tale scopo, degli elementi che

sia non si diffondono nel silicio, sia non influenzano in modo negativo le caratteristiche di giunzione della cella solare. E' stato constatato, secondo l'invenzione, che gli elementi stagno e antimonio rispondevano a queste due condizioni. Eccellenti risultati sono stati ottenuti con l'aggiunta alla pasta d'argento, di circa 3 a 6%, e di preferenza 5% in peso di stagno. Questa aggiunta di stagno ha permesso di abbassare di un valore di circa 50° a 70°C la temperatura di sinterizzazione massima della metallizzazione della faccia anteriore (per esempio da 860°C senza stagno sino a 800°C con l'utilizzazione di stagno), ciò che ha permesso di ottenere delle correnti di corto circuito come pure dei rendimenti molto elevati. E' così che, in primo luogo come per la pasta di argento al titanio, lo strato di pasta di argento allo stagno è essiccata, dopo la sua applicazione, ad una temperatura di circa 100°C per una durata dello ordine di 10 minuti, ma è in seguito sottoposta ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima di circa 780° a 820°C, la temperatura di cottura massima essendo pure mantenuta per circa 5 minuti, pur osservando un gradiente di temperatura che non supera 50°C/minuto.

Dei risultati molto simili sono stati ottenuti con l'aggiunta alla pasta di argento, di circa 3 a 7% in peso di antimonio, e di preferenza 5% in peso di antimonio. L'aggiunta di antimonio, esattamente come l'aggiunta di stagno, ha pure permesso di abbassare sensibilmente la temperatura di sinterizzazione massima (di circa 50 a 70°C) della metallizzazione della faccia anteriore, e di ottenere dunque gli stessi vantaggi che con l'aggiunta di stagno. Nel caso dell'aggiunta di antimonio, lo strato di pasta di argento all'antimonio è essiccata, dopo la sua applicazione, ad una temperatura di circa 100°C per una durata dell'ordine di 10 minuti ed è in seguito sottoposta ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima di circa 760° a 840°C; la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 5 minuti, pur osservando un gradiente di temperatura che non supera 50°C/minuto.

Abbassando la temperatura di cottura di un valore dell'ordine da 50° a 70°C, si realizza così un guadagno di corrente di $\pm 1 \text{ mA/cm}^2$, ciò che corrisponde ad un guadagno di corrente relativo di circa 4%. Un altro vantaggio molto importante, come menzionato, proveniente da questo abbassamento della

temperatura di cottura è la più bassa diffusione delle impurità a partire dalla pasta di metallizzazione nella giunzione a piccola profondità, ciò che ha come risultato, oltre ad un migliore rendimento del procedimento come appena menzionato, una più bassa corrente di dispersione ed una migliore possibilità di riproduzione.

Per la metallizzazione della faccia posteriore delle celle, si utilizza una pasta di alluminio che viene applicata mediante serigrafia, come per esempio, la pasta di alluminio venduta in commercio con la denominazione commerciale di Engelhardt T-2497. Sebbene queste paste di alluminio applicate mediante serigrafia permettano di ottenere un buon contatto ohmico, esse hanno l'inconveniente di essere di difficile saldatura. E' per questa ragione che è necessario applicare sull'alluminio uno strato che possa essere saldato. Una soluzione per ovviare a questo inconveniente consiste, come già menzionato, nell'applicazione di uno strato di rame mediante elettroplaccatura. Come è fatto notare, questa tecnologia è relativamente complicata e grandi quantità di acido devono essere evacuate di continuo, ciò che provoca dei problemi di inquinamento. D'altra parte, se si verifica che una o più celle assorbono, per una

ragione qualsiasi, più corrente, una maggiore quantità di rame si deposita in tale punto. Questo ha per conseguenza che il passaggio di corrente aumenta ulteriormente, ciò che provoca il deposito di una maggiore quantità di rame e ciò a scapito delle altre celle. A causa di questa ripartizione non proporzionale della corrente, si ottiene così un effetto accumulativo per il fatto che certe celle ricevono più corrente, ciò che provoca un grano più grosso nella fase del deposito come pure delle tensioni negli strati depositati, i quali possono diventare tanto importanti che può risultare una cattiva adesione. Un'altra soluzione consiste nell'utilizzazione di paste di alluminio a base di polvere di argento ma, come precedentemente sottolineato, a causa dell'interazione tra l'alluminio e l'argento nel corso del processo termico, si produce una lega che presenta cattive caratteristiche di saldabilità.

