# Procédés Technologiques Alternatifs de Réalisation des Photopiles Solaires au Silicium Cristallin

#### A. Mouhoub

Laboratoire des Cellules Photovoltaïques, Unité de Développement de la Technologie du Silicium 2, Bd Frantz Fanon, B.P 399, Alger–gare, Algérie

**Résumé** - Cet article présente les nouveaux procédés technologiques de réalisation des cellules solaires au silicium cristallin développés ces dernières années. Les plus étudiés sont la sérigraphie, la pulvérisation chimique (spray) et la rotation ou spin-on. Ces derniers utilisés principalement pour la formation de la jonction ont été adaptés à d'autres étapes technologiques de réalisation de la photopile notamment celles de la métallisation et du dépôt de la couche antireflet. Le traitement de la surface des plaquettes ainsi que l'isolation de la jonction parasite sont également présentés.

**Abstract** – This article presents the new design process of crystalline silicon solars cells developped these last years. The main process are the screen printing, the spray and spin-on. The screen printing and the spin-on initially used fôr realising the junction are adapted for others technological steps of the process such as the metallization and the antireflexion coating. The traitement surface and the parasitic junction are also presented.

Mots clés: Photopiles solaires - Silicium cristallin - Sérigraphie - Spin-on - Spray.

# **1. INTRODUCTION**

Les procédés technologiques de réalisation des cellules solaires au silicium cristallin sont, en grande partie, basés sur ceux de fabrication des dispositifs électroniques à semiconducteur (diodes et transistors). Ces derniers économiques et bien adaptés pour la réalisation d'un nombre très élevé de diodes et transistors sur une même plaquette, dont le diamètre est sans cesse croissant, sont trop onéreux lorsqu'il s'agit de fabriquer des photopiles. En effet les principales étapes qui sont la formation de la jonction, l'isolation de la jonction parasite, le dépôt des contacts métalliques et de la couche antireflet sont réalisées respectivement par diffusion thermique à partir d'une source liquide de POCl<sub>3</sub> ou solide de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, par un décapage dans un bain d'acide après protection des faces de la plaquette par une résine photosensible ou une couche d'oxyde, par évaporation sous vide au moyen d'un canon à électron d'un alliage titane -palladium – argent (Ti/Pd/Ag) pour les contacts et d'un oxyde pour la couche Ces procédés, s'ils conviennent pour la réalisation des dispositifs dont les antireflet. dimensions n'excèdent pas un millimètre, sont très mal adaptés pour les photopiles au silicium cristallin de grande surface. En effet, pour être économique l'étape doit être réalisée en un temps très court avec un investissement en équipement minimale, un rendement maximale et le traitement d'un nombre élevé de plaquettes par opération.

Dans le but de réaliser ces étapes à moindre coût, des procédés alternatifs ont été développés au sein des laboratoires de recherche et adaptés à la fabrication industrielle des photopiles solaires, notamment le traitement de la surface ou texturation qui s'est étendue au traitement du verre d'encapsulation. Ce changement a été réalisé même au prix d'une légère baisse du rendement du dispositif. Ce dernier est compensé par un coût relativement bas. Dans cet article, nous présenterons les procédés technologiques nouveaux susceptibles de contribuer à une réduction notable du coût du watt - crête et pouvant être implantés dans une ligne de production à grande échelle des photopiles au silicium cristallin.



Fig. 1: Principales étapes et nouveaux procédés avec équipements associés de la technologie de fabrication des cellules solaires au silicium cristallin à usage terrestre.

# 2. PHOTOPILE SOLAIRE AU SILICIUM CRISTALLIN

La quasi - totalité de la production mondiale des cellules solaires est à base de silicium monocristallin et semicristallin [1]. Les principales étapes technologiques du procédé de réalisation de la photopile sont les suivantes :

- Traitement de la surface des plaquettes et texturation
- Formation de la jonction n<sup>+</sup>/p ou de la structure n<sup>+</sup>/pp<sup>+</sup>
- Isolation de la jonction parasite
- Passivation de la surface et des joints de grains
- Métallisation : dépôt de la grille collectrice et du contact arrière
- Dépôt de la couche antireflet (C.A.R).

