

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 516**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/0392** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2008 E 12150729 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 2455976**

54 Título: **Mejoras aportadas a elementos capaces de recoger la luz**

30 Prioridad:

**05.10.2007 FR 0758090**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**04.12.2013**

73 Titular/es:

**SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE (100.0%)  
18, avenue d'Alsace  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**AUVRAY, STÉPHANE y  
JANKE, NIKOLAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 432 516 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

Mejoras aportadas a elementos capaces de recoger la luz

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

5 Se sabe que los elementos capaces de recoger la luz del tipo de las células solares fotovoltaicas de capas delgadas 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 que puede ser 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 de absorbente así como, si es necesario, al sustrato.

10 Los compuestos ternarios de calcopirita que pueden tener un papel de absorbente contienen generalmente cobre, indio y selenio. Se trata de lo que se denomina capas de agente absorbente  $\text{CISe}_2$ . También se puede añadir a la capa un agente absorbente de galio (por ejemplo,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  o  $\text{CuGaSe}_2$ ), aluminio (por ejemplo  $\text{Cu(In,Al)Se}_2$ ) o azufre (por ejemplo  $\text{CuIn(Se,S)}$ ). Generalmente se les denomina en la presente memoria mediante el término de capas de agente absorbente de calcopirita.

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

Ahora bien, las elevadas características de este procedimiento no pueden alcanzarse si no es mediante un control riguroso del crecimiento cristalino de la capa de agente absorbente y de su composición química.

20 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.

25 El sustrato con función de vidrio que contiene metales alcalinos, generalmente con base de vidrio silico-sodo-cálcico, constituye naturalmente una reserva de sodio. Bajo el efecto del procedimiento de fabricación de las capas de agente absorbente, generalmente realizados a temperatura elevada, los metales alcalinos migran 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, por 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/CIGSe<sub>2</sub>.

30 Según una variante del modo de realización, la capa de agente absorbente se deposita, a temperatura elevada, sobre la capa con base de molibdeno que está separada 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 procedente de la difusión en el seno del sustrato hacia las capas activas superiores depositadas sobre el Mo.

El documento EP0715358 ilustra esta técnica.

35 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,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ ).

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

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

La presente invención pretende, por lo tanto, paliar estos inconvenientes proponiendo un sustrato con función de vidrio en el que la difusión del sodio está controlada.

50 A este respecto, el sustrato con función de vidrio que contiene metales alcalinos que comprende una primera cara principal destinada a estar asociada con una capa a base de un material absorbente, del tipo de calcopirita, y una segunda cara principal caracterizada porque comprende sobre al menos una parte de la superficie de la segunda cara principal al menos una capa de barrera frente a los metales alcalinos.

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

- comprende al menos sobre una parte de la superficie de la primera cara principal al menos una capa de barrera frente a los metales alcalinos,
- 5 - la capa de barrera es a base de un material dieléctrico,
- el material dieléctrico es a base de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de aluminio, utilizados solos o mezclados,
- el espesor de la capa de barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendida entre 20 y 100 nm y sensiblemente próximo a 50 nm,
- 10 - la capa de barrera es a base de nitruro de silicio,
- la capa a base de nitruro de silicio es subestequiométrica,
- la capa a base de nitruro de silicio es sobre-estequiométrica.

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

15 En los modos de realización preferidos de la invención, se puede recurrir eventualmente además 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, que contiene 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 frente a los metales alcalinos,
- 20 - al menos una porción de la superficie de la cara principal del sustrato no revestido de la capa de barrera comprende una capa conductora a base de molibdeno,
- 25 - se interpone entre la capa conductora y la cara principal del sustrato una capa de barrera frente a los metales alcalinos,
- la capa de barrera frente a los metales alcalinos es a base de un material dieléctrico,
- el material dieléctrico es a base de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de silicio, o de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de aluminio, usados solos o mezclados,
- 30 - el espesor de la capa de barrera está comprendido entre 3 y 200 nm, preferentemente comprendida entre 20 y 100 nm y sensiblemente próximo a 50 nm.

35 Según otro aspecto de la invención, se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación del sustrato tal como se ha descrito anteriormente que se caracteriza porque la capa de barrera y la capa conductora de la electricidad o una segunda capa de barrera se depositan mediante un procedimiento de pulverización por magnetron "por arriba" y "por abajo".

