

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 149 126**

②① Número de solicitud: 009900040

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: H01L 31/18

①②

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **11.01.1999**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2000**

Fecha de concesión: **03.04.2001**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.05.2001**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.05.2001**

⑦③ Titular/es: **UNIVERSIDAD DEL PAIS VASCO-  
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**  
Campus de Leioa  
48940 Leioa, Vizcaya, ES

⑦② Inventor/es: **Jimeno Cuesta, Juan Carlos;**  
**Gutiérrez Serrano, Rubén;**  
**Hernando Briongos, Fernando;**  
**Recart Barañano, Federico;**  
**Bueno Mendieta, Gorka;**  
**Rodríguez Cuesta, María Velia;**  
**Uriarte del Rio, Susana;**  
**Martínez Santos, Víctor;**  
**Saenz Novalés, María José y**  
**Ikaran Salegi, Carmen**

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑤④ Título: **Procedimiento para la fabricación de células solares de silicio con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento para la fabricación de células solares de silicio, con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica.

El procedimiento comprende reducir el espesor del sustrato de partida (oblea) mediante un ataque químico al silicio, difundir boro, enmascarar una cara de la oblea, atacar químicamente la otra y difundir fósforo. Un ataque auto-controlado de la superficie del boro permite realizar contactos eléctricos poco agresivos. La metalización de ambas caras se efectúa por deposición de una pasta serigráfica de plata que no contiene aluminio. El procedimiento es compatible con texturados de las superficies, deposición de capas antirreflectantes y limpiezas de la oblea. El procedimiento es útil para fabricar células solares con elevada eficiencia de conversión luz/electricidad.

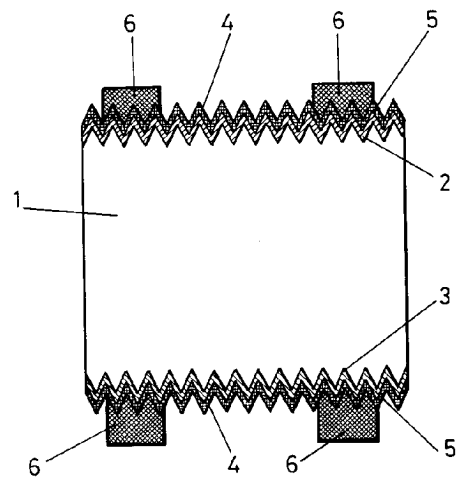


FIG.1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 149 126 B1

## DESCRIPCION

Procedimiento para la fabricación de células solares de silicio con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica.

### Campo de la invención

Esta invención se relaciona, en general, con la fabricación de células solares con elevada eficiencia de conversión luz/electricidad, y, en particular, a un procedimiento para fabricar células solares de silicio con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica.

### Antecedentes de la invención

Las células solares de silicio cristalino y bajo espesor de base constituyen uno de los caminos hacia la reducción del coste de la energía solar fotovoltaica. La reducción del material de partida necesario para realizar un dispositivo cuyo espesor final es sensiblemente inferior al de los convencionales, implica un claro abaratamiento de éstos. Además, las células con bajo espesor de base son potencialmente más eficientes que las convencionales. La reducción en la fotocorriente, debida a la menor colección de fotones en un espesor de base pequeño, puede fácilmente corregirse mediante técnicas de confinamiento de luz, que provocan un aumento del camino óptico que siguen los fotones por el interior del dispositivo. La reducción del volumen de la base implica una disminución directa de la recombinación de los pares electrón-hueco en esta región. Esta situación permite operar a la célula a mayores voltajes sin disminuciones serias de la fotocorriente extraída. Ambas situaciones, igual fotocorriente y mayor voltaje, conllevan una mayor eficiencia de conversión luz-electricidad.

Las células solares de silicio con bajo espesor de base son fabricadas con tecnologías propias de dispositivos microelectrónicos, entre las que cabe destacar el proceso de metalización que suele realizarse empleando técnicas de alto vacío como evaporación por calentamiento Joule, por cañón de electrones o de pulverización catódica. El contacto eléctrico suele estar constituido por un conjunto de sucesivas capas metálicas con resultado de una muy baja resistencia de contacto, poca agresividad hacia el silicio y buena soldabilidad (una multicapa de titanio-paladio-plata suele ser muy habitual en la realización de estas células, siendo la plata el metal más exterior). En el otro extremo, la técnica de serigrafía es la más empleada por la industria fotovoltaica por su sencillez y fácil automatización. No se conocen procedimientos previos que permitan realizar células de base muy fina empleando metalizaciones serigráficas.

Las células más usualmente empleadas en la fabricación industrial suelen realizarse sobre substratos de silicio tipo p, a los que se ha realizado una difusión tipo n sobre todo su contorno exterior. De esta forma aparecen dos uniones pn idénticas sobre cada cara de la oblea. Para un correcto funcionamiento de éstas, la superficie frontal de la célula suele metalizarse con una pasta serigráfica de plata, mientras que la posterior suele requerir de pastas de plata dopadas con aluminio. Este

último metal se encarga de penetrar en el silicio, cortocircuitando la unión pn indeseada que aparece sobre la superficie posterior. Este tipo de células precisa de bases gruesas para ser eficientes. La aparición de una unión pn en la cara posterior obliga a que ésta se encuentre lo suficientemente distanciada de la unión pn frontal como para que ambas no interactúen, contrarrestando sus efectos.

