

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 522**

21 Número de solicitud: 201300871

51 Int. Cl.:

C23C 16/00 (2006.01)

C01B 33/113 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

23.09.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.03.2015

71 Solicitantes:

ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.

(100.0%)

C/Energía Solar, 1

41014 Sevilla ES

72 Inventor/es:

SANCHO MARTINEZ, Diego;

SÁNCHEZ CORTEZÓN, Emilio;

DELGADO SÁNCHEZ, José María;

MENENDEZ ESTRADA, Armando;

FERNÁNDEZ SUAREZ, Mari Fe;

ANDRÉS MENENDEZ, Luis José;

GÓMEZ PLAZA, David y

SÁNCHEZ, Pascal

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) y capa así preparada**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, para lo cual se realiza, una vez limpiado el sustrato, una deposición de una capa de SiOx por la técnica de PECVD y otra deposición de SiOx por el método sol-gel. La composición de recubrimiento (sol) utilizada en la etapa sol-gel es preparada a partir de los siguientes componentes: MTES, entre 30 y 50% en peso; TEOS, entre 7% y 12% en peso; N, N' - DMS, entre 11 y 19% en peso; PEG, entre 19 y 31% en peso; agua destilada, entre 7 y 12% en peso y ácido ortofosfórico, entre 0,6% y 0,9% en peso. Una vez preparada la composición de recubrimiento, se deposita y se densifica para formar la capa de óxido correspondiente.

ES 2 532 522 A2

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA CAPA BARRERA DIELECTRICA DE ÓXIDO DE SILICIO (SiO_x) Y CAPA ASÍ PREPARADA

Sector técnico de la invención

5 La presente invención se enmarca dentro del campo de la preparación de láminas delgadas con función de capa barrera y dieléctrica. Especialmente, la invención que se propone tiene aplicación en los sectores de la optoelectrónica para transformar radiación solar en electricidad por método directo. Dentro del campo de la optoelectrónica, un ejemplo claro de aplicación de la presente invención se encuentra
10 en el diseño y fabricación de módulos solares fotovoltaicos de lámina delgada sobre sustratos metálicos. De modo general, la presente invención tiene aplicación en electrónica donde sea necesario aislar eléctricamente dos metales mediante una capa intermedia que ejerza funciones de aislante eléctrico, así como barrera antidifusión.

Antecedentes de la Invención

15 El desarrollo de capas barreras y dieléctricas para aislar eléctricamente sustratos metálicos o semiconductores es un problema de gran relevancia que condiciona tanto el desarrollo de circuitos electrónicos de menor tamaño como, a otra escala, el desarrollo industrial de aplicaciones optoelectrónicas sobre este tipo de materiales. Un caso típico en este sentido es el desarrollo de módulos fotovoltaicos basados en
20 láminas delgadas crecidas sobre sustratos metálicos. En efecto, a día de hoy no existen módulos fotovoltaicos comerciales de capa delgada sobre sustratos metálicos que hagan uso de la técnica de integración monolítica para la interconexión de células solares. Esto es debido a dos limitaciones principales: una tecnológica, debido a que el desarrollo de fuentes láser para ablatir el material depositado en sustratos metálicos
25 por el lado de la capa es muy incipiente; y otra conceptual, debido a la falta de materiales dieléctricos para aislar el sustrato metálico del electrodo trasero de la célula fotovoltaica.

Los productos comerciales que a día de hoy existen basados en lámina delgada sobre sustratos metálicos disponen de una capa barrera metálica (por ejemplo, Cromo).
30 Dicha capa barrera impide que impurezas metálicas del sustrato difundan hacia el semiconductor y disminuyan su rendimiento por un aumento indeseado de recombinación de los portadores. En estos productos, la interconexión de células se realiza por métodos convencionales de soldadura como en la tecnología del silicio mono o multicristalino, lo que conlleva desventajas derivadas de disponer de menor
35 área útil en el módulo solar fotovoltaico, menor velocidad de la línea de proceso para

la producción del producto, disponer de un mallado frontal innecesario en la interconexión monolítica, y limitaciones en cuanto a las aplicaciones en el mercado de la integración arquitectónica de la tecnología fotovoltaica, etc..

