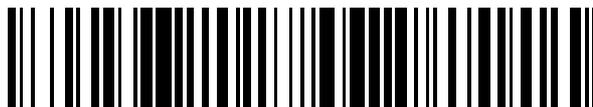


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 510 815**

21 Número de solicitud: 201300273

51 Int. Cl.:

H01L 31/042 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

20.03.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.10.2014

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/000043

71 Solicitantes:

**ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES S.A.
(100.0%)
Campus Palmas Altas - C/ Energía Solar, 1
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**SÁNCHEZ CORTEZÓN , Emilio ;
SANCHO MARTINEZ, Diego;
DELGADO SÁNCHEZ, José María ;
MOLPECERES ALVAREZ, Carlos Luis;
MORALES FURIO, Miguel;
GARCIA-BALLESTEROS RAMÍREZ, Juan José y
LAUZURICA SANTIAGO, Sara**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

54 Título: **Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica**

57 Resumen:

Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica (P3) de una célula solar de lámina delgada mediante la aplicación de un láser infrarrojo pulsado en picosegundos por la cara activa de la célula, consiguiendo así la eliminación de las capas de material semiconductor tipo p y del tipo n y de la capa del óxido transparente conductor (TCO) que forman parte de la célula solar, dejando al aire el contacto trasero de la misma, sin dañar capa barrera y/o sustrato.

ES 2 510 815 A1

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO PARA EL AISLAMIENTO DE BORDE EN CÉLULAS SOLARES Y PARA LA TERCERA ETAPA DE UN PROCESO DE INTEGRACIÓN MONOLÍTICA****Sector técnico de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el aislamiento de borde y definición del final de una célula solar de lámina delgada. La invención que se propone tiene aplicación en el sector de la microelectrónica y optoelectrónica. Dentro del sector de la optoelectrónica, la presente invención tiene gran aplicación en el diseño y fabricación de módulos solares fotovoltaicos de lámina delgada, donde se hace uso
10 del concepto de aislamiento de borde y de integración monolítica para la interconexión de células solares.

Antecedentes de la invención

La eliminación del TCO (Óxido Transparente Conductor, contacto frontal de las células solares) así como la eliminación de semiconductores tipo n y p aplicado a
15 células solares de lámina delgada, se lleva a cabo con dos finalidades: por una parte se utiliza para unir células y formar un módulo fotovoltaico, consiguiendo mayor eficiencia en la producción de electricidad, pues al tener células conectadas en serie se produce mayor potencia en el dispositivo fotovoltaico (conocida como tercera etapa o etapa P3 del proceso de integración monolítica) y por otro lado, referido a la propia
20 célula, se utiliza para conseguir aislamiento de borde en la etapa de definición de final de célula, siendo completamente necesario porque si no habría una resistencia de capa tan grande en el contacto frontal (TCO) que no se podría mantener la eficiencia.

La técnica de integración monolítica en calcogenuros como la tecnología CIS (CIS es el acrónimo en inglés de *Copper Indium Selenide* -CuInSe₂-), un material
25 semiconductor tipo p que forma parte de la célula solar compuesto de Cobre, Indio, Selenio) o la tecnología CGS (acrónimo en inglés de *Copper Gallium Selenide*, es decir, *Cobre Galio Selenio*) consiste en hacer tres cortes (P1, P2 y P3) de material selectivo y transversales a la estructura de capas de la célula solar (véase figura 1).

Tradicionalmente en dispositivos formados sobre un sustrato de vidrio, el primer corte
30 (etapa P1) se realiza tras la deposición de la primera capa depositada, hasta llegar al sustrato o capa barrera si existiera entre el sustrato y el contacto trasero. Es decir, se realiza una corte en la capa de Molibdeno que es el contacto trasero de la célula (electrodo negativo). Su función es marcar el comienzo de la célula.

El segundo corte (etapa P2) se realiza sobre la capa absorbente y buffer de la célula
35 (capas semiconductoras tipo -p y tipo -n, respectivamente). Permite el paso de

corriente desde el contacto frontal (electrodo positivo) de una célula a la capa de metal empleada como electrodo inferior de la célula vecina.

