

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 286**

51 Int. Cl.:

H01L 21/36 (2006.01)

H01L 31/0248 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12002005 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2503589**

54 Título: **Formación de películas finas en múltiples fases para dispositivos fotovoltaicos**

30 Prioridad:

21.03.2011 US 201113052618

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

28.06.2017

73 Titular/es:

**SUNLIGHT PHOTONICS INC. (100.0%)
2045 Lincoln Highway Suite One West
Edison, NJ 08817, US**

72 Inventor/es:

**FROLOV, SERGEY;
BRUCE, ALLAN, JAMES y
CYRUS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ROEB DÍAZ-ÁLVAREZ, María

ES 2 620 286 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

Formación de películas finas en múltiples fases para dispositivos fotovoltaicos

5 **Campo**

La presente invención se refiere a un método para formar una película fina de material compuesto, tal como una película fina semiconductor adecuada para el uso en células solares fotovoltaicas y otros dispositivos.

10 **Técnica relacionada**

Uno de los mayores contribuidores a la generación mundial actual de energía renovable es la energía solar producida mediante el efecto fotovoltaico (PV). Las fuentes de energía renovable basadas en PV generan energía, en la forma de electricidad, empleando radiación electromagnética, tal como luz solar. Las aplicaciones PV no se limitan a ningún área particular del mundo y/o ningún sector determinado de la economía. En regiones remotas del mundo, por ejemplo, la instalación fuera de la red de las fuentes PV proporciona la única fuente de electricidad disponible. En regiones altamente pobladas y/o económicamente desarrolladas, la fuente PV puede, por ejemplo, enviar electricidad a una red eléctrica para complementar y/o reducir la cantidad de energía convencional distribuida desde la red eléctrica. Una fuente PV se genera en un sistema eléctrico que contiene un dispositivo PV, tal como una célula PV o un módulo PV.

Los dispositivos PV se usan frecuentemente para convertir energía óptica en energía eléctrica. Normalmente, un dispositivo fotovoltaico se fabrica de uno o dos semiconductores con unas regiones dopadas en p y dopadas en n. La comercialización de los dispositivos PV depende de los avances tecnológicos que conducen a mayores eficacias y a menores costes de tales dispositivos. El coste de la electricidad puede reducirse significativamente usando dispositivos PV construidos a partir de semiconductores de película fina compuestos, tal como cobre, indio, galio, selenio (CIGS).

Diversas técnicas se han desarrollado para producir materiales PV de película fina. Las películas finas de aleaciones basadas en silicio amorfo pueden producirse usando deposición química de vapor (CVD). Unas películas CdTe pueden fabricarse en un número de diferentes maneras, que incluyen electro-deposición y deposición de transporte de vapor. El proceso CVD es relativamente caro y no es adecuado para semiconductores compuestos, tal como CIGS. Unas técnicas menos caras desarrolladas para CdTe tampoco están disponibles para otros materiales PV de película fina. Las películas CIGS se fabrican principalmente usando un proceso de co-evaporación elemental o un proceso en dos fases, en el que un metalizado por bombardeo de una película precursora va seguido por su selenización. El proceso de dos fases es relativamente más fácil de escalar en volumen en comparación con el proceso de co-evaporación, pero tiene sus inconvenientes, tal como una pérdida de adhesión entre la capa absorbente y la capa de contacto trasera durante la selenización.

A partir del documento US 2010/0081230 A1 se ha conocido un método y estructura para adhesión de material absorbente para células fotovoltaicas de película fina. El método incluye formar una capa de cobre que recubre una capa adhesiva intermedia y fina y forma una capa de indio que cubre la capa de cobre para formar una estructura de múltiples capas y someter la estructura de múltiples capas a un proceso de tratamiento térmico con una especie de transporte de azufre para formar un material de aleación de disulfuro, indio y cobre.

El documento US 2009/0250722 A1 divulga un método para producir un dispositivo semiconductor de película fina usando un proceso llamado Deposición Física de Diana Reaccionada (RTPD) en el que una pluralidad de materiales semiconductores en bruto sufren un proceso de pre-reacción para formar un material diana semiconductor compuesto homogéneo.

El documento US 2010/0108503 A1 describe la fabricación de una estructura diana para metalizar por bombardeo atómico para depositar películas de calcogenuro semiconductoras por medio de metalurgia en polvo o lingotes, en el que la diana para metalizar por bombardeo atómico incluye un cuerpo diana que comprende al menos una aleación de calcogenuro con una alta pureza.