5 En determinadas ocasiones, además, esta capa barrera puede ser incluida en el diseño del producto, no cómo una capa dieléctrica, sino para impedir la difusión de impurezas desde el sustrato hacia el semiconductor: bien impurezas indeseadas metálicas desde el acero (trazas de Níquel, Cromo o Hierro) o bien cantidades de elementos alcalinos (Sodio) que, aunque su inclusión en la estructura de la capa absorbente es positiva por su papel de pasivante, su concentración no es fácil de
10 controlar debido a efectos de envejecimiento del vidrio. Este es el caso de algunos desarrollos del estado del arte, en los que sobre sustrato de vidrio se introduce una capa barrera presumiblemente de SiN_x entre el vidrio y el contacto trasero de Molibdeno.

15 Para impedir que impurezas del sustrato difundan al semiconductor, es suficiente con capas de pequeño espesor (200-300 nm), sin embargo, conseguir que esa misma capa adquiera un papel dieléctrico requiere dos características difíciles de conseguir y que sustentan la motivación de la invención que aquí se presenta: una capa con microestructura densa y un espesor del orden de varias micras (μm). Esto es necesario puesto que el objetivo es bloquear el camino de los portadores de carga
20 desde el electrodo hacia el sustrato metálico:

- Cuanto mayor sea el espesor comparado con el recorrido libre medio de los portadores de carga, menor probabilidad hay de que el electrón alcance el sustrato metálico. Además el espesor debe ser proporcional a la rugosidad del sustrato, puesto que los picos metálicos del mismo son fuente para una alta probabilidad de
25 cortocircuito en la célula y, por tanto, causa de bajo rendimiento.

- Cuanto más densa sea la microestructura (menor porosidad), menor probabilidad hay de que el portador encuentre "caminos abiertos" que faciliten su difusión, bien defectos puntuales (impurezas) o bien defectos superficiales (fronteras de grano).

30 Uno de los inconvenientes existentes hasta ahora es que, por las técnicas más habituales de procesado en vacío, no es posible conseguir espesores de capa mayores del orden de la micra: los tiempos de proceso son largos y hacen poco eficiente el proceso, además de que los efectos de acumulación de estrés son tales que las capas se deslaminan espontáneamente.

35 Lo habitual, pues, en estos casos es recurrir a capas delgadas (200-300 nm) únicamente con función de capa barrera sin la característica de ser dieléctrica; o bien

a capas barreras dieléctricas, pero de mayor espesor usando métodos químicos (p.e sol-gel). No es trivial formular capas sol-gel que resistan altas temperaturas, que son necesarias, por ejemplo, durante la formación de la capa absorbente de una célula fotovoltaica.

5 La patente US20100243047A1 emplea una capa barrera basada en oxinitruro de silicio sobre vidrio en lugar de sobre sustratos metálicos. Su finalidad es impedir la difusión de sodio desde el vidrio para disponer de control preciso en su contenido en el módulo por el dopado con fuentes externas.

El documento WO2009071561 propone nitruro de silicio (SiN) como capa barrera
10 antireflectiva, siendo su método de deposición la deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD, del inglés: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) o bien, mediante la técnica sol-gel a modo de alternativa, depositando dicha capa sobre un sustrato semiconductor. Sin embargo, en este documento no se divulga la combinación de ambos procedimientos. Además se utilizan componentes
15 diferentes a los de la presente invención.

Lo mismo ocurre en el caso del documento WO2006097303 en el que se divulga una capa de pasivación que contiene en su parte superior una capa de nitruro de silicio (SiN) hidrogenado, depositada bien por PECVD o bien por oxidación húmeda en un horno. La finalidad de dicho documento consiste en la preparación de una capa de
20 pasivación para mejorar el contacto con el aluminio (contacto trasero), pero no la creación de una capa barrera dieléctrica como es el caso de la presente invención.

En el documento WO2010086136 se genera una estructura multicapa periódica a modo de capa barrera de impurezas sobre un sustrato transparente rígido o flexible; sin embargo, dicha capa no cuenta con las características dieléctricas de la invención,
25 ni con los espesores deseados.

La patente US20040224482 divulga una capa barrera sobre sustrato flexible, estando dicha capa preferiblemente compuesta por materiales seleccionados dentro del grupo del platino o del iridio y pudiendo ser ésta depositada por un elevado número de métodos, entre los cuales no se encuentra divulgado el de la presente invención.

