



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 134 164**

⑫ Número de solicitud: 009702565

⑬ Int. Cl.⁶: G01J 3/18

G01N 21/63

G01N 21/74

H01L 31/18

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **10.12.1997**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.1999**

Fecha de concesión: **29.03.2000**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **16.05.2000**

⑱ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.05.2000

⑲ Titular/es: **Universidad de Málaga**
Plaza de El Ejido s/n
29071 Málaga, ES

⑳ Inventor/es: **Laserna Vázquez, José Javier;**
Martín Jiménez, Francisco;
Pots, Sander y
Hidalgo Núñez, Montserrat

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Método computerizado de análisis mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser para el control de calidad de células solares.**

㉓ Resumen:

Método computerizado de análisis mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser para el control de calidad de células solares.

Mediante este método, un potente láser de nitrógeno es enfocado sobre el material a analizar y, como resultado de la interacción con la muestra, una pequeña cantidad es vaporizada (ablación), formándose sobre la superficie del sólido un plasma de elevada temperatura y gran densidad electrónica. La resolución espectral de la luz emitida por el plasma, utilizando como detector un dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional, proporciona información acerca de la composición química del material ablacionado, simultáneamente en superficie (técnica de mapeo) y en profundidad (perfiles de profundidad). Esta técnica es de utilidad para el control de calidad en la industria de la tecnología fotovoltaica y es aplicable tanto al material base como a los distintos estados de elaboración de la oblea durante la fabricación de células solares fotovoltaicas.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 134 164 B1

DESCRIPCION

Método computerizado de análisis mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser para el control de calidad de células solares.

Campo de la técnica.

La presente invención se enmarca en el campo del análisis espectroscópico de materiales sólidos. Su aplicación en la fabricación de células solares, se basa en la determinación de varios elementos químicos simultáneamente, en mapas de superficie y perfiles de profundidad. La presente técnica ha sido fundamentalmente ensayada en la producción de células solares de silicio monocristalino, la técnica mas extendida en la actualidad, pero puede ser empleada en cualquier otro proceso tecnológico de fabricación de células solares.

Introducción.

La técnica que se propone es un nuevo método que permite la obtención simultánea de información acerca de la composición química en superficie (técnica de mapeo) y en profundidad (perfiles de profundidad), en el material base y en distintos estados de elaboración de la oblea durante la fabricación de células solares fotovoltaicas.

Mediante este método (LIBS), un potente láser pulsado es enfocado sobre el material a analizar. Como resultado de la interacción con la muestra, una pequeña cantidad es vaporizada (ablación), formándose sobre la superficie del sólido un plasma de elevada temperatura y gran densidad electrónica, consistente de iones, electrones y átomos electrónicamente excitados procedentes en su mayor parte de la muestra sólida. La luz del plasma puede ser analizada espectralmente para determinar las especies emisoras que lo componen, determinando de esta forma la composición química del material ablacionado.

El pequeño tamaño del haz láser en su punto focal hace posible el microanálisis de áreas superficiales de muestra del orden de unos pocos micrómetros. Por otra parte, la resolución espectral de plasmas consecutivos formados sobre una misma área de muestra hace posible la generación de perfiles de profundidad, lo que permite caracterizar tanto en composición como en espesores, materiales multilaminados.

Las células solares comerciales, las cuales convierten aproximadamente un 17% de la energía solar en electricidad, están constituidas básicamente por un sustrato de silicio, dopado con boro en su parte más interna (capa p) y con fósforo en los primeros micrómetros de profundidad (capa n), sobre el que se encuentra depositada una fina lámina de SiO_2 . La frontera de separación entre las capas p y n es comunmente denominada unión p-n y constituye el verdadero centro activo de la célula.

La captación y conducción de los electrones producidos en la placa es posible mediante el trazado de una serie de pistas conductoras, que se encuentran clavadas sobre la superficie de la célula formando un enrejado metálico.

La reflexión de la luz solar incidente sobre la placa fotovoltaica viene reducida mediante la formación, sobre la superficie más externa del sustrato de silicio, de una capa adicional de silicio

texturado que presenta una apariencia de pirámides de base cuadrada distribuidas aleatoriamente por la placa. Sobre estas pirámides descansa una cubierta antirreflectante (comunmente TiO_2) de unas pocas decenas de micrómetros de espesor.

Las particularidades de los procesos de producción de este tipo de células solares, les hacen especialmente adecuados al empleo de esta técnica. Concretamente en el caso de la tecnología mas extendida hoy en día, la del silicio monocristalino descrita en los párrafos anteriores, existen una serie de parámetros de composición cuyo control es necesario para el correcto funcionamiento de la célula. Entre los que tienen mayor incidencia podemos citar:

1) *La realización de un control de calidad en el material a su recepción en línea de producción.*

Existen dos fuentes de contaminación del sustrato de silicio.

a) En la propia purificación del silicio hasta el grado electrónico necesario para el empleo en la fabricación de células solares, es a veces inevitable la contaminación con metales como el Fe u otros elementos. Su presencia no deseada provoca una degeneración del silicio como semiconductor.

b) El lingote ha de ser cortado en obleas de no más de 300 mm de espesor. Las obleas una vez cortadas están contaminadas con los propios elementos mecánicos del corte, así como los lubricantes empleados. Teniendo en cuenta que la unión p-n, autentico corazón de la célula, se establece en el primer micrómetro, se entiende la importancia de esta contaminación.

La técnica objeto de la presente patente se emplea en este punto como control de calidad a la recepción del material previo a su introducción en la línea de producción. Se pueden determinar los contaminantes presentes y su distribución en profundidad, lo que permite disponer la secuencia de limpieza y decapado adecuada si la contaminación resulta fundamentalmente superficial, o el rechazo del material si se muestra excesivamente contaminado, ya que esta técnica permite conocer el grado de penetración de las impurezas en la oblea muestra.

2) *Control de los procesos de dopaje y pasivado.*

Es donde se crea realmente el dispositivo electrónico productor de electricidad. La técnica puede emplearse como control de los espesores de difusión o deposición alcanzado.

3) *Control del espesor de la capa antireflectante o capas transparentes conductoras.*

Si se emplea algún compuesto depositado laminarmente como capa antireflectante, en las células de silicio monocristalino es habitual el empleo de TiO_2 en capas de pocas decenas de micrómetros como capa antireflectante no conductora, o bien se emplean finas capas de elementos metálicos para conseguir la transmisión de la luz y una buena conductividad superficial. La técnica permite medir su espesor además de realizar un análisis de su composición (perfil de profundidad). Impurezas en estas capas determinarían fundamentalmente una mayor resistividad superficial o la contaminación del dispositivo productor de la electricidad por difusión del contaminante hacia el interior de la oblea.

Hay técnicas alternativas, como la elipso-

metría, que han sido empleadas habitualmente para la determinación de espesores en láminas delgadas. La elipsometría, sin embargo, no proporciona información sobre la composición química de la superficie.

4) Control de la metalización.