Una solución que permite emplear bases delgadas es la sustitución de la unión pn posterior por una región del mismo tipo que la base pero de mayor concentración de impurezas. Se crea así una unión homopolar pp+. Este tipo de células es conocido como BSF (Back Surface Field) o campo retrodifusor en base. Una adecuada realización de la interfase pp+ y de la superficie posterior permite el que la eficiencia de la célula aumente a medida que disminuya el espesor de base, siempre y cuando exista atrapamiento interno de luz. Para la elaboración de estas células se deposita una capa de aluminio sobre la cara posterior que posteriormente se difunde a temperatura elevada. Sin embargo, esta estructura no es adecuada para células muy delgadas pues el aluminio de dicha capa crea tensiones mecánicas que provocan el combamiento de la célula aumentando su probabilidad de rotura. Otra alternativa es el empleo de una difusión de boro en la cara posterior. Para la metalización por serigrafía de esta cara suele recurrirse a pastas de plata dopadas con aluminio, debido a las altas resistencias de contacto que presentan los contactos sin incorporar dicho aluminio. Sin embargo, y por razones idénticas al caso de las células con difusión de aluminio, estas células se comban con espesores de base pequeños y tienden a romperse.

Existe, por consiguiente, la necesidad de desarrollar un procedimiento adecuado para la fabricación de células solares de silicio con estructura BSF, de bajo espesor de base y metalización serigráfica que supere los inconvenientes previamente mencionados.

### Compendio de la invención

La presente invención proporciona una solución a la necesidad existente que consiste en el desarrollo de un procedimiento para fabricar células solares de silicio, de bajo espesor de base, con estructura BSF, y metalización serigráfica, en las que la unión homopolar pp+ en la cara posterior se efectúa mediante difusión de boro y se metalizan ambas caras con pastas serigráficas de plata sin dopar con aluminio. De esta forma no se crean tensiones mecánicas y no resulta problemático fabricar células solares de silicio con estructura BSF y bajo espesor de base, igual o inferior a 200 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Con este espesor, el substrato de silicio adquiere unas características de flexibilidad que dificultan su posterior rotura. Así, tales espesores permiten combamientos de varios milímetros (para substratos de silicio cristalino de unos 10 cm de diámetro) sin que se produzca su rotura, lo que posibilita que la mayor reducción del espesor de la célula solar se pueda realizar en las primeras etapas del procedimiento de fabricación sin que ello aumente notablemente su probabilidad de rotura.

El procedimiento objeto de esta invención

comprende la realización de una serie de etapas que no inducen tensiones mecánicas apreciables y permite obtener células solares de bajo espesor de base con pequeñas probabilidades de rotura. Todo el procedimiento es compatible con la realización de texturados de una o dos superficies, deposición de capas antirreflectantes, limpiezas del dispositivo, tanto de superficie como de volumen (gettering), y ataques de bordes en plasma.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una representación esquemática de una célula solar de silicio, con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica, obtenida por el procedimiento objeto de esta invención.

### Descripción detallada de la invención

Esta invención proporciona un procedimiento para la fabricación de células solares de silicio, con estructura BSF, bajo espesor de base y metalización serigráfica, en adelante, procedimiento de la invención, que comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar un sustrato de silicio cristalino con un reactivo capaz de atacar al silicio para reducir el espesor del sustrato de partida hasta un espesor ligeramente superior al espesor final deseado;
- b) efectuar una difusión de boro sobre el sustrato de silicio procedente de la etapa a) de forma que en la superficie del sustrato se alcance un nivel de concentración de boro del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [átomos de boro/ $\text{cm}^3$  de sustrato (Si)];
- c) oxidar, total o parcialmente, el silicio presente en el sustrato de silicio dopado con boro procedente de la etapa b), hasta obtener un espesor de óxido de silicio suficiente como para impedir a través de él la posterior difusión de fósforo;
- d) recubrir una de las superficies del sustrato de silicio dopado con boro y óxido de silicio procedente de la etapa c) con un recubrimiento protector; tratar la superficie que no tiene dicho recubrimiento protector con un reactivo capaz de atacar al silicio; y retirar el recubrimiento protector; o bien, alternativamente,
- d') aplicar un plasma capaz de atacar al silicio sobre una cualquiera de las superficies del sustrato de silicio dopado con boro y óxido de silicio procedente de la etapa c);
- e) efectuar una difusión de fósforo sobre el sustrato procedente de la etapa d) o d');
- f) hacer reaccionar el sustrato procedente de la etapa e) con una solución diluida de un hidróxido de metal alcalino a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C; y
- g) metalizar ambas caras del sustrato procedente de la etapa f) mediante deposición en ambas caras de una pasta serigráfica de plata que no contiene aluminio.

