



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 069**

51 Int. Cl.:  
**H01L 31/18** (2006.01)  
**H01L 31/075** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02754092 .1**  
86 Fecha de presentación : **23.08.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1421630**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54 Título: **Procedimiento de depósito de una capa de óxido sobre sustrato y célula fotovoltaica usando dicho sustrato.**

30 Prioridad: **30.08.2001 EP 01810840**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2007**

73 Titular/es: **Universite de Neuchatel  
Institut de Microtechnique  
rue A.-L. Breguet 2  
2000 Neuchatel, CH**

72 Inventor/es: **Kroll, Ulrich y  
Meier, Johannes**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 274 069 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de depósito de una capa de óxido sobre sustrato y célula fotovoltaica usando dicho sustrato.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de depósito de una capa de óxido transparente sobre un sustrato, que se aplica particularmente bien a la fabricación de una célula o pila fotovoltaica; igualmente denominada célula o pila solar. La invención se refiere también a dicha célula cuya capa de óxido transparente se deposita según este procedimiento.

10 Les células solares más avanzadas tecnológicamente, hasta el momento, comprende un sustrato, una capa de óxido conductor transparente (denominada abreviadamente TCO por la expresión inglesa *Transparent Conductive Oxide*) depositada sobre el sustrato y una capa fotovoltaicamente activa depositada sobre la capa de óxido. Esta capa fotosensible está compuesta ventajosamente de tres sub-capas de silicio hidrogenado amorfo, microcristalino o nanocristalino que forma una unión p-i-n. Más precisamente, las dos sub-capas externas están respectivamente dopadas positivamente y negativamente, mientras que la que la sub-capas intermedia es intrínseca.

Una célula de se describe con detalle, por ejemplo, según varias formas de de realización, en la solicitud de patente WO 97/24789.

20 El documento US-A-5.002.796 describe un procedimiento de depósito de una capa de óxido conductor transparente que consiste en disponer de fuentes que contienen un compuesto líquido a base de oxígeno.

En el estado actual de la técnica, las células fotovoltaicas utilizan generalmente una capa de óxido conductor transparente realizada en dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) u óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) depositada sobre un sustrato de vidrio por el procedimiento de vaporización química (denominada abreviadamente CVD por la expresión inglesa *Chemical Vapor Deposition*), que se efectúa a una temperatura generalmente comprendida entre 400 y 550°C.

Ahora bien, es particularmente interesante poder depositar la capa de óxido a una temperatura inferior porque esto permitiría utilizar un sustrato, tal como vidrio templado, que responde a las normas de seguridad exigidas para una aplicación en exteriores.

Desafortunadamente, las temperaturas mencionadas anteriormente tienen por efecto alterar las propiedades del sustrato que le han sido conferidas por el temple.

35 La patente de EE.UU. 5.252.140 describe una célula solar sobre vidrio templado en la cual el temple se efectúa después de la formación de la capa de óxido. Con el fin de evitar la degradación de ésta, el calentamiento se efectúa a 650°C como máximo durante menos de 2 minutos, antes de ser rápidamente enfriado por aire. Estas precauciones encarecen sin embargo el procedimiento y no garantizarían la calidad del temple.

40 Hasta el momento, se debe pues contentarse con células solares sobre vidrio no templado, que son relativamente frágiles y representan un daño potencial importante porque se rompen en trozos cortantes. Su utilización en inmuebles se encuentra por tanto limitada, e incluso prohibida para el equipamiento de fachadas.

Las patentes de EE.UU. 4.751.149 y 5.002.796 describen procedimientos de depósito de la capa de óxido en fase vapor, en las cuales los compuestos químicos que participan en la reacción son llevados a la cámara por un gas portador saturado en estos compuestos por barboteo.

Uno de tales métodos permite, en verdad, disponer de condiciones de reacción más suaves, que no alteran las propiedades del sustrato, y por tanto ser utilizables, principalmente, para la producción de células solares sobre vidrio templado. Sin embargo, el método no permite controlar bien la cantidad de reaccionantes empleada, porque el equilibrio termodinámico que rige el umbral de saturación del gas portador depende de la temperatura y del flujo de este gas. Como es problemático fijar con precisión la temperatura en el conjunto del circuito, se tiene por tanto el riesgo de tener una recondensación no controlada de los reactantes en un lugar más frío de la instalación, La regularidad y la reproducibilidad de la capa son, debido a esto, bastante difíciles de asegurar.