Per tutte queste ragioni, è stato ricercato un altro metodo al fine di realizzare un contatto saldabile alla faccia posteriore. Secondo la invenzione, una soluzione è stata trovata in un procedimento che utilizza una fase serigrafica supple-

mentare. Sullo strato di alluminio applicato mediante serigrafia, si deposita, pure mediante serigrafia, un secondo strato la cui percentuale di copertura sullo strato di alluminio è compresa tra il 10 e 40 per cento, di preferenza tra 15 e 25 per cento, questo secondo strato essendo formato sia da una pasta a base di argento e di palladio il cui tenore in palladio è di almeno 25 per cento in peso, e di preferenza compreso tra 30 e 45 per cento in peso, lo strato all'alluminio essendo in questo caso applicato sulla totalità della faccia posteriore della lamina di silicio (vedere figura 1 dell'unito disegno), sia di una pasta di argento, lo strato all'alluminio essendo in questo caso applicato su una parte importante della faccia posteriore della lamina di silicio (vedere figura 2 dell'unito disegno).

In questo ultimo caso, come si può vedere, lo strato di alluminio è in pratica applicato a mezzo di una maschera selettiva e l'applicazione dello strato di argento è realizzata sul silicio attraverso degli orifici praticati nello strato di pasta all'alluminio, come pure sulla porzione di superficie dello strato di pasta all'alluminio che borda queste aperture. Se si assicura, come in fi-

gura 2, una copertura sufficiente dello strato di pasta all'alluminio a mezzo dello strato all'argento, è ottenuto un buon contatto ohmico sulla parte in cui l'alluminio è ricoperto dall'argento, mentre la parte centrale, in cui l'argento si trova ad una distanza sufficiente dall'alluminio, può essere saldata. Questi procedimenti serigrafici permettono entrambi di ostacolare la formazione di una lega di alluminio e di argento che presenta cattive caratteristiche di saldabilità. Gli inchiostri a base di argento e di palladio presentano tuttavia l'inconveniente di essere relativamente costosi.

Un'altra soluzione, che consiste nell'invertire l'ordine di applicazione degli strati di alluminio e di argento sopra menzionati, permette pure di ottenere buonissimi risultati tanto dal punto di vista del contatto ohmico che della saldabilità. A questo scopo, come si può vedere in figura 3, si applica mediante serigrafia sulla faccia posteriore della lamina del sottostrato semiconduttore, a titolo di primo strato, lo strato di pasta di argento la cui percentuale di copertura sulla faccia posteriore è compresa tra il 10 e il 40 per cento, e di preferenza tra il 15 e il 25 per cento.

In seguito , si deposita pure mediante serigrafia sulla parte della faccia posteriore non ricoperta di pasta di argento e su una porzione del primo strato all'argento, di preferenza sulla porzione di superficie di questo strato di argento adiacente allo strato di alluminio o che borda questo, lo strato di pasta di alluminio a titolo di secondo strato.

La metallizzazione della faccia posteriore delle celle si effettua nel modo seguente. La faccia posteriore delle celle è in primo luogo rivestita mediante serigrafia con la pasta di alluminio (figure 1 e 2).