El tercer corte (etapa P3) se realiza sobre la capa del contacto frontal y las capas semiconductoras. Limita el paso de corriente por el electrodo, es decir, define el final de la célula solar.

En el caso de sustratos de vidrio, el método tradicional para la conexión de células solares de lámina delgada es mediante el proceso de integración monolítica descrito anteriormente, usando fuentes láseres ns-IR para la etapa P1 y grabado mecánico para las etapas P2 y P3.

A día de hoy no existen módulos comerciales de capa delgada sobre sustratos flexibles, bien metálicos o poliméricos, que hagan uso de la integración monolítica para la interconexión de células. Esto es debido a tres limitaciones principales:

- i. Una tecnológica, debido al desarrollo incipiente de fuentes láser para ablatir el material depositado: en este tipo de sustratos opacos (metálicos y poliméricos) es necesario ablatir el material por el lado de la capa activa en lugar de a través del sustrato de vidrio como se hace convencionalmente. Conseguir esta ablación sin dañar los materiales limítrofes requiere fuentes láser con pulsos más cortos que los convencionales de nanosegundos.
- ii. Una conceptual debido a la falta de materiales dieléctricos para aislar eléctricamente el sustrato metálico del electrodo trasero de la célula
- iii. Una científica, debido a la falta de conocimiento de cómo es la interacción materia-láser con las nuevas fuentes (picosegundos y femtosegundos) que se están desarrollando en la industria óptica.

En el caso de células de lámina delgada crecidas sobre sustratos metálicos, se conecta cada pareja de células de modo individual mediante soldadura de puntos usando conectores (bus) entre los electrodos positivo y negativo de dos células adyacentes, de manera similar a cómo se hace en la tecnología de silicio cristalino. Debido a las barreras tecnológicas identificadas anteriormente, la interconexión monolítica hasta ahora no ha sido posible en este tipo de sustratos.

Como se ha comentado anteriormente, en los métodos convencionales de integración monolítica, la etapa P1 se realiza mediante láseres, mientras que las etapas P2 y P3 mediante un grabado mecánico con punta mecánica, lo que presenta serios inconvenientes: el material de la célula se quiebra y descascarilla fácilmente, no hay control de la profundidad a la que se realiza el corte o la abrasión, se realiza un corte ancho, por lo que se pierde área efectiva de la célula, no genera un perfil de corte

limpio, etc. Además no es posible utilizar punta mecánica en el caso de sustratos flexibles, pues éstos romperían fácilmente.

La distancia entre el corte realizado en la etapa P1 y etapa P3 es inactiva, es decir, los fotones que sean absorbidos en esa región del semiconductor no producen generación de pares electrón-hueco, y por tanto, tampoco se genera electricidad. Así, cuanto menor sea esta distancia, mayor será la potencia producida por el módulo fotovoltaico. Con punta mecánica esta distancia es grande ya que la punta requiere más espacio físico para hacer el corte, por lo que se consigue una menor potencia en el módulo solar. Sería deseable poder realizar los cortes lo más estrechos posibles y minimizar así las distancias entre ellos, aumentando así la potencia del módulo.

Por otra parte, en la fabricación de células solares, es necesario el aislamiento de borde de la célula, es decir, separar de forma física los materiales que forman la capa del electrodo positivo y negativo, de modo que se evite un cortocircuito en la célula. De otro modo, el dispositivo semiconductor no funcionaría.

Existen varias posibilidades para este proceso, desde punto de vista de diseño del producto:

- Eliminar todas las capas de la célula solar hasta el sustrato, con control del corte, de modo que no hay interdifusión de especies y los contactos o electrodos frontal y trasero de la célula no están en contacto
- Eliminar todas las capas de la célula solar excepto el contacto o electrodo trasero, sin dañar éste último. De este modo, el contacto frontal de la célula tampoco entra en contacto con el contacto trasero. Esta es la forma más habitual de trabajar a nivel comercial. Este proceso es idéntico al realizado en la etapa P3 de integración monolítica, si bien se realiza sobre una célula con una finalidad distinta. El aislamiento de borde conseguido en la etapa de definición de final de célula se puede llevar a cabo de la misma forma que la etapa P3 del proceso de integración monolítica.