55 **Sumario**

De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un método para producir una película de material compuesto. El método incluye las etapas del proceso de acuerdo con la reivindicación 1,

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un proceso para producir una célula solar de película fina.

65 La Figura 2 muestra una configuración de sustrato de una célula solar de película fina.

La Figura 3 muestra una configuración de superestrato de una célula solar de película fina.

La Figura 4 muestra una formación en múltiples fases de una película fina compuesta binaria.

5 La Figura 5 muestra una formación en múltiples fases de una película fina compuesta ternaria.

La Figura 6 muestra una formación en múltiples fases de una película fina compuesta CIGS.

La Figura 7 muestra un proceso para deposición de una película CIGS*.

10

La Figura 8 muestra un proceso de selenización de una película CIGS*.

Descripción detallada

15 En la siguiente descripción detallada, numerosos detalles específicos se exponen para proporcionar un entendimiento exhaustivo de realizaciones ejemplares u otros ejemplos descritos en el presente documento. Sin embargo, se entenderá que estas realizaciones y ejemplos pueden practicarse sin los detalles específicos. En otros casos, unos métodos, procedimientos, componentes y circuitos bien conocidos no se han descrito en detalle, para no oscurecer la siguiente descripción.

20

La Figura 1 ilustra un ejemplo de un proceso para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico (PV) de película fina 200 mostrado en la Figura 2. Este proceso incluye varias etapas que se inician con la preparación del sustrato. El sustrato 210 puede ser una lámina de vidrio, un papel metalizado o una película de plástico. La primera capa de contacto 220 puede depositarse sobre el sustrato 210 usando un proceso de metalizado por bombardeo. El primer contacto puede funcionar como el contacto trasero y contener metales, tal como molibdeno (Mo) u óxidos de conducción transparentes (TCO), tal como óxido de estaño (SnO_2). La siguiente etapa de procesamiento opcional puede incluir un proceso de trazado con láser, en el que la primera capa de contacto se divide en varias regiones eléctricamente desconectadas que a su vez definen células PV individuales. Posteriormente, una capa fina absorbente 230 se deposita en la parte superior de la primera capa de contacto 220 usando un proceso de deposición de múltiples fases, que se describirá en detalle a continuación. El material absorbente puede basarse en CIGS, CdTe, a-Si, semiconductores orgánicos y otros semiconductores de película fina. Una fina capa de otro material semiconductor puede entonces depositarse mediante un proceso de metalizado por bombardeo, por ejemplo, para proporcionar una capa de ventana 240, formando así una confluencia pn con la capa absorbente 230 por debajo. Un procesamiento adicional opcional puede incluir un proceso de trazado mecánico, en el que las capas absorbente y de ventana se dividen en varias regiones eléctricamente desconectadas que a su vez definen células PV individuales. Posteriormente a estas etapas, una segunda capa de contacto 250 se produce para crear un dispositivo PV 200 de funcionamiento. El segundo contacto puede funcionar como el contacto delantero y contener TCO, tal como óxido de estaño e indio (ITO) u óxido de zinc dopado con Al (AZO). Además, este proceso de fabricación puede incluir diversas etapas posteriores tal como el trazado mecánico adicional, deposición de contactos de red metálicos, revestimiento anti-reflejos, laminación, envasado, etc.

25

30

35

40

El proceso de fabricación de la Figura 1 puede modificarse para producir el dispositivo PV de película fina 300 ilustrado en la Figura 3. En el proceso modificado, la deposición de la capa de ventana precede a la deposición de capa absorbente. En este caso, el dispositivo PV 300 incluye el sustrato 310, la primera capa de contacto 320, la capa de ventana 330, la capa absorbente 340 y el segundo contacto 350. El primer contacto puede funcionar como el contacto delantero y el segundo contacto puede funcionar como el contacto trasero.

45

Tal como se ha mencionado previamente, las capas absorbentes 230 y 340 pueden formarse usando un proceso de múltiples fases, un ejemplo de lo cual se muestra en la Figura 4. En primer lugar, se produce una película con una composición química AB_{1-z} , que puede ser similar o estar cerca de la composición química de un semiconductor PV compuesto AB, donde A y B son diferentes elementos químicos y A puede ser también una aleación de diferentes elementos químicos. El valor de $(1-z)$, donde z es la deficiencia química del elemento B, puede definirse como la relación entre el contenido del elemento B inicial y el contenido del elemento B final; z puede estar en el intervalo de 0,05 a 0,95, preferentemente en el intervalo de 0,15-0,4.