30 A diferencia de los procedimientos divulgados en el estado de la técnica, la presente invención describe un nuevo procedimiento para la preparación de capas barrera y dieléctrica que, además, tienen efecto "nivelante" de defectos en la topología del sustrato, eliminando así la rugosidad original del mismo. La presente invención tiene especial aplicación sobre sustratos metálicos, flexibles o no, en células fotovoltaicas,
35 donde es imprescindible aislar el sustrato metálico del contacto trasero de la célula.

Una de las principales ventajas del uso de sustratos metálicos en tecnología fotovoltaica es la disminución del peso del módulo fotovoltaico, lo que permite un uso más extendido a aplicaciones distintas a las convencionales de planta fotovoltaica, como por ejemplo, la integración arquitectónica.

5 Descripción de la invención

La deposición de una capa barrera de un óxido de silicio (SiO_x) con características que permitan conseguir una buena funcionalidad de capa dieléctrica requiere que la capa tenga un espesor del orden de micras, preferentemente menor de $7\mu\text{m}$, además de una microestructura densa (compacta). Asimismo, se busca que dicha capa tenga un perfil "nivelante" de defectos en la topología del sustrato metálico eliminando la rugosidad del sustrato original. Este efecto "nivelador" de la topografía superficial permite lograr un crecimiento más plano de la capa.

Con objeto de conseguir estas características, se propone un método de deposición de capas delgadas basado en la combinación de las técnicas conocidas de deposición en fase vapor asistida por plasma (PECVD, del inglés: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) y deposición mediante el método sol-gel. Así, se obtiene una multicapa donde se alternan depósitos conseguidos por ambas técnicas, de manera que los efectos beneficiosos propios de cada una de ellas se multiplican cuando dichas técnicas se combinan.

La técnica de PECVD clásica consiste en la descomposición de precursores gaseosos por la activación de un plasma. El plasma ioniza los compuestos y activa las reacciones que tienen lugar durante el proceso, lo que induce la deposición del compuesto formado sobre un sustrato.

El método sol-gel es un proceso químico que se inicia con la preparación de una solución de recubrimiento (sol) y la hidrólisis y condensación de este "sol" para formar un "gel" que se deposita sobre el sustrato a recubrir. El "gel" es secado y densificado mediante tratamiento térmico, formándose así la capa de recubrimiento.

A continuación se describe el procedimiento de la presente invención que combina las técnicas de PECVD y el método sol-gel para la preparación de una capa barrera dieléctrica de SiO_x sobre un sustrato, donde "x" está comprendida entre 0,5 y 2.

En primer lugar, se procede a la limpieza del sustrato. La limpieza puede realizarse con acetona, jabón comercial y agua destilada, seguida de un secado, preferentemente bajo corriente de nitrógeno.

El sustrato es preferiblemente metálico, pudiendo ser éste flexible o rígido.

Una vez lavado el sustrato, se procede a la deposición de una primera capa de SiO_x

sobre dicho sustrato mediante la técnica PECVD a partir de gases precursores de silicio y oxígeno. Preferiblemente se usa silano (SiH_4) como gas precursor de silicio y protóxido de nitrógeno (N_2O) como gas precursor de oxígeno.

Seguidamente, se lleva a cabo la deposición de una segunda capa de SiO_x mediante el método sol-gel. Para ello se prepara, en primer lugar, una solución de recubrimiento (sol) a partir de los siguientes componentes cuya composición en peso sobre el peso total de la mezcla es el que a continuación se indica:

- MTES (Metiltrietoxisilano, $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Si}$), en concentraciones entre 30 y 50% en peso, preferentemente entre 36% y 44% en peso;
- TEOS (Tetraetilortosilicato, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), entre 7% y 12% en peso, más preferentemente entre 9 y 12%;
- N, N'-DMF (N, N'-Dimetilformamida, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$), entre 11 y 19 % en peso, preferentemente entre 13 y 16%;
- Polietilenglicol, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$), entre 19 y 31% en peso, más preferentemente entre 22 y 27%. Preferiblemente se utiliza PEG-400 (Polietilenglicol peso nominal 400);
- Agua destilada, entre 7 y 12% en peso, más preferentemente entre 9 y 11%;
- Ácido ortofosfórico, entre 0,6% y 0,9 % en peso, más preferentemente entre 0,7% y 0,8%.