Para la realización del procedimiento de la invención se parte de sustratos de silicio cristalino tipo p o tipo n, preferentemente de tipo p ya que con tales sustratos se obtienen células solares de mayor calidad. En caso de que se utilicen sustratos monocristalinos éstos serán de orientación cristalográfica  $\langle 100 \rangle$  puesto que permiten un fácil texturado de sus superficies. En general, el sustrato se presenta en forma de oblea por lo que, en ocasiones, en esta descripción, se puede utilizar, indistintamente, dicho término para referirse al sustrato. Los sustratos de partida pueden presentar un espesor inicial comprendido entre 150 y 500  $\mu\text{m}$ . El espesor inicial de los sustratos de partida suele ser, en general, de 300 a 500  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, con el procedimiento de la invención se pueden utilizar sustratos de incluso 150  $\mu\text{m}$ , que son técnicamente fabricables y potencialmente un 50 % más económicos [por el ahorro de materia prima (silicio cristalino)] pero que habitualmente no se usan por la fragilidad de las obleas preparadas con los procedimientos existentes.

El procedimiento de la invención puede comenzar con un desengrasado de las superficies del sustrato de silicio, aunque esta etapa podría omitirse en función del estado de limpieza de los sustratos de partida.

El sustrato de silicio cristalino se somete a un ataque químico con un reactivo capaz de atacar al silicio, con el fin de reducir el espesor del sustrato de partida hasta un espesor próximo al espesor final deseado. En general, el "espesor final deseado" es igual o inferior a 200  $\mu\text{m}$  y el "espesor próximo al espesor final deseado" es superior entre 2 y 10  $\mu\text{m}$  al espesor final deseado. Con tales espesores, el sustrato adquiere una flexibilidad que dificulta su posterior rotura. Como reactivo adecuado para reducir el espesor del sustrato de partida puede utilizarse cualquier reactivo capaz de atacar al silicio, por ejemplo, soluciones que comprenden una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico ( $\text{HNO}_3\text{-HF}$ ), o bien un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico ( $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ ). La mezcla  $\text{HNO}_3\text{-HF}$ , por su isotropía, es la preferida para el tratamiento de sustratos policristalinos, mientras que las soluciones de hidróxidos de metales alcalinos ( $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$ ) son las más adecuadas para tratar sustratos monocristalinos. La reacción entre el sustrato y el reactivo de ataque se lleva a cabo a la temperatura más apropiada dependiendo, entre otros factores, del reactivo utilizado.

Si se desea, se puede efectuar entonces el texturado de una o ambas superficies de la oblea por métodos convencionales. En el caso de sustratos monocristalinos el texturado de ambas superficies de la oblea puede realizarse, por ejemplo, mediante un ataque químico altamente anisotrópico basado en una solución muy diluida de  $\text{NaOH}$  o  $\text{KOH}$  a la que se añade un agente acomplejante, tal como el 2-propanol.

A continuación, las superficies del sustrato tratado se limpian de restos contaminantes (fundamentalmente metales) mediante tratamiento con unos reactivos químicos adecuados, por ejemplo, mediante el tratamiento basado en el clásico RCA [ataque químico clásico para la limpieza de

semiconductores desarrollado por RCA, Estados Unidos], se aclaran y se secan, quedando listas para su procesamiento posterior.

La difusión del boro sobre el sustrato tratado se debe realizar lo más continuamente posible respecto al tratamiento anterior de limpieza de las superficies del sustrato con el fin de evitar posibles contaminaciones del silicio. La difusión del boro puede hacerse utilizando fuentes y técnicas convencionales. En una realización particular del procedimiento de la invención, como fuente de boro se puede utilizar cualquier fuente de boro convencional apropiada, por ejemplo, una fuente líquida de tribromuro de boro ( $\text{Br}_3\text{B}$ ), y la difusión del boro se realiza en un horno, con un ambiente gaseoso constituido por una mezcla de gases, a elevada temperatura, generalmente comprendida entre  $950^\circ\text{C}$  y  $1.050^\circ\text{C}$ , durante un periodo de tiempo apropiado, de forma que en la superficie del sustrato se alcance el nivel de concentración de boro necesario para detener el posterior ataque autocontrolado de la superficie del sustrato. En general, dicha concentración de boro en la superficie del sustrato debe ser del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (átomos de boro/ $\text{cm}^3$  de sustrato) que es la concentración mínima a la que se produce el frenado de los ataques selectivos del silicio. Aunque se podría obtener una concentración de boro superior, se necesitarían temperaturas de difusión más altas (superiores a  $1.050^\circ\text{C}$ ) que podrían degradar la calidad del sustrato.

A continuación, el sustrato de silicio dopado con boro se oxida por métodos convencionales, con el fin de oxidar la superficie del silicio a óxido de silicio. En una realización particular de la invención, se efectúa la oxidación térmica del silicio en un horno en ambiente de oxígeno o de vapor de agua [obtenido mediante el burbujeo de un gas portador (oxígeno o nitrógeno habitualmente) en un baño de agua calentada a una temperatura suficiente ( $90\text{-}95^\circ\text{C}$ ) para que su presión de vapor sea elevada]. En esta realización particular, la oxidación del silicio se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre  $900^\circ\text{C}$  y  $1.100^\circ\text{C}$ , habitualmente  $1.000^\circ\text{C}$ . Temperaturas inferiores a  $900^\circ\text{C}$  producen procesos con altos tiempos de ejecución, mientras que temperaturas superiores a  $1.100^\circ\text{C}$  pueden llegar a producir la degradación de las características eléctricas del dispositivo. El espesor del óxido de silicio formado debería ser el suficiente como para impedir a través de él la difusión posterior de fósforo. Como es bien conocido, ambientes poco limpios u oxidaciones mal controladas podrían producir microporos que no impedirían la ulterior difusión del fósforo. Por tanto, para unas condiciones óptimas, el espesor mínimo de óxido de silicio debe ser de 100 nanómetros (nm) aproximadamente.