Ces étapes, avec leurs principaux paramètres ainsi que l'organigramme auquel est associé les principaux équipements de technologie, sont donnés respectivement par les figures 1 et 2.





## 2.1 Traitement de la surface des plaquettes de silicium cristallin

Les plaquettes de silicium utilisées pour la fabrication des photopiles sont de type p dopées au bore, d'orientation (100) et de résistivité comprise entre 0.2 et 3  $\Omega$ .cm. Elles sont issues de lingots cylindriques obtenus par la méthode de croissance Czochralski pour le silicium monocristallin et par des procédés nouveaux entre autres celui de H.E.M [1], Silso [2], Polyx [3] et Soplin [4], pour les plaquettes de silicium multicristallin. Leurs surfaces sont brutes de sciage surtout depuis la mise au point du sciaage à fil notamment pour les dernières où la perturbation est ramenée de 10 à 5 microns [5]. Elles doivent donc être traitées de manière à éliminer les traits de scie ainsi que les graisses et les effluent de sciage. Par ailleurs, les épaisseurs des plaquettes étant fixées par le diamètre du lingot et la technique de sciage ne sont pas optimisées. Il faut donc les amincir et éliminer les traces de sciage. Le dégraissage est effectué dans des bains classiques de solvants bien connus dans la technologie des semiconducteurs. Quant à l'amincissement, il est réalisé dans des bains constitués par un mélange d'acides et tout récemment, dans le but d'alléger le procédé de décapage, dans une solution à base de d'hydroxyde de sodium ou de potassium (NaOH ou KOH ) [6]. Ces produits bon marché et peu dangereux que les premiers ont contribué largement à la simplification de l'étape et à la réduction du coût du dispositif tout en permettant à la fois l'amincissement de la plaquette et la croissance de micropyramides à la surface ou texturation.

# 2.1.1 Texturation

Une des nouveautés dans la technologie de réalisation des photopiles au silicium monocristallin d'orientation (100) est la possibilité de faire croître, par une attaque anisotropique de la surface à l'aide de solution à base d'hydroxyde de potassium ou de sodium (KOH ou NAOH), des micropyrainides qui piègent les rayons lumineux en leur faisant parcourir un trajet plus long conduisant à la génération d'un courant de court-circuit (I<sub>cc</sub>) pouvant atteindre 46 mA/cm<sup>2</sup> tout en permettant le dépôt éventuel d'une couche antireflet (CAR) [7]. Le principe de la surface à forte absorption est illustré par la figure 3. La morphologie de la surface après ce traitement est donné par la photo 1. Sur celle-ci, on distingue aisément la forme des pyramides [8]. Cette étape a l'avantage d''éliminer, pour un procédé économique, celle de la couche antireflet. Par contre, ce traitement est mal adapté au silicium semicristallin à cause de l'orientation aléatoire des grains.





Photo 1: Etat de surface d'une plaquette de silicium texturée à l'aide d'une solution à base de NaOH

# **2.2** Formation de la jonction n<sup>+</sup>/p et de la structure n<sup>+</sup>/pp<sup>+</sup>

C'est l'étape la plus importante dans la technologie de fabrication des photopiles au silicium cristallin. Bien que techniquement maîtrisée par son utilisation dans la tecnolgie des circuits intégrés, la formation de la jonction dans un four à tube ouvert par la diffusion du phosphore à partir d'une source liquide d'oxychlorure de phosphore (POCl<sub>3</sub>), solide de pentaoxyde de phosphore (P2O5) ou gazeuse de phosphine (PH3) est lourde, coûteuse notamment en énergie et dangereuse à l'usage. Ces considérations et principalement celle du coût ont conduit à la recherche de procédés de diffusion alternatifs. Ces derniers issus, entre autres, de la technologie des couches épaisses (épaisseur de l'ordre de 10 microns) et de l'étalement des résines photocensibles sont en compétition. Les plus prometteurs sur le plan économique et la possibilité de la conception locale de l'équipement sont la sérigraphie [9], la pulvérisation chimique (spray) [10] et la technique de rotation (spin-on) [11]. Celles-ci permettent la réalisation de plusieurs étapes avec un même équipement et notamment la couche  $p^+$  (BSF) sur la face arrière [9, 12, 13], la couche antireflet et pour le premier, en plus, celle de la métallisation. Par ailleurs, le recuit peut être réalisé dans un four à convoyeur à l'air libre, plus approprié pour une production industrielle de photopiles solaires. Les températures de recuit varient entre 850 °C et 1100 °C [10, 12, 15].