Dicha composición puede incluir también pequeñas cantidades de sodio (2-10% en peso Na_2O preferentemente de 4-6% en peso) con objeto de incluir dopaje de sodio en la capa final de SiO_x , lo que favorece la flexibilidad de la capa.

La solución de recubrimiento se realiza de la siguiente manera a partir de los componentes anteriormente mencionados:

- se prepara una mezcla de MTES, TEOS y N-N'-dimetilformamida, manteniendo agitación vigorosa,
- se añade el polietilenglicol, manteniendo la agitación,
- se añade agua destilada, manteniendo la agitación,
- se añade ácido ortofosfórico, que actúa como catalizador. La reacción se vuelve en este momento exotérmica, aumentando entre 5 y 8°C su temperatura.
- se mantiene la agitación hasta completar la reacción de condensación-hidrólisis. Al final, la viscosidad de la solución de recubrimiento es de aproximadamente 14-18cP a 22°C.

Opcionalmente se puede añadir Na_2O antes de la adición del ácido ortofosfórico.

A continuación se procede a la deposición de la composición de recubrimiento

formada en la etapa anterior sobre el sustrato. Preferiblemente se utiliza para ello la técnica de "*spin coating*" o recubrimiento por giro. El método de "*spin coating*" consiste en depositar gotas de la disolución sobre el sustrato plano que se hace girar a altas velocidades.

5 Para la transformación de la capa de sol sobre el sustrato en un gel, se lleva a cabo un tratamiento térmico a temperatura inferior a 200°C, en placa calefactora ("*hot-plate*") de evaporación de disolvente. Seguidamente se lleva a cabo la densificación de la capa depositada sobre el sustrato mediante un tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 700°C, preferiblemente entre 550 y 600°C.

10 El procedimiento también podría llevarse a cabo realizando en primer lugar una deposición de óxido de silicio no estequiométrico (SiOx) por el método sol-gel, seguido de deposición por PECVD.

Asimismo, es objeto de la presente invención la capa (multicapa) de óxido de silicio no estequiométrico (SiOx) depositada mediante el procedimiento de la presente
15 invención. Esta capa es creada a partir de una primera capa de SiOx depositada por la técnica de PECVD y una segunda capa de SiOx depositada por el método de sol-gel.

Entre las ventajas que presenta este procedimiento que combina las técnicas de formación de recubrimientos PECVD y sol-gel frente a otros procedimientos divulgados en el estado del arte, se pueden citar las siguientes:

- 20 - permite depositar espesores del orden de micras con tasas de crecimiento rápidos;
- permite la utilización de sustratos de alta rugosidad, lo que es un beneficio económico porque habilita el uso de materiales de peor calidad y por tanto menor coste;
- permite la preparación de capas que funcionan como capas barrera a impurezas del
25 acero, así como "nivelantes", eliminando rugosidad y defectos del sustrato y también como capas dieléctricas, aislando el contacto trasero de la célula del sustrato en el caso de células fotovoltaicas;
- las capas preparadas mediante este procedimiento resisten altas temperaturas (550°C), lo que es de gran utilidad en caso de células fotovoltaicas durante la
30 formación de la capa absorbente de la célula;
- los materiales y técnicas empleados en la presente invención son aptos para uso a nivel industrial y óptimos para integración arquitectónica.

Breve descripción de las figuras

Para completar la descripción que antecede y con objeto de ayudar a una mejor
35 comprensión de las características de la invención, se acompañan a esta memoria

descriptiva un juego de figuras donde con carácter meramente ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

Figura 1: Tabla que expone la caracterización de diferentes muestras que comprenden depósitos de óxido de silicio mediante los parámetros de tensión de ruptura dieléctrica.

5 Figura 2: Ilustración del efecto de la rugosidad en el sustrato.

Figura 3: muestra esquemáticamente la estructura de la capa depositada mediante el procedimiento de la presente invención sobre un sustrato.