55 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento de depósito que permite no solamente la utilización de un sustrato sobre vidrio templado o cualquier otro material que resiste mal a temperaturas elevadas (superiores a 300°C), sino igualmente un control preciso de la cantidad de reactantes implicados, porque las condiciones experimentales que existen en el circuito de alimentación son suficientes para evitar cualquier recondensación intempestiva.

De manera más precisa, la invención se refiere a un procedimiento de depósito de una capa de óxido conductor transparente sobre un sustrato dispuesto en el interior de un recinto, caracterizado porque consiste en:

65 - disponer de fuentes que contienen respectivamente un compuesto líquido a base de oxígeno, un compuesto líquido de metal destinado a formar el óxido, y un dopante en forma gaseosa o líquida,

## ES 2 274 069 T3

- en establecer en dicho recinto una temperatura comprendida entre 130 y 300°C y una presión comprendida entre 0,01 y 2 milibares, y después
- poner dichas fuentes en comunicación con dicho recinto, lo que tiene por efecto vaporizar dichos líquidos en su superficie, aspirarlos en el recinto sin tener que utilizar un gas portador, y allí hacerlos reaccionar con el dopante de modo que se forme sobre el sustrato dicha capa de óxido.

Según la invención, cuando las temperaturas mencionadas anteriormente son demasiado bajas para permitir las reacciones químicas que conducen a la formación del óxido, la vaporización química se efectúa en un plasma de los gases de depósito, formado en el interior del recinto, de preferencia utilizando la técnica de deposición química bajo plasma (abreviadamente PECVD por la expresión inglesa *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), bien conocida por el experto en la técnica.

La invención se refiere igualmente a una célula fotovoltaica caracterizada porque comprende:

- un sustrato,
- una capa de óxido conductor transparente depositada sobre el sustrato por el procedimiento definido precedentemente, y
- una capa fotovoltaicamente activa depositada sobre la capa de óxido.

De manera ventajosa, la capa activa de la célula comprende tres sub-capas de silicio hidrogenado amorfo, microcristalino o nanocristalino que forma una unión p-i-n, estando las dos sub-capas externas respectivamente dopadas positivamente y negativamente.

Ventajosamente, el sustrato es de vidrio, de preferencia vidrio templado, pero también puede ser de acero inoxidable, de aluminio o de un polímero.

Otras características de la invención serán evidentes de la descripción que sigue, hecha con relación al dibujo anexo, en el cual:

- la figura 1 es una vista en corte de un célula según la invención, y
- la figura 2 muestra esquemáticamente un equipo para la fabricación de esta célula.

La célula representada en la figura 1 utiliza como sustrato 10 una placa delgada de vidrio templado, que tiene un espesor del orden de 1 a 8 mm, sobre el cual se deposita una capa de óxido conductor transparente (TCO) 12 que tiene, típicamente, un espesor de 0,2 a 4  $\mu\text{m}$ .

La capa 12, constituida ventajosamente de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) o un óxido de estaño y de zinc, se deposita por vaporización química (CVD) según un procedimiento que se describirá más adelante.

Una capa fotovoltaicamente activa 14, que tiene un espesor de de aproximadamente 0,2 a 10  $\mu\text{m}$ , se deposita sobre la capa de óxido 12. Está compuesta por tres sub-capas de silicio hidrogenado amorfo, microcristalino o nanocristalino 16, 18 y 20, que forman una unión p-i-n. Las dos sub-capas externas 16 y 20 están respectivamente dopadas positivamente y negativamente.

Finalmente, la célula comprende también una capa de contacto trasera 22, por ejemplo de óxido de zinc, depositada sobre la capa activa 14 y una capa reflectante 24, por ejemplo de plata o de aluminio, depositada sobre la capa 22.

Otras estructuras pueden estar realizadas de células, que utilizan principalmente una unión n-i-p, sobre el mismo sustrato de vidrio templado en la misma capa de óxido transparente. Dichas estructuras se describen con detalle en el documento EP ya citado.