Otras características, detalles y ventajas de la presente invención aparecerán mejor a partir de la lectura de la descripción siguiente, hecha como ilustración y no como limitación, con referencia a las figuras anexas en las que:

- la figura 1 es una vista esquemática de un elemento capaz de recoger la luz según la invención,
- 40 - 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 un segundo modo de realización, estando depositada la capa de barrera sobre la capa de aire de dicho sustrato, en la interfaz entre el vidrio y la capa conductora,
- 45 - la figura 4 es un gráfico que muestra la evolución del contenido de oxígeno y de 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).

El sustrato 1 transparente con función de vidrio puede, por ejemplo, ser totalmente de vidrio que contiene metales alcalinos, tal como un vidrio silico-sodo-cálcico. Igualmente puede ser un polímero termoplástico tal como un poliuretano o un policarbonato o polimetacrilato de metilo.

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

10 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 fotovoltaica de varias tecnologías de calcopirita (CIS, CIGS, CIGSe<sub>2</sub>, etc.) o como sustrato soporte 1' destinado a recibir el conjunto del apilamiento funcional. Cuando se usa el sustrato 1 como placa protectora, puede ser ventajoso someter esta placa a un tratamiento térmico (por ejemplo, del tipo templado) cuando es de vidrio.

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

20 La cara B del sustrato 1' está revestida por una capa conductora 2 que debe servir de electrodo. Sobre este electrodo 2 se deposita la capa funcional 3 con base de un agente absorbente de calcopirita. Cuando se trata de una capa funcional 3 con base por ejemplo de CIS, CIGS o CIGSe<sub>2</sub> es preferible que la interfaz entre la capa funcional 3 y el electrodo 2 sea a base de molibdeno. Una capa conductora que responde a estos requisitos ha sido descrita en la solicitud de patente europea EP1356528.

La capa de agente absorbente de calcopirita 3 está revestida de una capa delgada 4 de sulfuro de cadmio (CdS) que permita 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 una unión pn necesaria para el establecimiento de una corriente eléctrica.

25 Esta capa fina 4 de CdS está recubierta de una capa de acoplamiento 5, generalmente formada por óxido de zinc denominado intrínseco (ZnO:i).

30 Con el fin de formar el segundo electrodo, la capa 5 de ZnO:i está recubierta de 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 con antimonio (los precursores utilizables en caso de depósito con CVD pueden ser órgano-metálicos o halogenuros de estaño asociados con un precursor de flúor del tipo ácido fluorhídrico o ácido trifluoroacético), óxido de zinc dopado, principalmente con aluminio (los precursores utilizables en caso de depósito con CVD pueden ser órgano-metálicos o halogenuros de zinc y aluminio), o también óxido de indio dopado, principalmente con estaño (los precursores utilizables en caso de depósito con CVD pueden ser órgano-metálicos o halogenuros de estaño y de indio). Esta capa conductora debe ser tan transparente como sea posible y presentar una transmisión de la luz grande en el conjunto de las longitudes de onda que corresponden al espectro de absorción del material que constituye la capa funcional, con el fin de no reducir inútilmente el rendimiento del módulo solar.

40 Se constata 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 con CdS, influye de forma positiva sobre la estabilidad del procedimiento de depósito de la capa funcional.

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

45 El apilamiento 7 de capas delgadas está sujeto 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 las razones que se han indicado en el preámbulo de la invención), como un vidrio silico-sodo-cálcico de forma que se conforme una célula solar o fotovoltaica y después se encapsule periféricamente por medio de una junta o de una resina de estanqueidad. Un ejemplo de composición de esta resina y de sus modos de realización se describe en la solicitud EP 739042.

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

Esta capa de barrera frente a los metales alcalinos, por ejemplo, a base de nitruro de silicio, puede no ser estequiométrica. Puede ser de naturaleza subestequiométrica, incluso preferentemente sobre-estequiométrica. Por ejemplo, esta capa es de  $\text{Si}_x\text{N}_y$ , con una relación  $x/y$  de al menos 0,76, preferentemente comprendida entre 0,80 y 0,90, puesto que se ha demostrado que cuando el  $\text{Si}_x\text{N}_y$  es rico en Si el efecto de barrera frente a los metales alcalinos es tanto más eficaz.

La presencia de esta capa de barrera en 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 inducido por las etapas de recocido/selenización en el transcurso de las cuales las estructuras de producción pueden ser contaminadas produciendo así una desviación de los procedimientos de fabricación.

Según una variante de realización (véase la figura 3) se 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. Aquí también, esta puede estar constituida por nitruros, 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,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Se}$ ). 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 al 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 pulverización vertical con configuración por abajo, *sputter down*, o por arriba, *sputter up*. Un ejemplo de este procedimiento de realización se da por ejemplo en la patente EP 1179516. La capa de barrera puede ser depositada igualmente por los procedimientos CVD como el PE-CVD (deposición química en fase de vapor mejorada con plasma, por sus iniciales en inglés: plasma enhanched chemical vapor deposition).