Las referencias que aparecen en las figuras 2 y 3 son las siguientes:

1.- Sustrato metálico

10 2.-Capa barrera dieléctrica de SiOx depositada por el procedimiento de la presente invención

21.- Primera capa de SiOx depositada por PECVD

22.- Segunda capa de SiOx depositada por la técnica de sol-gel

3.- Contacto trasero de una célula solar fotovoltaica

15 **Descripción detallada de la invención**

A continuación se describe una realización preferente de la invención para la preparación de una capa barrera y dieléctrica de óxido de silicio (SiOx).

La preparación de la capa se lleva a cabo sobre sustratos metálicos, preferentemente de acero inoxidable 430 de alta (RA) y baja rugosidad (RB), caracterizados por los valores de rugosidad media (Ra) y rugosidad máxima pico-valle (Rz) que están recogidos en la Tabla 1.

Tabla 1: *Parámetros de rugosidad media (Ra) y rugosidad máxima pico-valle (Rz) correspondientes a los sustratos de acero inoxidable 430, de baja rugosidad (RB) y alta rugosidad (RA):*

25

| Sustrato | Ra (µm) | Rz (µm) |
|-------------|---------|---------|
| Inox 430 RB | 0,031 | 0,258 |
| Inox 430 RA | 0,229 | 1,579 |

30 En primer lugar se lleva a cabo la limpieza superficial de los sustratos basada en la secuencia acetona/jabón comercial/agua destilada/etanol absoluto. Seguidamente los sustratos son secados bajo corriente de N₂.

Una vez que el sustrato se ha limpiado, se procede a la deposición de una capa de SiOx mediante deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD)

Para ello se emplea un equipo PECVD con una configuración preferentemente tipo *clúster*, en la que una cámara central de transferencia comunica tres cámaras de proceso evitando contaminaciones cruzadas entre depósitos. Cada cámara de proceso
5 dispone de una unidad calefactora propia, pudiéndose aplicar temperaturas máximas de 700°C (temperatura máxima aproximada de sustrato de 480°C).

El proceso de deposición se basa en la reacción química que se genera cuando un gas que contiene el elemento que queremos depositar se introduce en un plasma. La
10 energía que posee el plasma produce la descomposición de las moléculas del gas, dejando libres átomos que son los que posteriormente se depositan sobre el sustrato formando el recubrimiento con una composición y espesor perfectamente controlados. En este caso, los gases precursores utilizados son silano (SiH₄) y protóxido de nitrógeno (N₂O).

- 15 1. Se calienta la cámara hasta la temperatura de proceso: 480°C en el sustrato y 700°C en los calentadores.
2. Se introduce la muestra, se mantiene 60s antes de activar el resto de pasos, para asegurar homogeneidad de la temperatura.
3. La cámara permanece a una presión de $1,73 \times 10^{-5}$ Pa (vacío base).
- 20 4. Se inunda la cámara con los gases de proceso: silano (SiH₄) y protóxido de nitrógeno (N₂O), con flujos respectivos de 6 sccm, y 80 sccm.
5. La presión de la cámara se estabiliza en 550mTorr durante el proceso.
6. Se enciende la fuente RF de 13,56MHz para activar el plasma, con una densidad de potencia de 0,021 W/cm².
- 25 7. Se mantienen las condiciones anteriores en el tiempo del depósito, que dependerá del espesor deseado. Como referencia, se tiene velocidad de depósito de 0,7nm/s; esto es que si se desea una capa de 500nm, se necesitará mantener las condiciones de proceso descritas anteriormente durante un tiempo de 12 minutos aproximadamente.

30 El proceso de deposición se lleva a cabo durante, al menos, 60 minutos desde la introducción del sustrato en la cámara. Con ello se consigue una correcta homogeneización de la temperatura en toda el área del sustrato. Las condiciones de deposición utilizadas en esta etapa, así como los flujos de gases se recogen en la Tabla 2.

35

Tabla 2: *Parámetros de deposición utilizados para la deposición química en fase vapor asistida por plasma (PECVD):*

| | |
|--|-----------------------|
| Vacío previo en cámara de proceso (Pa) | 1,73·10 ⁻⁵ |
| Presión en cámara durante proceso (Pa) | 73,33 |
| Densidad de potencia (W/cm²) | 0,021 |
| Flujo SiH₄ (sccm) | 6 |
| Flujo N₂O (sccm) | 80 |
| Temperatura heater (°C) | 700 |
| Temperatura sustrato (°C) | 480 |
| Distancia entre electrodos (mm) | 17 |
| Velocidad de crecimiento (Å/s) | 7 |

Se consigue así tras la deposición por PECVD una capa de óxido de silicio (SiOx), de entre 1,5 y 3 micrometros.