Para conseguir el aislamiento de borde, las técnicas convencionales utilizan métodos mecánicos con los inconvenientes ya mencionados, tal y cómo se ha explicado anteriormente.

Así pues, la presente invención describe un procedimiento que permite tanto el aislamiento de borde en un proceso de definición de un final de una célula solar, como llevar a cabo la etapa P3 de un proceso de integración monolítica en un módulo solar que evita los inconvenientes de las técnicas mecánicas, donde la célula solar comprende un sustrato flexible.

Descripción de la invención

La eliminación del TCO (Óxido Transparente Conductor, contacto frontal de las células solares) así como la eliminación de semiconductores tipo n y p aplicado a células solares de lámina delgada, se lleva a cabo con dos finalidades: por una parte se utiliza para unir células y formar un módulo fotovoltaico, consiguiendo mayor eficiencia en la producción de electricidad, pues al tener células conectadas en serie se produce mayor potencia en el dispositivo fotovoltaico (conocida como tercera etapa o etapa P3 del proceso de integración monolítica) y por otro lado, referido a la propia célula, se utiliza para conseguir aislamiento de borde en la etapa de definición de final de célula.

El procedimiento de la presente invención tanto para el aislamiento de borde de una célula y la definición de su final como para la etapa P3 (etapa tercera) en un proceso de integración monolítica, está enfocado principalmente a células de calcogenuro, como puede ser CIS (células que comprenden una capa de semiconductor de CuInSe_2) formadas por un sustrato flexible sobre el que se encuentra una capa metálica que es el contacto trasero de la célula (electrodo negativo). Alternativamente, entre el contacto trasero y el sustrato puede haber una capa barrera. A su vez, sobre la capa metálica o contacto trasero se encuentra una capa de un material semiconductor tipo p, una capa de un material semiconductor tipo n y finalmente una capa de un óxido transparente conductor que es el contacto frontal de la célula (electrodo positivo).

El procedimiento de la presente invención comprende al menos una etapa consistente en la eliminación del contacto frontal y capas semiconductoras tipo p y n para aislar en la misma célula la capa de Mo (contacto frontal) con la capa de AZO (contacto trasero) y frontal respectivamente. De esta forma, se puede conseguir:

- aislamiento de borde definiendo el final de la célula solar
- la integración monolítica entre células adyacentes que conforman un módulo solar fotovoltaico.

La capa metálica, que es el contacto trasero, se mantiene, ya que la utilización de láser permite el control de la profundidad del corte con gran precisión, evitando que la capa metálica o contacto trasero de la célula se vea afectado. El hecho de que la capa metálica o contacto trasero quede al aire y no se elimine permite la conexión eléctrica de las células interconectadas en serie con los terminales positivo y negativo del módulo fotovoltaico, en su caja de conexiones.

Este procedimiento de eliminación selectiva de las capas anteriormente señaladas se realiza mediante la aplicación de una fuente de láser pulsado de infrarrojo (IR) y en el rango de picosegundos (ps) por el lado de la capa de material activa, es decir, por el lado del contacto frontal y capas de material semiconductor tipo p y n (también se

5 podría decir por la parte del electrodo positivo).

En ocasiones es necesario repetir esta etapa de aplicación del láser IR para conseguir un aislamiento total de borde o una separación física de los materiales que forman el electrodo positivo y negativo de la célula de modo que se evite un cortocircuito en la misma.

10 El sustrato flexible puede ser un metal, un polímero o un vidrio flexible de espesor entre 20 y 700 micras. En el proceso de la presente invención, para conseguir el paso P3 de la integración monolítica, el láser incide por el lado del óxido metálico transparente, ya que, al utilizarse sustratos no transparentes como los metálicos, no es posible hacer incidir el láser por el lado del sustrato.