#### 2.2.1 Procédé de sérigraphie

Ce procédé dont le principe est illustré par la figure 4 est bien connu des artistes [15]. Il a été largement utilisé pour l'impression des contacts métalliques et la réalisation de composants dans les circuits électroniques hybrides sur céramique. La pâte dopante de viscosité appropriée est étalée au moyen d'une raclette sur le tamis contenant le motif à imprimer et sous lequel est déposée la plaquette. Les paramètres de la jonction ne dépendant que de la température et du temps de recuit, aucune précaution particulière n'est prise pour le dépôt de la couche dopante si ce n'est que son épaisseur **d** qui doit satisfaire à l'expression  $d \ge \sqrt{Dt}$  où **D** est le coefficient de diffusion de l'impureté dopante dans le film imprimé et **t** le temps de recuit. Cette relation reste également valable pour les autres procédés de dépôt des couches qui seront discutés ci-dessous [16]. Le séchage de la couche imprimée est effectuée dans un four à lampes infrarouges à convoyeur. Il en est de même de son recuit à une température supérieure à 850 °C pour la formation de la jonction n<sup>+</sup>/p. Ce procédé est

caractérisé par une automatisation facile pour la production de dispositifs en continu à l'air libre et un faible investissement en équipements.



Fig. 4: Procédé de sérigraphie d'une pâte conductrice ou semiconductrice

## 2.2.2 Procédé de pulvérisation chimique (spray)

Ce procédé est similaire à la peinture au pistolet couramment utilisé par les peintres. L'équipement utilisé est illustré par la figure 5. L'émulsion dopante est celle utilisée pour le procédé décrit ci-dessus. Elle est rendue moins visqueuse par ajout d'éthanol ou autres solvants similaires afin de la rendre facilement atomisable. Elle est ensuite pulvérisée sur toute la surface de la plaquette jusqu'à atteindre l'épaisseur appropriée définie par l'expression ci-dessus [16]. La même démarche que celle du procédé de sérigraphie est adoptée pour la formation de la jonction [10]. Il est également bien adapté pour le dépôt de la couche antireflet. Il a été initié en 1980 [17].

#### 2.2.3 Procédé par rotation ou spin-on

Le procédé spin - on s'apparente à celui de l'étalement de la résine photosensible couramment utilisée en photolithographie. L'émulsion dopante est déposée, au centre de la plaquette fixée sur un support animé d'un mouvement de rotation à une vitesse comprise entre 500 et 4000 tr/mn [18]. La quantité de l'émulsion dopée est définie par la dimension de la plaquette et peut être optimisée pour une quantité minimale [18]. Ce procédé est à l'étude

dans notre laboratoire. Le schéma de l'ensemble des équipements est donné respectivement par la figure 6 et la photo 2 [19]. Les conditions sur les films obtenus sont identiques aux procédés précités. Ce procédë permet également le dépôt de la couche antireflet et la réalisation de la jonction  $p^+/p$  par un recuit simultané [20].



Fig. 5: Equipement de pulvérisation chimique (spray) de la source dopante et de la couche antireflet

Pour l'ensemble de ces procédés, la tendance est à l'utilisation d'un four à convoyeur pour le séchage de l'émulsion, la formation de la jonction, l'étape de métallisation et le dépôt de la couche antireflet.



Fig. 6: Equipement utilisé pour le dépôt, par rotation (spin-on), de la source dopante et de la couche antireflet

#### A. Mouhoub

Cet équipement bien adapté pour un chargement et déchargement automatique convient parfaitement pour ue production industrielle de photopiles solaires au silicim cristallin. Par alleurs, il permet d'éviter la formation d'une jonction et par conséquent l'opération de compensation lors du recuit des contacts métalliques.



