



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 212**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 27/142 (2006.01)
G02F 1/1343 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99947380 .4**
96 Fecha de presentación : **17.09.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1116281**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2001**

54 Título: **Procedimiento para la estructuración de capas de electrodos transparentes.**

30 Prioridad: **17.09.1998 DE 198 42 679**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2011

73 Titular/es: **Saint-Gobain Glass France S.A.**
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR

72 Inventor/es: **Karg, Franz**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 362 212 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 para la estructuración de capas de electrodos transparentes.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la estructuración de capas conductoras transparentes, especialmente a un procedimiento para la estructuración de capas de electrodos transparentes en elementos de construcción en capas delgadas.

10 La producción de elementos de construcción en capas delgadas, como por ejemplo módulos fotovoltaicos, pantallas planas o ventanas conectables, las cuales en la industria electrónica de las grandes superficies encuentran una amplia aplicación, requiere junto a adecuados procedimientos de recubrimiento métodos de estructuración económicos. Los elementos de construcción en capas delgadas se segregan, por lo regular, en toda la superficie por procedimientos de deposición conocidos y, a continuación, utilizando procesos de estructuración adecuados se estructuran por separación de zonas precisas, definidas y limitadas localmente.

15 Una estructuración en capas delgadas de este tipo es necesaria, por ejemplo, en la conexión integrada en serie de módulos fotovoltaicos. Es conocido que este tipo de módulos se produce esencialmente por segregación de tres capas funcionales. Una primera capa se segrega por ejemplo, por vaporización sobre un sustrato y sirve como primera capa de electrodos. Sobre esta primera capa de electrodos se deposita una capa absorbente, la cual se compone de un semiconductor correspondientemente dopado. Sobre esta capa absorbente, en una etapa ulterior se deposita por vaporización una segunda capa de electrodos. Esta segunda capa de electrodos es en general transparente para una radiación en el campo visible del espectro, para, en el caso de un módulo solar, garantizar un bajo debilitamiento de la luz solar incidente. Para la protección de influencias medioambientales esta construcción en capas delgadas puede estar sellada mediante una pasta de material sintético y, opcionalmente, con una segunda placa.

20 Para que en la producción de los elementos de construcción en capas delgadas, de este tipo, se aproveche mejor toda la superficie del módulo o para, en el caso de módulos solares interconectados en serie, aumentar la tensión modular total de menos de 1 V de una célula individual a 12 V o 24 V de un módulo, la superficie modular total se divide en varias células individuales. Esto requiere una estructuración de las diferentes capas funcionales. La conexión en serie abarca típicamente al menos tres etapas de estructuración para estructurar la primera capa de electrodos, de la capa absorbente y de la segunda capa de electrodos.

25 Para ello, es importante que la tecnología de la estructuración ocasione sólo costes bajos, es decir que la estructuración se lleve a cabo con alto rendimiento y largo tiempo de vida. Además, el procedimiento de estructuración utilizado tiene que producir anchuras de estructuración estrechas, para minimizar las pérdidas en superficie activa del módulo. Además, la estructuración no debe producir daños o impurezas en las capas de los semiconductores o de los electrodos adyacentes o situados debajo, es decir que la selectividad del proceso de estructuración debería ser lo más alta posible.

