

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 018**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/18** (2006.01)

**C23C 2/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2006 E 06764850 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1897149**

54 Título: **Cinta de carbono destinada a ser recubierta de una capa fina de un material semiconductor y procedimiento de deposición de tal capa**

30 Prioridad:

**17.06.2005 FR 0551655**

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

**15.01.2014**

73 Titular/es:

**SOLARFORCE (100.0%)  
1, RUE DU DAUPHIN  
38300 BOURGOIN JALLIEU, FR**

72 Inventor/es:

**BELOUET, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 438 018 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

Cinta de carbono destinada a ser recubierta de una capa fina de un material semiconductor y procedimiento de deposición de tal capa

5 La presente invención se refiere a una cinta de carbono destinada a ser recubierta de una capa fina de un material semiconductor y a un procedimiento para depositar dicha capa sobre un sustrato constituido de una cinta de carbono.

10 Las células fotovoltaicas incluyen placas finas de un material semiconductor, siendo actualmente el más utilizado el silicio policristalino. La invención que se aplica muy especialmente en la estirada de cintas de silicio destinadas a la fabricación de células fotovoltaicas, la exposición que sigue hace por lo tanto referencia al silicio, quedando entendido que la invención se aplica también a otros materiales semiconductores tales como el germanio y los compuestos semiconductores de tipo III-V de la familia GaAs, de fusión congruente o casicongruente. Las placas de silicio se obtienen preferentemente a partir de una capa de silicio, formando una película, depositada sobre un sustrato de carbono por estirada de este sustrato a través de un baño de silicio fundido. El sustrato tiene la forma de una cinta.

15 La figura 1 ilustra de manera general el procedimiento del estado de la técnica anterior, designado por procedimiento RST (para Cinta sobre Sustrato Temporal). Un crisol 10, equipado de medios de calentamiento (no representados), contiene un baño 12 de silicio fundido, bajo forma líquida. El fondo del crisol está provisto de una hendidura 14. Con la ayuda de medios de estirada no representados, se extrae una cinta de carbono 16 de bajo espesor (del orden de aproximadamente de 200 a 350  $\mu\text{m}$ ) sensiblemente verticalmente, de abajo hacia arriba en el sentido de la flecha 18, en el baño 12 de silicio a velocidad sensiblemente constante. Las dos caras 20 y 22 de la cinta se cubrieron inicialmente de una capa de carbono pirolítico 24 de bajo espesor (aproximadamente de 1 a 5  $\mu\text{m}$ ). El silicio fundido humedece las dos caras 20 y 22 de la cinta y un menisco 26 de silicio líquido se forma sobre cada cara de la cinta con una línea de enlace sólido-líquido 28 situada a aproximadamente 6,8 mm de la superficie del baño en la parte central de la cinta. Una capa fina de silicio 30-32 se forma, por lo tanto, sobre cada una de las dos caras 20 y 22 de la cinta de carbono. La forma y las dimensiones de la hendidura 14 se adaptan, por una parte para dejar penetrar la cinta de carbono 16 en el crisol y, por otra parte, para evitar que el silicio fundido se pase a través de la hendidura. Aunque sea ventajoso obtener simultáneamente dos películas de silicio 30 y 32, una película por cara de la cinta, se puede concebir de obtener más que una única película impidiendo la deposición de silicio sobre alguna de las dos caras.

30 El procedimiento RST por ejemplo se describe en las solicitudes de patentes francesas nº 2.386.359 y 2.561.139.

35 Sin embargo, este procedimiento de estirada se enfrenta al problema de la inestabilidad del menisco de silicio líquido en la proximidad de cada borde 34-36 de la cinta de carbono 16. En efecto se constató que la línea de enlace sólido-líquido 28 tiende a reducirse de aproximadamente 6,8 mm a típicamente 2 a 4 mm con respecto a la superficie del baño de silicio sobre los bordes de la cinta, sobre una anchura de aproximadamente 5 mm a partir de cada borde. Se desprende que el espesor de la capa de silicio 30 ó 32 depositada sobre cada cara de la cinta de carbono disminuye hacia los bordes 34 y 36 hasta alcanzar un valor prácticamente nulo.