El sistema mas habitual de la recogida de electrones es el trazado de una serie de pistas conductoras que han de "clavar" en la célula, y cuyo cometido es la capitación y conducción hacia el exterior de la corriente eléctrica producida en la célula. La técnica se emplea aquí tanto para el control de los componentes como de las posibles contaminaciones, en la determinación del espesor de los correspondientes hilos conductores (perfil de profundidad) y su dispersión lateral (técnica de mapa). La difusión lateral es importante cuando se emplea la propia metalización para aportar algún elemento metálico (el Al es un ejemplo) al sustrato, de forma que cambie la naturaleza semiconductora del mismo.

La técnica propuesta permite la realización de todos estos controles con una única instalación. Los resultados se obtienen de una forma prácticamente instantánea, lo que teniendo en cuenta el elevado volumen de proceso de este tipo de instalaciones, se hace esencial para la adopción de las debidas medidas correctoras.

Este trabajo proporciona un nuevo método de análisis simultáneo mediante LIBS del contenido químico, tanto en superficie como en profundidad, de las células fotovoltaicas. Para la realización del mapeo se utilizo una configuración experimental que permitía, de forma totalmente mecanizada, la coordinación entre el rastreo de la muestra en las dos direcciones del plano (con la utilización de etapas traslacionales motorizadas), la formación del plasma mediante la activación del láser para cada posición nueva del sólido, y la resolución espectral de la luz emitida por el plasma utilizando un dispositivo de acoplamiento de carga (CCD) como detector.

Estado de la técnica.

A partir de los resultados aportados por Bunsen y Kirchoff en 1861, los espectroscopistas atómicos han estado desarrollando nuevos métodos para el análisis directo de sólidos. Hoy en día, la espectroscopia láser, entre otras, ofrece una gran variedad de técnicas útiles para el microanálisis de este tipo de materiales (E.R. Denoyer, K.J. Fredeen y W. Hager, Anal. Chem. **63**, 445 (1991)).

Los métodos de microanálisis in situ deben permitir una caracterización analítica cualitativa y cuantitativa de las microregiones del sólido. Toda caracterización analítica requiere información sobre el tipo y cantidad de elementos y moléculas localizados y distribuidos en la muestra. Debido a estas exigencias, se están haciendo grandes esfuerzos en el desarrollo y la mejora de este tipo de técnicas para aumentar la resolución espacial, el poder de detección, precisión y exactitud en el análisis.

Las técnicas mas utilizadas actualmente, entre las que se pueden citar EPMA, SIMS, AES, XRF, ESCA, LAMMA o LIBS, se basan en la aplicación de haces fotónicos, electrónicos, neutrónicos e iónicos sobre la superficie de las muestras. Debido a las diferentes propiedades físicas y carac-

terísticas de estas herramientas analíticas, la información obtenida varia de un método a otro.

Electron Probe Microanalysis (EPMA).

Es la técnica más utilizada en este campo. El desarrollo de EPMA esta encaminado fundamentalmente al análisis cuantitativo de elementos del segundo periodo (B, C, N y O). Este método se basa en la excitación de la muestra mediante flujo electrónico y el posterior análisis de la emisión de rayos-X de las diferentes especies presentes en ella (R.S. Houk, "Laser Ionization Techniques for Analytical Mass Spectrometry", en *Analytical Applications of Lasers*, Ed. E.H. Piepmeier, John Wiley & Sons, Inc, 1986).

Como ventajas se pueden citar su elevada resolución espacial y excelente mapeo. Mediante EPMA se pueden alcanzar resoluciones de 1 mm tanto laterales como en profundidad y un límite de detección de 10-300 mg/g. Los inconvenientes que presenta son su moderada sensibilidad, la inducción de carga sobre las muestras y la necesidad de operar en vacío.

Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).

Esta técnica de microanálisis esta basada en la obtención de un espectro de masas, a partir de los fragmentos generados por el bombardeo de una superficie mediante un haz iónico de elevada densidad energética (N. Sheppard, "Chemical applications of Molecular spectroscopy", en *Perspectives in Modern Chemical Spectroscopy*, Ed. D.L. Andrews, Springer-Berlag Berlin Heidelberg, 1990).

Mediante SIMS pueden ser analizados todos los elementos incluido el hidrógeno, lo cual difícilmente ocurre con el resto de las técnicas mencionadas aquí. Este método ofrece resoluciones laterales del orden de 0.1-1 mm, resoluciones en profundidad de 1 mm. y un límite de detección de 0.001-1000 mg/g. Este tipo de análisis proporciona una buena información sobre la superficie de las muestras y es útil para la construcción de perfiles de profundidad.

Los principales inconvenientes que presenta son su variable sensibilidad, inducción de carga sobre las muestras y la necesidad del análisis en vacío.

X-Ray Fluorescence (XRF).

X-Ray fluorescence esta basada en el análisis de la emisión de fluorescencia inducida como consecuencia de la excitación de la muestra mediante irradiación con rayos-X. (S. Svanberg, *Atomic and Molecular spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992).

El perfil de penetración típico de la radiación en metales es del orden de 1 mm, esto hace de XRF una técnica útil para el análisis de superficies. Con fluorescencia de rayos-X se alcanzan límites de detección de 0.1-100 mg/g. Es una técnica de elevada precisión pero con una moderada sensibilidad y una pobre resolución lateral. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA).*

La espectroscopia electrónica para análisis químico consiste en la proyección de electrones procedentes de átomos, o moléculas, como consecuencia del bombardeo de la muestra mediante un haz de fotones monocromáticos de baja energía (rayos-x). Los electrones proyectados se denomi-

nan fotoelectrones (J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 1987).

Este método puede utilizarse tanto para el análisis químico cualitativo como cuantitativo. ESCA proporciona información química e información sobre la superficie de la muestra pero a una baja resolución lateral (1000 nm) y con un límite de detección de 1000-10000 mg/g. Entre las principales desventajas se encuentran su baja sensibilidad y la necesidad de trabajar en vacío. *Auger Electron Spectroscopy (AES)*.

El análisis a niveles submicrométricos (o nanométricos) es posible mediante AES a partir de la medida de la energía cinética de los electrones proyectados de la muestra sólida (denominados electrones Auger), como consecuencia del bombardeo electrónico o la absorción de rayos-X monocromáticos fotoelectrones (J.M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 1987).

AES ofrece una buena resolución lateral (50-100 nm) y una excelente resolución en profundidad (2-5 nm), estas ventajas hacen de la espectroscopia electrónica Auger la mejor técnica para el análisis de superficies a niveles micro y nanométricos. Los límites de detección alcanzados mediante esta técnica suelen ser de 1000-10000 mg/g.

Su baja sensibilidad, inducción de carga sobre la muestra y la necesidad de operar en vacío, son las desventajas mas destacadas que presenta este método.

Laser microprobe Mass Spectrometry (LAMMA).

Esta técnica se basa en la medida mediante espectrometría de masas, de los iones generados como consecuencia de la interacción de un haz láser con un material sólido. El haz transfiere energía a una región muy pequeña de la muestra, esto hace de LAMMA un método útil para el análisis de superficies. La resolución espacial alcanzada por Laser Microprobe Mass Spectrometry esta limitada a las dimensiones del cráter formado sobre el material y los límites de detección obtenidos varían entre 0.2-20 mg/g. (D.L. Andrews y M.R.S. McCoustra, "Principles and Techniques of Laser Spectroscopy", en *Perspectives in Modern Chemical spectroscopy*, Ed. D.L. Andrews, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990).