30 En los procedimientos de estructuración conocidos la estructuración de la primera capa de electrodos segregada en primer lugar y de la capa absorbente segregada a continuación se lleva a cabo con ayuda de excimeres o de láseres Nd:YAG. Para la estructuración de la capa transparente del electrodo se utilizan procedimientos de estructuración fotolitográficos o, respectivamente, procedimientos corrosivos, técnicas de desprendimiento y procedimientos de estructuración mecánicos. Sin embargo, estos conocidos procedimientos presentan algunas desventajas. El procedimiento fotolitográfico es generalmente caro y se requieren múltiples etapas de proceso para llevar a cabo la estructuración deseada. En las conocidas técnicas de desprendimiento, las superficies que en un posterior etapa del proceso han de ser desprendidas, se recubren mediante serigrafiado o impresión por pasta, lo cual requiere igualmente varias etapas de proceso (por ejemplo impresión por pasta, así como el subsiguiente desprendimiento). Además, la anchura de estructuración apenas se puede reducir por debajo de 100 μm . Esto último vale también para la estructuración mecánica, la cual ciertamente no produce carga térmica alguna, pero separa igualmente las capas blandas situadas debajo. Según esto, la selectividad requerida dentro de la construcción en capas, no está aquí garantizada. Como problema adicional, hay que mencionar el aflojamiento o respectivamente desprendimiento de las zonas de la capa adyacentes a la línea de estructuración, el cual en el caso de una carga térmica alternativa puede conducir al desprendimiento total de la capa y a problemas de estabilidad del módulo.

35 El documento EP 763 858 A2 describe la estructuración de una capa de óxido de indio-estaño en un elemento fotovoltaico con ayuda de un láser Nd-YAG en una longitud de onda de 1,06 μm .

40 Chopra *et al.* describen en Thin Solid Films, vol. 102 (1983), págs. 1-46, propiedades de conductores transparentes, entre ellas propiedades ópticas del óxido de indio-estaño. Por consiguiente, los procedimientos conocidos para la estructuración de capas de electrodos transparentes presentan las desventaja de que no presentan la suficiente selectividad, no posibilitan anchura de estructuración lo suficientemente pequeña y, además, por lo regular van unidas a elevados costes.

45 Por tanto, es misión de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la estructuración de capas transparentes, que garantice una pequeña anchura de estructuración, sea flexible en cuanto a la disposición de la estructuración, presente una elevada reproducibilidad y una elevada limpieza del proceso y, además, sea económico.

50 Este problema se soluciona por un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

Otras formas de ejecución ventajosas resultan de las reivindicaciones subordinadas.

Una idea central es en este caso, que la energía del láser de un láser utilizado para la estructuración de una capa transparente sea eficiente y se acople exclusivamente en la capa transparente y no sea reflejada ni transmitida por la capa situada debajo para no dañar térmicamente, con ello, la capa situada debajo. Este requisito se cumple por el hecho de que la longitud de onda del láser se selecciona de tal modo que caiga en la zona de absorción del plasma de la capa transparente.

La invención se describe a continuación con más detalle, tomando como referencia los dibujos que la acompañan, los cuales muestran:

Fig. 1 una construcción esquemática de un módulo solar de capa delgada, convencional, cuya superficie total está repartida entre 10 células individuales, conectadas entre sí en serie; y

Fig. 2 una representación global esquemática del efecto alternante de radiación con semiconductores en relación con una capa de electrodos transparente.

La Fig. 1 muestra una construcción esquemática de un módulo solar de capa delgada, convencional. En el dibujo de la izquierda de la Fig. 1 se muestra una vista en planta de la superficie total del módulo solar de capa delgada. La superficie total está repartida aquí en 10 células individuales conectadas entre sí en serie. La construcción en capas del módulo solar de capa delgada se representa en el dibujo de la derecha de la Fig. 1. El módulo de capa delgada presenta un sustrato 1, sobre el cual se ha segregado una primera capa 2 del electrodo. En una primera etapa de estructuración P1 se estructura de forma correspondiente el primer electrodo, el cual sirve también como electrodo posterior del módulo solar. A continuación se segrega una capa absorbente 3 sobre el electrodo posterior estructurado, y en una etapa ulterior de estructuración P2 se estructura de forma correspondiente la disposición deseada. La capa absorbente 3 se compone típicamente de un semiconductor con una distancia de banda adecuada de 0,8 a 1,8 eV, y que presenta una elevada característica de absorción. Igualmente que la etapa de estructuración P1, la etapa de estructuración P2 se lleva a cabo con ayuda de un excimer o láser Nd:YAG. Sobre la capa de absorción 3 se deposita a continuación, en una etapa ulterior, una segunda capa 4 del electrodo. Esta capa 4 del electrodo sirve de electrodo frontal y en la zona del espectro visible es preferentemente transparente para permitir que la luz solar incidente sobre el módulo solar lo atraviese a ser posible sin debilitarse, para ser absorbido después por la capa semiconductor 3 dopada de forma correspondiente. También la capa transparente 4 del electrodo se tiene que estructurar en una ulterior etapa de estructuración P3 para garantizar una interconexión adecuada de las células individuales del módulo de capa delgada. Esta estructura en capas se puede sellar para su protección contra las influencias medioambientales, por ejemplo con una pasta (5) de material sintético y/o con una segunda placa (6).