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

En este caso, la capa de barrera a base de dieléctrico (por ejemplo de 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 de barrera 9' de 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 usar un procedimiento en dos etapas separadas en las que el conjunto de las 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 anteriormente la capa de barrera sobre la cara posterior (es decir, por el lado de la cara de estaño del sustrato). Entre las dos etapas de depósito, la pila de sustrato debe manipularse para darle la vuelta.

Cualquiera que sea el procedimiento de fabricación, con referencia a la figura 4, se señala que sin la capa de barrera principalmente de SiN, los contenidos de O y de Na son respectivamente 20 veces y 5 veces mayores que con una capa de 150 nm de SiN. Igualmente se comprueba 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 frente a la difusión de oxígeno está limitada (en un factor de aproximadamente 2). Para detener eficazmente la migración del Na o del oxígeno del vidrio hacia el exterior, se comprueba por lo tanto que una capa de 150 nm de SiN cumple perfectamente la función. La aplicación de dicha capa es particularmente interesante durante las fases de almacenamiento para evitar la contaminación de la cara de delante (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.

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

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Sustrato (1, 1') con función de vidrio que contiene metales alcalinos, que comprende una primera cara principal destinada a ser asociada a una capa a base de material absorbente, del 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 (2) a base de molibdeno y la primera cara principal del sustrato (1'), caracterizado porque comprende sobre al menos una porción de la superficie de la segunda cara principal al menos una capa de barrera (9) frente a los metales alcalinos.
- 10 2.- Sustrato según la reivindicación 1, caracterizado porque que capa de barrera (9) es a base de un material dieléctrico.
- 3.- Sustrato según la reivindicación 2, caracterizado porque el material dieléctrico es a base de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de silicio, o de nitruros, de óxidos o de oxinitruros de aluminio, usados solos o mezclados.
- 4.- Sustrato según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa (9) de barrera frente a los metales alcalinos es a base de nitruro de silicio.
- 15 5.- Sustrato según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa (9) a base de nitruro de silicio es subestequiométrica.
- 6.- Sustrato según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa (9) a base de nitruro de silicio es sobreestequiométrica.
- 20 7.- 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.
- 8.- 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 soportada por la segunda cara principal de un segundo sustrato (1').
- 25 9.- Elemento capaz de recoger la luz usando al menos un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 10.- Elemento capaz de recoger la luz según la reivindicación 9, que comprende un primer sustrato (1) con función de vidrio y un segundo sustrato (1') con función de vidrio, sujetando 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 calcopirita que permite una conversión energética de la luz en energía eléctrica, caracterizado porque uno de los sustratos (1, 1') es según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 11.- Procedimiento de fabricación de un sustrato usado en un elemento según la reivindicación 10, caracterizado porque la capa de barrera (9) y la capa conductora de la electricidad (2) a base de molibdeno se depositan por medio de un procedimiento de pulverización magnetrón "por arriba" y "por abajo".