Le celle sono in seguito essiccate ad una temperatura dell'ordine di 150°C per una durata dell'ordine di 10 minuti e si applica in seguito, sempre mediante serigrafia, la pasta di argento-palladio, o di argento, e si effettua di nuovo la essiccazione ad una temperatura di circa 150°C, questo secondo strato costituendo la zona in cui si effettuerà la saldatura del contatto elettrico. Le celle sono allora sottoposte a cottura in un forno continuo per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650° a 800°C, la temperatura di cottura mas-

sima essendo mantenuta per circa 8 a 10 minuti, osservando un gradiente di temperatura che non supera i 50°C/minuto. Sono stati ottenuti dei risultati particolarmente interessanti utilizzando una temperatura di cottura massima dell'ordine da 660°C a 720°C. L'operazione sopra descritta può anche essere effettuata in due fasi: applicazione della pasta di alluminio, essiccazione ad una temperatura dell'ordine di 150°C per un periodo di circa 10 minuti, passaggio al forno per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650°C a 800°C; applicazione della pasta di argento-palladio o di argento, essiccazione ad una temperatura dell'ordine di 150°C per un periodo dell'ordine di 10 minuti, passaggio di nuovo nel forno per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650°C a 800°C. La temperatura di cottura massima, durante queste due fasi, è pure mantenuta per un periodo di circa 8 a 10 minuti, pur osservando un gradiente di temperatura che non supera i 50°C/minuto.

Nel caso in cui si inverte l'ordine di applicazione degli strati di alluminio e di argento (figura 3), ossia, quando si applica dapprima lo strato

di argento e in seguito lo strato di alluminio, l'operazione di metallizzazione della faccia posteriore si effettua esattamente nelle stesse condizioni di trattamento di quelle sopra esposte.

E' imperativo, secondo la presente invenzione, che la temperatura di cottura massima sia regolata entro stretti limiti perchè ad una temperatura troppo elevata, l'alluminio si diffonde troppo rapidamente nello strato di argento-palladio o d'argento, e forma un contatto non saldabile. La pasta di argento e specialmente la pasta di argento-palladio essendo molto costosa, questa pasta non sarà applicata che nei punti eventualmente da saldare, in modo che la percentuale di copertura di questo strato sullo strato di alluminio (figure 1 e 2) o sul sottostrato di silicio (figura 3) non supererà in alcun caso il 40 per cento.

Gli esempi che seguono illustrano l'invenzione senza tuttavia limitarla. Gli esempi comparativi illustrano dei procedimenti classici e sono dati allo scopo di meglio porre in evidenza i vantaggi conferiti dalla presente invenzione.

Le prove di produzione descritte qui di seguito sono state realizzate con una linea di produ-

zione pilota di una capacità di circa 5 kW. La linea di produzione, in tutti gli esempi che seguono, comporta le seguenti apparecchiature e caratteristiche:

- a) Forno di diffusione: il caricamento e lo scarico si effettuano manualmente. La capacità del forno per la realizzazione di prove riproducibili è di 50 lamine di 5,08 cm e di 30 lamine di 7,62 cm.
- b) Ambiente a riparo di polveri per tutte le operazioni chimiche, come la levigatura per attacco chimico, l'applicazione dei rivestimenti o strati, l'attacco chimico della giunzione parassita, l'attacco chimico dello strato che sussiste dopo diffusione serigrafica.
- c) Dispositivo di applicazione serigrafica e forno di passaggio: l'essiccazione ha luogo su una piastra riscaldata. Nell'impianto, il dispositivo serigrafico è semiautomatico, la piastra di essiccazione ed il forno di passaggio non sono accoppiati automaticamente tra loro, per cui il caricamento e scarico devono effettuarsi completamente manualmente.
- d) Il bagno di elettroplaccatura di rame è un bagno di 50 litri munito di due rastrelliere

che permettono di lavorare simultaneamente 16 celle di 1,27 cm. La saldatura si effettua manualmente in un bagno di saldatura statico. Il risciacquo si effettua pure manualmente in un bagno a ultrasuoni.

Esempio comparativo 1.

In questa prova di riproduzione, si parte da 360 lamine di 7,62 cm per produrre 720 semi-lamine di 7,62 cm. Le celle sono state prodotte mediante un procedimento classico di diffusione gassosa, di metallizzazione della parte anteriore a mezzo di AgTi e della parte posteriore a mezzo di Al, questa ultima operazione essendo seguita da una elettroplaccatura di rame e da una immersione in un bagno di saldatura classici; 6 per cento delle celle presentavano dei difetti meccanici (principalmente nel corso della elettroplaccatura) o presentavano un rendimento inferiore all'8 per cento. 12 per cento delle celle avevano un rendimento compreso tra 8 per cento e 10 per cento. La produzione di celle secondo questo procedimento, che presentavano un rendimento superiore al 10 per cento, era dell'82 per cento. Il rendimento finale era del 10,9 per cento.