La principal ventaja que ofrece LAMMA es la posibilidad del análisis tanto de materiales conductores como no conductores, debido a que la excitación mediante un haz fotónico no induce carga sobre la superficie de las muestras. El mayor inconveniente que presenta es su baja reproducibilidad.

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS).

En 1986, Krupp Forschungsinstitut GmbH (Alemania) desarrolló un grupo de instrumentos registrado con la marca de fabrica LIESA (Laser-Induced Emission Spectral Analysis), para el análisis elemental de varios materiales sólidos y líquidos. Este método, basado en el uso de la técnica de espectroscopia de plasmas producidos por láser (LIBS), ha sido desarrollado mas recientemente por Krupp para su utilización en el control de calidad en diferentes ramas industriales tales como la producción de aceros, o el control de materias primas geológicas C.J. Lorenzen, C. Carlhoff, U. Hahn y M. Jogwich, *J. Anal. Atom.*

Spectrom. 7, 1029 (1992)).

El grupo de instrumentos LIESA esta compuesto básicamente por un láser Q-switched Nd:YAG, un analizador óptico multicanal (detector diode array), un espectrómetro y un sistema para el barrido lineal de las muestras (etapa traslacional lineal de un único eje).

La medida de la distribución elemental sobre la superficie del sólido se realiza mediante el barrido de la muestra por medio del movimiento de la etapa traslacional lineal de un único eje. Cada plasma formado sobre una superficie nueva del sólido, es detectado y transferido al ordenador. Por otra parte, el análisis de diferentes plasmas formados sobre un mismo área de superficie, hace posible la generación de perfiles de profundidad en el material analizado.

Mediante LIESA pueden ser detectados un máximo de 50 espectros por segundo. Cada pulso láser ablaciona una masa de 0.1-7 mg y un área aproximada de 0.1-6 mm². Mediante esta técnica se alcanzan límites de detección que oscilan entre 10-100 mg/g.

Explicación de los dibujos.

Figura 1a. Vista en perspectiva del equipo utilizado, con indicación de los diferentes componentes.

Figura 1b. Diagrama esquemático del equipo utilizado, con indicación de los diferentes componentes.

Componentes del sistema:

- (1) Láser pulsado de Nitrógeno
- (2) Lente plano convexa de cuarzo para el enfoque del haz láser sobre la muestra
- (3) Soporte fijado a un sistema traslacional bidimensional para colocar la muestra
- (4) Espectrógrafo indexable con tres redes de difracción
- (5) Dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional de estado sólido (CCD)
- (6) Generador de pulsos que controla al detector CCD para la adquisición de datos
- (7) Fotodiodo utilizado como trigger óptico
- (8) Beam splitter, que desvía parte del haz láser sobre el fotodiodo
- (9) Generador de pulsos para accionar el disparo de láser
- (10) Ordenador personal
- (11) Control del espectrógrafo
- (12) Láser continuo de He-Ne para visualización del punto de análisis

Figura 2a. Diagrama de flujo correspondiente a aquella parte del programa utilizado para el control del barrido óptico de las muestras, que se encarga del posicionamiento inicial del sólido al comienzo del análisis. El significado de las variables indicadas en esta figura es el siguiente:

A: Elección de posición inicial de la muestra sobre el eje Y (SI/NO)

- B: Introducción de nueva posición en Y
 C: Elección de un nuevo cambio de posición Y (SI/NO)
 D: Elección de posición inicial de la muestra sobre el eje X (SI/NO)
 E: Introducción de nueva posición en X
 F: Elección de un nuevo cambio de posición (SI/N)

Figura 2b. Diagrama de flujo correspondiente a la parte del programa utilizado para el control del barrido óptico de las muestras, encargada del proceso de muestreo e introducción de parámetros de análisis. Las variables utilizadas en esta figura tienen el siguiente significado:

- G1: Introducción del número de posiciones Y en la muestra
 G2: Introducción de la distancia de separación entre dos posiciones Y
 H1: Introducción del número de posiciones X en la muestra
 H2: Introducción de la distancia de separación entre dos posiciones X
 I: Introducción del número de pulsos láser incidentes sobre cada nueva posición
 J: Introducción de frecuencia de repetición de pulso
 K: Elección de inicio del análisis
 L: Bucle 1
 M: Bucle 2
 N: Bucle 3
 P: Variación de la posición del analito sobre el eje Y
 Q: Variación de la posición del analito sobre el eje X
 R: Retorno de la muestra a la posición inicial sobre el eje Y
 S: Elección de nueva ejecución del programa (SI/NO)

Figura 3. Diseño elemental una la célula solar, indicando sus diferentes componentes:

- (1) Pistas de Ag que se encuentran clavadas sobre la superficie de la célula.
- (2) Cubierta antirreflectante, de TiO_2 de un espesor aproximado de 40 nm.
- (3) Fina lámina de SiO_2 depositada sobre un sustrato de silicio.
- (4) Parte mas externa del sustrato de silicio (capa n), constituida por silicio dopado con fósforo.

- (5) Frontera de separación entre las capas p y n, denominada unión p-n, que constituye el centro activo de la célula.

- (6) Parte más interna del sustrato de silicio (capa p), constituida por silicio dopado con boro.

Figura 4. Distribución del contenido en plata en la célula solar, después de un pulso láser (a), dos pulsos láser (b) y tres pulsos láser (c) incidentes sobre la muestra. La intensidad de emisión se midió a $\lambda = 546.5 \text{ nm}$.

Figura 5. Distribución del contenido en silicio en la célula solar, después de un pulso láser (a), dos pulsos láser (b) y tres pulsos láser (c) incidentes sobre la muestra. La intensidad de emisión se midió a $\lambda = 634.48 \text{ nm}$.

Figura 6. Distribución del contenido en carbono en la célula solar, después de un pulso láser (a), dos pulsos láser (b) y tres pulsos láser (c) incidentes sobre la muestra. La intensidad de emisión se midió a $\lambda = 588.69 \text{ nm}$.

Figura 7. Distribución del contenido en titanio en la célula solar, después de un pulso láser (a), dos pulsos láser (b) y tres pulsos láser (c) incidentes sobre la muestra. La intensidad de emisión se midió a $\lambda = 625.7 \text{ nm}$.

Descripción de la invención.

La presente invención ofrece un método de análisis mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser, fácilmente aplicable al control de calidad en la industria de la tecnología fotovoltaica. Mediante esta técnica, puede obtenerse información sobre la calidad del material en las diferentes etapas de la producción de células solares.

El riguroso control de una serie de parámetros de composición en este tipo de dispositivos es indispensable para su correcto funcionamiento. Entre tales parámetros se puede englobar: la existencia de contaminantes distribuidos en el silicio como material base, espesores de difusión alcanzados en el proceso de dopaje para la creación de la unión p-n, presencia de impurezas y variación del espesor de capa en las cubiertas antirreflectantes, dispersión lateral y espesor en profundidad que presentan las pistas conductoras de carga, así como la existencia de contaminantes orgánicos procedentes del proceso de trazado de tales pistas, que no han sido eliminados en su totalidad.