50

55

Es generalmente preferente que el semiconductor compuesto AB sea suficientemente estequiométrico y que de esta manera tenga una estructura cristalina de única fase a temperatura ambiente. Por otro lado, el material compuesto AB_{1-z} puede ser no estequiométrico y de esta manera contener diferentes fases cristalinas. En este último caso, la composición AB_{1-z} se refiere a la composición promediada por el volumen de la película fina depositada. El material compuesto AB_{1-z} también puede diferenciarse del semiconductor compuesto AB en sus propiedades físicas, por ejemplo, puede ser un conductor eléctrico en lugar de un semiconductor.

60

El material compuesto AB_{1-z} en la película puede ser una mezcla de sus elementos constituyentes, por ejemplo una mezcla de polvos finos de elementos A y B, respectivamente, en el que el tamaño de partículas característico puede ser menor de un micrómetro, preferentemente en el intervalo de 5-50 nm. Es preferente sin embargo que el material compuesto AB_{1-z} sea un material totalmente reaccionado y químicamente estable que no sea solo una mezcla de

65

sus elementos constituyentes. En este material, se forman uniones químicas entre sus diferentes elementos y su composición química y su estructura cristalina pueden ser sustancialmente homogéneas desde escalas grandes a muy pequeñas (algunos nm).

5 En la primera etapa mostrada en la Figura 4 una película fina que comprende el semiconductor AB_{1-z} puede depositarse de acuerdo con la presente invención mediante un proceso de metalizado por bombardeo. Por ejemplo, un material de masa antes de la reacción que tiene una composición química AB_{1-z} puede dispersarse y depositarse sobre un sustrato en la forma de una película fina que tiene sustancialmente la misma composición química AB_{1-z} . En la segunda etapa, un proceso de reacción química residual se produce en la película cuando se coloca en una atmósfera de vapor que contiene el elemento B. Como resultado de la reacción química, una película absorbente PV se produce con la composición química AB.

15 Este proceso antes mencionado también es aplicable a materiales semiconductores compuestos que comprenden más de dos elementos químicos constituyentes. Por ejemplo, en el caso de una película semiconductor ternaria, una película que tiene una composición química ABC_{1-z} se deposita primero sobre un sustrato. Posteriormente, una reacción química residual se usa para cambiar la composición química de la película a ABC. Los elementos químicos A, B y C pueden, por ejemplo, ser elementos químicos de los grupos I, III y VI, respectivamente. Los elementos del grupo I incluyen tales elementos tales como Cu, Ag y Au, los elementos del grupo III incluyen Al, In, Ga y Ti, mientras que los elementos del grupo VI incluyen S, Se y Te. En este caso, el semiconductor compuesto ABC puede, por ejemplo, ser $CuInSe_2$. Además, pueden usarse elementos químicos de otros grupos, por ejemplo Sn del grupo IV.

25 De manera similar, el proceso de múltiples fases descrito antes puede usarse con semiconductores cuaternarios y otros materiales que comprenden más de cuatro elementos. Por ejemplo, en el anterior ejemplo del semiconductor compuesto ternario $CuInSe_2$, los elementos químicos del grupo I, el grupo III o el grupo VI pueden sustituirse parcialmente por diferentes elementos del mismo grupo. Por ejemplo, Cu puede sustituirse parcialmente por Ag, In puede sustituirse parcialmente por Ga y Se puede sustituirse parcialmente por S. Tal sustitución no altera la estructura cristalina básica del material y por tanto no produce ningún defecto cristalino asociado. Esto se usa frecuentemente para cambiar las propiedades electrónicas y ópticas del material, por ejemplo, para incrementar la anchura de banda óptica en $CuInSe_2$ se puede sustituir In total o parcialmente por Ga.