40 La figura 2 ilustra esquemáticamente el adelgazamiento progresivo sobre los bordes de las capas de semiconductor obtenidas por el procedimiento del estado de la técnica anterior representado en la figura 1. La sección de la cinta de carbono 16, representada en corte transversal y sin las capas 24 de carbono pirolítico, tiene sensiblemente una forma rectangular. Las dos capas de semiconductor 30 y 32 se depositaron simultáneamente sobre las dos caras respectivamente 20 y 22 de la cinta. En las zonas 38-40 y 42-44 adyacentes a los dos bordes respectivamente 34 y 36 de la cinta, el espesor de las capas disminuye progresivamente, sobre una distancia típicamente del orden de 5 mm. Las películas de semiconductor así fabricadas son, por lo tanto, especialmente frágiles sobre los bordes. Además, aparece una nucleación de granos de pequeñas dimensiones que se propagan en las partes laterales de la película, lo que tiene como efecto disminuir los rendimientos fotovoltaicos de la película de silicio.

45 Se propusieron algunas soluciones a este problema en las solicitudes de patentes francesas nº 2.568.490 y 2.550.965. Estas soluciones consisten en elevar el nivel de la línea sólido-líquido sobre los bordes de la cinta de carbono con la ayuda de medios exteriores colocados próximos a los bordes de la cinta. Así la primera patente citada recurre a placas que elevan localmente por capilaridad el nivel del baño de silicio fundido y la segunda patente citada propone colocar un canal frente a cada borde de la cinta de silicio, también para elevar localmente el nivel del baño de silicio fundido. Estas soluciones complican la fabricación del bastidor de estirada y la propia operación de estirada.

50 La presente invención propone una solución a este problema que no recurre a medios exteriores. Consiste en adaptar la forma de los bordes de la cinta de carbono utilizada como apoyo temporal de las capas de semiconductor, de tal modo que aumente el espesor de las capas de semiconductor depositado sobre los bordes.

55 De manera más precisa, la invención propone un procedimiento para depositar una capa de un material semiconductor sobre al menos una de las dos caras una cinta de carbono, incluyendo dicha cinta dos bordes y