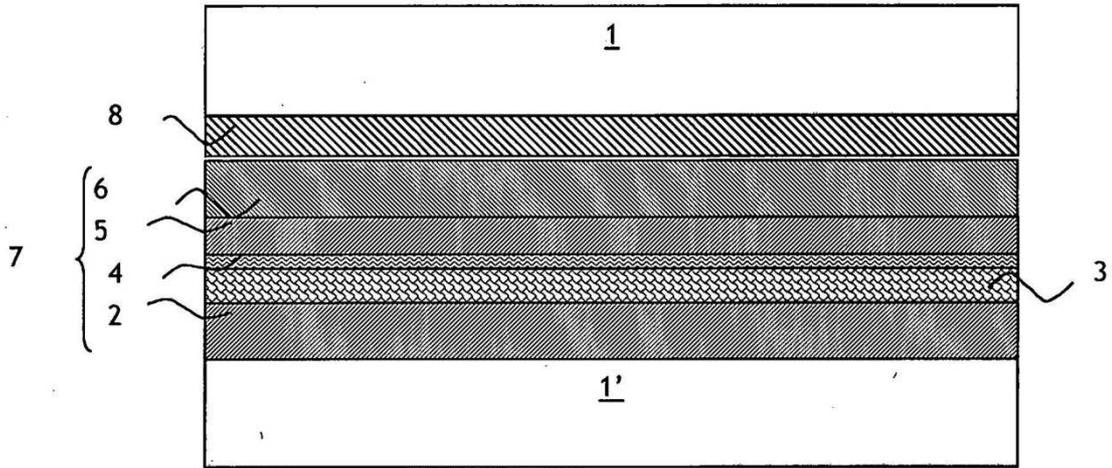


Fig. 1

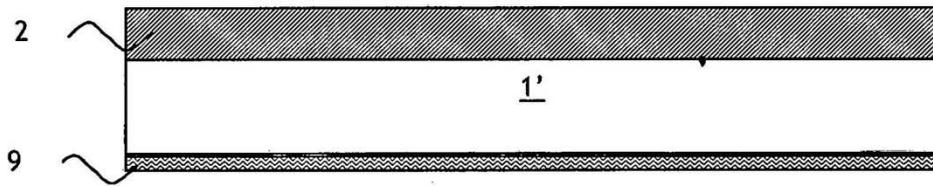


Fig. 2

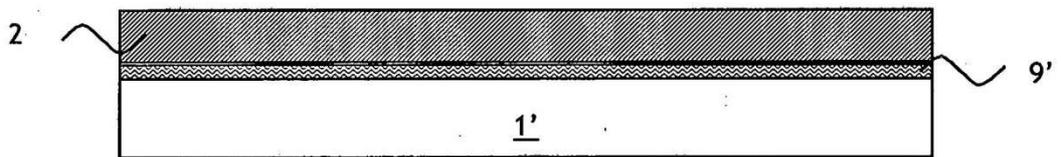


Fig. 3

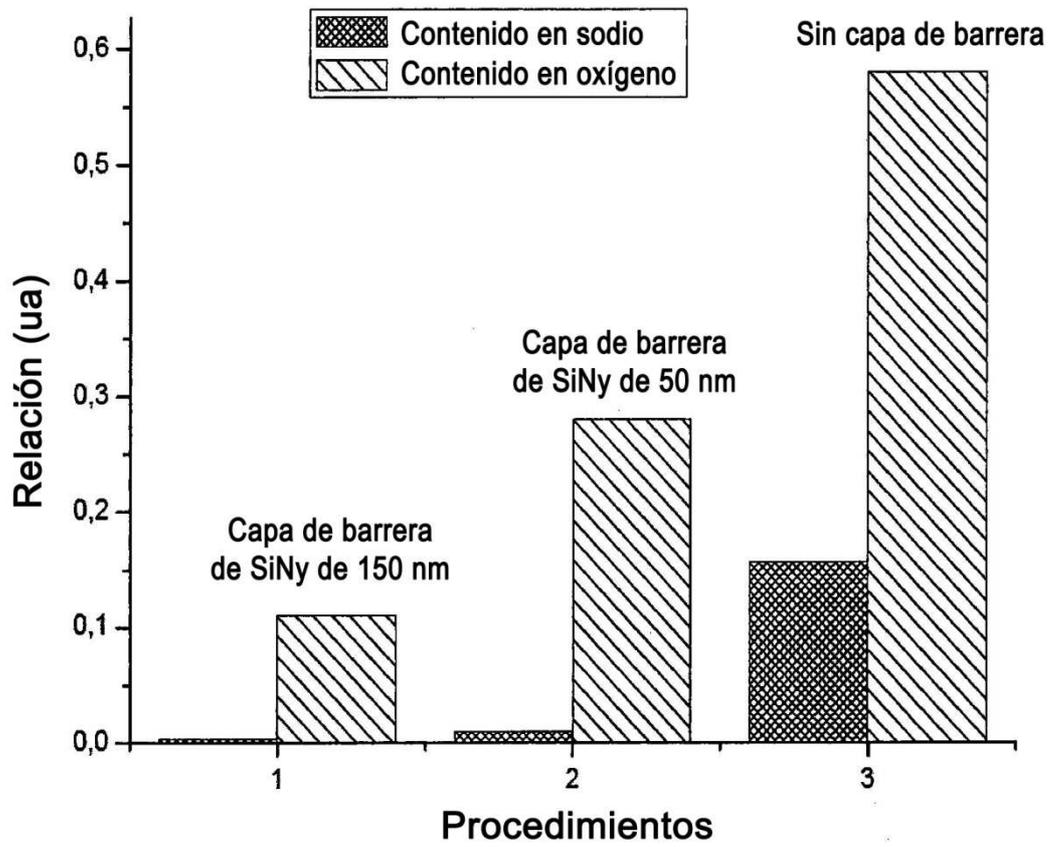


Fig. 4