(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 385 856**

(51) Int. CI.:
H01L 31/032 (2006.01)
H01L 31/0392 (2006.01)
H01L 31/0216 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08835535 .9**
(96) Fecha de presentación: **08.09.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2208235**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

(54) Título: **Sustrato de vidrio para células solares**

(30) Prioridad:
05.10.2007 FR 0758090

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2012

(73) Titular/es:
SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE
18 AVENUE D'ALSACE
92400 COURBEVOIE, FR

(72) Inventor/es:
AUVRAY, Stéphane y
JANKE, Nikolas

(74) Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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

Sustrato de vidrio para células solares

La presente invención se refiere a perfeccionamientos proporcionados a elementos capaces de recoger la luz o más generalmente a cualquier dispositivo electrónico tal como una célula solar a base de materiales semiconductores.

Se conocen elementos capaces de recoger la luz del tipo de las células solares fotovoltaicas de capas delgadas que comprenden una capa de agente absorbente, al menos un electrodo dispuesto en el lado de incidencia de la luz a base de un material metálico, y un electrodo trasero a base de un material metálico, pudiendo ser este electrodo trasero relativamente espeso y opaco. Se debe caracterizar esencialmente por una resistencia eléctrica de superficie tan pequeña como sea posible y una buena adherencia a la capa del absorbente, así como, si es necesario, al sustrato.

Los compuestos ternarios de calcopiritas que pueden jugar el papel de absorbente contienen generalmente cobre, indio y selenio. Se trata en este caso de las que se denominan capas de agente absorbente $ClSe_2$. También se puede añadir a la capa de agente absorbente galio (por ejemplo: $Cu(In,Ga)Se_2$ o $CuGaSe_2$), aluminio (por ejemplo: $Cu(In,Al)Se_2$) o azufre (por ejemplo: CuIn(Se,S). Se les denomina en general, y en la parte siguiente de este texto, mediante el término de capas de agente absorbente de calcopirita.

En el marco de este procedimiento de agente absorbente de calcopirita, los electrodos traseros se fabrican en la mayoría de los casos a base de molibdeno.

Ahora bien, con este procedimiento no se pueden obtener elevadas prestaciones más que mediante un control riguroso del crecimiento cristalino de la capa de agente absorbente, y de su composición química.

Además, se sabe que entre todos los factores que contribuyen a ello, la presencia de sodio (Na) sobre la capa de Mo es un parámetro clave que favorece la cristalización de los agentes absorbentes de calcopirita. Su presencia en una cantidad controlada permite reducir la densidad de defectos del absorbente y aumentar su conductividad.

El sustrato con función de vidrio que contiene metales alcalinos, generalmente a base de vidrio de sílice-sodio-calcio, constituye naturalmente una reserva de sodio. Bajo el efecto del procedimiento de fabricación de las capas de agente absorbente, generalmente realizado a temperatura elevada, los metales alcalinos van a migrar a través del sustrato, del electrodo trasero a base de molibdeno, hacia la capa de agente absorbente, principalmente del tipo calcopirita. La capa de molibdeno deja que el sodio se difunda libremente desde el sustrato hacia las capas activas superiores baja el efecto de un recocido térmico. Esta capa de Mo presenta, a pesar de todo, el inconveniente de no permitir más que un control parcial y poco preciso de la cantidad de Na que migra a la interfaz $Mo/ClGSe_2$.

Según una técnica conocida (EP 715358) la capa de agente absorbente se deposita a temperatura elevada sobre la capa a base de molibdeno, que se separa del sustrato mediante una capa de barrera a base de nitruros, de óxidos y de oxinitruros de Si, o de óxidos o de oxinitruros de aluminio. Esta capa de barrera permite bloquear la difusión del sodio resultante de la difusión en el seno del sustrato hacia las capas activas superiores depositadas sobre el Mo.

Aunque añade una etapa suplementaria al procedimiento de fabricación, esta última solución ofrece la posibilidad de dosificar de forma muy precisa la cantidad de Na depositada sobre la capa de Mo recurriendo a una fuente exterior (por ejemplo: NaF, Na_2O_2, Na_2Se).