Esempio comparativo 2.

Si parte, in questo esempio, da 330 lamine intere di 7,62 cm allo scopo di ottenere 330 celle solari praticamente quadrate. Il processo seguito è identico a quello dell'esempio comparativo 1. Solo il 3 per cento delle celle presentava un rendimento compreso tra 8 e 10 per cento. La produzione finale è soltanto del 67 per cento, dovuto alla rottura durante le manipolazioni nel corso del processo di elettroplaccatura e principalmente alla rottura a seguito della rigatura delle lamine per passare dalla forma tonda ad una forma quasi quadrata.

Esempio 1.

In questa prova di produzione si parte da 330 celle quasi quadrate. E' stata utilizzata, in questa prova, una diffusione classica ed una pasta di metallizzazione a base di argento e di stagno sulla faccia anteriore. La temperatura di cottura più bassa utilizzata fornisce una corrente più elevata. La metallizzazione della faccia posteriore si effettua a mezzo di un doppio procedimento serigrafico, dapprima a base di alluminio e in seguito a base di argento e di palladio. La produzione era dell'80 per cento ed il rendimento medio era com-

preso a circa 11,4 per cento.

Esempio 2.

In questa prova si parte da 450 celle quasi quadrate. La diffusione ha luogo a mezzo del procedimento serigrafico e la metallizzazione venne effettuata a mezzo di una pasta di Ag-Sn sulla faccia anteriore e di una pasta di Al e di Ag-Pd sulla faccia posteriore. Il taglio per ottenere delle celle quasi quadrate venne effettuato dopo la diffusione, in modo tale che una parte dello scorrimento di pasta che appare di solito sui bordi delle celle era scomparso. La produzione di celle aventi un rendimento superiore all'8 per cento era del 92 per cento e la produzione di celle che presentava un rendimento superiore al 9 per cento era dell'86 per cento, ciò che è molto elevato rispetto ai valori ottenuti coi procedimenti classici.

Esempio 3.

In questa prova si parte pure da 450 celle quasi quadrate. La diffusione ha luogo a mezzo del procedimento serigrafico e la metallizzazione venne effettuata a mezzo di una pasta di Ag-Sb sulla faccia anteriore e di una pasta di Al e di Ag-Pd sulla faccia posteriore. Il taglio per ottenere

delle celle quasi quadrate venne effettuato pure dopo la diffusione, in modo che una parte dello scorporamento di pasta che appare di solito sui bordi delle celle era scomparso. La produzione di celle avente un rendimento superiore all'8 per cento era del 94 per cento e la produzione di celle che presentavano un rendimento superiore al 9 per cento era dell'87 per cento, ciò che è pure molto elevato rispetto ai valori ottenuti coi procedimenti classici.

Le conclusioni che si possono trarre dalle prove di produzione sopra esposte, possono essere riassunte nel modo seguente:

- Passando dal procedimento di elettroplaccatura al procedimento serigrafico doppio della presente invenzione, la produzione può raggiungere l'85 per cento.
- Con l'aggiunta di stagno alla pasta di argento che è depositata sulla faccia anteriore, è stato possibile abbassare sensibilmente la temperatura di cottura, ciò che ha consentito di migliorare notevolmente il rendimento. Il rendimento medio è dell'11,3 per cento.
- In un procedimento serigrafico completo, si può garantire attualmente una produzione del-

l'85 per cento con un rendimento minimo del 9 per cento per celle quasi quadrate. Le celle i cui bordi sono stati completamente trattati o eliminati, per esempio utilizzando un sistema a plasma, hanno un rendimento sensibilmente più elevato. Si ottiene, in questo caso, dei rendimenti minimi dell'ordine dell'11 per cento.