A continuación se hace referencia a la figura 2 que representa el equipo que permite el depósito por CVD de una capa de óxido de zinc 12 sobre la placa de vidrio templado 10. En esta Figura se ha representado en 26 un recinto estanco dotado de un soporte calefactor 28 sobre el cual está depositada la placa de vidrio templado: El recinto 26 está unido a una bomba de vacío 30, así como a tres depósitos 32, 34 y 36 que contienen, el primero agua, el segundo dietilzinc ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>Zn y el tercero un dopante, ventajosamente en la forma de diborano ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Debe quedar bien entendido que puede utilizarse otros compuestos a base de zinc y otros dopantes, todos bien conocidos por el experto en la técnica. Los contenidos de los depósitos 32 y 34 son líquidos, mientras que el del depósito 36 es una mezcla gaseosa de 0,5 a 2% de diborano diluida en un gas, tal como nitrógeno, argón o hidrógeno. Se advertirá que los depósitos 32 y 34 están unidos directamente al recinto. El depósito 36 está unido previamente al conducto de llegada del depósito 34, pero también puede estar unido directamente al recinto.

En funcionamiento el recinto 26 se lleva con ayuda de un soporte calefactor 28, a una temperatura de aproximadamente 180°C, pero que puede estar comprendida entre 130 y 300°C, mientras que la bomba 30 disminuye la presión a

## ES 2 274 069 T3

un valor de 0,3 a 0,5 milibares, pero que puede estar comprendida entre 0,01 y 20 milibares. Las válvulas regulables (no representadas) que unen los depósitos 32, 34 y 38 al recinto 26 están entonces abiertas. Debido a la muy débil presión establecida en el recinto y por tanto en los depósitos, el dietilzinc y el agua contenida en estos últimos en estado líquido se evaporan en su superficie y los gases resultantes son aspirados en el recinto, reaccionan entre sí y con el gas dopante ( $B_2H_3$ ) para provocar, a la temperatura del sustrato, según una reacción conocida, el depósito de la capa de óxido de zinc deseada 12 sobre la placa de vidrio templado 10.

La operación se desarrolla a una temperatura relativamente poco elevada y el vidrio templado no experimenta ningún deterioro de sus propiedades. Por otra parte, teniendo en cuenta la presión homogénea y débil que reina en la instalación, los gases vaporizados no tienen el riesgo de recondensarse antes de su admisión en el recinto.

El procedimiento anterior conviene perfectamente para el depósito de óxido de zinc dopado con diborano porque las reacciones químicas puestas en juego se realizan sin problemas a las temperaturas mencionadas. Por el contrario, cuando se trata de efectuar un depósito por CVD de dióxido de estaño o un depósito de óxido de zinc con un dopante más estable, tal como tetrafluoruro de metilo ( $CF_4$ ), estas temperaturas son demasiado bajas para que estas reacciones tengan lugar simultáneamente.

Según la invención, el depósito de la capa de óxido se realiza entonces por el procedimiento de vaporización química bajo plasma (PECVD). En este caso, el recinto 26 está equipada por un electrodo, por ejemplo en forma de rejilla 38, dispuesto por encima del soporte calefactor 28 y un generador eléctrico 40 está conectado entre este electrodo y el soporte.

Así, en funcionamiento, mientras que la temperatura y la presión se mantienen en los valores mencionados precedentemente, los gases introducidos en el recinto 26 dan lugar a la formación de un plasma entre el electrodo 38 y el soporte 28. Se generan así por el plasma radicales activos y permiten que las reacciones químicas que dan lugar al depósito de la capa de óxido tengan lugar a una temperatura sensiblemente más baja que la que normalmente es necesaria, conservando así las propiedades del sustrato.

De modo ventajoso, para obtener el depósito deseado de  $SnO_2$ , los depósitos 34 y 36 contienen respectivamente, por ejemplo, tetrametilestano ( $(CH_3)_4Sn$ ) y, como dopante, tetrafluoruro de metilo ( $CF_4$ ). Ni que decir tiene que puede utilizarse otros compuestos bien conocidos en la práctica.

Se advertirá que el agua del depósito 32 puede ser reemplazada por cualquier compuesto que contenga oxígeno ( $N_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,...) y que el dopante contenido en el depósito 36 también puede estar también en forma líquida.