El procedimiento de fabricación de electrodos a base de molibdeno es un procedimiento continuo que implica que los sustratos revestidos de esta forma se almacenan en pilas sobre caballetes antes de su posterior utilización en un procedimiento de recuperación en el trascurso del cual la capa con base de material absorbente se depositará sobre la superficie del electrodo de molibdeno.

En el trascurso de las fases de almacenamiento de los sustratos en los estantes, la capa de molibdeno se encuentra por lo tanto de frente al sustrato de vidrio. Esta capa rica en sodio es susceptible de contaminar la cara de molibdeno y enriquecerla a lo largo del tiempo. Este mecanismo de dopaje no controlado puede llevar a una desviación de los procedimientos de fabricación durante la fase de depósito de molibdeno en continuo.

La presente invención pretende, por lo tanto, paliar estos inconvenientes proponiendo un sustrato con función de vidrio cuya difusión de sodio esté controlada.

A tal efecto, el sustrato con función de vidrio que contiene metales alcalinos presenta una estructura tal como la definida en la reivindicación 1.

En los modos de realización preferidos de la invención, se puede recurrir eventualmente además a una y/u otra de las disposiciones siguientes:

- El espesor de la capa de barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendida entre 20 y 100 nm y sensiblemente próxima a 50 nm.
- La capa a base de nitruro de silicio es sub-estequiométrica.
- La capa a base de nitruro de silicio es sobre-estequiométrica.

Según otro aspecto de la invención, esta se refiere igualmente a un elemento capaz de recoger la luz usando al menos un sustrato tal como el descrito anteriormente.

En los modos de realización preferidos de la invención, se puede recurrir además eventualmente a una y/u otra de las disposiciones siguientes:

- Elemento capaz de recoger la luz que comprende un primer sustrato con función de vidrio y un segundo sustrato con función de vidrio, aprisionando dichos sustratos entre dos capas conductoras que forman los electrodos al menos una capa funcional a base de un material de agente absorbente de calcopirita que permite una conversión energética de la luz en energía eléctrica, caracterizado porque al menos uno de los sustratos es a base de metales alcalinos y comprende, sobre una de las caras principales, al menos una capa de barrera a los metales alcalinos.
- Al menos una parte de al superficie de la cara principal del sustrato no revestido de la capa de barrera comprende una capa conductora a base de molibdeno.
- El espesor de la capa de barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendido entre 20 y 100 nm y sensiblemente próximo a 50 nm.

Según otro aspecto de la invención, se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un sustrato tal como se ha descrito precedentemente que se caracteriza porque la capa de barrera y la capa conductora de la electricidad se depositan mediante un procedimiento de pulverización magnetrón “alto” y “bajo”.

Otras características, detalles y ventajas de la presente invención aparecerán mejor después de la lectura de la siguiente descripción, realizada como ilustración y en ningún caso como limitación, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- la figura 1 es la vista esquemática de un elemento capaz de recoger la luz;
- la figura 2 es una vista esquemática de un sustrato según un primer modo de realización, estando depositada la capa de barrera sobre la cara de estaño de dicho sustrato;
- la figura 3 es una vista esquemática de un sustrato según una estructura conocida, estando la capa de barrera depositada sobre la capa de aire de dicho sustrato, en la interfaz entre el vidrio y la capa conductora;
- la figura 4 es un gráfico que muestra la evolución del contenido en oxígeno y en sodio en la capa funcional, en función de los diferentes espesores de la capa de barrera.

En la figura 1, se ha representado un elemento capaz de recoger la luz (una célula solar o fotovoltaica).

Por ejemplo, el sustrato 1 transparente con función de vidrio puede ser enteramente de vidrio que contiene metales alcalinos como un vidrio de silicio-sodio-calcio. Igualmente puede ser un polímero termoplástico, tal como un poliuretano o un policarbonato o un polimetacrilato de metilo.

