

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **219350**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **393726**

(22) Data zgłoszenia: **24.01.2011**

(51) Int.Cl.

H01L 31/00 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

(54) **Sposób nanoszenia powłoki antyrefleksyjnej na powierzchnie krzemowych ogniw słonecznych technologią cieplno-chemiczną wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD oraz komora próżniowa do realizacji tego sposobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

30.07.2012 BUP 16/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.04.2015 WUP 04/15

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KONSTANTY MARSZAŁEK, Kraków, PL
BARBARA SWATOWSKA, Kraków, PL
TOMASZ STAPINSKI, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Elżbieta Postołek

PL 219350 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób nanoszenia powłoki antyrefleksyjnej na powierzchnie krzemowych ogniw słonecznych technologią ciepłno-chemiczną wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD oraz komora próżniowa do realizacji tego sposobu.

Półprzewodnikowe ogniwa słoneczne wykorzystujące efekt fotowoltaiczny, wykonywane są najczęściej z krzemowego materiału podstawowego o strukturze polikrystalicznej. Ich sprawność oprócz właściwości materiału półprzewodnika, w którym następuje przemiana energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną, istotnie zależy od współczynnika odbicia, czyli stosunku mocy wiązki światła odbitego do wiązki padającej na granicę dwóch ośrodków o różnych współczynnikach załamania światła. W celu zwiększenia sprawności ogniw słonecznych na powierzchnie ogniw nanoszone są powłoki antyrefleksyjne, stanowiące układ jednej lub większej liczby cienkich warstw, których współczynnik załamania ma wartość pośrednią. Odpowiednia grubość powłoki powoduje, że promienie odbite od obu powierzchni granicznych wygaszają się w skutek interferencji i w wyniku uzyskać można najmniejsze odbicie światła na granicy ośrodków. W przypadku naniesienia powłoki antyrefleksyjnej na podłoże z krzemu multikrystalicznego współczynnik odbicia spada z 26% do 6% a dla podłoża z krzemu krystalicznego z 35% do 11%. Zmiana ta powoduje zwiększenie ilości światła dochodzącego do warstw czynnych ogniwa i zwiększenie jego wydajności.

Znany jest z opisu patentowego CN100524847 sposób otrzymywania powłoki antyrefleksyjnej na monokrystalicznym materiale krzemowym, w którym podłoża przed zabiegiem nanoszenia powłoki SiN wytrawia się w komorze próżniowej PECVD gazem NH_3 , przy przepływie 3500 ml/min, ciśnieniu 200 Pa i w temperaturze 300 do 400°C. Następnie do komory w warunkach wyładowania jarzeniowego i ciśnienia 265 Pa wprowadza się mieszaninę silanu SiH_4 z NH_3 , w stężeniach wyrażonych stosunkiem ich przepływów 245/2800, co w przybliżeniu wynosi 1/10.

Znany jest również z opisu patentowego WO 98/04008 (PL 188347) sposób wytwarzania wielowarstwowego krzemowego ogniwa słonecznego, który dotyczy technologii otrzymywania ogniwa słonecznego złożonego z wielu cienkich warstw typu n i p, formowanych kolejno, w sposób ciągły technologią ciepłno-chemiczną wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD. Sposób polega na tworzeniu kolejnych warstw ogniwa na wytrawionym argonem materiale nośnym przez wprowadzanie do komory mieszanin gazowych o różnych składach chemicznych i różnych natężeniach przepływu. Stosowanymi są mieszaniny gazowe zawierające silan, gaz domieszkujący taki jak diboran i trimetylobor, oraz metan jako środek do zwiększania pasma wzbronionego. Ujawnione w opisie mieszaniny oprócz powyżej wymienionych domieszek gazowych zawierają alternatywnie przy tworzeniu poszczególnych warstw również tlenek węgla, wodór lub hel.

Technologia ciepłno-chemiczna wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD wymaga przy realizacji stosowania wyspecjalizowanej komory próżniowej, której układ konstrukcyjny przedstawiony jest między innymi w opisie patentowym WO 98/04008 (PL 188347). Komora posiada walcowy zbiornik połączony rurą wylotową przez sterowany zawór dławiący z pompą próżniową. Wewnątrz zbiornika zabudowane są grzejnik elektryczny i dwie, usytuowane ponad sobą talerzowe elektrody, z których elektroda górna jest połączona z generatorem drgań o częstotliwości radiowej a elektroda dolna jest elektrycznie uziemiona. Do zbiornika doprowadzony jest kolektor gazowy, zasilany z instalacji gazów reakcyjnych. Mieszanina gazowa przepływa przez strefę roboczą między elektrodami przelotowo w kierunku rury wylotowej usytuowanej po drugiej stronie na ścianie zbiornika.