35 El proceso de formación en múltiples fases es particularmente aplicable a materiales semiconductores compuestos que comprenden más de dos elementos químicos constituyentes. Para la formación de materiales compuestos que tienen múltiples elementos constituyentes con deficiencias de composición, el proceso de múltiples fases puede incluir múltiples etapas de reacción residual, correspondiendo cada una a un elemento deficiente específico. Por ejemplo, en el caso de una película de material compuesto ternario, una película que tiene una composición química inicial $AB_{1-y}C_{1-z}$ se deposita primero sobre un sustrato, donde los elementos B y C son deficientes. Posteriormente, varias etapas de reacción química residual se usan para cambiar la composición química de la película depositada a ABC tal como se muestra en la Figura 5. En la primera etapa de reacción residual, una cantidad adicional y de elemento B se proporciona para producir una película con una composición intermedia ABC_{1-z} . En la segunda etapa de reacción residual, una cantidad adicional z de elemento C se proporciona para producir una película con la composición final ABC. Esto también puede ser posible para combinar múltiples reacciones residuales en una única etapa de procesamiento, donde más de un único elemento se añade a la composición química (p. ej., B y C en el anterior ejemplo).

45 La Figura 6 muestra un ejemplo de un proceso de formación de múltiples fases que emplea una película CIGS. En la primera etapa, una película fina CIGS* se produce con una composición química $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_{2(1-z)}$, que está cerca de la composición química de un semiconductor PV compuesto $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_2$. El contenido x de Cu puede estar en el intervalo de 0,6 a 1,0, y preferentemente en el intervalo de 0,8-0,95. El contenido y de Ga, que determina la anchura de banda óptica CIGS, puede estar en el intervalo de 0,1-1,0, y preferentemente en el intervalo de 0,2-0,35. La deficiencia z de Se puede estar en el intervalo de 0,1-0,9, y preferentemente en el intervalo de 0,5-0,85. En la segunda etapa, un proceso de selenización residual se usa para inducir las reacciones químicas adicionales en la película depositada para ajustar por tanto la composición química de la película para que tenga la composición $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_2$.

55 La Figura7 muestra esquemáticamente un método para la deposición de películas finas de CIGS*. La película de CIGS* puede depositarse mediante metalizado por bombardeo desde una o más dianas (721, 722, 723 y 724). Los materiales diana incluyen compuestos totalmente reaccionados, tales como $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_{2(1-z)}$. En este proceso de deposición, puede usarse un sustrato plano rígido 710 que se ha preparado y procesado antes de la deposición como se ha descrito antes. Como alternativa, en un sistema de deposición de rodillo a rodillo puede usarse un sustrato flexible. Un sistema de deposición de vacío 720 puede emplear, por ejemplo, una herramienta de metalizado por bombardeo de magnetrón para depositar una película fina de CIGS* 730 en el sustrato. Un metalizado por bombardeo de magnetrón DC puede usarse para dianas eléctricamente conductoras tales como aleaciones metálicas, que es un proceso más rápido en comparación con el metalizado por bombardeo RF que se usa normalmente con dieléctricos.

La Figura 8 muestra esquemáticamente un método para la etapa de selenización residual, en el que una película fina de CIGS* en un sustrato 810 que tiene la composición inicial $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_{2(1-z)}$ se transporta primero a la cámara 820. Un gas que contiene Se, tal como H_2Se o Se_2 , se suministra a la cámara 820 y la película en el sustrato 810 se calienta. En estas condiciones, los átomos de Se, se dispersan en la película para completar la formación de la película de CIGS 830, que tiene la composición final $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_2$. La reacción química puede controlarse mediante temperatura y tiempo. Por ejemplo, la selenización residual puede lograrse usando temperaturas en el intervalo de 400 °C a 550 °C y un tiempo de reacción en el intervalo de 5 a 30 minutos. El tiempo de reacción puede elegirse para permitir que una cantidad suficiente de Se (en proporción con la deficiencia de Se) se difumine y reaccione con el resto de los elementos en la película. La selenización y otras reacciones similares, tal como por ejemplo sulfurización, en condiciones apropiadas de temperatura y presión pueden ser autolimitativas. Esto implica que tras la formación de un compuesto estequiométrico de $Cu_xIn_{1-y}Ga_ySe_2$, se detiene una incorporación adicional de Se a la película y la reacción de selenización termina. Un ejemplo de condiciones apropiadas para tal reacción de autolimitación puede ser una temperatura de procesamiento suficientemente alta, en la que los calcógenos, que superan la estequiometría y no se unen químicamente con otros constituyentes de la película, pueden exhibir una presión de vapor parcial significativa y pueden preferentemente perderse desde la película mediante vaporización. Esto es particularmente conveniente en la fabricación a gran escala, donde los procesos que necesitan menos control son menos caros, más fiables y de esta manera más atractivos. Después de la selenización residual, la película de CIGS está totalmente reaccionada, formando una estructura policristalina de calcopirita con una cantidad mínima de defectos cristalinos asociados con deficiencias de sus elementos constituyentes (Se en particular).