La parte esencial de la masa (es decir por lo menos el 98% en masa), incluso la totalidad del sustrato con función de vidrio está constituida de material(es) que presenta(n) la mejor transparencia posible y que tiene(n) preferentemente una absorción lineal inferior a 0,01 mm^{-1} en la parte del espectro útil a la aplicación (módulo solar), generalmente el espectro que va de 380 a 1.200 nm.

El sustrato 1 según la invención puede tener un espesor total que va de 0,5 a 10 mm cuando se usa como placa protectora de una célula voltaica de diversas tecnologías de calcopiritas (CIS, CIGS, $CIGSe_2$,…) o como sustrato soporte 1’ destinado a recibir el conjunto del apilamiento funcional. Cuando el sustrato 1 se usa como placa protectora, puede ser ventajoso someter a dicha placa a un tratamiento térmico (del tipo del templado, por ejemplo) cuando es de vidrio.

De forma convencional, se define como A la cara delantera del sustrato dirigida hacia los rayos luminosos (se trata de la cara externa), y como B la cara trasera del sustrato dirigida hacia el resto de las capas del módulo solar (se trata de la cara interna).

La cara B del sustrato 1’ está revestida de una primera capa conductora 2 que debe servir de electrodo. Sobre este electrodo 2 se deposita la capa funcional 3 con base de agente absorbente de calcopirita. Cuando se trata de un capa funcional 3 con base por ejemplo de CIS, CIGS o $CIGSe_2$, es preferible que la interfaz entre la capa funcional 3 y el electrodo 2 sea a base de molibdeno. En la solicitud de patente europea EP1356528 se describe una capa conductora que cumple estos requisitos.

La capa de agente absorbente de calcopirita 3 está revestida de una capa delgada 4 de sulfuro de cadmio (CdS) que permite crear con la capa de calcopirita 3 una unión pn. En efecto, el agente de calcopirita está generalmente dopado n, estando la capa 4 de CdS dopada p, lo que permite crear la unión pn necesaria para el establecimiento de la corriente eléctrica.

Esta capa delgada 4 de CdS está recubierta ella misma por una capa 5 de acoplamiento formada generalmente por óxido de zinc denominado intrínseco (ZnO : i).

Con el fin de formar el segundo electrodo, la capa 5 de ZnO :i está recubierto por una capa 6 de TCO (óxido conductor transparente, por sus iniciales en inglés transparent conductive oxide). Se puede elegir entre los materiales siguientes: óxido de estaño dopado, principalmente con flúor o antimonio (los precursores utilizables en caso de depósito por CVD (deposición química en fase de vapor, por sus iniciales en inglés: chemical vapour deposition) pueden ser compuestos organometálicos o halogenuros de estaño asociados con un precursor de flúor del tipo de ácido fluorhídrico o ácido trifluoroacético), óxido de zinc dopado, principalmente con aluminio (los precursores utilizables en caso de depósito por CVD pueden ser compuesto organometálicos o halogenuros de zinc y de aluminio), o también óxido de indio dopado, principalmente con estaño (los precursores utilizables en caso de depósito por CVD pueden ser compuestos organometálicos o halogenuros de estaño y de indio). Esta capa conductora debe ser tan transparente como sea posible y presentar una transmisión de la luz elevada en el conjunto de longitudes de onda correspondiente al espectro de absorción del material que constituye la capa funcional, con el fin de no reducir inútilmente el rendimiento del módulo solar.

Se ha constatado que la capa 5 relativamente delgada (por ejemplo 100 nm) de ZnO dieléctrico (ZnO :i) entre la capa funcional 3 y la capa conductora dopada n, por ejemplo de CdS, influía de forma positiva sobre la estabilidad del procedimiento de depósito de la capa funcional.

La capa conductora 6 presenta una resistencia por cuadrado de como máximo 30 ohmios/cuadrado, principalmente como máximo 20 ohmios/cuadrado, preferentemente como máximo 10 ó 15 ohmios/cuadrado. Generalmente está comprendida entre 5 y 12 ohmios/cuadrado.