15 La capa de óxido metálico puede ser de Al:ZnO, Ga:ZnO, SnO₂:F, SnO₂:In₂O₃ o combinaciones de los mismos.

La capa metálica (contacto trasero) de la célula es de molibdeno (Mo).

Como capa semiconductor tipo p se utiliza preferiblemente CIS (CuInSe₂) un calcogenuro de las familias de CIGS (CuInGa(Se,S)₂) o Kesteritas (Cu₂ZnSn(Se,S)₄).

20 Como capa semiconductor tipo n se utiliza preferiblemente sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS o ZnS(O,H)), seleniuro de indio (In₂Se₃).

A diferencia de los procedimientos clásicos basados en punta mecánica, la utilización del láser IR tanto en la etapa de definición de final de célula para el aislamiento de borde como en un proceso de integración monolítica, implica las siguientes ventajas:

25 • Mejor calidad de los bordes (menor producto rechazado a final de la línea de producción).

• Mejor velocidad de fabricación.

• Menor coste de producto final.

• Menor cantidad de material eliminado y por tanto mayor área activa (más potencia

30 producida en el módulo solar).

Para el caso concreto en el que se desee conseguir una integración monolítica completa, además de la etapa de aplicación del láser explicada anteriormente que permite definir el final de cada célula sería necesario llevar a cabo dos etapas previas:

una primera etapa que consistiría en definir el principio de la célula solar en un módulo

35 (etapa P1), para lo cual se eliminarían todas las capas que existen sobre el sustrato,

sin dañar a éste. Esta primera etapa se realiza mediante la aplicación de láseres pulsados en IR, en régimen de nanosegundo y una segunda etapa (etapa P2), que consistiría en conectar el contacto frontal de una célula con el contacto trasero de la célula vecina. Su función es permitir el paso de corriente de una célula solar a la adyacente en el módulo. Esta etapa P2 se realiza mediante grabado con punta mecánica (grabado mecánico).

Descripción de las figuras

Figura 1: Representación esquemática de las etapas P1, P2 y P3 de un proceso de integración monolítica de células solares.

Figura 2: Curva de densidad de corriente frente a voltaje una vez realizado el aislamiento de borde de una célula solar mediante el proceso de la presente invención.

Figura 3: Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de una célula donde se ha realizado el procedimiento de la presente invención.

Las referencias numéricas que aparecen en la figura corresponden con los siguientes elementos:

1.- Sustrato

2.- Contacto trasero de la célula (capa metálica)

3.- Capa de semiconductor tipo p

4.- Capa de semiconductor tipo n

5.- Contacto frontal de la célula (capa de óxido metálico transparente)

P1.- Primer corte realizado en un proceso de integración monolítica

P2.- Segundo corte realizado en un proceso de integración monolítica

P3.- Tercer corte realizado en un proceso de integración monolítica

Descripción detallada de la invención

Para lograr una mayor comprensión de la invención a continuación se va a describir el procedimiento de la presente invención según una realización preferente.

En primer lugar, en la figura 1 del estado de la técnica se muestra un esquema de una célula solar fotovoltaica formada por un sustrato (1), una capa metálica que forma el contacto trasero de la célula (2), una capa de semiconductor tipo p (3), una capa de semiconductor tipo n (4) y una capa de óxido metálico transparente (5) que forma el contacto frontal de la célula. En dicha figura se muestran los cortes de las etapas 1, 2 y 3 (P1, P2 y P3 respectivamente) de un proceso de integración monolítica.

En un caso particular, una célula solar de calcogenuros, por ejemplo de tecnología

CIS formada por un sustrato flexible de acero inoxidable, una capa metálica de

molibdeno (contacto trasero de la célula), una capa de semiconductor tipo p de CIS (CuInSe₂), una capa semiconductor tipo n de sulfuro de cadmio (CdS) y una capa de óxido transparente conductor de óxido de zinc dopado con aluminio (Al:ZnO) (contacto frontal de la célula) se irradia con un láser IR de picosegundos con una
5 frecuencia de 1KHz, a una potencia de 30mW y a una velocidad de barrido de 40 mm/s. El barrido de líneas se realiza con un desplazamiento entre ellas de $\Delta x = 50 \mu\text{m}$, $\Delta y = 22 \mu\text{m}$.