- estando estirada progresivamente hacia arriba, sensiblemente verticalmente, atravesando en el sentido de su longitud la superficie horizontal de equilibrio de un baño de dicho material semiconductor fundido, el cual se deposita por humectación sobre dicha frente a medida que se produzca la estirada de la cinta de carbono. El procedimiento se caracteriza porque consiste en modificar la forma de los bordes de la cinta con el fin de aumentar el espesor de la capa de material semiconductor depositado sobre los bordes de la cinta.
- 5 Según una forma de empleo, pudieron ser dada a cada uno de los dos bordes de la cinta una forma de pico, pudiendo dicha forma ser, por ejemplo, ensanchada, rectangular o triangular.
- Según una forma de empleo preferida, se deposita simultáneamente una capa de material semiconductor sobre las dos caras de la cinta y se da a cada uno de los dos bordes de la cinta una forma de doble pico.
- 10 La modificación de forma por ejemplo es obtenida por formación repujando continuamente los bordes de la cinta uno hacia otro.
- Cuando el material semiconductor es silicio, la cinta de carbono se cubre ventajosamente de una capa de carbono pirolítico sobre la cual se deposita la capa de silicio.
- 15 La invención se refiere también a una cinta de carbono una de la cual al menos de sus dos caras está destinada a ser recubierta de una capa de un material semiconductor haciendo atravesar, sensiblemente verticalmente y de abajo hacia arriba, dicha cinta en un baño de dicho material semiconductor fundido. Según la invención, los dos bordes al menos de una de las dos caras de la cinta de carbono tienen una forma saliente que forma un pico.
- Según un modo de realización, cada uno de los dos bordes de la cinta de carbono se ensancha para formar un medio collarín o un collarín entero según que se considere una cara solamente de la cinta o las dos caras.
- 20 Según otro modo de realización, cada borde de la cinta forma un resalte sensiblemente perpendicular a la cara de la cinta destinada a recibir la capa de material semiconductor, siendo el pico, por lo tanto, rectangular.
- Según otro modo de realización, cada borde de la cinta forma un resalte oblicuo con respecto a la cara de la cinta destinada a recibir la capa de material semiconductor, siendo el pico, por lo tanto, triangular.
- 25 Cada uno de los dos bordes de la cinta incluye ventajosamente una parte externa sensiblemente perpendicular a la cara de la cinta destinada a recibir la capa de material semiconductor, pudiendo esta parte externa incluir una parte de reentrada en dirección de la cinta o estar en forma de media gota de sebo o en forma de gota de sebo.
- Según un modo de realización, el material semiconductor se deposita sobre las dos caras de la cinta, formando cada borde de la cinta de carbono, por lo tanto, un doble pico.
- 30 El material semiconductor se elige entre el silicio, el germanio y los compuestos semiconductores de tipo III-V de la familia GaAs de fusión congruente o casicongruente.
- Otras características y ventajas de la invención resultarán de la descripción siguiente, dada solamente a título de ejemplo y hecha en referencia a los dibujos anexados en los cuales:
- la figura 1 representa esquemáticamente el procedimiento según el estado de la técnica anterior que permite obtener una o dos películas de materiales semiconductoras por estirada de una cinta de carbono en un baño de semiconductor fundido;
  - la figura 2 ilustra el adelgazamiento de las capas de semiconductor obtenidas por el procedimiento clásico del estado de la técnica anterior, y
  - las figuras 3a, 3b, 3c y 3d representan esquemáticamente y en corte formas de realización de un borde de la cinta de carbono conformes a la invención.
- 35
- 40 Según la invención, la forma de los bordes de la cinta de carbono se modifica de tal modo que modifique la forma de la superficie de humectación del material semiconductor fundido sobre los dos bordes de la cinta, con el fin de aumentar el espesor de la capa de material semiconductor depositado sobre los bordes de la cinta.
- Las figuras 3a, 3b, 3c y 3d representan esquemáticamente y en corte transversal varias formas de realización de la cinta de carbono conforme a la presente invención. Para simplificar la escritura y la lectura de lo que sigue, cuando una referencia por ejemplo R se refiere a los modos de realización de las figuras 3a, 3b, 3c y 3d, se escribirán Ra, b, c, d en vez de Ra, Rb, Rc, Rd. Si la referencia R sólo se refiere por ejemplo a los modos de realización de las figuras 3b, 3c y 3d, se escribirá 3b, c, d.
- 45
- En estas figuras, la cinta se muestra revestida de dos capas de semiconductor, formando cada una de ellas una película de semiconductor después de la eliminación de la cinta de carbono. El plano mediano 50a, b, c, d que pasa por el medio de la cinta y perpendicular a las dos caras de la cinta constituye un plano de simetría. Así, en estas figuras 3, solamente el extremo izquierdo de la cinta está representado, siendo el extremo derecho idéntico al
- 50

extremo izquierdo y simétrico con respecto a este plano mediano 50a, b, c, d.

En las figuras 3a a 3d, las cintas de carbono son idénticas, a excepción de la forma de los bordes de las cintas. Aparte de estos bordes, las secciones transversales 52a, b, c, d de las cintas de carbono 54a, b, c, d son generalmente de forma rectangular y posee un eje de simetría longitudinal 56a, 56b, 56c o 56d paralelo a las dos caras de la cinta respectivamente 58a-60a, 58b-60b, 58c-60c y 58d-60d. Los dos bordes de cada una de las dos caras de las cintas terminan de manera saliente para formar un pico. La forma saliente permite aumentar el espesor de la capa de material semiconductor depositado sobre los bordes de la cinta.