Este tipo de electrodos frontales 4 transparentes se componen por lo regular de óxidos metálicos dopados (Transparent Conductive Oxides, TCOs (óxidos conductores transparentes)) como por ejemplo óxido de indio-estaño (ITO), SnO₂ dopado con flúor o antimonio, ZnO dopado con boro, aluminio, indio o galio. Estos materiales presentan ventajas ópticas en la zona del espectro visible e infrarrojo próximo. Sin embargo, para energías por encima del vacío de banda y en la zona del espectro de largas longitudes de onda se manifiesta una absorción incrementada. Lo primero se puede atribuir a transiciones directas banda-banda, lo último a la denominada absorción del plasma. En el infrarrojo lejano, estos óxidos metálicos dopados se comportan bajo puntos de vista ópticos como un metal puro, es decir que reflejan la radiación incidente en su mayor parte.

Un procedimiento de estructuración óptica de este tipo de capas de TCO requiere un correspondiente acoplamiento de energía en el óxido metálico. Conforme a la característica de absorción óptica, esto es posible en principio en dos intervalos de longitudes de onda, como se representa en la Fig. 2.

La Fig. 2 muestra una representación esquemática global de la interacción de la radiación con semiconductores en relación con el electrodo frontal transparente de TCO. En la Fig. 2 se indica hacia la derecha el intervalo de longitudes de onda. La zona del espectro UV, la zona visible y la zona del infrarrojo se marcan de forma correspondiente. Análogamente a la estructura en capas de un módulo de capa delgada, en la Fig. 2 se representa la característica de absorción de una capa de semiconductor típica y, encima, la de un electrodo frontal transparente típico de TCO. De la Fig. 2 se desprende también que las diferentes zonas de absorción de las capas de electrodos de TCO transparentes en comparación con el semiconductor que se encuentra debajo están desplazadas hacia longitudes de onda más cortas. El motivo de este desplazamiento está en la mayor distancia de banda y en la mayor conductividad de la capa transparente del electrodo en comparación con la capa absorbente semiconductor. Por consiguiente, las diferentes zonas de absorción de la capa del electrodo y de la capa absorbente no se superponen.

En la zona UV altamente energética, utilizando un láser Excimer se puede acoplar energía en el óxido metálico. La absorción de la energía del láser radica en la absorción banda-banda de los TCOs en esta zona de energía. La desventaja de este procedimiento es, entre otras, que una excitación UV lleva frecuentemente a disociaciones de los óxidos metálicos, es decir a la separación de oxígeno y a la permanencia de superficies metálicas puras. Sin embargo, esto no es deseable para los módulos en capas delgadas anteriormente descritos y, por consiguiente, una estructuración en la zona UV utilizando láseres presenta graves desventajas.

ES 2 362 212 T3

A la zona altamente energética de la absorción banda-banda le sigue una zona de baja frecuencia que se puede dividir en una “zona de ventana”, en una “zona de absorción del plasma” y en una zona de “reflexión metálica”. Por consiguiente, no sólo en la zona de radiación ultravioleta se puede encontrar una zona de absorción, sino también en la zona de radiación infrarroja en virtud de la libre absorción del soporte, de la denominada absorción del plasma.