El apilamiento 7 de capas delgadas está aprisionado entre dos sustratos 1 y 1' por medio de un separador de capas 8, por ejemplo de PU, PVB o EVA. El sustrato 1' se diferencia del sustrato 1 por el hecho de que es necesariamente de vidrio, a base de metales alcalinos (por razones que han sido explicadas en el preámbulo de la invención), como un vidrio de silicio-sodio-calcio de forma que conforme una célula solar o fotovoltaica y después ser encapsulado periféricamente por medio de una junta o de una resina de estanqueidad. En la solicitud EP739042 se describe un ejemplo de composición de esta resina y sus diferentes modos de realización.

Según una característica ventajosa de la invención (véase la figura 2), se prevé depositar sobre toda o parte de la cara del sustrato 1' (por ejemplo, al nivel de la cara de estaño) que no esté en contacto con la capa 2 conductora de la electricidad, principalmente a base de molibdeno, una capa 9 de barrera frente a los metales alcalinos. Esta capa 9 de barrera frente a los metales alcalinos tiene una base de un material dieléctrico, siendo este material dieléctrico a base de nitruro de silicio. El espesor de la capa 9 de barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendido entre 20 y 100 nm y sensiblemente próximo a 50 nm.

Esta capa de barrera frente a los metales alcalinos a base de nitruro de silicio puede no ser estequiométrica. Puede tener naturaleza sub-estequiométrica, incluso de forma preferida sobre-estequiométrica. Por ejemplo, esta capa es de Si_xN_y, con una relación x/y de al menos 0,76, preferentemente comprendida entre 0,80 y 0,90, ya que se ha demostrado que cuando el Si_xN_y es rico en Si el efecto de barrera frente a los metales alcalinos es tanto más eficaz.

La presencia de esta capa de barrera frente a la cara posterior del sustrato 1' permite evitar la contaminación de la capa conductora 2 a base de Mo durante las etapas de almacenamiento (entre la producción y la utilización), cuando está en contacto con la cara de vidrio delantera. Igualmente, aporta una solución simple para bloquear el mecanismo de eyección del Na de la cara posterior del vidrio inducida por las etapas de recocido/selenización en el transcurso de las que se corre el riesgo de que los armazones de producción se contaminen dando lugar a una desviación de los procedimientos de fabricación.

Una técnica conocida de la técnica anterior (véase la figura 3), prevé insertar una capa 9' de barrera frente a los metales alcalinos similar a la precedente entre el sustrato 1' a base de metal alcalino y la capa conductora 2 a base de Mo. En este caso también, puede estar constituida por nitruros, óxidos u oxinitruros de Si, o por óxidos u oxinitruros de aluminio. Esta capa permite bloquear la difusión del Na, del vidrio hacia las capas activas superiores depositadas sobre el Mo. Aunque añadiendo una etapa suplementaria al procedimiento de fabricación, esta última solución ofrece la posibilidad de dosificar de forma muy precisa la cantidad de Na depositada sobre la capa de Mo recurriendo a una fuente exterior (por ejemplo:; NaF, Na_2O_2, Na_2Se). El espesor de la capa de barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendido entre 20 y 100 nm y sensiblemente próximo a 50 nm.

La capa de barrera 9 situada frente a la cara posterior del sustrato 1' (en general del lado de la cara de estaño del sustrato) se deposita antes o después del depósito de los apilamientos con base de molibdeno, por pulverización magnetrón, del tipo de pulverización vertical con configuración por arriba o por abajo ("*sputter up*" y "*sputter down*" respectivamente). Por ejemplo, en la patente EP1179516 se da un ejemplo de este procedimiento de realización- La capa de barrera puede igualmente depositarse mediante procedimientos de CVD como el de PE-CVD (deposición química en fase de vapor mejorada con plasma, por sus iniciales en inglés: plasma enhanced chemical vapor deposition).

Entre todas las combinaciones posibles, la solución más sencilla es un procedimiento en una sola etapa, depositándose el conjunto de las capas en el mismo dispositivo de revestimiento.