A continuación, tras la primera etapa de PECVD se procede a la preparación, deposición y curado de una capa de óxido de silicio mediante el método sol-gel.

En primer lugar, se prepara una composición de recubrimiento en base silicio cuya composición es la siguiente:

- 39,7% en peso de MTES (Metiltrietoxisilano, C₇H₁₈O₃Si)
- 9,9 % en peso de TEOS (Tetraetilortosilicato, C₈H₂₀O₄Si)
- 14,9 % en peso de N, N'-DMF 99% (N, N'-Dimetilformamida, C₃H₇NO).
- 24,8 % en peso de PEG-400 (Polietilenglicol peso nominal 400, HO(C₂H₄O)_nH)
- 9,9 % en peso de agua destilada
- 0,7% en peso de Ácido Ortofosfórico concentrado 85%.

A partir de los anteriores componentes se prepara la composición de recubrimiento de acuerdo al siguiente procedimiento y controlando las condiciones ambientales, siendo la temperatura media registrada de 23°C y la humedad relativa del 48%:

En un matraz erlenmeyer, a temperatura ambiente, se agita vigorosamente la mezcla de MTES, de TEOS y de N,N'-Dimetilformamida durante 15 minutos. Se forma una emulsión de aspecto lechoso.

Pasado este tiempo se añade el volumen correspondiente de PEG-400 y se mantiene la agitación durante otros 15 minutos.

Al cabo de dicho tiempo se incorpora el agua y se mantiene la agitación durante otros 15 minutos pasados los cuales se incorpora el ácido ortofosfórico como catalizador. En

este punto la reacción se vuelve ligeramente exotérmica, experimentando una subida de temperatura de entre 5-8°C. En el punto de máxima temperatura desaparece el aspecto lechoso de la disolución, volviéndose totalmente transparente, con la presencia de una única fase.

5 La masa de reacción se deja en agitación durante una hora, aproximadamente, para permitir que la reacción de condensación-hidrólisis se complete. Al final de este envejecimiento, la viscosidad que presenta el sol es de unos 14-18 cP (a 22°C).

La composición resultante (sol) se deposita sobre el sustrato mediante técnica de “*spin coating*”, esto es, se toman 4 ml de la composición de recubrimiento (sol) recién preparada y se depositan sobre el centro de la superficie del sustrato de 10x10 cm²; (el volumen de sol a emplear es proporcional al área a recubrir). La velocidad de giro aplicada al sustrato está entre 1500 a 1750 rpm, según el valor de la viscosidad final del sol.

Para la transformación de la capa de sol sobre el sustrato en un gel, se lleva a cabo un tratamiento térmico, en placa calefactora (“*hot-plate*”) de evaporación de disolvente, seguido de un tratamiento de densificación a 550°C siguiendo la programación térmica que se detalla:

- 15 minutos a 60°C
- 60 minutos a 150°C
- 20 • 30 minutos a 300°C
- 30 minutos 550°C

Los espesores de la capa (depositada por el método sol-gel) al final del tratamiento están en el intervalo de 1,5 a 2,5 µm, dependiendo de la viscosidad del sol aplicado y de la rugosidad del sustrato, en la realización preferente de la invención dicha rugosidad viene caracterizada por los valores de la Tabla 3. Si se desean capas de mayor espesor se puede aplicar de forma secuencial el mismo sol en capas sucesivas.

Tabla 3: *Parámetros de rugosidad (Ra, Rz) después del recubrimiento sol-gel para los sustratos de acero inoxidable 430 de baja rugosidad (RB) y de alta rugosidad (RA).*

| Sustrato | Ra (µm) | Rz (µm) |
|-------------|---------|---------|
| Inox 430 RB | 0.043 | 0.287 |
| Inox 430 RA | 0.095 | 0.450 |

30

La composición de recubrimiento (sol) anteriormente descrita, junto con el procedimiento global planteado, son fundamentales para aportar la característica de compacidad de la capa de óxido depositada, evitando que se produzcan poros en dicha capa, y asegurando así la característica dieléctrica de la misma.