W sposobie według niniejszego wynalazku podobnie jak w powyżej opisanym warstwa powierzchniowa podłoża z półprzewodnikowego, krzemowego materiału podstawowego o strukturze polikrystalicznej na wstępie jest trawiona argonem a następnie pokrywana i nasycana w komorze próżniowej, w warunkach ciepła, wyładowań jarzeniowych i przepływu gazowej mieszaniny reakcyjnej zawierającej metan CH_4 i silan SiH_4 . Istota wynalazku polega na tym, że mieszanina metanowo-silanowa ma skład wyznaczony przez stosunek przepływów CH_4/SiH_4 w zakresie = 0,16 do 0,2 a proces prowadzony jest przy ciśnieniu w komorze próżniowej 85 do 100 Pa i temperaturze podłoża 150 do 220°C.

Korzystnym jest by wyładowanie jarzeniowe prowadzone było przy częstotliwości sygnału napięciowego 13,56 MHz i mocy generatora 5 do 8 W.

Równie korzystnym jest by podczas wyładowania jarzeniowego elektroda z podłożami przeznaczana była ruchem obrotowym a przepływ mieszaniny gazowej między elektrodami miał kierunek promieniowo-dośrodkowy.

Trawienie powierzchni podłoża krzemowego jonami argonu powinno być dokonywane przez okres 500 - 600 sek.

Powłoki amorficznego stopu uwodornionego krzemo-węgla a-Si:C:H wykonane sposobem według wynalazku cechują się optycznie niskim współczynnikiem odbicia, dobrą przyczepnością do podłoża i jednorodnością powierzchni.

Komora próżniowa według wynalazku podobnie jak w znanych rozwiązaniach ma walcowy zbiornik połączony rurą wylotową przez sterowany zawór dławiący z pompą próżniową. Wewnątrz zbiornika próżniowego zabudowane są grzejnik elektryczny i dwie, usytuowane ponad sobą talerzowe elektrody. Elektroda górna jest połączona z generatorem drgań o częstotliwości radiowej a dolna jest elektrycznie uziemiona. Do zbiornika doprowadzony jest kolektor gazowy zasilany z instalacji gazów reakcyjnych. Istota rozwiązania komory według niniejszego wynalazku polega na tym, że jego rura wylotowa wprowadzona jest współosiowo od dołu do wnętrza zbiornika na jej końcu obrotowo ułożyskowana jest elektroda dolna, napędzana przez przekładnię hermetycznym silnikiem elektrycznym, zamocowanym wewnątrz zbiornika i przystosowanym do pracy w wysokiej temperaturze. Kolektor gazowy ma postać pierścienia z obwodowo rozmieszczonymi dyszami i zamocowany jest pod elektrodą dolną, obejmując współosiowo rurę wylotową. Takie rozwiązanie komory zapewnia jednakowe warunki procesu na całej powierzchni elektrody z podłożami ogniw i identyczne właściwości otrzymanych powłok antyrefleksyjnych.

Sposób według wynalazki zobrazowany jest opisem dwóch przykładowych technologii nanoszenia powłok antyrefleksyjnych na krzemowych ogniwach słonecznych, technologii realizowanych w komorze próżniowej o konstrukcji wynalazczej, przedstawionej schematycznie na załączonym rysunku.

Komora próżniowa do realizacji sposobu według wynalazku posiada walcowy zbiornik 1, do którego współosiowo od dołu wprowadzona jest rura wylotowa 2, połączona zewnętrznym sterowanym zawór dławiący 3 z pompą próżniową 4. Zawór dławiący 3 zapewnia stałość ciśnienia w zbiorniku 1 niezależnie od zmiany natężenia przepływu gazu. Wewnątrz, u góry zbiornika 1 zabudowany jest grzejnik elektryczny 5 regulowany termoparą, a poniżej znajdują się dwie, usytuowane ponad sobą okrągłe elektrody 6 i 7. Elektroda górna 6 pobudzana jest przez generator 8 o częstotliwości radiowej a dolna 7, elektrycznie uziemiona, osadzona jest obrotowo na otwartym końcu rury wylotowej 2. Elektroda dolna 7 napędzana jest przez przekładnię zębatą 11 od silnika elektrycznego 12, hermetycznie zamkniętego i przystosowanego do pracy w wysokiej temperaturze. Odległość między elektrodami 6 i 7 jest regulowana w zakresie 10 do 40 mm. Pod elektrodą dolną 7 zamocowany jest kolektor gazowy 9, w postaci rurowego pierścienia z dyszami na obwodzie, współosiowo obejmujący rurę wylotową 2. Kolektor gazowy 9 zasilany jest z instalacji gazów reakcyjnych 10, wyposażonej w aparaturę sterującą przepływami ze zbiorników metanu, silanu i innych gazów domieszkujących.