Posteriormente, una de las superficies del sustrato dopado con boro y óxido de silicio procedente de la etapa anterior, en particular, la superficie en la que se pretende constituir el electrodo positivo de la célula solar, se recubre con un recubrimiento protector, resistente a ácidos, tal como una resina o una emulsión resistente a ácidos, por ejemplo, del tipo de las utilizadas habitualmente en la fabricación de circuitos impresos y de circuitos integrados [normalmente dichos

productos tienen baja viscosidad, lo que permite su aplicación por centrifugación y, cuando se eliminan sus disolventes, por ejemplo, por secado en estufa, confieren una gran resistencia frente a ataques ácidos, y en algunos casos también frente a ataques básicos, y pueden ser eliminados fácilmente por disolución en los disolventes apropiados]. El ataque a la capa de óxido de silicio de la superficie no protegida deja al descubierto el silicio dopado con boro y óxido de silicio. Este ataque puede realizarse convencionalmente, por ejemplo, usando disoluciones de ácido fluorhídrico (HF).

La eliminación del recubrimiento protector se efectúa por métodos convencionales, por ejemplo, por disolución en un disolvente apropiado. La eliminación de dicho recubrimiento protector puede realizarse antes de, o alternativamente, después de, eliminar la capa rica en boro, dependiendo del tipo de ataque elegido.

Alternativamente, el ataque al silicio presente en una de las superficies del sustrato dopado con boro y óxido de silicio procedente de la etapa de oxidación, puede efectuarse utilizando un plasma capaz de atacar al silicio, en cuyo caso no es necesario aplicar un recubrimiento protector sobre la otra superficie. Como plasma puede utilizarse un plasma gaseoso que comprende iones fluoruro, por ejemplo, tetrafluoruro de carbono ( $\text{CF}_4$ ) y hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) mezclados con oxígeno, para favorecer o retardar el ataque al silicio.

A continuación, si se desea, para el caso de los sustratos de silicio monocristalino, se puede realizar el texturado de la superficie desprovista de capa rica en boro por métodos convencionales. El óxido de silicio existente sobre la otra cara impedirá un nuevo texturado de ésta.

Seguidamente se procede a efectuar la difusión del fósforo utilizando fuentes de fósforo y técnicas convencionales. En una realización particular de esta invención, la difusión de fósforo se realiza en un horno, a temperatura elevada, en ambiente gaseoso, bajo condiciones de sobresaturación de fósforo. En este caso concreto, puede utilizarse como fuente de fósforo cualquier fuente de fósforo convencional apropiada, por ejemplo, cloruro de fosforilo ( $\text{POCl}_3$ ) y la difusión del fósforo se lleva a cabo en un horno, con un ambiente gaseoso constituido por una mezcla de gases, a temperatura elevada, generalmente comprendida entre  $800^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , durante un periodo de tiempo apropiado, con el fin de conseguir resistencias de capa aceptables en tiempos controlables puesto que, en este caso, a diferencia de la difusión de boro donde la concentración de boro debe ser la apropiada para frenar el ataque selectivo, el parámetro relevante no es la concentración de fósforo en la superficie sino la resistencia de capa que debe situarse en el intervalo comprendido entre 50 y 100  $\Omega$  por cuadro.

El objetivo de la difusión de fósforo es tanto crear la región  $n^{f+}$ , que constituirá el electrodo negativo de la célula solar, como efectuar la extracción de impurezas metálicas de la oblea, proceso conocido como "gettering".

Finalizada la difusión de fósforo se procede a preparar las superficies del sustrato tratado mediante un decapado fino de tales superficies. Para

ello, se efectúa un tratamiento con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino que conduce a:

- (i) la eliminación de la capa más externa de la superficie de boro, que debido a los tratamientos térmicos sufridos ha quedado con una baja concentración en dicha impureza (B), lo que permite obtener bajas resistencias de contacto cuando se empleen metalizaciones de plata serigráfica sobre esa superficie, y, al mismo tiempo, a
- (ii) la eliminación de la capa más externa de la superficie de fósforo, conocida como "capa muerta", que presenta una elevada concentración de impurezas de fósforo eléctricamente inactivas y las impurezas metálicas extraídas.

Este tratamiento puede efectuarse, por ejemplo, mediante inmersión del sustrato en una solución acuosa diluida de NaOH o KOH a temperaturas próximas a la temperatura ambiente [entre 15 y 30°C]. Este ataque químico elimina la capa de silicio superficial con baja concentración de boro, y se detiene ante una superficie de silicio con una elevada concentración de boro [10<sup>20</sup> átomos de boro/cm<sup>3</sup> de silicio], por lo que se trata de un ataque autocontrolado y permite obtener bajos valores de la resistencia del contacto pasta de plata-silicio. En general, el tiempo del ataque químico puede ajustarse en función de la capa o cantidad de fósforo que se desee eliminar.

Tras los correspondientes aclarados y secados, se atacan los bordes del sustrato con el fin de eliminar unas pocas micras del borde de éste, evitándose fugas eléctricas a través del mismo.