Así en la figura 3a, las dos extremos o bordes de cada una de las caras 58a y 60a se terminan cada una por una pared respectivamente 62 ó 64, formando un resalte, sensiblemente perpendicular a las caras 58a y 60a. ¿Si la longitud del resalte es igual a?. ¿El espesor de los bordes de la cinta de carbono es mayor de 2? con respecto al espesor en el centro de la cinta. El lado lateral de la cinta está formado por una pared 66 sensiblemente perpendicular al eje de simetría longitudinal 56a. El borde de la cinta situado por encima del eje de simetría longitudinal 56a forma con el extremo de la cara 58a y la pared 62 un pico rectangular 68 de forma saliente con respecto a la cara 58a. Del mismo modo, el borde de la cinta situada por debajo del eje de simetría longitudinal 56a forma con el extremo de la cara 60a y la pared 64 un pico rectangular 70 de forma saliente con respecto a la cara 60a. El conjunto de los picos 68 y 70 constituye un doble pico.

Dos capas de semiconductor 72 y 74 se pueden depositar sobre las caras de la cinta de carbono, según el procedimiento descrito anteriormente respecto a la figura 1, después de haber depositado de antemano una capa de grafito pirolítico sobre las dos caras de la cinta de carbono. El espesor de las capas de semiconductor varía en función de la velocidad de estirada de la cinta. ¿La altura? del pico se elige ventajosamente igual o inferior al espesor de la capa de semiconductor. En la figura 3a, tres espesores de capa han estado representados con el fin de ilustrar el perfil de las caras exteriores 76,78 y 80 de las capas a nivel de los picos 68 y 70. Se observa que las capas, cualquiera que sean sus espesores, se unen al extremo 82 u 84 del pico 68 ó 70. Se desprende que el espesor de los bordes de las capas de semiconductor no disminuye ya para tender hacia un espesor cercano a cero como en el estado de la técnica anterior. Además, el semiconductor no se deposita prácticamente sobre el lado lateral de la cinta de carbono constituida por la pared 66. Esta ausencia de semiconductor sobre la pared 66 facilita una operación posterior del procedimiento RST que consiste en quemar la cinta de carbono en un horno con el fin de separar las dos capas de semiconductor 72 y 74.

En las figuras 3b, 3c y 3d, los bordes de las cintas tienen una forma saliente, en forma de un doble pico triangular. Los bordes de las caras 58b, c, d y 60b, c, d de las cintas están constituidos cada uno de dos paredes 90b, c, d y 92b, c, d inclinadas hacia el exterior con respecto a las caras de la cinta y de una pared 94b, c, d sensiblemente perpendicular al eje de simetría longitudinal 56b, c, d. Las paredes 94b, c, d forman los lados laterales de las cintas. La forma de estos lados es diferente según las figuras: en la figura 3b, la pared 94b tiene una forma plana; en la figura 3c, la pared 94c incluye un refuerzo 96c; en la figura 3d, la pared 94d tiene una forma de gota de sebo (o de media gota de sebo si solo se considera una cara 58d o 60d con la pared respectivamente 90d o 92d).

Cada una de las paredes 90b, c, d forma con los lados 94b, c, d un pico triangular 98b, c, d. También, cada una de las paredes 92b, c, d forma con los lados 94b, c, d un pico triangular 100b, c, d. Los picos 98b y 100b forman juntos un doble pico triangular. Lo mismo ocurre con picos 98c y 100c por una parte y 98d y 100d por otra parte.

Las paredes 90b, c, d y 92b, c, d pueden no ser planas y tomar una forma ensanchada girada hacia el exterior de la cinta. En este caso, la sección transversal de los bordes de las cintas toma la forma de un collarín.