De acuerdo con la presente invención, el proceso de deposición de película fina de múltiples fases puede aplicarse a una variedad de otros materiales compuestos. Los ejemplos incluyen:

$Cu_xIn_{1-y}Ga_yS_{2z}Se_{2(1-z)}$. Primero, una película fina se produce en un proceso PVD con una composición química $Cu_xIn_{1-y}Ga_yS_{2z}Se_{2(1-z)}$. El contenido x de Cu puede estar en el intervalo de 0,6 a 1,0, preferentemente en el intervalo de 0,8-0,95. El contenido y de Ga puede estar en el intervalo de 0,05-1,0, preferentemente en el intervalo de 0,1-0,3. El contenido z de S puede estar en el intervalo de 0,0-1,0, mientras que la deficiencia z1 de Se puede estar en el intervalo de 0,1-1,0 por lo que $z1 > z$. En segundo lugar, un proceso de selenización residual se usa para ajustar la composición química de la película a $Cu_xIn_{1-y}Ga_yS_{2z}Se_{2(1-z)}$. Para este compuesto puede usarse una selenización residual, sulfurización o una combinación de los dos procesos (p. ej., empleando vapores tanto de S_2 como de Se_2) en las últimas fases del proceso de deposición.

$Cu_{x1}Ag_{x2}In_{1-y}Ga_ySe_2$. En primer lugar, se produce una película fina en un proceso PVD con una composición química $Cu_{x1}Ag_{x2}In_{1-y}Ga_ySe_{2(1-z)}$. El contenido x1 de Cu y el contenido x2 de Ag pueden estar en el intervalo de 0,1 a 1,0, por lo que $x1+x2 < 1$. El contenido y de Ga puede estar en el intervalo de 0,05-1,0, preferentemente en el intervalo de 0,1-0,35. La deficiencia z de Se puede estar en el intervalo de 0,1-0,9, preferentemente en el intervalo de 0,5-0,85. En segundo lugar, un proceso de selenización residual se usa para ajustar la composición química de la película a $Cu_{x1}Ag_{x2}In_{1-y}Ga_ySe_2$.

Estos y otros materiales compuestos adecuados también pueden incluir dopantes menores que tienen concentraciones relativamente pequeñas y de esta manera no alteran significativamente la composición química general y la estructura cristalina asociada. Por ejemplo, los compuestos de CIGS pueden incluir de 0,01-0,3 de % atómico de sodio (Na), lo que facilita el crecimiento de grano de películas de CIGS y también mejora sus propiedades eléctricas. En este caso Na puede añadirse al material en masa y después transferirse a la película con otros elementos de CIGS durante la deposición. Además, en la deposición inicial de una película fina, sus constituyentes pueden incluir elementos químicos temporales que pueden retirarse de la película durante las posteriores etapas de procesamiento. Por ejemplo, tal proceso de deposición puede implicar uno de los compuestos de óxido, es decir, CuO , In_2O_3 y Ga_2O_3 , donde el oxígeno puede retirarse posteriormente mediante reducción química usando gas de hidrógeno.