El ataque a los bordes puede efectuarse mediante un plasma apropiado en el que se introducen los sustratos apilados, siendo los bordes de éstos las únicas regiones expuestas al plasma. Como plasma puede utilizarse cualquier plasma apropiado para atacar al silicio, tal como un plasma gaseoso formado principalmente por un gas de iones flúor, por ejemplo, CF<sub>4</sub> y SF<sub>6</sub>, mezclados con oxígeno. No obstante, en este proceso de ataque a los bordes es habitual utilizar equipos de plasma con cámara de barril (plasma barrel) que permiten procesar un gran número de obleas (superior al centenar) simultáneamente.

A continuación, si se desea, se depositan las capas pasivantes y antirreflectantes deseadas, empleando para ello equipos de pulverización, plasma o evaporación convencionales. Pueden usarse los pasivantes y antirreflectantes habitualmente utilizados en esta tecnología, por ejemplo, óxido de silicio, nitruro de silicio, dióxido de titanio, pentóxido de tántalo y similares.

A continuación se efectúa la metalización de ambas caras del sustrato para lo cual se utilizan pastas serigráficas de plata que no contienen aluminio. Habitualmente dichas pastas serigráficas contienen, además de polvo de plata, polvo de vidrio formado por diversos óxidos metálicos (por ejemplo, óxidos de plomo, bismuto, zinc, etc.), pegamentos (por ejemplo, a base de etilcelulosa y sus derivados) y disolventes (por ejemplo, éteres

de derivados del etilenglicol), los cuales proporcionan a la pasta la viscosidad adecuada. Entre las pastas serigráficas que pueden usarse en el procedimiento de la invención se pueden citar, a modo de ejemplo, la pasta identificada como 3347 [Ferro Corporation] o la identificada como 595 [Electro Science Laboratories (ESL)].

La pasta se puede aplicar, secuencialmente, mediante técnicas serigráficas, sobre ambas superficies del sustrato, primero en una de las superficies y posteriormente en la otra. Una vez aplicada la pasta serigráfica sobre el sustrato, éste se seca en un ambiente suficientemente ventilado y a una temperatura suficiente para evaporar todo el disolvente y polimerizar el pegamento, dando consistencia mecánica a la pasta aplicada. Este tratamiento puede realizarse en un intervalo de temperaturas comprendido entre 250°C y 350°C. Este proceso se repite de forma idéntica sobre la otra superficie de la célula solar. La metalización efectuada de esta manera, es decir, utilizando pastas serigráficas de plata sin aluminio, evita los combamientos del sustrato que se producen al emplear pastas serigráficas que contienen aluminio y que conducen a la fácil rotura de la oblea.

Finalmente, se procede a efectuar la combustión de la pasta aplicada sobre el sustrato. Esta última etapa es única para las pastas que recubren ambas superficies. En esta etapa se quema, en un ambiente altamente oxidante, el pegamento que contiene la pasta e inmediatamente después se funde el polvo de vidrio presente en la pasta, proporcionando la consistencia mecánica y las características eléctricas ya definitivas para los contactos eléctricos creados. Esta combustión se efectúa en dos sub-etapas. En una primera sub-etapa, el sustrato al que se le ha aplicado la pasta se calienta a una temperatura igual o superior a 400°C, en atmósfera de oxígeno o de aire, para quemar el pegamento, estando marcado el límite superior por las temperaturas de fusión de los vidrios presentes en la pasta. En general, el valor del límite superior podría estar situado en torno a los 600°C, si bien el intervalo recomendable de combustión de todas las partes orgánicas se sitúa entre 400°C y 500°C. La segunda sub-etapa consiste en un tratamiento térmico a elevada temperatura, con rampas de calentamiento del orden de los 100°C/s con una temperatura final comprendida entre 700°C y 850°C manteniéndose dicha temperatura final durante un periodo de tiempo adecuado, típicamente, durante aproximadamente 1 minuto. Para lograr estas rampas de temperatura el silicio presente en el sustrato se calienta internamente mediante absorción luminosa, para lo cual pueden utilizarse hornos convencionales de infrarrojos provistos de lámparas con espectro de emisión absorbible por el silicio.

Las dos metalizaciones realizadas, una sobre cada cara del sustrato, constituyen los contactos eléctricos de la célula solar. El contacto situado sobre la cara que contiene la región dopada con boro es el electrodo positivo mientras que el contacto situado sobre la cara dopada con fósforo es el electrodo negativo. La cara más próxima a la unión pn, que será la cara del fósforo o del boro según se haya empleado un sustrato tipo

p o tipo n, se denomina superficie frontal y, en general, es la cara más eficiente, mientras que la otra es la superficie posterior. Ambas superficies son adecuadas para su exposición a la radiación luminosa, siempre y cuando lo permita el recubrimiento metálico empleado. La célula solar obtenida puede utilizarse como célula monofacial o bifacial. En este último caso, la metalización de la superficie posterior debe realizarse en forma de rejilla para permitir el paso de la luz.

El procedimiento de la invención es adecuado para fabricar células solares con elevada eficiencia de conversión luz/electricidad.