La utilización de la espectroscopia de plasmas producidos por láser para el análisis de superficies en células fotovoltaicas, proporciona información acerca de la existencia de inhomogeneidades, impurezas y posible difusión del enrejado metálico en el resto del área activa de la placa solar. Así mismo, el análisis de los diferentes plasmas formados consecutivamente sobre un mismo área de superficie, puede ser utilizado para controlar la variación del espesor de las cubiertas antirreflectantes en diferentes puntos de la oblea esta técnica permite la realización de todos estos controles de forma instantánea, mediante la utilización de una única instalación.

Descripción del sistema

Las Figs. 1a y 1b muestran respectivamente, una vista en perspectiva y un diagrama esquemático del equipo utilizado para este trabajo.

Un láser pulsado de nitrógeno (Laser Photonic, modelo UV-12, longitud de onda 337.1 nm, duración de pulso 10 ns) (1) es enfocado sobre la muestra mediante una lente planoconvexa de cuarzo con una longitud focal $f = 45$ mm y un número- f de 1.5 (2). La energía por pulso es de 1 mJ, de la cual estimamos que sólo un 40 % alcanza la superficie del sólido. La parte central del haz láser es filtrada mediante un diafragma de iris, antes de ser enfocado sobre la célula solar.

La muestra esta colocada sobre un soporte fijado a un sistema traslacional bidimensional (3) que esta formado por la combinación de dos etapas traslacionales lineales, una de ellas (Physic Instrumente (PI) M-155.10: Posicionador lineal de 100 mm. de recorrido con motor DC; recorrido del eje: 0.5 min/rev.; resolución del motor: 0.06 mm; velocidad máxima: 0.5 mm/s; capacidad de carga: 200 N (horizontal), 50 N (vertical)) para movimiento vertical, y la segunda (Physic Instrumente (PI) M-125.10: Posicionador lineal de 25 mm de recorrido con motor DC; recorrido del eje: 0.5 mm/rev.; resolución del motor: 0.06 mm; capacidad de carga: 200 N (horizontal), 50 N (vertical)) para movimiento horizontal. Para el movimiento de todo el sistema traslacional se utiliza un controlador de motores (Physic Instrumente (PI) C-832.00; dos canales independientes de salida para motores DC de 6 W; entradas para cables C-815.61 de 6 + 4 líneas).

Para la visualización del punto de análisis sobre la muestra se utiliza un láser continuo de He-Ne (Laser Quanta, Optoelectrónica, longitud de onda 632.8 nm) (12) cuyo haz se encuentra perfectamente coalineado con aquel procedente del láser de nitrógeno.

La emisión del plasma formado sobre la muestra es colectado hacia la rendija de entrada de un espectrógrafo indexable con tres redes de difracción: 300, 600 y 1800 grooves/mm (Acton Research Corporation, modelo SpectraPro 275, Czerny-Turner; F13.8) (4) centrado a una longitud de onda de 590 nm. Con esta configuración experimental, el eje del plasma se dispone perpendicularmente a la rendija de entrada del espectrógrafo. La colección de la luz se realiza mediante una lente biconvexa de vidrio con una longitud focal de 35 mm y un número- f de 1.4. La dispersion lineal reciproca del espectrógrafo con la red de 300 grooves/mm es de 12 nm/mm, dando para el detector utilizado una cobertura de 116.4 nm. Las dimensiones de la rendija de entrada al espectrógrafo son de 15 mm de altura por 20 mm de anchura. La muestra se encuentra situada a una distancia aproximada de 12 cm de la lente de colección, siendo la separación entre la lente y la rendija del espectrógrafo de 5 cm. En estas condiciones, la magnificación óptica es de 0.4.

Para detectar la imagen del plasma se utiliza un dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional de estado sólido (CCD) (EG&G PAR, Thomson CFS, THX-31159A) (5). El detector CCD esta formado por 512 x 512 elementos de 19 mm x 19 mm cada uno. El área activa es de 9.7 mm x 9.7 mm. La eficiencia cuántica del CCD a 590 nm es de 38 %. El CCD esta enfriado a $-60 \pm 1^\circ\text{C}$ mediante un sistema Peltier. A

esta temperatura la corriente oscura en el detector es de 10 fotoelectrones/pixel/segundo y el readout noise de 4-5 electrones por registro. Un generador de pulsos (Hewlett Packard, modelo 4004A) (6) controla al CCD para la adquisición de datos. El generador de pulsos es accionado ópticamente mediante un fotodiodo (7) sobre el cual incide una parte del haz láser que ha sido desviado del resto mediante un beam splitter (8). El disparo del láser es accionado externamente mediante otro generador de pulsos (Stanford Research Systems, Inc. Modelo DG535) (9). Se utiliza un tiempo de adquisición de 100 ms para la integración de la imagen del plasma.

El funcionamiento del detector esta controlado por un ordenador personal (10) con el software OMA Spec 4000 (copyright de EG&G Instruments). El barrido óptico de la superficie de la muestra esta regulado por el ordenador mediante un programa que controla al sistema traslacional y generador de pulsos el cual, a su vez, dispara el láser y la adquisición de datos. Este programa esta realizado en Turbo C + +, de Borland y no requiere capacidades especiales de la maquina. Tanto el generador de pulsos como el control del espectrógrafo (11) están conectados al ordenador personal mediante una tarjeta IEEE-488 general-purpose interface bus (GPIB).

El control computerizado de todo el equipo viene dado por un PC compatible, sobre el que corren bajo entorno Windows en sendas ventanas DOS, el programa OMA Spec 4000 para la adquisición de datos y el programa Turbo C + + para el barrido óptico. Ambos programas funcionan en compartición de tiempo (time-sharing).

Barrido Optico de la Superficie de la Muestra.

El muestreo óptico de la superficie de la célula solar se consigue combinando los procesos de movimiento del sistema traslacional e inducción de plasma sobre el sólido mediante disparo láser. De la coordinación de estos dos procesos se encarga un programa realizado en Turbo C + +, cuyo funcionamiento se detalla mediante el diagrama de flujo de las figs. 2a y 2b.

El diseño del programa permite tanto el barrido superficial de la muestra como su análisis en profundidad, consiguiéndose este último mediante la generación de varios pulsos láser para una misma posición de las etapas traslacionales.

La fig. 2a muestra el diagrama de flujo correspondiente a aquella parte del programa que se encarga del control del posicionamiento inicial de la muestra para el comienzo del análisis. Una vez definida la posición de partida sobre la superficie del sólido, pueden introducirse los diferentes parámetros relativos a las condiciones deseadas para el barrido óptico de la placa solar. En la fig. 2b se representa el diagrama de flujo correspondiente a la parte del programa encargada del proceso de muestreo e introducción de parámetros de análisis. El significado de las variables indicadas en estas figuras está descrito en el apartado "Explicación de los Dibujos".

Las variables G2 y H2, permiten introducir la distancia deseada entre dos puntos consecutivos de análisis sobre la superficie de la muestra. La amplitud del barrido, tanto en la dirección vertical como en la horizontal, es controlada mediante

los valores introducidos para los parámetros G1 y H1. El número de pulsos incidentes sobre cada posición XY del sólido es el responsable de la realización del estudio de profundidad, las condiciones de este último análisis pueden variarse desde el programa mediante la introducción de la variable I.