Mediante este proceso se consigue la eliminación de las capas de óxido de zinc dopado con aluminio ((Al:ZnO)), de CIS y de sulfuro de cadmio (CdS), dejando al
10 aire la capa de molibdeno. El procedimiento así realizado da lugar al aislamiento de borde de la célula, evitando la conexión entre el contacto frontal y el trasero de la célula y, por tanto, evitando cortocircuitos en la misma, además se consigue definir el final de la célula (etapa P3 de un proceso de integración monolítica).

En la figura 2 se representa la curva de densidad de corriente frente a voltaje una vez
15 realizado el aislamiento de borde de una célula solar mediante el proceso con láser descrito en esta realización preferida. El resultado es típico de un diodo, no observando cortocircuitos en el borde.

En las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la figura 3 se muestra una célula solar sobre la que se ha realizado el proceso de la presente
20 invención, irradiándose con un láser IR de picosegundos con una frecuencia de 1KHz, a una potencia de 30mW y a una velocidad de barrido de 40 mm/s. En dicha figura se observa un corte más limpio y estrecho, así como una menor cantidad de material eliminado en comparación con el corte que se obtendría mediante un grabado mecánico.

25 El proceso también puede realizarse utilizando otros parámetros, en concreto podría realizarse dentro de un rango de frecuencias 0,1-100 KHz, potencias comprendidas entre 5 -500 mW y velocidades en un rango de 1- 3000 mm/s.

Reivindicaciones

- 1.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, donde la célula está formada por un sustrato flexible sobre el que se encuentra una capa metálica que es el contacto trasero de la célula, una capa de un material semiconductor tipo p, una capa de un material semiconductor tipo n y finalmente una capa de un óxido transparente conductor que es el contacto frontal de la célula, **caracterizado** dicho procedimiento porque comprende una etapa de eliminación de la capa de material semiconductor tipo p y del tipo n y de la capa del óxido transparente conductor, dejando al aire la capa metálica mediante la aplicación de un láser infrarrojo pulsado en picosegundos por el lado de la capa de material activa o electrodo positivo.
- 2.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de semiconductor tipo p es de CIS (CuInSe_2) o de un calcogenuro de las familias de CIGS ($\text{CuInGa}(\text{Se},\text{S})_2$) o Kesteritas ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$).
- 3.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de semiconductor tipo n es de sulfuro de cadmio (CdS), Sulfuro de zinc (ZnS), $\text{ZnS}(\text{O},\text{H})$, o seleniuro de indio (In_2Se_3).
- 4.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa metálica es de molibdeno (Mo).
- 5.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** el sustrato flexible es metálico o polimérico o de vidrio y de espesor comprendido entre 20 y 700 micras.
- 6.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** el láser IR de picosegundos se aplica con dentro de un rango de frecuencias 0,1-100 KHz, a una potencia comprendida entre 5-500 mW y a una velocidad de barrido comprendida entres 1- 3000 mm/s.
- 7.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 6, **caracterizado porque** el láser IR de picosegundos se aplica con una frecuencia de 1KHz, a una potencia de 30mW y a una velocidad de barrido de 40 mm/s.

8.- Procedimiento para el aislamiento de borde en células solares y para la tercera etapa de un proceso de integración monolítica, según reivindicación 1, **caracterizado porque** incluye además dos etapas previas, una consistente en la aplicación de un láser pulsado en ultravioleta, en régimen de nanosegundos, lo que permite definir el principio de la célula solar en un módulo y una segunda etapa consistente en la realización de un grabado mecánico para conectar el contacto frontal de la célula con el contacto trasero de la célula vecina.