El proceso de formación de película fina de múltiples fases proporciona varias ventajas sobre los procesos de formación de película existentes. Las reacciones químicas residuales en la película depositada permiten un control más flexible de la morfología de la película. Específicamente, se promueve el crecimiento de grano policristalino y la fusión de granos. La expansión volumétrica de la película asociada con estas reacciones químicas retira las burbujas y mejora el transporte eléctrico entre los granos. También se conoce que la adhesión entre capas puede estar comprometida por la exposición de la película a las altas temperaturas normalmente requeridas por las reacciones químicas en los procesos de deposición existentes. El proceso de múltiples fases puede mejorar la adhesión entre la capa absorbente y la primera capa de contacto reduciendo sustancialmente la cantidad de reacciones químicas necesarias en la película tras la deposición.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una película de un material compuesto que comprende las etapas de proporcionar un sustrato;
- 5 depositar una película en el sustrato usando un material totalmente reaccionado, en el que la película depositada y el material totalmente reaccionado tienen una primera composición química que incluye al menos un primer elemento químico y al menos un segundo elemento químico;
- 10 en el que dicha etapa de deposición de la película comprende las etapas de preparar el material totalmente reaccionado desde dicho al menos un primer elemento químico y dicho al menos un segundo elemento químico, formar al menos una diana de metalizado por bombardeo desde el material totalmente reaccionado y metalizar por bombardeo el material totalmente reaccionado sobre el sustrato;
- 15 en el que dicha primera composición química comprende Cu, In, Ga y Se y el que dicho al menos un segundo elemento químico se selecciona de entre Se, S y Te; habiendo reaccionado previamente el material totalmente reaccionado para formar uniones químicas entre los diferentes elementos químicos;
- 20 inducir al menos una reacción química en la película depositada usando una fuente que contiene el al menos un segundo elemento químico para incrementar por tanto el contenido del al menos un segundo elemento químico en la película depositada por lo que la película depositada tiene una segunda composición química; en el que el contenido del al menos un segundo elemento químico en la segunda composición química es mayor que el contenido del al menos un segundo elemento químico en la primera composición química para producir una película estequiométrica que tiene una única fase cristalina.
2. Un método de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un segundo elemento químico comprende una pluralidad de elementos químicos.
- 25 3. Un método de la reivindicación 1, en el que dicho sustrato comprende una primera capa de contacto.
4. Un método de la reivindicación 1, en el que el contenido del al menos un segundo elemento químico en la segunda composición química es mayor que el contenido del al menos un segundo elemento químico en la primera composición química en al menos un 10 %.
- 30 5. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha al menos una reacción química se produce a una temperatura de al menos 400 °C.
- 35 6. Un método de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de inducción de al menos una reacción química incluye exponer la película a un vapor que incluye el al menos un segundo elemento químico.