Se depositaron capas de semiconductor 72b, c, d y 74b, c, d sobre las caras de las cintas 58b, c, d y 60b, c, d, respectivamente después de haber revestido las caras de las cintas de carbono pirolítico. Dos espesores  $e_1$  y  $e_2$  de capas de semiconductor están representados en cada una de las figuras 3b, c, d con el fin de ilustrar la unión de las capas en los extremos 102b, c, d y 104b, c, d de los picos. Se observa que el espesor de las capas es prácticamente constante, incluso sobre los bordes de la cinta.

Como para el modo de realización mostrado en la figura 3a, la deposición de semiconductor sobre los lados laterales 94b, c, d se pueden minimizar o eliminar, lo que facilita las operaciones posteriores de apertura del canto de la cinta de carbono para la eliminación de la cinta de carbono por quemado.

La cinta de carbono utilizada en el procedimiento RST es relativamente blanda y plástica. Es flexible, de baja densidad y realizada por laminado en frío de grafito natural expandido. La masa por unidad de superficie de esta cinta es típicamente de 150 a 200 g/m<sup>2</sup> y su espesor del orden de 250 μm. Debido a este carácter blando y plástico de la cinta de carbono, la modificación de forma de sus bordes (de forma paralelepípedica rectangular) no presenta dificultades. Puede ser realizada por cualquier medio apropiado, en particular, por un método de formación por repujado en continuo con la ayuda de medios mecánicos que ejercen una presión sobre los dos bordes de las cintas, presión dirigida hacia el interior de la cinta y según el eje de simetría 56a, b, c, d. Es también posible modificar la forma de los bordes por aplastamiento controlado según la forma que se quiere dar.

Después de la modificación de la forma de los bordes de la cinta, las caras de este último (incluidos los bordes) se

5 recubren ventajosamente de una capa de carbono pirolítica de espesor comprendido entre 1 a 5  $\mu\text{m}$ . Después de esta operación, la cinta de carbono se enrolla simultáneamente con una película de papel o plástico recuperable, cuyo espesor se elige de tal manera que no aplaste el doble pico durante el enrollamiento. ¿Con un pico de altura? (véase figura 3a), el espesor de la película de papel o de plástico debe ser al menos igual a? Durante la operación de estirada de la cinta de carbono a través del baño de semiconductor, se separa la película de papel o de plástico de la cinta de carbono y se recupera para una nueva utilización.

10 Se puede tener en cuenta que el doble pico en cada bordo de la cinta de carbono no complica el modo de desenfilado de la cinta a través de la hendidura 14 del crisol 10 (figura 1), ésta incluye en general en cada uno de sus dos extremos dos agujeros de diámetro superior a la anchura de la hendidura, tal como se describe en la solicitud de patente francesa nº 2.561.139.

15 La invención aporta una solución técnicamente simple y barata para el problema de la disminución, sobre los bordes, del espesor de las capas de semiconductor obtenidas por estirada de una cinta de carbono. Se mejora así el rendimiento de utilización de la superficie de la cinta y de la superficie de semiconductor. La forma saliente, en particular, en pico, dada al perfil de los bordes de la cinta reduce la fragilidad de las cintas y mejora así el rendimiento de fabricación de las películas de semiconductor.