Przykład 1

Podłoża 13 ogniw wykonane z krzemu multikrystalicznego, posadowione są na elektrodzie dolnej 7 i ogrzane do temperatury 180°C w zbiorniku 1 napełnionym argonem. Po ustabilizowaniu się temperatury zamknięty zostaje dopływ argonu a zbiornik napełniany zostaje mieszaniną metanu CH₄ o przepływie 20 cm³/min i silanu SiH₄ o przepływie 100 cm³/min, co stanowi stosunek przepływów tych gazów $w_m = 0,2$. Generator 8 zostaje ustawiony na moc 5 W i częstotliwość wyjściową 13,56 MHz dla układu elektrycznego o częstotliwości radiowej. Ustalone ciśnienie w zbiorniku wynosi 85 Pa. Włączenie generatora 8 po ustabilizowaniu się przepływu gazu inicjuje wyładowanie jarzeniowe w mieszaninie gazowej, reakcje chemiczne przebiegają w warunkach aktywacji elektrycznej środowiska gazowego. Zimna plazma powstająca podczas wyładowania jarzeniowego dostarcza jednolity strumień reaktywnych cząsteczek aktywnych chemicznie, osadzających się na podłożach w procesach dyfuzji, chemisorpcji, przemian fazowych i dysocjacji. Powierzchniowa jednorodność warunków tych procesów zapewniona jest przez włączenie silnika elektrycznego 12 i ruchu obrotowego elektrody dolnej 7 z podłożami 13 w skojarzeniu z promieniowo-dośrodkowym kierunkiem strumieni gazów poreakcyjnych wypływających przez rurę wylotową 2. Po około 9. min wyłączono generator 8 uzyskując powłokę a-Si:C:H o grubości 75 nm, a zmierzony efektywny współczynnik odbicia z taką powłoką wynosił ok. 6%.

Przykład 2

Podłoża 13 wykonane z krzemu krystalicznego, posadowiono na elektrodzie dolnej 7 i ogrzano do temperatury 180°C w zbiorniku 1 napełnionym argonem. Po ustabilizowaniu się temperatury zamknięto dopływ argonu a zbiornik napełniono mieszaniną metanu CH₄ o przepływie 18 cm³/min i silanu

SiH₄ o przepływie 100 cm³/min, co stanowi stosunek przepływów tych gazów $w_m = 0,18$. Generator 8 został ustawiony na moc 5 W i częstotliwość wyjściową 13,56 MHz, proces prowadzono przy ciśnieniu w zbiorniku 88 Pa. Po około 10 min wyłączono generator 8 uzyskując powłokę a-Si:C:H o grubości 80 nm, a zmierzony efektywny współczynnik odbicia z taką powłoką wynosił ok. 11%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób nanoszenia powłoki antyrefleksyjnej na powierzchnie krzemowych ogniw słonecznych technologią cieplno-chemiczną wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD, polegający na wstępnym trawieniu argonem podłoża z półprzewodnikowego, krzemowego materiału podstawowego o strukturze polikrystalicznej oraz następnym pokrywaniu i nasyceniu warstwy powierzchniowej podłoża w komorze próżniowej, w warunkach ciepła, wyładowań jarzeniowych i przepływu gazowej mieszaniny reakcyjnej zawierającej metan CH₄ i silan SiH₄, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę metanowo-silanową o koncentracjach wyznaczonych ze stosunku przepływów przeliczonych na warunki normalne:

$$\frac{\text{przepływ CH}_4}{\text{przepływ SiH}_4} = 0,16 \text{ do } 0,2,$$

przy ciśnieniu w komorze próżniowej 85 do 100 Pa i temperaturze podłoża 200 do 205°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wyładowanie jarzeniowe prowadzi się przy częstotliwości sygnału napięciowego 13,56 MHz i mocy generatora 5 do 8 W.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas wyładowania jarzeniowego elektrodę z podłożami przemieszcza się ruchem obrotowym a przepływ mieszaniny gazowej między elektrodami ma kierunek promieniowo-dośrodkowy.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powierzchnia podłoża krzemowego jest trawiona jonami argonu przez okres 500 - 600 sek.

5. Komora próżniowa do nanoszenia powłoki antyrefleksyjnej na powierzchnie krzemowych ogniw słonecznych technologią cieplno-chemiczną wspomaganą plazmą wyładowania jarzeniowego PECVD, posiadająca walcowy zbiornik (1) połączony rurą wylotową (2) przez sterowany zawór dławiący (3) z pompą próżniową (4), oraz w którym zabudowane są grzejnik elektryczny (5) i dwie, usytuowane ponad sobą talerzowe elektrody (6, 7), z których elektroda górna (6) jest połączona z generatorem drgań (8) o częstotliwości radiowej a dolna (7) jest elektrycznie uziemiona, ponadto wyposażona w doprowadzony do zbiornika (1) kolektor gazowy (9), zasilany z instalacji gazów reakcyjnych (10), **znamienna tym**, że rura wylotowa (2) wprowadzona jest współosiowo od dołu do wnętrza zbiornika (1) a na jej końcu obrotowo ułożyskowana jest elektroda dolna (7), napędzana przez przekładnię (11) hermetycznym silnikiem elektrycznym (12), zamocowanym wewnątrz zbiornika (1) i przystosowanym do pracy w wysokiej temperaturze, natomiast kolektor gazowy (9) w postaci pierścienia z obwodowo rozmieszczonymi dyszami zamocowany jest pod elektrodą dolną (7) obejmując współosiowo rurę wylotową (2).

Rysunek