La toma de datos mediante el detector es simultaneada con el barrido óptico. Esto es posible debido a la ejecución conjunta bajo entorno Windows, de los programas encargados de ambos procesos. Según esto, cada uno de los plasmas formados sobre el sólido es detectado por el CCD y transferido al ordenador. Los espectros almacenados mediante un único barrido de la célula solar proporcionan información sobre su composición química, tanto en superficie como a distintos niveles de profundidad.

Análisis de Datos.

La luz del plasma formado como consecuencia de la interacción láser-materia, puede ser analizada espectralmente para determinar las especies emisoras. Según esto, la variación en la composición química de distintos puntos de la superficie de una célula solar, podrá ser detectada mediante la medida de los cambios producidos en sus correspondientes espectros de emisión.

La ventana espectral escogida para el análisis de placas fotovoltaicas abarca un rango de longitudes de onda que se extiende desde 533 nm a 647 nm. En este intervalo pueden ser observadas simultáneamente las líneas espectrales de todos los componentes químicos de interés para nuestro estudio. La presencia o ausencia de cualquiera de estas líneas (Ti, C, Ag, o Si), dará información sobre la existencia de ese compuesto en un punto localizado de la muestra. De la misma forma, una variación en la intensidad de emisión indicará un cambio en la concentración de la especie analizada.

La generación de mapas de superficie se consigue mediante la medida de la intensidad de emisión para cada uno de los puntos de análisis. Esta imagen proporciona información sobre la localización y distribución de cada una de las sustancias presentes en la región estudiada. De la misma forma, la generación de perfiles de profundidad se consigue analizando los espectros correspondientes a sucesivos plasmas formados sobre un mismo área de superficie. El procesado de datos para la generación de este tipo de imágenes es realizado con un ordenador personal mediante el software Standford Graphics 3.0; Visual Numerics, Inc. Copyright(c) 1991-1994 VNI.

Ventajas de la técnica.

Mediante el método de espectroscopia de plasmas producidos por láser, las muestras son analizadas sin necesidad de una preparación previa y en ausencia de cualquier dispositivo físico en contacto con ellas, esto reduce considerablemente el tiempo empleado en el proceso así como el riesgo de contaminación. La utilización de luz para el muestreo en lugar de iones o electrones permite el análisis tanto de materiales conductores como no conductores sin peligro de inducción de carga sobre las muestras. Estas características junto con la posibilidad de operar sin necesidad de vacío, son las ventajas mas destacadas que ofrece el mi-

croanálisis LIBS.

El análisis de placas solares mediante Laser-Induced Breakdown Spectroscopy proporciona resoluciones laterales del orden de 10 mm y una resolución en profundidad de 0.004 mm. Estos valores se sitúan entre aquellos alcanzados por la técnica ESCA (1000 mm, lateral, 0.5-10 mm en profundidad) y los obtenidos mediante AES (0.05 mm lateral, 0.1 mm en profundidad).

La presente invención introduce una serie de mejoras con respecto al método LIESA desarrollado por Krupp para el control de calidad en la producción de aceros. Entre las diferencias mas destacadas se pueden citar:

- Inducción de plasma mediante la utilización de un láser de nitrógeno. La energía/pulso alcanzada por este láser es de aproximadamente 1 mJ de la cual, sólo un 40 % incide sobre la superficie de la muestra. Estas condiciones permiten obtener una mayor resolución en profundidad que la conseguida mediante el uso de láseres mas energéticos.
- El sistema de barrido óptico utilizado en este trabajo permite el análisis tridimensional del sólido. La generación de mapas de superficie y perfiles de profundidad se consigue de forma simultánea, mediante un único muestreo sobre la superficie de la célula.
- Control computerizado de todo el equipo de análisis. Los procesos de toma de datos y barrido óptico se controlan simultáneamente mediante la ejecución conjunta de ambos programas bajo entorno Windows.
- Utilización de un dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional (CCD) para la detección de la luz emitida por el plasma. Este tipo de dispositivo ofrece una mayor sensibilidad, mejor SNR y un rango dinámico mas amplio que los alcanzados por los photodiode arrays utilizados comúnmente en el análisis espectroscópico.

Ejemplo.

El esquema de la fig. 3 muestra el diseño elemental de la célula solar utilizada para la generación de este ejemplo. Sobre un sustrato de silicio, dopado con boro en su parte mas interna (capa p) (6) y con fósforo en los primeros micrómetros de profundidad (capa n) (4), se encuentra depositada una fina lámina de SiO₂ (3) sobre la que descansa una cubierta antirreflectante de TiO₂ de un espesor aproximado a 40 nm (2). La frontera de separación entre las capas p y n, denominada comúnmente unión p-n (5), constituye el verdadero centro activo de la célula. La captación y conducción de la electricidad producida en la placa es posible mediante el trazado de una serie de pistas de Ag que se encuentran clavadas sobre la superficie de la misma (1).

La muestra fue colocada sobre la etapa traslacional bidimensional para su muestreo óptico en las direcciones X e Y representadas en la fig. 3. Los parámetros de análisis escogidos para este ejemplo fueron los siguientes:

Número de intervalos sobre el eje Y = 80
 Distancia de separación entre posiciones
 Y = 0.2 mm
 Número de intervalos sobre el eje X = 8
 Distancia de separación entre posiciones
 X = 0.25 mm

En estas condiciones, el número de puntos totales de análisis resultaron en $N = 729$, abarcando este estudio una superficie aproximada de muestra analizada correspondiente a $S = 32 \text{ mm}^2$.

El número de pulsos láser incidentes sobre cada nueva posición XY fue fijado en 3, lo que permitió un breve estudio de la variación de composición de la célula en profundidad.

Los datos obtenidos en este análisis fueron procesados mediante el software Stanford Graphics para la generación de mapas de superficie de los distintos componentes de interés. La fig. 3 muestra un ejemplo de la distribución espacial de la intensidad de emisión de Ag (arriba) y su relación con la posición real de las pistas

conductoras sobre la superficie de la célula solar (abajo).

El estudio se encaminó fundamentalmente a la observación de la distribución espacial de plata, carbono, silicio y titanio presentes en la célula solar mediante la generación de mapas de superficie a distintos niveles de profundidad para cada uno de estos componentes. Los resultados obtenidos se muestran en las figs. 4 a 7. La fig. 4 representa la distribución del contenido en plata después de un pulso láser (a), dos pulsos láser (b) y tres pulsos láser (c) incidentes sobre la muestra. La intensidad de emisión fue medida a $\lambda = 546.5 \text{ nm}$. Este mismo estudio se realizó para silicio ($\lambda = 634.48 \text{ nm}$) en la fig. 5, carbono ($\lambda = 588.69 \text{ nm}$) en la fig. 6 y titanio ($\lambda = 625.7 \text{ nm}$) en la fig. 7.