En este caso, la capa de barrera a base de dieléctrico (por ejemplo, nitruro de silicio) se deposita sobre la cara posterior por pulverización magnetrón del tipo *sputter up* o "pulverización por arriba", mientras que las capas a base

de material conductor, por ejemplo Mo y/o la otra capa 9' de barrera en material dieléctrico situada en la interfaz entre el vidrio (cara al aire) y la capa conductora 2, por ejemplo a base de molibdeno, se añaden a continuación sobre la cara al aire por pulverización magnetrón del tipo *sputter down* o "pulverización por abajo".

Otra solución consiste en utilizar un procedimiento en dos etapas separadas en el que el conjunto de capas se deposita por pulverización magnetrón del tipo *sputter down*. En este caso, para evitar cualquier contaminación de la capa de Mo, es preferible depositar previamente la capa de barrera sobre la cara posterior (es decir, del lado de la cara de estaño del sustrato). Entre las dos etapas de depósito, la pila de sustratos debe ser manipulada para darle la vuelta.

Cualquiera que sea el procedimiento de fabricación, refiriéndose a la figura 4, se señala que sin capa de barrera, principalmente de SiN, los contenidos de O y Na son respectivamente 20 veces y 5 veces mayores que con una capa de 150 nm de SiN. Igualmente se observa que un espesor de 50 nm de SiN permite reducir significativamente la difusión del Na (en un factor de aproximadamente 15) pero que su estanqueidad con respecto a la difusión del oxígeno está limitada (factor de aproximadamente 2). Para detener eficazmente la migración del Na o del oxígeno del vidrio hacia el exterior se observa que una capa de 150 nm de SiN cumple perfectamente con esta función. La aplicación de dicha capa es particularmente interesante durante las fases de almacenamiento para evitar la contaminación de la cara delantera (oxidación de la superficie o enriquecimiento en Na).

Este tipo de capa es interesante para evitar la desviación de los procedimientos de selenización susceptibles de reaccionar con el Na durante la fabricación de los módulos.

Un módulo solar, tal como el que se ha descrito anteriormente, debe, para poder funcionar y liberar una tensión eléctrica a una red de distribución eléctrica, estar provisto por una parte de dispositivos de conexión eléctrica y, por otra parte, de medios de soporte y de solidarización que asegura su orientación con respecto a la radiación luminosa.

REIVINDICACIONES

1.- Sustrato (1, 1') con función de vidrio que contiene metales alcalinos, que comprende una primera cara principal destinada a asociarse con una capa a base de un material absorbente, de tipo calcopirita, y una segunda cara principal, comprendiendo al menos una porción de superficie de la primera cara principal del sustrato (1') una capa conductora (2) a base de molibdeno, una capa de barrera frente a los metales alcalinos que no está interpuesta entre la capa conductora a base de molibdeno (2) y la primera cara principal del sustrato (1'), caracterizado porque comprende sobre al menos una porción de superficie de la segunda cara principal al menos una capa de barrera (9) frente a los metales alcalinos a base de nitruro de sodio.

2.- Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa (9) a base de nitruro de silicio es sub-estequiométrica.

3.- Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa (9) a base de nitruro de silicio es sobre-estequiométrica.

4.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el espesor de la capa de barrera (9) está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendido entre 20 y 100 nm y sensiblemente próximo a 50 nm.

5.- Pila de sustratos, siendo los sustratos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y estando la capa conductora (2) a base de molibdeno de un primer sustrato (1') en contacto con dicha al menos una capa de barrera (9) frente a los metales alcalinos a base de nitruro de silicio soportada por la segunda cara principal de un segundo sustrato (1').

6.- Elemento capaz de recoger la luz usando al menos un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

7.- Elemento capaz de recoger la luz según la reivindicación 6, que comprende un primer sustrato (1) con función de vidrio y un segundo sustrato (1') con función de vidrio, aprisionando dichos sustratos entre dos capas conductoras (2, 6) que forman los electrodos al menos una capa funcional (3) a base de un material de agente absorbente, del tipo de calcopirita, que permite una conversión energética de la luz en energía eléctrica, caracterizado porque al menos uno de los sustratos (1, 1') es según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

8.- Procedimiento de fabricación de un sustrato según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de barrera (9) y la capa conductora de la electricidad (2) a base de molibdeno se depositan mediante un procedimiento de pulverización magnetrón "por arriba" y "por abajo".