En la Figura 1 se representa esquemáticamente una célula solar de bajo espesor de base y metalización serigráfica proporcionada por esta invención. Como puede apreciarse, la estructura de dicha célula es una estructura clásica BSF realizada sobre un sustrato tipo p o tipo n (1), que presenta en una de sus superficies una difusión tipo n (2) y en la otra una difusión tipo p (3) de concentraciones de impurezas superiores a las existentes en la base o sustrato. Tanto la superficie frontal como la posterior pueden presentar un texturado (4) creado por pirámides situadas aleatoriamente, pudiendo estar estas superficies recubiertas de capas antirreflectantes (5). Sobre las superficies frontal y posterior de la célula se han depositado los contactos eléctricos (6) que atraviesan las capas antirreflectantes (5), en caso de que éstas existiesen. El espesor del semiconductor de la célula solar es uniforme a lo largo de toda la superficie.

El siguiente ejemplo sirve para ilustrar una forma particular de realizar el procedimiento de la invención y no debe ser considerado como limitativo del alcance de la misma.

#### Ejemplo 1

Se fabrican unas células solares de silicio con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica, según el procedimiento que se describe a continuación.

Se parte de unos sustratos, en forma de obleas, de silicio monocristalino tipo p, dopados con boro, y una resistividad comprendida entre 5 y 10  $\Omega$ .cm. La orientación cristalográfica de dichos sustratos es  $\langle 100 \rangle$  y su espesor está comprendido entre 350 y 375  $\mu$ m.

Las obleas se sumergen durante 35 minutos en una solución de NaOH al 30% en peso en agua desionizada, a una temperatura de 90°C.

Inmediatamente después, las obleas se sumergen en otra solución compuesta por agua desionizada, isopropanol [en una proporción de 65 ml de alcohol por litro de agua desionizada], ortosilicato sódico [en una proporción de 31 ml de compuesto por litro de agua desionizada] y NaOH [en una proporción de 6,8 g de NaOH por litro de agua desionizada]. La temperatura del baño es de 75°C y el tiempo de inmersión de 40 minutos, agitándose el baño durante todo el tiempo de inmersión.

A continuación, las obleas se sumergen en una disolución de agua desionizada, ácido clorhídrico al 37% [en una proporción de 215 ml de ácido por litro de agua desionizada] y ácido fluorhídrico al 49% [en una proporción de 23 ml de ácido por litro de agua desionizada]. La temperatura del baño es de 85°C y el tiempo de inmersión de 10

minutos. Seguidamente, las obleas se aclaran mediante su paso a través de una cascada de varias cubas de agua desionizada, y se secan mediante soplado con nitrógeno seco.

Las obleas se introducen entonces en un horno a 750°C con un ambiente gaseoso formado por:

- a) nitrógeno seco de alta calidad [igual o superior a 99,995% de pureza];
- b) nitrógeno seco de alta calidad [igual o superior a 99,995% de pureza] burbujeado a través de tribromuro de boro ( $\text{Br}_3\text{B}$ ) a 20°C y en una proporción de 22 ml por minuto de dicho gas por cada litro por minuto del nitrógeno seco del apartado a); y
- c) oxígeno de alta calidad [igual o superior a 99,995% de pureza] en una proporción de 2 ml por minuto de dicho gas por cada litro por minuto del nitrógeno seco del apartado a).

El horno se calienta hasta 1.000°C con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, manteniéndose dicha temperatura durante 30 minutos. A continuación, se enfría el horno a una temperatura de 750°C aproximadamente, con una rampa de temperatura idéntica a la del caso anterior, y se extraen las obleas del horno. Durante todo este proceso los flujos de gases se mantienen constantes.

Posteriormente, las obleas se introducen lentamente [paso de 25°C a 1.000°C en un tiempo no inferior a 3 minutos] en un horno a una temperatura de 1.000°C y con ambiente de oxígeno. A los 5 minutos de estar las obleas dentro del horno se sustituye el ambiente de oxígeno por otro de oxígeno burbujeado a través de agua desionizada calentada a 95°C. A los 15 minutos se vuelve a cambiar al ambiente de oxígeno con vapor de agua por el ambiente previo de oxígeno seco, y se mantienen las obleas durante otros 5 minutos. Transcurrido ese tiempo, las obleas se extraen del horno lentamente, con un paso de 1.000°C a 25°C en un tiempo no inferior a 3 minutos.

A continuación, se recubre una de las caras de cada una de las obleas con una tinta resistente a ácidos, tal como el resistor ácido XZ06 de la compañía Sun Chemical. Para ello, se centrifuga la oblea con tinta en su superficie a una velocidad de 5.000 revoluciones por minuto durante 10 segundos. La tinta se seca en una estufa a 120°C durante 30 minutos.

Las obleas se sumergen durante 10 minutos en un baño acuoso de ácido fluorhídrico con una concentración del 5% en volumen y, seguidamente, durante 2 minutos en un baño formado por:

- ácido acético: 24% en volumen
- ácido ortofosfórico al 85%: 24% en volumen
- ácido nítrico al 65%: 40% en volumen; y
- ácido fluorhídrico al 49%: 12% en volumen.

Inmediatamente después las obleas se aclaran con abundante agua.

Seguidamente, las obleas se sumergen en acetona y, a continuación, se introducen durante 10 minutos en un baño de tolueno en ultrasonidos. Las obleas se aclaran a través de sucesivos baños de acetona, finalizando con un baño de isopropanol.

Las obleas se sumergen entonces durante 1 minuto en una solución en agua desionizada de NaOH al 30% en peso, a una temperatura de 90°C.