Un análisis más detallado de la distribución de intensidades de emisión de TiO_2 a distinto número de pulsos láser, proporcionaría información sobre la variación del espesor de la capa antirreflectante para diferentes posiciones de la placa fotovoltaica (generación de perfiles de profundidad).

REIVINDICACIONES

1. Método computerizado de análisis mediante espectroscopia de plasmas producidos por láser, para el control de calidad de células solares, y configuración experimental necesaria para su realización, consistente en que un potente láser de nitrógeno es enfocado sobre el material a analizar y, como resultado de la interacción con la muestra, una pequeña cantidad es vaporizada (ablación), formándose sobre la superficie del sólido un plasma de elevada temperatura y gran densidad electrónica. La resolución espectral de la luz emitida por el plasma, utilizando como detector un dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional (CCD), proporciona información acerca de la composición química del material ablacionado, simultáneamente en superficie (técnica de mapeo), lo que permite la determinación de impurezas y posible difusión del enrejado metálico en el área activa de la célula, y en profundidad (perfiles de profundidad), lo que permite analizar el espesor de las cubiertas antirreflectantes, siendo aplicable tanto al material base como a los distintos estados de elaboración de la oblea durante la fabricación de células solares fotovoltaicas.

2. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque un láser pulsado de Nitrógeno, con una longitud de onda 337.1 nm y una duración de pulso 10 ns, es enfocado sobre la muestra mediante una lente planoconvexa de cuarzo con una longitud focal $f = 45$ mm. y un número-f de 1.5. La parte central del haz láser es filtrada mediante un diafragma de iris, antes de ser enfocado sobre la célula solar y la energía del pulso es de 1 mJ, de la que sólo un 40% alcanza la superficie del sólido, consiguiendo con estas condiciones obtener una mayor resolución en profundidad que la conseguida mediante el uso de láseres más energéticos.

3. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque la muestra se coloca sobre un soporte fijado a un sistema traslacional bidimensional que está formado por la combinación de dos etapas traslacionales lineales, una de ellas para movimiento vertical (posicionador lineal de 100 mm de recorrido con motor DC, recorrido del eje 0.5 mm/rev., resolución del motor 0.06 μ m, velocidad máxima 0.5 mm/s, capacidad de carga 200 N horizontal y 50 N vertical) y la segunda para movimiento horizontal (posicionador lineal de 25 mm. de recorrido con motor DC, recorrido del eje 0.5 mm/rev., resolución del motor 0.06 μ m, capacidad de carga 200 N horizontal y 50 N vertical), utilizándose para el movimiento de todo el sistema traslacional un controlador de motores con dos canales independientes de salida para motores DC de 6 W y entradas para cables de 6 + 4 líneas.

4. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque para la visualización del punto de análisis sobre la muestra se utiliza un láser continuo de He-Ne, de longitud de onda 632.8 nm, cuyo haz se encuentra perfectamente coalineado con el procedente del láser de nitrógeno.

5. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque la emisión del plasma formado sobre

la muestra es colectada hacia la rendija de entrada de un espectrógrafo indexable con tres redes de difracción: 300, 600 y 1800 grooves/mm centrado a una longitud de onda de 590 nm. quedando dispuesto el eje del plasma perpendicularmente a la rendija de entrada del espectrógrafo. La colección de luz se realiza mediante una lente biconvexa de vidrio con una longitud focal de 35 mm y un número-f de 1.4. La dispersión lineal recíproca del espectrógrafo con la red de 300 grooves/mm es de 12 nm/mm, dando para el detector una cobertura de 116.4 nm. Las dimensiones de la rendija de entrada al espectrógrafo son de 15 mm de altura por 20 μ m de anchura. La muestra se sitúa a una distancia aproximada de 12 cm de la lente de colección, siendo la separación entre la lente y la rendija del espectrógrafo de 5 cm. En estas condiciones la magnificación óptica es de 0.4.

6. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque para detectar la imagen del plasma se utiliza un dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional de estado sólido (CCD), formado por 512 x 512 elementos de 19 μ m x 19 μ m cada uno, en el que el área activa es de 9.7 mm x 9.7 mm y la eficiencia cuántica a 590 nm es del 38%. El CCD está enfriado a -60°C mediante un sistema Peltier, siendo a esta temperatura la corriente oscura en el detector de 10 fotoelectrones/pixel/segundo y el readout noise de 4-5 electrones por registro, y consiguiéndose con estas características una mayor sensibilidad, mejor SNR y un rango dinámico más amplio que los alcanzados por los photodiode arrays utilizados comúnmente en el análisis espectroscópico.

7. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque un generador de pulsos controla al CCD para la adquisición de datos. El generador de pulsos es accionado ópticamente mediante un fotodiodo sobre el cual incide una parte del haz láser que ha sido desviado del resto mediante un beam splitter, y el disparo del láser es accionado externamente mediante otro generador de pulsos, utilizándose un tiempo de adquisición de 100 ms para la integración de la imagen del plasma.

8. Método según reivindicación 1, **caracterizado** porque el funcionamiento del detector y el barrido óptico de la superficie de la muestra están computerizados, controlándose así el movimiento del sistema traslacional bidimensional y generador de pulsos, el cuál a su vez dispara el láser y la adquisición de datos, lo que permite el análisis tridimensional del sólido y que la generación de mapas de superficie y perfiles de profundidad se consiga de forma simultánea, mediante un único muestreo sobre la superficie de la célula.

9. Configuración experimental necesaria para la aplicación del método descrito en las reivindicaciones 1 a 8, formada por los siguientes componentes:

- Láser pulsado de Nitrógeno
- Lente plano convexa de cuarzo
- Soporte fijado a un sistema traslacional bidimensional para colocar la muestra
- Espectrógrafo indexable con tres redes de difracción

- Dispositivo de acoplamiento de carga bidimensional de estado sólido (CCD)
- Generador de pulsos que controla el CCD para la adquisición de datos
- Fotodiodo
- Beam splitter, que desvía parte del haz láser sobre el fotodiodo

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Generador de pulsos para accionar el disparo de láser
- Ordenador personal
- Control del espectrógrafo
- Láser continuo de He-Ne para visualización del punto de análisis