Photo 2: Tournette utilisée pour l'étalement des émulsions source et couche antireflet

# 2.4.4 Formation de la jonction parasite

La création d'un champ électrique arrière appelé BSF (Back Surface Field) par la construction d'une interface  $p^+/p$  réduit le taux de recombinaison sur la face arrière et la résistance de contact tout en accroissant, sous une certaine conditions le courant de court – circuit par une limitation du courant d'obscurité et l'augmentation de la tension en circuit ouvert. La région  $p^+$  est formé avec les mêmes procédés que ceux de la formation de la jonction n+/p par un recuit simultané, ce qui permet un gain de temps et d'énergie.

## 2.3 Isolation de la jonction parasite

Cette étape qui est souvent occultée dans les procédés de réalisation des photopiles a une incidence directe sur les performances électriques du dispositif et son coût. En effet, à l'exception du procédé de sérigraphies ou des dispositions peuvent être prises pour éviter la formation d'une jonction parasite, pour les autres, l'émulsion de viscosité plus faible déborde sur les bords de la plaquette et conduit à la formation d'une jonction parasite lors du recuit. Ceci est bien établi dans le cas d'une diffusion en tube ouvert à partir d'une source liquide ou solide(procédé II étape 1) à moins de prendre la précaution de protéger la face arrière de plaquette par une épaisse couche d'oxyde (Fig. 7.1). Pour isoler la jonction parasite, plusieurs techniques ont été développés. Quelques unes sont illustrées par la figure 7. Les deux premières ont été abondonnées depuis la mise au point de la troisième, appelé gravure plasma [21].

#### 2.3.1 Gravure plasma

La gravure plasma est une technique très tépandue dans la technologie des circuits intégrés et des traitements de surface. Elle a été discutée dans nos précédents travaux [22]. Ses avantages résident dans le traitement d'un nombre élevé de plaquettes par opération (de l'ordre de 200 plaquettes) et l'utilisation d'un gaz non dangereux et non polluent. L'opération de décapage, dans le cas de jonctions peu profondes, ne dépassent pas 20 minutes pour un réacteur de puissance moyenne. La configuration du motage est donnée par a figure 7 (procédé III) [23].





1- Masquage oxyde



2- Masquage laque photosensible



3- Décapage oxyde face avant et laque photosensible

Ι





1- Formation de la jonction ( $N^+$ )



2- Masquage laque photosensible face avant



3- Décapage de la jonction parasite : acides (HNO<sub>3</sub>,HF, CH<sub>3</sub>COOH)



4- Décapage laque photosensible



Fig. 7: Principaux procédés d'isolation de la jonction parasite

#### 2.4 Passivation de la surface et des joints de grains

Cette opération est utilisée couramment pour passiver et protéger la surface des dispositifs électroniques de l'environnement. Elle a été appliquée aux cellules solaires au silicium cristallin. L'objectif principal est la saturation des liaisons pendantes en surface et aux joints de grains limitant ainsi le courant de recombinaison [24].

#### 2.4.1 Passivation de la surface

Après formation de la jonction, on fait croître une couche d'oxyde thermique d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm. Cette étape est réalisée par différentes techniques dont la plus courante et la plus simple est la croissance d'un film mince dans un tube ouvert sous une ambiance d'oxygène sec [25]. Elle permet la réduction de la vitesse de recombinaison en surface et améliore l'interface métal - semiconducteur [26].

## 2.4.2 Passivation des joints de grains

Cette opération est réalisée dans le cas du silicium polycristallin. Celui-ci est constitué de grains dont les joints présentent aux interfaces des liaisons insatisfaites qui jouent le rôle de centres de recombinaison pour les porteurs de charges et limitent les performances photovoltaïques de la photopile. La passivation des joints de grains est réalisée en incorporant de l'hydrogène ou du fluor atomique ou moléculaire. Les techniques utilisées sont nombreuses. Les principales sont le recuit sous un flux gazeux d'hydrogène, par implantation au moyen d'une source de type Kauffman ou dans un plasma radiofréquence [24-27].

# 2.5 Métallisation : dépôt de la grille collectrice et du contact de base

Dans la technologie de réalisation des cellules solaires, la métallisation est l'étape principale après celle de la formation de la jonction. Elle permet d'établir la liaison entre la structure et le circuit extérieur lors de l'assemblage des photopiles dans un cadre rigide ou encapsulation. Un soin particulier est apporté à la définition de la géométrie de la grille collectrice ainsi qu'au traitement thermique après métallisation [28].