Inmediatamente después, las obleas se sumergen en otra solución compuesta por agua desionizada, isopropanol [en una proporción de 65 ml de alcohol por litro de agua desionizada], ortosilicato sódico [en una proporción de 31 ml de compuesto por litro de agua desionizada] y NaOH [en una proporción de 6,8 g de NaOH por litro de agua desionizada]. La temperatura del baño es de 75°C y el tiempo de inmersión de 40 minutos, agitándose el baño durante todo el tiempo de inmersión.

A continuación, las obleas se aclaran mediante su paso a través de una cascada de varias cubas de agua desionizada, y se secan mediante soplado con nitrógeno seco.

Las obleas se introducen entonces en un horno a 750°C con un ambiente gaseoso formado por:

- a) nitrógeno seco de alta calidad [igual o superior a 99,995% de pureza];
- b) nitrógeno seco de alta calidad [igual o superior a 99,995% de pureza] burbujeado a través de cloruro de fosforilo ( $\text{PO}_4\text{Cl}_3$ ) a 10°C y en una proporción de 27 ml por minuto de dicho gas por cada litro por minuto del nitrógeno seco del apartado a); y
- c) oxígeno de alta calidad [igual o superior a 99,995% de pureza] en una proporción de 17 ml por minuto de dicho gas por cada litro por minuto del nitrógeno seco del apartado a).

El horno se calienta hasta 825°C con una ram-

pa de temperatura de 10°C por minuto, manteniéndose dicha temperatura durante 45 minutos. A continuación, se enfría el horno a unos 750°C aproximadamente con una rampa de temperatura idéntica a la del caso anterior y se extraen las obleas del horno. Durante todo este proceso los flujos de gases se mantienen constantes.

Las obleas se sumergen entonces durante 10 minutos en un baño acuoso de ácido fluorhídrico con una concentración del 5% en volumen y, seguidamente, durante 2 minutos en un baño a 28°C compuesto por agua desionizada y NaOH en una proporción de 8 g por litro de disolución.

A continuación, se depositan capas de óxido de titanio en ambas superficies mediante deposición química en fase vapor. Para ello se proyectan sobre la oblea dos flujos de nitrógeno, uno de los cuales habrá burbujeado en agua y el otro en orto-titanato de trimetilo, ambos líquidos a la temperatura de 90°C.

Las obleas se introducen apiladas en un equipo de plasma con cámara de barril (plasma-barrel), atacándose los bordes de las obleas mediante un plasma de  $\text{CF}_4$  y oxígeno.

Seguidamente se deposita una pasta serigráfica de plata, por ejemplo, la pasta 3347 de Ferro Corporation, sobre la superficie dopada con boro de la oblea. La pasta se seca mediante calentamiento en infrarrojos a 350°C durante 2 minutos.

A continuación, se deposita una pasta serigráfica de plata, por ejemplo, la pasta 3347 de Ferro Corporation, sobre la superficie dopada con fósforo de la oblea y se procede al quemado del pegamento de la pasta mediante el calentamiento en infrarrojos a 550°C, en ambiente de oxígeno, durante 2,5 minutos, y, finalmente, se procede al quemado de la pasta mediante el calentamiento en infrarrojos a 775°C, en ambiente de oxígeno, durante 1 minuto.

Las células solares fabricadas por el procedimiento arriba mencionado (procedimiento de la invención) han presentado, en los ensayos realizados en el laboratorio de los inventores, una tasa de roturas inferior al 10%, frente a índices muy superiores al 50% para otros procesos analizados.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de células solares de silicio, con estructura de campo retrodifusor, bajo espesor de base y metalización serigráfica, que comprende las etapas de:

- a) hacer reaccionar un sustrato de silicio cristalino con un reactivo capaz de atacar al silicio para reducir el espesor del sustrato de partida; 10
- b) efectuar una difusión de boro sobre el sustrato de silicio procedente de la etapa a) de forma que en la superficie del sustrato se alcance un nivel de concentración de boro del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [átomos de boro/cm<sup>3</sup> de sustrato (Si)]; 15
- c) oxidar la superficie del silicio presente en el sustrato de silicio dopado con boro procedente de la etapa b), hasta obtener un espesor de óxido de silicio suficiente como para impedir a través de él la posterior difusión de fósforo; 20
- d) recubrir una de las superficies del sustrato de silicio dopado con boro y óxido de silicio procedente de la etapa c) con un recubrimiento protector; tratar la superficie que no tiene dicho recubrimiento protector con un reactivo capaz de atacar al silicio; y retirar el recubrimiento protector; o bien, alternativamente, 30
- d') aplicar un plasma capaz de atacar al silicio sobre una cualquiera de las superficies del sustrato de silicio dopado con boro y óxido de silicio procedente de la etapa c); 35
- e) efectuar una difusión de fósforo sobre el 40

sustrato procedente de la etapa d) o d');

- f) hacer reaccionar el sustrato procedente de la etapa e) con una solución diluida de un hidróxido de metal alcalino a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C; y 5
- g) metalizar ambas caras del sustrato procedente de la etapa f) mediante deposición en ambas caras de una pasta serigráfica de plata que no contiene aluminio. 10