- 5 En el recubrimiento se ha caracterizado la ruptura dieléctrica y se ha verificado que soporta tensiones de ruptura superiores a 80V en áreas de 10x10 cm². En la tabla de la figura 1 podemos observar que esto es así, recogándose los valores de tensión de ruptura dieléctrica para distintas muestras que incluyen capas depositadas por PECVD, o bien, capas depositadas por PECVD en combinación con el método sol-gel.
- 10 En los ensayos de ruptura se depositan capas metálicas de molibdeno (Mo) sobre diferentes muestras de la capa de la invención, con el fin de comprobar que no se produce ruptura dieléctrica en ésta (Figura 1). La Figura 2 muestra un ejemplo del efecto de la rugosidad en el sustrato. Sobre el sustrato metálico rugoso (1) se ha depositado una capa barrera y dieléctrica (2), que, como se comprueba en la figura
- 15 tiene efecto "nivelante", eliminando la rugosidad y defectos del sustrato. Sobre la capa barrera dieléctrica (2) se sitúa el contacto trasero (3) de la célula solar. La capa barrera dieléctrica aísla el sustrato (1) del contacto trasero (2) de la célula fotovoltaica.
- En la figura 3 se muestra en esquema la estructura de la capa (2) depositada mediante el procedimiento de la presente invención sobre un sustrato (1). A su vez, la capa (2)
- 20 está formada por un primer depósito o capa (21) de entre 2,5-3 μm de espesor, obtenido por la técnica PECVD y un segundo depósito o capa de entre 2,5-3 μm de espesor, depositado mediante el método sol-gel.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:
- 5 (a) limpieza del sustrato mediante lavado y secado del mismo;
- (b) deposición de una capa de óxido de silicio (SiOx) mediante la técnica de deposición en fase vapor asistida por plasma (PECVD) a partir de un gas precursor de silicio y un gas precursor de oxígeno;
- (c) deposición de una capa de óxido de silicio (SiOx) mediante el método sol-gel, que
- 10 comprende las siguientes etapas:
- (c.1) Preparación de la composición de recubrimiento a partir de los siguientes componentes:
- Metiltrietoxisilano (MTES), entre 30 y 50% en peso,
 - Tetraetilortosilicato (TEOS), entre 7% y 12% en peso,
- 15
- N, N'-Dimetilformamida, (N, N' -DMS), entre 11 y 19 % en peso,
 - Polietilenglicol (PEG), entre 19 y 31% en peso,
 - Agua destilada, entre 7 y 12% en peso,
 - Ácido ortofosfórico, entre 0,6% y 0,9 % en peso,
- para lo cual, en primer lugar, se prepara una mezcla de MTES, TEOS y N-N'-DMF,
- 20 a dicha mezcla se añade el polietilenglicol, posteriormente se añade el agua destilada y, finalmente, se añade el ácido ortofosfórico, manteniendo agitación constante hasta completar la reacción de condensación-hidrólisis;
- (c.2) deposición de la composición de recubrimiento preparada en la etapa (c.1)
- (c.3) evaporación del disolvente de la composición de recubrimiento depositada en
- 25 la etapa (c.2);
- (c.4) densificación de la capa depositada en la etapa (c.2)
2. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1, caracterizado porque en la deposición de SiOx mediante la técnica PECVD, el gas precursor de silicio es silano
- 30 (SiH₄) y el gas precursor de oxígeno es protóxido de nitrógeno (N₂O).
3. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1, caracterizado porque la composición de recubrimiento se prepara a partir las siguientes cantidades de los componentes:
- 35 - entre 36% y 44% en peso de metiltrietoxisilano (MTES),