La presente descripción se ha hecho con referencia a un sustrato en vidrio templado porque encuentra una aplicación particularmente interesante para el equipamiento de fachadas, pero naturalmente pueden utilizarse en el marco de la presente invención otros sustratos, tal como vidrio normal, acero inoxidable, aluminio o polímeros.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de depósito de una capa de óxido semiconductor transparente (12) sobre un sustrato (10) dispuesto en el interior de un recinto (26), **caracterizado** porque consiste:

- disponer de fuentes (32, 34, 36) que contienen respectivamente un compuesto líquido a base de oxígeno, un compuesto líquido de metal destinado a formar el óxido, y un dopante en forma gaseosa o líquida,
- 10 - en establecer en dicho recinto una temperatura comprendida entre 130 y 300°C y una presión comprendida entre 0,01 a 2 milibares, y después
- poner dichas fuentes en comunicación con dicho recinto, lo que tiene por efecto vaporizar dichos líquidos en su superficie, aspirarlos en el recinto sin tener que utilizar un gas portador, y hacerlos reaccionar allí con el dopante de modo que se forme sobre el sustrato dicha capa de óxido.
- 15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para depositar una capa de óxido de zinc, **caracterizado** porque dichas fuentes (32, 34, 36) contienen respectivamente agua, dietilzinc en forma líquida y una mezcla gaseosa a base de diborano.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque consiste, además, en formar un plasma de los líquidos vaporizados en el interior del recinto.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 3, para depositar una capa de óxido de estaño, **caracterizado** porque dichas fuentes (32, 34, 36) contienen respectivamente agua, tetrametilestaño en forma líquida y una mezcla gaseosa a base de tetrafluoruro de metilo.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 3, para depositar una capa de óxido de zinc, **caracterizado** porque dichas fuentes (32, 34, 36) contienen respectivamente agua, tetrametilzinc en forma líquida y una mezcla gaseosa a base de tetrafluoruro de metilo.

35

40

45

50

55

60

65

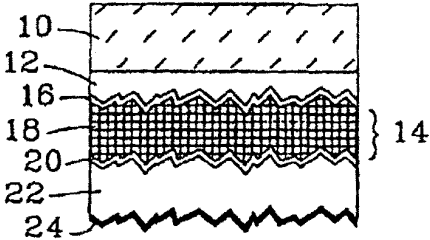


Fig.1

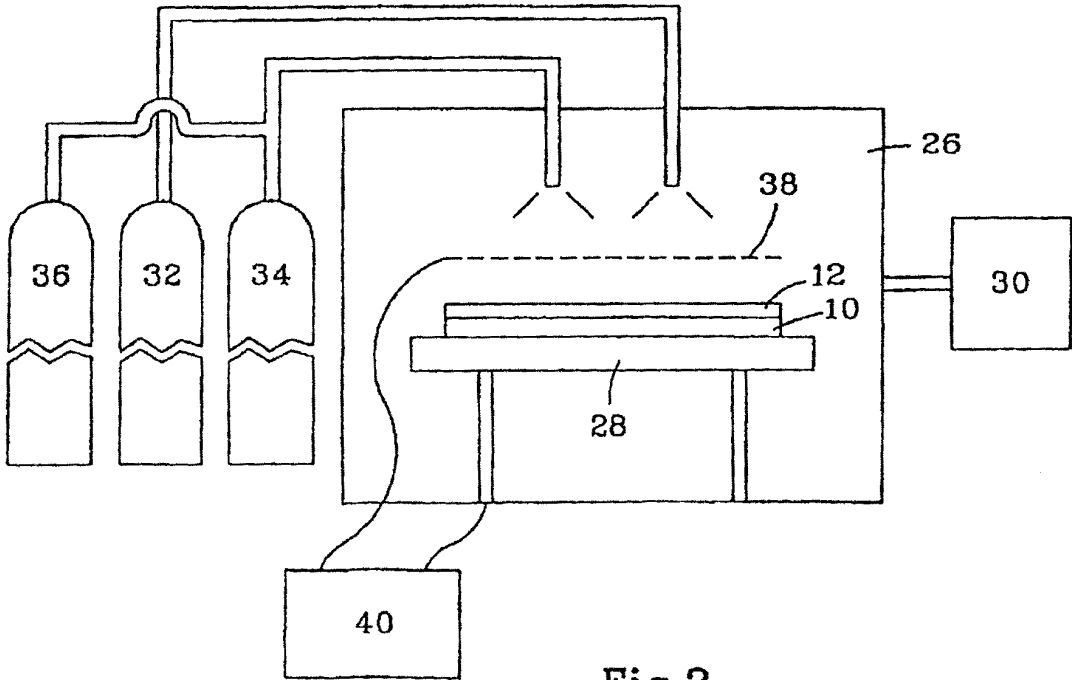


Fig.2