## 2.5.1 Dépôt de la grille collectrice

Les configurations des grilles collectrices sont définies en tenant compte de plusieurs paramètres dont les principaux sont une occultation minimale de la surface active ( < 10 % ) et une faible résistance de contact pour limiter les pertes par effet joule, tout en diminuant la consommation de matière. Son dépôt, éventuellement sur les deux faces, est effectué, entre autres, par évaporation thermique sous vide d'un alliage Ti/Pd/Ag à travers un masque ou par photolithographie d'une couche métallique déposée par la même technique. Cette dernière est lourde et coûteuse en matériaux et en équipement. Par ailleurs, elle ne permet que le traitement d'un nombre limité de plaquettes par opération et donc mal adapté pour une production à grande échelle. Ces handicaps ont orienté la recherche vers de nouveaux procédés dont le plus important est la sérigraphie. Celui-ci, bien adapté pour une production en série, est aujourd'hui le plus utilisé pour la fabrication industrielle de photopiles au silicium cristallin à usage terrestre [29].

#### 2.5.2 Dépôt du contact arrière

Sauf dans certains cas où une grille est également imprimée sur la face arrière notamment pour les cellules solaires bifaciales, lorsqu'on fait subir des traitements particuliers (passivation de la face arrière pour les photopiles au silicium multicristailin) ou une économie de matériaux, le contact arrière couvre toute la surface jusqu'à 2 mm du bord de la plaquette. Le procédé retenu, pour son dépôt, est celui de grille collectrice [30-31]. Il présente moins de difficultés que celles de cette dernière, notamment lorqu'il y a formation de la couche p<sup>+</sup> fortement dopée (BSF) qui favorise l'ohmicité du contact.

#### 2.6 Dépôt de la couche antireflet

Le rayonnement solaire incident perd une fraction relativement importante de son energie par réflexion en surface, une autre par absorption dans le matériau et le reste constitue la partie tranmise.

Dans une cellule solaire, on cherche à capter la plus grande partie des photons utiles du spectre solaire, en minimisant la réflexion à la surface de la plaquette par un traitement chimique (texturation) [6] ou par dépôt d'une couche d'oxyde avec un indice de réflexion  $n_c$  adapté à celui du silicium pour la longueur d'onde à laquelle on désire obtenir une réflexion minimale ( $\lambda_0$ ) et dont l'épaisseur e est déterminée par l'expression e =  $\lambda_0$  / 4 $n_c$ . Les oxydes déposés sur le silicium cristallin ont l'indice de réfraction qui varie entre 1,5 et 2,3. Les plus adaptés sont le monoxyde et le dioxyde de silicium (SiO, n = 1,9 et SiO<sub>2</sub>, n = 1,9), le pentaoxyde de tantale (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, n = 2,1) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>, n = 2,3) [32]. Ces derniers sous forme d'organo-métalliques dissous dans un solvant tel que 1'éthanol ou rendu pâteux sont déposés par les nouveaux procédés décrits ci-dessus pour la formation de la surface de la plaquette. Cette étape qui peut être réalisée avant ou après celle de la métallisation est la dernière du procédé de fabrication de la photopile au silicium cristallin.

## **3. CONCLUSION**

Nous avons discuté brièvement des nouveaux procédés technologiques de réalisations des photopiles au silicium cristallin. Ces derniers issus surtout de la technologie d'élaboration des circuits intégrés ont été adaptés aisément à celles de réalisation des cellules solaires. Ils ont contribué à une réduction notable du coût de fabrication et à l'installation de ligne de fabrication de photopiles. Les frais d'investissement, en équipements de technologie, comparés aux procédés classiques ont été réduits de moitié notamment par une absence d'une technicité sophistiquée et une maintenance réduite.