- entre 9 y 12% en peso de tetraetilortosilicato (TEOS),
 - entre 13 y 16% en peso de N, N'-Dimetilformamida (N, N'-DMS),
 - entre 22 y 27% en peso de polietilenglicol (PEG),
 - entre 9 y 11% en peso de agua destilada,
- 5 - entre 0,7% y 0,8% en peso de ácido ortofosfórico.
4. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1 caracterizado porque se utiliza polietilenglicol de peso nominal 400 (PEG-400) en la preparación de la composición de recubrimiento en el método sol-gel.
- 10 5. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1, caracterizado porque se incluye entre 2-10% en peso de Na₂O en la preparación de la composición de recubrimiento por el método sol-gel, adicionándose dicho compuesto antes de la adición de ácido ortofosfórico.
- 15 6. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 5, caracterizado porque se incluye entre 4-6% en peso de Na₂O en la preparación de la composición de recubrimiento.
7. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1 caracterizado porque la viscosidad de
- 20 la solución de recubrimiento preparada en la etapa (c.1) está entre 14-18cP a 22°C una vez que se ha completado la reacción de condensación-hidrólisis.
8. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1 caracterizado porque la deposición de la composición de recubrimiento preparada en la etapa (c.1) se realiza por la técnica
- 25 de "spin coating".
9. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1 caracterizado porque la evaporación del disolvente de la composición del recubrimiento se realiza mediante un tratamiento térmico a temperatura inferior a 200°C
- 30 10. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1 caracterizado porque la densificación de la capa depositada en la etapa (c.2) se realiza mediante tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 700°C.

11. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 10 caracterizado porque el tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas entre 550 y 600°C.
- 5 12. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1, caracterizado porque el espesor de la capa de SiOx depositada mediante la técnica de PECVD varía entre 1,5 y 3 μm .
- 10 13. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1 caracterizado porque el espesor de la capa de SiOx depositada mediante el método sol-gel varía entre 1,5 a 2,5 μm .
14. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1, caracterizado porque el sustrato utilizado es metálico.
- 15 15. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 1, caracterizado porque la "x" está comprendida entre 0,5 y 2.
- 20 16. Procedimiento para la preparación de una capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) sobre un sustrato, según reivindicación 15, caracterizado porque el espesor de dicha capa barrera dieléctrica de óxido de silicio (SiOx) depositada tiene un espesor inferior a 7 μm
17. Capa de óxido de silicio (SiOx) obtenida por el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

| Nombre muestra | Comentarios | Rugosidad | Espesor (μm) | Mo fórmula | Mo Potencia (W) | Haz iones | Mo (Ω/m^2) | Test dieléctrico |
|----------------|---|-----------|---------------------------|------------|-----------------|-----------|----------------------------|------------------|
| Sol1-RA | Capa PECVD (2,5 μm) | Alta | 2,5 | Mo 019 | 7 | No | 0,2 | Pasado |
| Sol2-RA | Capa PECVD (1,5 μm) + solgel (1,8 μm - 2 μm) | Alta | 3,5 | Mo 019 | 7 | Si | 0,2 | Pasado |
| Sol3-RA | Capa solgel (1,8 μm - 2 μm) + PECVD (1,5 μm) + solgel (1,8 μm - 2 μm) | Alta | 5,5 | Mo 019 | 7 | Si | 0,2 | Pasado |
| Sol1-RB | Capa PECVD (2,5 μm) | Baja | 2,5 | Mo 020 | 2,3 | No | 1,1 | Pasado |
| Sol2-RB | Capa PECVD (1,5 μm) + solgel (1,8 μm - 2 μm) | Baja | 3,5 | Mo 021 | 2,3 | No | 1,1 | Pasado |
| Sol3-RB | Capa solgel (1,8 μm - 2 μm) + PECVD (1,5 μm) + solgel (1,8 μm - 2 μm) | Baja | 5,50 | Mo 022 | 2,3 | No | 1,1 | Pasado |

FIG.1

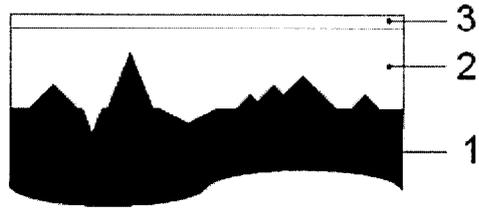


FIG. 2

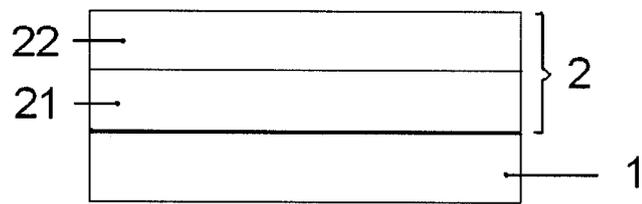


FIG. 3