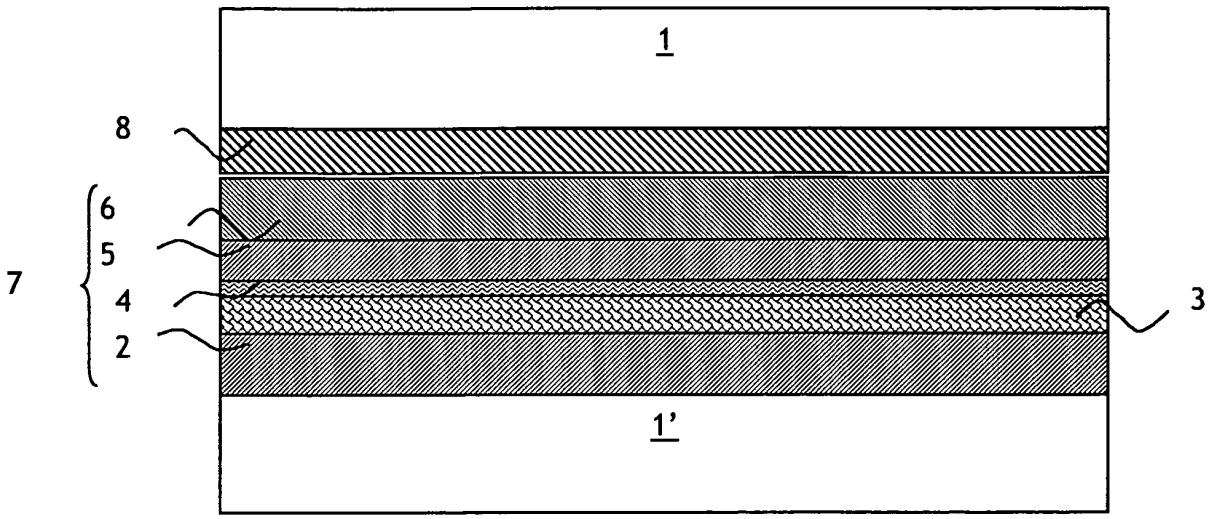

Fig. 1

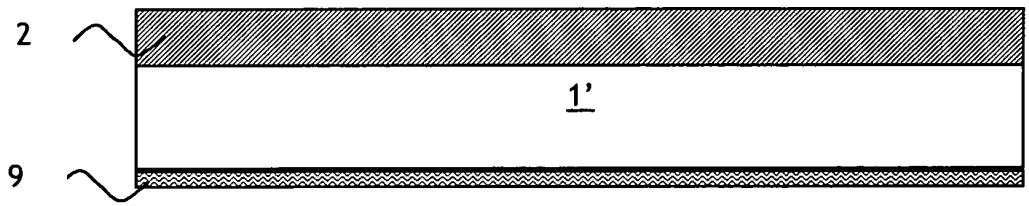

Fig. 2

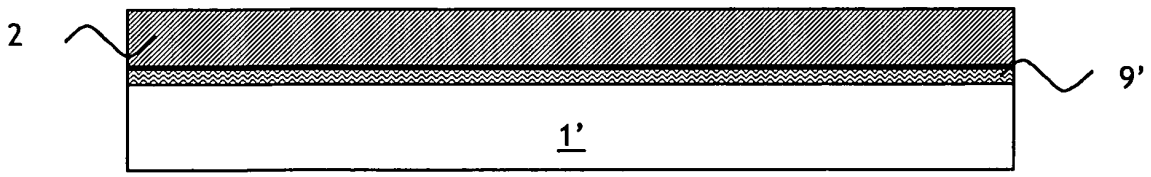

Fig. 3

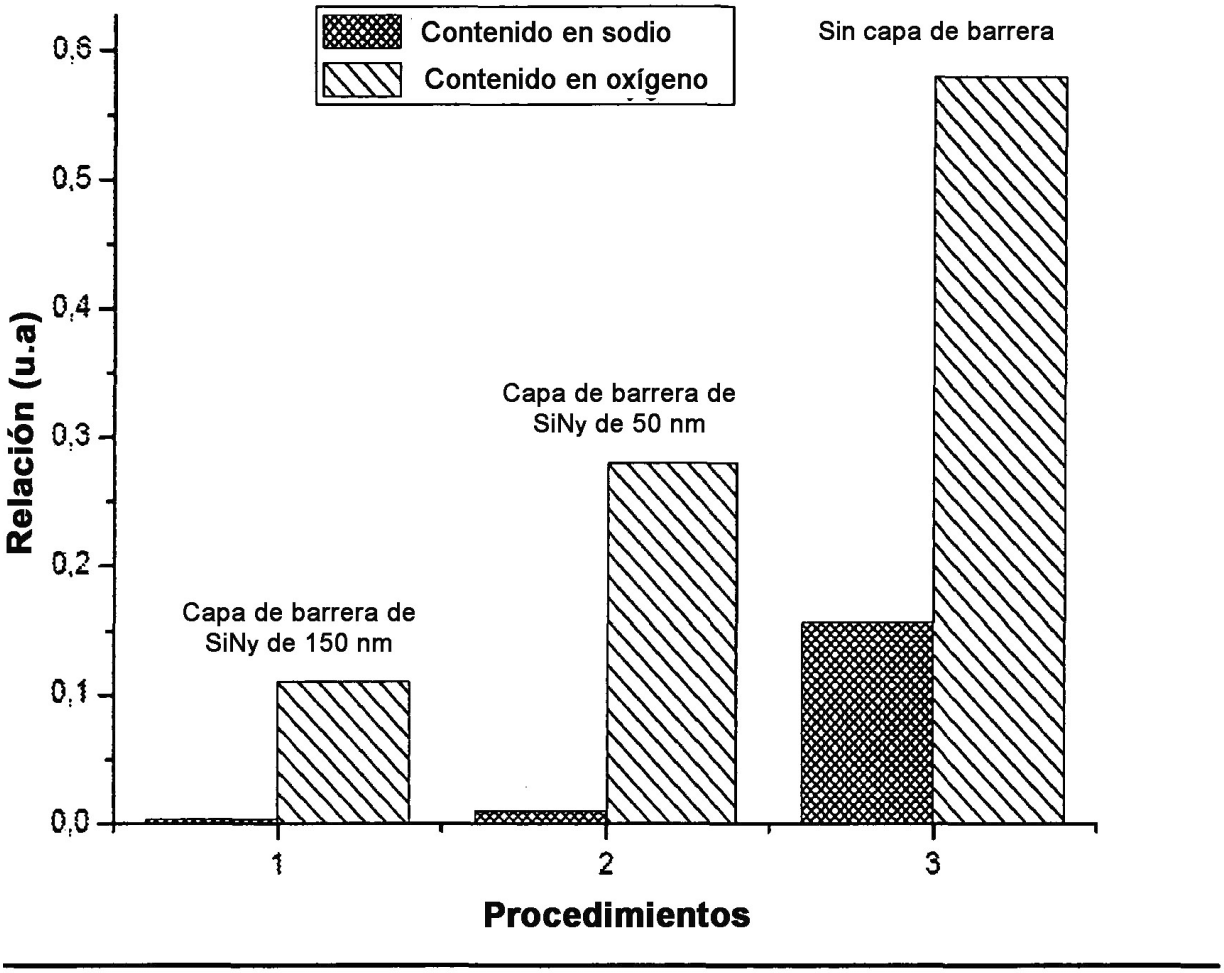
Contenido en sodio
Contenido en oxígeno
Sin capa de barrera
Capa de barrera de SiNy de 50 nm
Capa de barrera de SiNy de 150 nm
Relación (u.a)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
1
2
3
Procedimientos

Fig. 4