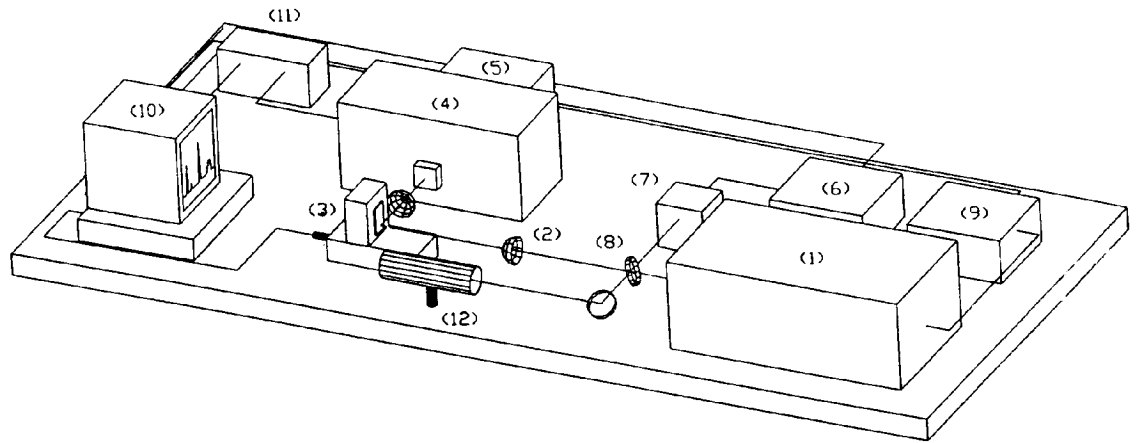


Figura 1a

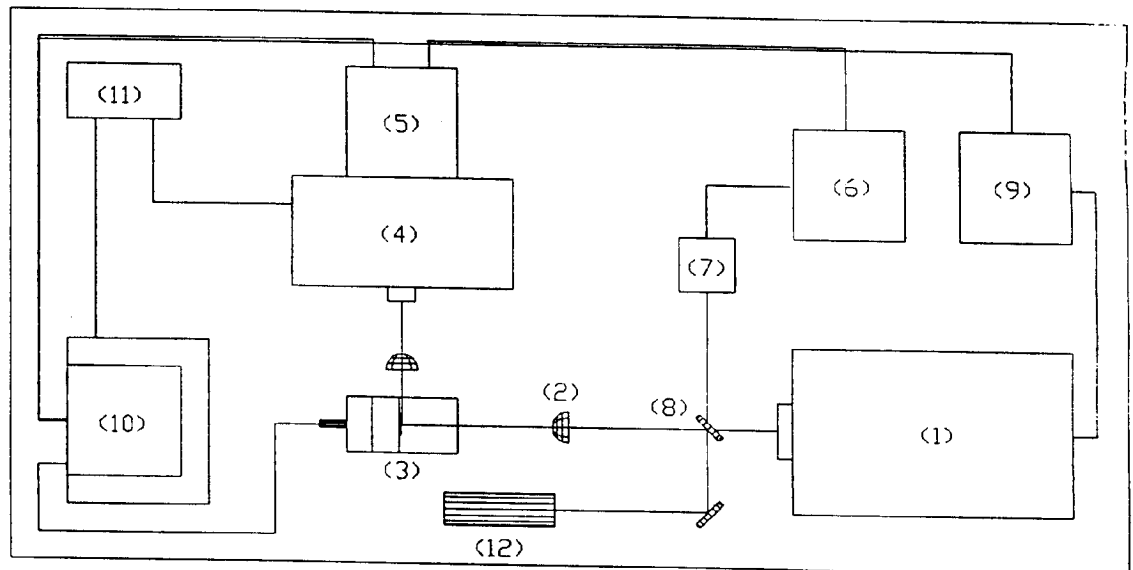


Figura 1b

Figura 2a

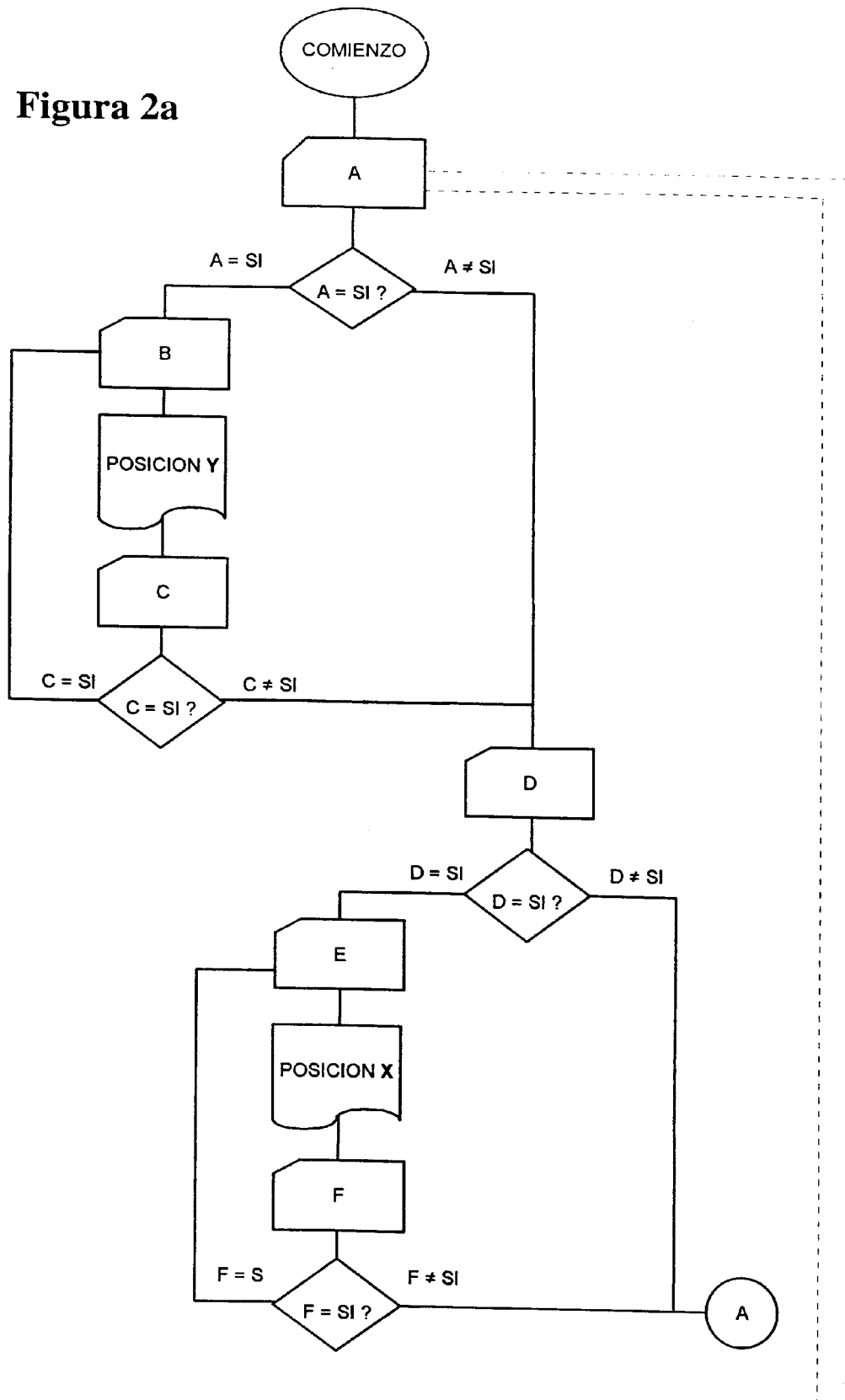
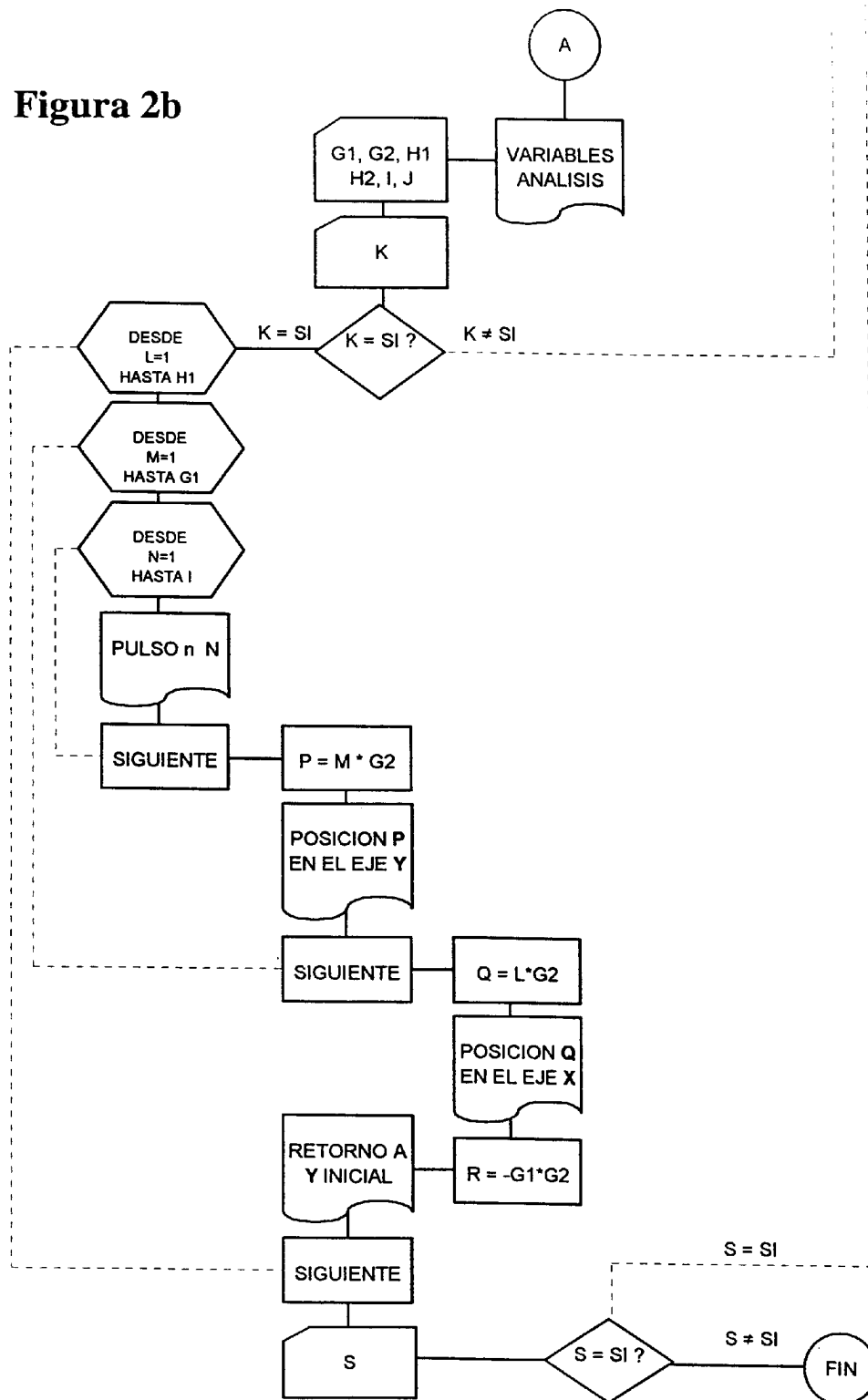