E' naturalmente inteso che l'invenzione non è limitata alle forme di attuazione descritte e che numerose modificazioni possono essere previste senza uscire dall'ambito del presente brevetto.

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di fabbricazione di un dispositivo semi-conduttore, in particolare di una cella solare fotovoltaica, comportante una faccia anteriore fotosensibile ed una faccia posteriore disposta per realizzare un contatto ohmico, comprendente un sottostrato semi-conduttore, come di silicio, sotto forma di lamina, caratterizzato da ciò che consiste nel realizzare una giunzione sulla faccia anteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore mediante diffusione in questa di

una materia drogante, nel rivestire la faccia anteriore drogata con uno strato di materiale antiriflettente, nel ricoprire mediante serigrafia lo strato di materia antiriflettente con uno strato di pasta a base di argento, nel sottoporre la pasta a base di argento ad un trattamento termico controllato, nell'applicare mediante serigrafia su almeno una parte importante della faccia posteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore un primo strato, formato da una pasta di alluminio, e nell'applicare mediante serigrafia sul primo strato all'alluminio, un secondo strato la cui percentuale di copertura è compresa tra il 10 e il 40 per cento, formato sia da una pasta a base di argento e di palladio il cui tenore in palladio è di almeno il 25 per cento in peso, nel quale caso il primo strato all'alluminio è applicato sulla totalità della faccia posteriore precitata, sia di una pasta di argento, nel quale caso il primo strato all'alluminio è applicato su una parte importante della faccia posteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore, ed il secondo strato all'argento è applicato in aperture praticate nel primo strato di pasta di alluminio, avendo cura

che sia assicurata una copertura sufficiente della pasta all'alluminio, i suddetti primo e secondo strato essendo sottoposti ad un trattamento termico controllato dopo la loro applicazione.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato da ciò che il secondo strato di pasta all'argento è applicato nelle aperture del primo strato di pasta all'alluminio come pure sulla porzione di superficie di questo primo strato che circonda le aperture precitate.

3. Procedimento secondo l'una o l'altra delle rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato da ciò che il secondo strato di pasta a base di argento e di palladio contiene tra il 30 e il 45 per cento in peso di palladio.

4. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 3, caratterizzato da ciò che il rapporto di copertura del secondo strato precitato sul primo strato di pasta all'alluminio è compreso tra il 15 e il 25 per cento.

5. Procedimento di fabbricazione di un dispositivo semi-conduttore, in particolare di una cella solare fotovoltaica, comportante una faccia anteriore fotosensibile ed una faccia posteriore di-

sposta per realizzare un contatto ohmico, comprendente un sottostrato semi-conduttore, come del silicio, sotto forma di lamina, caratterizzato da ciò che consiste nel realizzare una giunzione sulla faccia anteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore mediante diffusione in questa di una materia drogante, nel rivestire la faccia anteriore drogata con uno strato di materia antiriflettente, nel ricoprire mediante serigrafia lo strato di materia antiriflettente con uno strato di pasta a base di argento, nel sottoporre la pasta a base di argento ad un trattamento termico controllato, nell'applicare mediante serigrafia sulla faccia posteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore un primo strato formato da una pasta di argento la cui percentuale di copertura è compresa tra il 10 e il 40 per cento, e nell'applicare mediante serigrafia sulla parte della faccia posteriore non ricoperta di pasta di argento e su una porzione del primo strato all'argento un secondo strato formato da una pasta di alluminio, i suddetti primo e secondo strato essendo sottoposti ad un trattamento termico controllato dopo la loro applicazione.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, caratterizzato da ciò che il secondo strato di pasta all'alluminio è applicato sulla parte della faccia posteriore non ricoperta dal primo strato di pasta di argento come pure sulla porzione di superficie di questo primo strato adiacente allo strato di alluminio.

7. Procedimento secondo l'una o l'altra delle rivendicazioni 5 e 6, caratterizzato da ciò che il rapporto di copertura del primo strato precitato sulla faccia posteriore della lamina del sottostrato semi-conduttore è compreso tra il 15 e il 25 per cento.

8. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7, caratterizzato da ciò che dopo la loro applicazione, il primo e il secondo strato precitati sono ciascuno rispettivamente essiccati ad una temperatura dell'ordine di 150°C per una durata dell'ordine di 10 minuti e in seguito sottoposti ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650° a 800°C, la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 8 a 10 minuti, osservando un gradiente di

temperatura che non supera i 50°C/minuto.

9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7, caratterizzato da ciò che dopo la loro applicazione, il primo e secondo strato pre-citati sono ciascuno essiccati ad una temperatura dell'ordine di 150°C per un periodo dell'ordine di 10 minuti, e da ciò che sono in seguito sottoposti simultaneamente dopo l'essiccazione del secondo strato ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 650° a 800°C, la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 8 a 10 minuti, osservando un gradiente di temperatura che non supera i 50°C/minuto.

10. Procedimento secondo l'una o l'altra delle rivendicazioni 8 e 9, caratterizzato da ciò che la temperatura di cottura massima è dell'ordine di 660°C a 720°C.

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 10, caratterizzato da ciò che la lamina del sottostrato semi-conduttore è sottoposta a levigatura chimica o meccanica prima di realizzare la giunzione precitata.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11,

caratterizzato da ciò che la lamina del sottostrato semi-conduttore è immersa in un bagno di attacco chimico a base di acido nitrico, di fluoruro di idrogeno e di acido acetico glaciale.

13. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 12, caratterizzato da ciò che la giunzione precitata è realizzata mediante diffusione in fase gassosa di fosforo a partire da ossicloruro di fosforo.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, caratterizzato da ciò che la giunzione parassita che si forma sulla faccia posteriore ed i bordi della lamina del sottostrato semi-conduttore è eliminata immergendo questa ultima in un bagno acquoso di attacco chimico a base di acido nitrico e di fluoruro di idrogeno, la faccia anteriore di detta lamina durante l'immersione essendo ricoperta a mezzo di una lacca protettiva.

15. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 12, caratterizzato da ciò che la giunzione precitata è effettuata mediante diffusione a partire da uno strato di pasta drogata con fosforo applicata mediante serigrafia sulla faccia anteriore della lamina del sottostrato semi-

conduttore.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 15, caratterizzato da ciò che la pasta drogata con fosforo comprende un composto di fosforo scelto tra l'acido polifosforico e gli esteri di acido polifosforico, un solvente e silice colloidale.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16, caratterizzato da ciò che la pasta drogata con fosforo contiene circa dal 10 al 15 per cento in peso di fosforo.

18. Procedimento secondo l'una o l'altra delle rivendicazioni 16 e 17, caratterizzato da ciò che il solvente è scelto nel gruppo comprendente acetato di butilcarbitolo, acetato di butilcellulosa, gli eteri di etilene-glicole e gli eteri di dietilene-glicole.

19. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 15 a 18, caratterizzato da ciò che lo strato di pasta drogata con fosforo è essiccata ad una temperatura dell'ordine di 150°C ed è in seguito sottoposta ad una cottura per provocare la diffusione del fosforo per un periodo compreso tra 45 minuti e 1,5 ora sino ad una temperatura di cottura massima dell'ordine di 900°C a 950°C, la tem-

peratura di cottura massima essendo mantenuta per circa 15 a 20 minuti, osservando un gradiente di temperatura che non supera i 50°C/minuto.

20. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 15 a 19, caratterizzato da ciò che la applicazione come pure le operazioni di essiccazione e di cottura dello strato di pasta drogata con fosforo si effettuano in atmosfera di azoto.

21. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 15 a 20, caratterizzato da ciò che la giunzione parassita che si forma sui bordi della lamina del sottostrato semi-conduttore è eliminata per via secca a mezzo di un sistema a plasma.

22. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 15 a 21, caratterizzato da ciò che dopo la fase precitata di diffusione del fosforo, lo strato di pasta sussistente è asportato mediante attacco chimico a mezzo di una soluzione acquosa di fluoruro di idrogeno, questo attacco chimico essendo seguito da pulitura con acqua ed un'essiccazione in vapori di acetone.

23. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 22, caratterizzato da ciò che si utilizza come strato antiriflettente una materia

avente un indice di rifrazione dell'ordine di 2.

24. Procedimento secondo la rivendicazione 23, caratterizzato da ciò che la materia antiriflettente è scelta nel gruppo comprendente SiO_2 , TiO_x , come TiO , TiO_2 , Ta_2O_5 e loro miscele.

25. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 24, caratterizzato da ciò che lo strato di pasta a base di argento che ricopre lo strato di materia antiriflettente contiene circa dal 4 al 7 per cento in peso di titanio.

26. Procedimento secondo la rivendicazione 25, caratterizzato da ciò che dopo la sua applicazione, lo strato di pasta di argento al titanio è essiccato ad una temperatura dell'ordine di 100°C per una durata dell'ordine di 10 minuti ed è in seguito sottoposto ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima di circa 850° a 860°C , la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 5 minuti, osservando un gradiente di temperatura che non supera i $50^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

27. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 24, caratterizzato da ciò che lo strato di pasta a base di argento che ricopre lo

strato di materia antiriflettente contiene circa dal 3 al 6 per cento in peso di stagno.

28. Procedimento secondo la rivendicazione 27, caratterizzato da ciò che dopo la sua applicazione, lo strato di pasta di argento allo stagno è essiccato ad una temperatura dell'ordine di 100°C per una durata dell'ordine di 10 minuti ed è in seguito sottoposto ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima di circa 780° a 820°C , la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 5 minuti osservando un gradiente di temperatura che non supera i $50^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

29. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 24, caratterizzato da ciò che lo strato di pasta a base di argento che ricopre la materia antiriflettente contiene circa dal 3 al 7 per cento in peso di antimonio.

30. Procedimento secondo la rivendicazione 29, caratterizzato da ciò che dopo la sua applicazione, lo strato di pasta di argento all'antimonio è essiccato ad una temperatura dell'ordine di 100°C per una durata dell'ordine di 10 minuti ed è in seguito sottoposto ad una cottura per un periodo dell'ordine di un'ora sino ad una temperatura di cottura massima

di circa 760 a 840°C, la temperatura di cottura massima essendo mantenuta per circa 5 minuti, osservando un gradiente di temperatura che non supera i 50°C/minuto.

31. Procedimento di fabbricazione di un dispositivo semi-conduttore, in particolare di una cella solare fotovoltaica, come sopra descritto, in particolare negli esempi dati.

32. Dispositivo semi-conduttore, in particolare cella solare fotovoltaica, come ottenuto mediante il procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 31.

p. Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.



l'Ufficiale Regante
Pietro Massimo

24680A/32

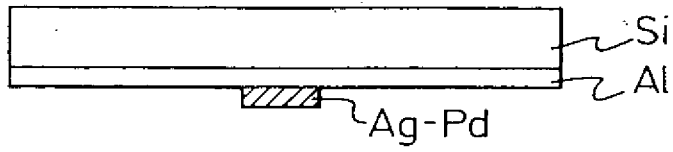


FIG. 1

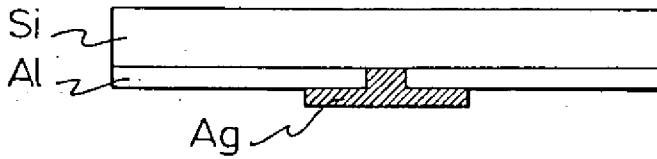


FIG. 2

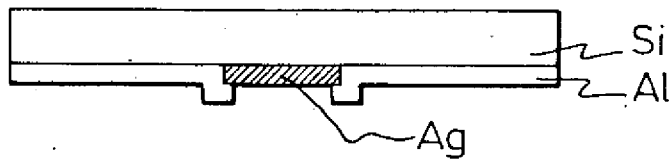


FIG. 3

p. ING. BARZANO' & CANARANI
MILANO S.p.A.



Ufficiale Rogante
Piero Alzani