# REFERENCES

- [1] H. Herzer, Proc. 10<sup>th</sup> EC PVSEC, Lisbon, April 8 12, p. 501, 1991.
- [2] C.P. Khattak, F. Schmid, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Photovoltaic Science and Engineering Conference (PV SEC-6), New Delhi., India, Feb. 10-14, p. 117, 1992.
- [3] J. Dietl, D Elmreich, E. Sirtl, 'Crystals : Growth, Properties and Applications', Springer Verlag, 1981).
- [4] J. Fally, E. Fabre, B. Chabot, Rev. de l'Energie, 819, 761, 1986.
- [5] W. Koch, W. Krumbe, I.A. Swirtlich, Proc. 11<sup>th</sup>, EC PVSEC, Montreux 12-16 Oct, 1992.
- [6] P.G.Werner, I. Muhlis Kenter, Proc. Int. Symp. Chicago Illinois, 28 Nov.-2 Déc., 1988.
- [7] A. Mouhoub, Proc. 3<sup>ème</sup> J.M.S.M., Alger, 168, 1992.
- [8] R.A, Arndt, T.F. Allison, J.G. Haynos and A. Neulenberg, Jr., Proc. 11<sup>th</sup> PV SEC IEEE, New York, 40, 1974.
- [9] A. Mouhoub, Rapport Interne, 'Traitement de la Surface des Plaquettes de Silicium Monocristallin', UDTS, Avril 1988.
- [10] G.C. Cheeck, R.P. Mertens, R. Van Overstraeten and L. Frisson, Trans. on Elect., Dev., IEEE, ED 31, 5, 602, 1984.
- [11] Sanjeev R. Chitre, Proc. 15th. PVSEC, IEEE, p. 935, 1980.
- [12] S. Reh and D.G.S. Chuah, Sol. Energy Materials, 19, p. 237, 1989.
- [13] H. Saha and U. Gangopaphyay, Proc. 8th EC PVSEC, p. 1456, Florence, 9-13 May, 1989.

- [14] E.L. Ralph, Proc. 11<sup>th</sup> PV SEC IEEE, New York, p. 315, 1975.
- [15] M. Lipinski and T. Zdanowicz, Sol. Energy Mater. And Sol. Cells, 26, p. 331, 1992.
- [16] Richard D. Heimch, Hybrid Circuit Technology, 37, July 1991.
- [17] M.L. Barry and P. Olofsen, J. of Electroche. Soc. Solid State Science, 116,6, 854, 1976.
- [18] W. Kern and E. Tracy, RCA Rev. 41, p. 133, 1980.
- [19] Fiche technique Filmtronics Inc. P.O. Box 1521, Buttler, Pennsylvania, 16003-USA.
- [20] A. Mouhoub, Projet de Recherche LCP-UDTS Alger, 1997.
- [21] G.C. Jain, S.N. Singh, R.K. Kotnala and .K. Arora, J. Appli. Phys., 52, 7, p. 4821, 1981.
- [22] A.R. Reinberg, Proc. of the Symp. on Etching for Pattern Definition, p. 91, 1986.
- [23] A. Mouhoub et A.E.K. El Amrani, Rev. Sciences et Technologie, 11, p. 43, 1999.
- [24] H. Kiess, R. Morf, W. Rehwald, H. Birbaumer, F. Glauss, T. Mezzacasa and P. Scherrer, Proc. 12<sup>th</sup> EC PVSEC, Amsterdam, 11-15 April, 1994.
- [25] C.H. Seager, D.J. Sharp, J.K.G. Panitz et J.J. Fukui, J. de Phys. Col.43, 10,C1-103, 1980.
- [26] K. Shirasawa, H. Takahashi, Y. Inomata, K. Fukui K. Okada, M. Takyama and H. Watanabe, Proc. 12<sup>th</sup> EC PVSEC, Amsterdam, 11-15 April, 1994.
- [27] M.A.G. Soler and A.M. Andrade, Proc. 11<sup>th</sup> EC PVSEC, Lisbon, p. 290, 1991.
- [28] R. Mertens, G. Cheek, P. de Pau and L. Frisson, Proc. 5<sup>th</sup> EC PVSEC, Athens, p. 976, 17-23 Oct. 1983.
- [29] J. Dyslin, Hybride Circuit Technology, 8, p. 48, 1980.
- [30] A. Cuevas, A. Luque, J. Eguren and J. Del Alamo, Sol. Cells, 31, p. 337, 1981.
- [31] R.B. Campbell, D.L. Meyer and J.M. Hwang, J. Electrochem. Soc. Sol. State Science and Technology, 134, 12, p. 3130, 1987.
- [32] M.M. Koltun, 'Selective Optical Surfaces for Solar Energy Converter', Allerton Press, Inc, New-York.