La zona de ventana óptica inmediatamente contigua a la zona de absorción banda-banda de los TCOs es transparente para la radiación en la zona visible. A la zona energéticamente baja de esta ventana óptica le sigue la zona de absorción del plasma. La energía de radiación en esta zona de largas longitudes de onda ya no atraviesa completamente la zona transparente del electrodo, sino que disminuye en intensidad dentro de la profundidad de la “piel”. Por consiguiente, la radiación incidente es absorbida en parte en la capa o es reflejada por la capa. Al seguir incrementándose las longitudes de onda, disminuye de nuevo la relación de energía absorbida a energía reflejada, es decir que la proporción de energía disponible para calentar la capa del electrodo se hace menor. Hacia longitudes de onda más largas, a la zona de la absorción del plasma le sigue la zona de la reflexión metálica. En el caso de la reflexión metálica la energía de radiación se refleja en una tasa porcentual > 50% y, por consiguiente, no es adecuada para acoplar suficiente energía en la capa del electrodo. Además, debe advertirse que si bien en la Fig. 2 las diferentes zonas de absorción presentan bruscas transiciones, en realidad las zonas individuales pasan sin embargo de una a otra de forma continua dentro de una determinada zona de transición.

La zona favorable de longitudes de onda para la estructuración de una capa de TCOs se encuentra en la zona de absorción del plasma. El láser utilizado para la estructuración de una capa transparente del electrodo tiene que presentar por tanto una longitud de onda λ que cumpla las tres condiciones siguientes:

- la longitud de onda λ del láser tiene que ser mayor que la longitud de onda límite λ_g^{opt} para la absorción óptica en el absorbente situado debajo;
- la longitud de onda λ del láser tiene que ser mayor que la longitud de onda límite para la libre absorción del soporte (absorción plasma) λ_g^{pla} en la capa transparente del electrodo; y
- la longitud de onda λ del láser tiene que ser menor que la longitud de onda límite para la reflexión metálica λ_g^{met} en el electrodo frontal transparente.

La condición a) garantiza que ninguna radiación es absorbida en el absorbente y, por consiguiente, sólo se produce un escaso calentamiento directo, lo cual mantiene bajo el daño de la capa semiconductor. La longitud de onda límite λ_g^{opt} para una capa absorbente de CuInSe₂ es, por ejemplo, 1,2 μm , para una capa absorbente de Si 1,13 μm , para una capa absorbente de CdTe 0,86 μm y para una capa absorbente de a-Si:H 0,7 μm .

Además, cabe indicar que la longitud de onda límite λ_g^{pla} (condición b)) es, entre otras, proporcional a la raíz inversa de la libre densidad del soporte y depende, por ejemplo, del dopado de la capa del electrodo. En el caso de un electrodo transparente típico con una conductividad de aproximadamente 10^{+3} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$) esta zona comienza aproximadamente a 1200 hasta 1400 nm.

Por otro lado, la longitud de onda límite λ_g^{met} (condición c)) decae al ir aumentando el dopado y la conductividad específica del electrodo frontal. En el caso individual debe ponerse en claro por medición óptica. Cuando mayor sea la proporción de la reflexión, tanto más energía se requiere para la estructuración. En principio, también se puede estructurar con una mayor longitud de onda del láser. Sin embargo, el peligro de efectos secundarios parásitos aumenta con la energía. La proporción de la reflexión no debería superar en lo posible el 50%.

Como ejemplo para la elección de una longitud de onda adecuada del láser, se elige una estructura en capas constituida por un electrodo frontal de ZnO:Al sobre un absorbente de CuInSe₂. La longitud de onda límite más baja λ_g^{opt} para CIS es 1,2 μm . La absorción del plasma en ZnO:Al con una concentración de Al de aproximadamente 1-2% comienza con una longitud de onda límite λ_g^{pla} de aproximadamente 1,3 μm . La longitud de onda límite λ_g^{met} , en la cual la reflexión metálica es aún tolerable, es decir se sitúa en menos del 50%, es aproximadamente 3 μm . Por consiguiente, la zona de longitudes de onda en cuestión para este ejemplo se encuentra entre 1,3 y aproximadamente 3 μm .