Otros modos de realización que los descritos y representados se pueden concebir por el experto en la técnica sin salir del marco de la presente invención, los modos de realización representados en las figuras 3a, b, c, d no siendo más que ejemplos de realización entre otros posibles.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para depositar una capa (72, 74) de un material semiconductor sobre al menos una de las dos caras (58, 60) de una cinta de carbono (54), incluyendo dicha cinta dos bordes (34, 36), según el procedimiento la cinta se extrae progresivamente hacia arriba (18), sensiblemente verticalmente, atravesando en el sentido de su longitud la superficie horizontal de equilibrio de un baño (12) del material semiconductor fundido, el cual se deposita por humectación sobre dicha cara a medida que se produzca la estirada de la cinta de carbono, siendo el procedimiento caracterizado porque consiste en modificar la forma (62-64-66, 90-92-94) de los bordes de la cinta de tal modo que aumente el espesor de la capa de material semiconductor depositado sobre los bordes de la cinta.
- 2.- Procedimiento según la reivindicaciones 1 caracterizado porque se da a cada uno de los bordes de la cinta una forma de pico (68, 70, 98, 100).
- 3.- Procedimiento según la reivindicaciones 2 caracterizado porque dicho pico tiene una forma ensanchada; sensiblemente rectangular (68, 70) o sensiblemente triangular (98, 100).
- 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque, siendo depositada una capa (72, 74) de material semiconductor simultáneamente sobre las dos caras (58, 60) de la cinta, se da a cada uno de los bordes de la cinta una forma de doble pico (68-70, 98-100).
- 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la modificación de forma se obtiene por formación repujando en continuo los dos bordes de la cinta uno hacia el otro.
- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la modificación de forma se obtiene por aplastamiento de los bordes.
- 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicho material semiconductor se elige entre el silicio, el germanio y los compuestos semiconductores de tipo III-V de la familia GaAs de fusión congruente o casincongruente.
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque, dicho material semiconductor siendo silicio, la cinta de carbono se recubre de una capa de carbono pirolítica (24) sobre la cual se deposita la capa de silicio.
- 9.- Cinta de carbono (54) que tiene dos bordes y en que una al menos de sus dos caras (58, 60) está destinada a ser recubierta de una capa (72, 74) de un material semiconductor haciendo atravesar, sensiblemente verticalmente y de abajo hacia arriba, dicha cinta en un baño (12) del material semiconductor fundido, estando la cinta de carbono caracterizada porque cada uno de sus dos bordes de al menos una de sus dos caras es saliente para formar un pico (68, 70, 98, 100).
- 10.- Cinta según la reivindicación 9 caracterizada porque cada uno de dichos bordes se ensancha con el fin de formar un medio collarín.
- 11.- Cinta (54a) según la reivindicaciones 9 caracterizada porque cada uno de dichos bordes forma un resalte sensiblemente perpendicular (62, 64) a dicha cara (58a, 60a) de la cinta destinada a recibir la capa (72a, 74a) de material semiconductor, siendo dicho pico (68, 70), por lo tanto, sensiblemente rectangular.
- 12.- Cinta (54b, c, d) según la reivindicación 9 caracterizada porque cada uno de dichos bordes forma un resalte oblicuo (90b, c, d, 92b, c, d) con respecto a dicha cara (58b, c, d, 60b, c, d) de la cinta destinada a recibir la capa (72b, c, d, 74b, c, d) de material semiconductor, siendo dicho pico (98b, c, d, 100b, c, d), por lo tanto, sensiblemente triangular.
- 13.- Cinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada porque cada uno de dichos bordes incluye una parte externa (66, 94) sensiblemente perpendicular a dicha cara de la cinta destinada a recibir la capa de material semiconductor.
- 14.- Cinta (54c) según la reivindicación 13 caracterizada porque dicha parte externa incluye una parte de reentrada (96c) en dirección de la cinta.
- 15.- Cinta (54d) según la reivindicación 13 caracterizada porque dicha parte externa es con forma de media gota de sebo (94d).
- 16.- Cinta según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15 caracterizada porque, dicho material semiconductor estando depositado sobre las dos caras de la cinta, cada uno de los dos bordes de la cinta de carbono forma un doble pico (68-70, 98b, c, d-100b, c, d).
- 17.- Cinta según las reivindicaciones 10 y 16 caracterizada porque cada uno de los dos bordes forma un collarín.
- 18.- Cinta (54d) según las reivindicaciones 15 y 16 caracterizada porque dicha parte externa es en forma de gota de

sebo (94d).

19.- Cinta según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizada porque dicho material semiconductor se elige entre el silicio, el germanio y los compuestos semiconductores de tipo III-V de la familia GaAs de fusión congruente o casicongruente.