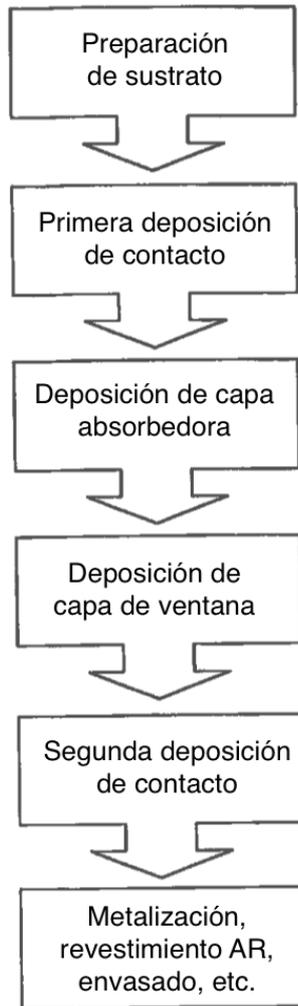


Figura 1

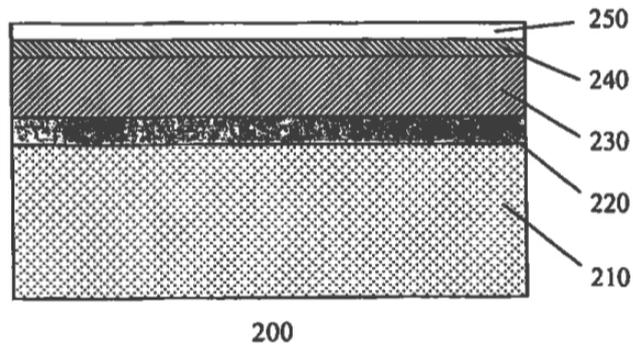


Figura 2

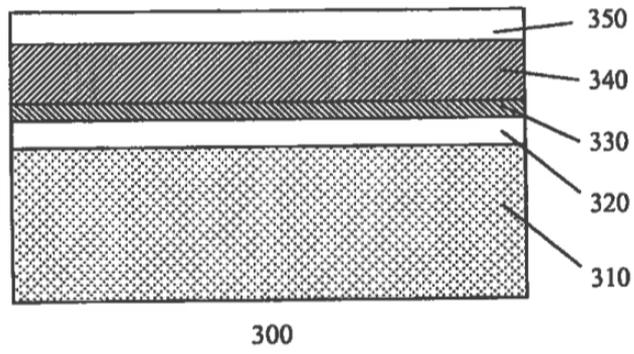


Figura 3

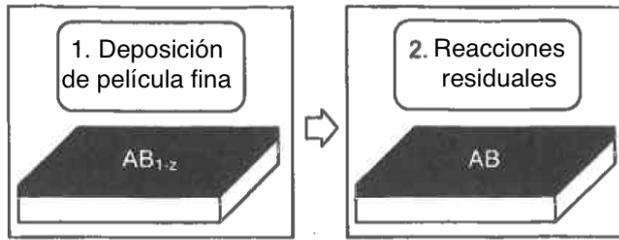


Figura 4

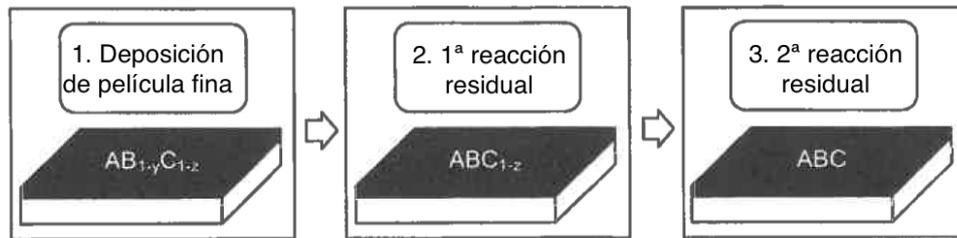


Figura 5

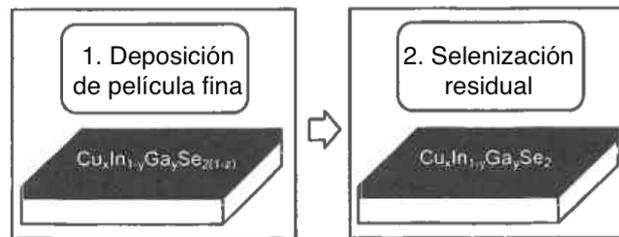


Figura 6

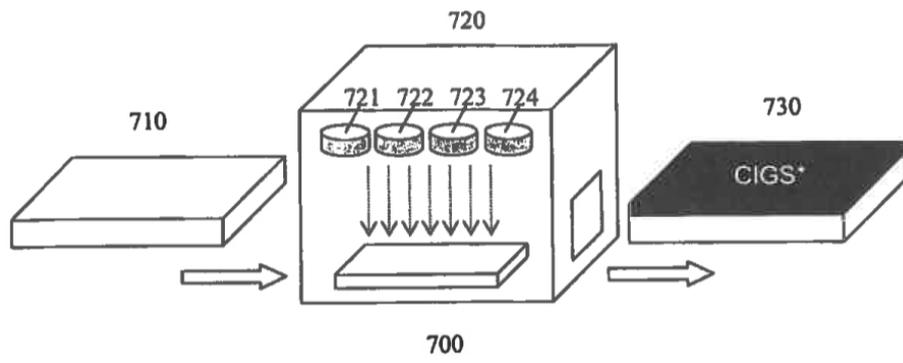


Figura 7

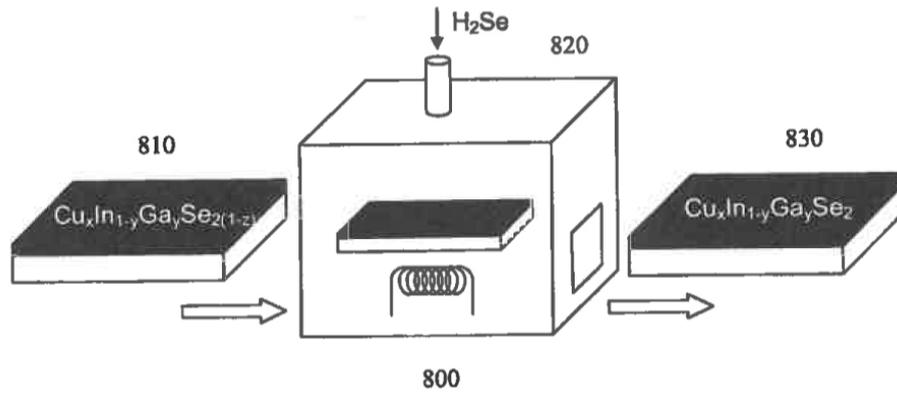


Figura 8