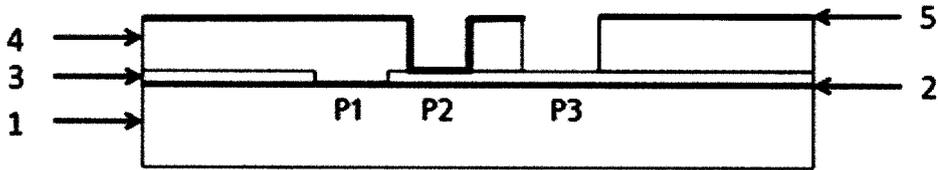


FIG. 1 (Estado del arte)

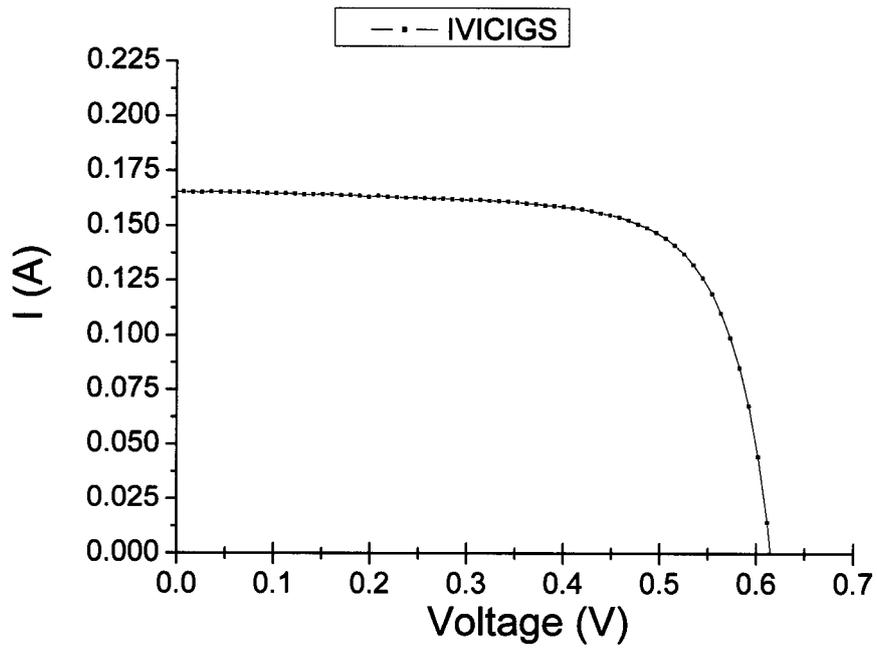


FIG. 2

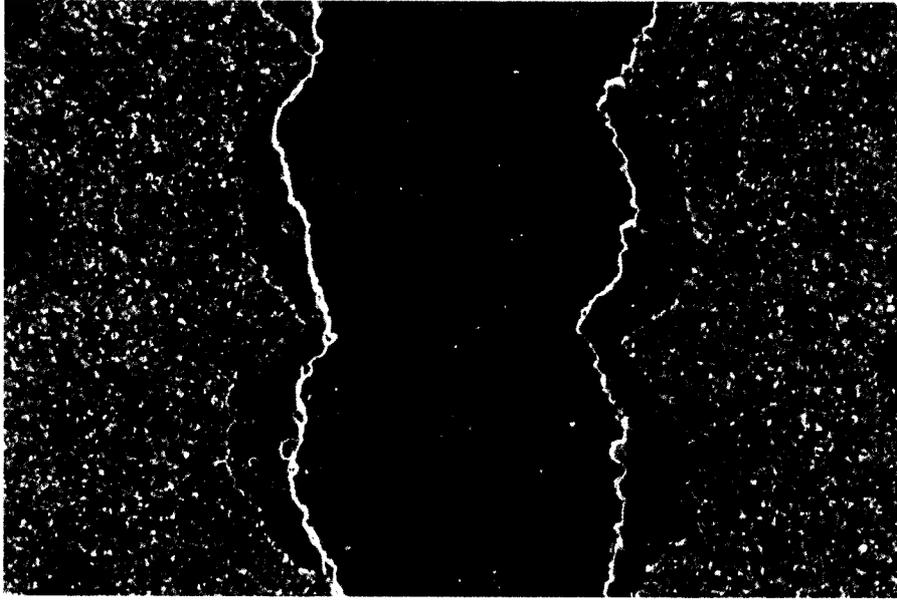


FIG. 3