Con un láser Er:YAG pulsado, focalizado, con un diámetro de radiación inferior a 100 μm se desprendieron a 2,94 μm de longitud de onda electrodos frontales de ZnO:Al con una densidad de energía pulsátil inferior a 5 J/cm² sin daño de la capa absorbente de CuInSe₂ situada debajo. En contraposición con esto, el mismo ensayo con un láser Nd:YAG (1064 nm ó 532 nm) llevaba a la fusión del semiconductor CIS situado debajo y en consecuencia de esto, a cortocircuitos en la estructura de las células solares.

El procedimiento anteriormente descrito no se limita a la estructuración de módulos solares de capa delgada, sino que se puede aplicar a otros elementos de construcción en capas delgadas que presenten capas de electrodos transparentes.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la estructuración de una capa conductora transparente por encima de una capa absorbente, utilizándose un láser con una longitud de onda (λ) superior a la longitud de onda límite para la absorción del plasma de la capa conductora transparente (4), sin por ello dañar térmicamente la capa absorbente situada debajo, **caracterizado** porque la capa absorbente (3) es una capa absorbente de CuInSe_2 , y porque, en el caso de una estructura en capas constituida por un electrodo de ZnO:Al y un absorbente de CuInSe_2 , la longitud de onda (λ) del láser se ajusta a un valor comprendido entre 1,3 y 3 μm .

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la longitud de onda (λ) del láser se ajusta a 2,94 μm , el diámetro de radiación del láser es inferior a 100 μm y el láser es un láser Er:YAG pulsado, que presenta una densidad de energía pulsátil inferior a 5 J/cm^2 .

15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, para la producción de módulos fotovoltaicos y otros elementos de construcción en capas delgadas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

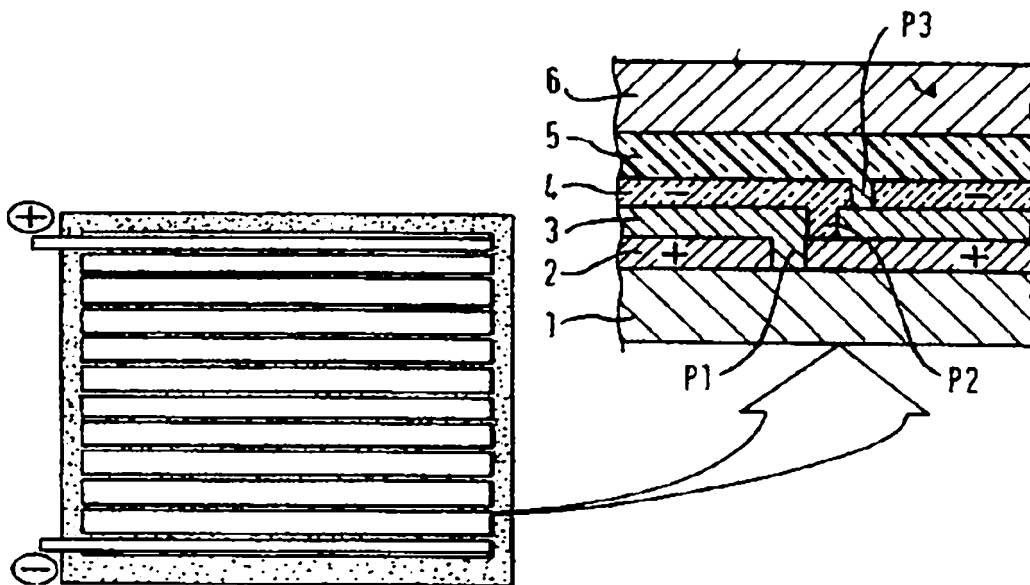


Fig. 2