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho sustrato de silicio cristalino se selecciona del grupo formado por silicio cristalino de tipo p, silicio cristalino de tipo n, silicio cristalino monocristalino y silicio cristalino policristalino.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho reactivo capaz de atacar al silicio se selecciona del grupo formado por HNO<sub>3</sub>-HF, NaOH y KOH.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la difusión de boro se realiza en un horno a una temperatura comprendida entre 950°C y 1.050°C. 25

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la oxidación a óxido de silicio del silicio presente en el sustrato de silicio dopado con boro se efectúa en un horno, con ambiente de oxígeno o de vapor de agua, a una temperatura comprendida entre 900°C y 1.100°C. 30

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho recubrimiento protector, es una resina o una emulsión resistente a ácidos.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho plasma capaz de atacar al silicio es un plasma gaseoso que comprende iones fluoruro. 35

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la difusión de fósforo se realiza en un horno a una temperatura comprendida entre 800°C y 900°C. 40

45

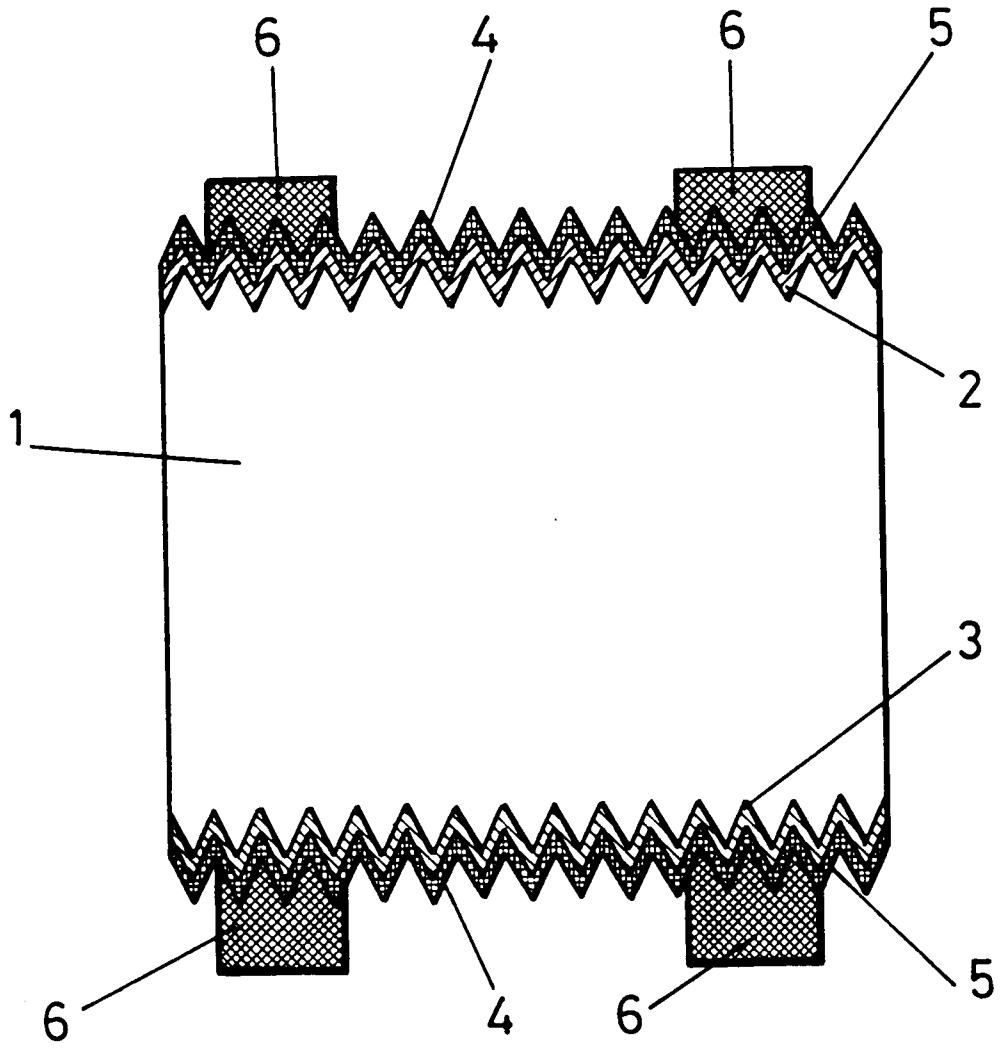
50

55

60

65





**FIG.1**



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: H01L 31/18

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 5510271 A (ROHATGI et al.) 23.04.1996, columna 2, línea 65 - columna 4, línea 6; columna 5, línea 36 - columna 10, línea 42.	1,2,6-8
Y		3-5
A	JP 07-193263 A (SHARP CORP.) 28.07.1995, todo el documento.	1-8
Y	JP 62-108579 A (SHARP CORP.) 19.05.1987, todo el documento.	3
Y	US 4338481 A (MANDELKORN) 06.07.1982, columna 1, línea 31 - columna 3, línea 20.	4
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Vol. 16, N° 230 (E-1208), 27.05.1992 & JP 04-044276 A (SHARP CORP.) 14.02.1992	5
A	US 5589008 A (KEPPNER) 31.12.1996, todo el documento.	1,7
A	JP 07-106611 A (TONEN CORP) 21.04.1995, todo el documento.	1-8

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

**Fecha de realización del informe**

11.09.2000

**Examinador**

M. Fluvìà Rodríguez

**Página**

1/1