Figura 2b



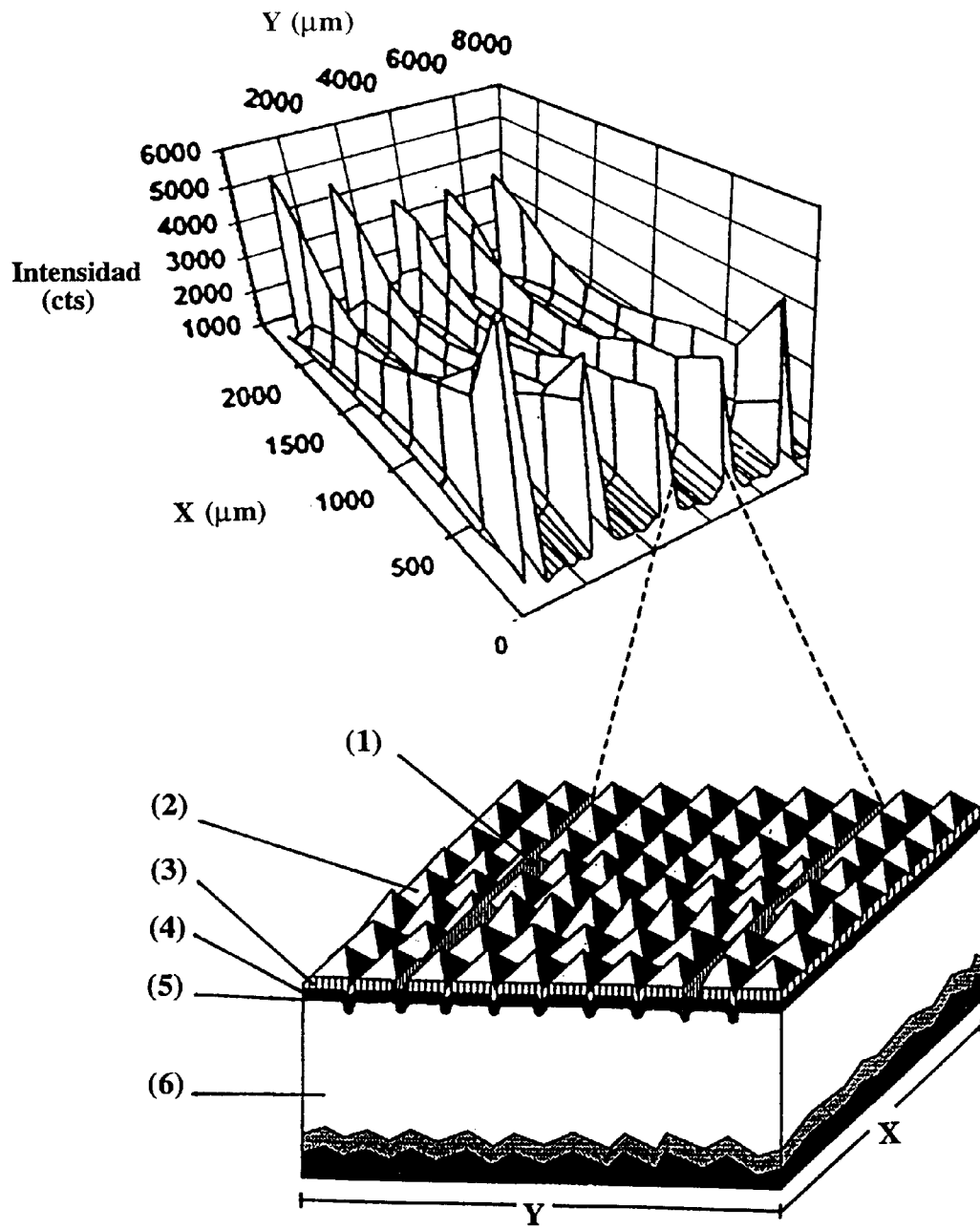


Figura 3

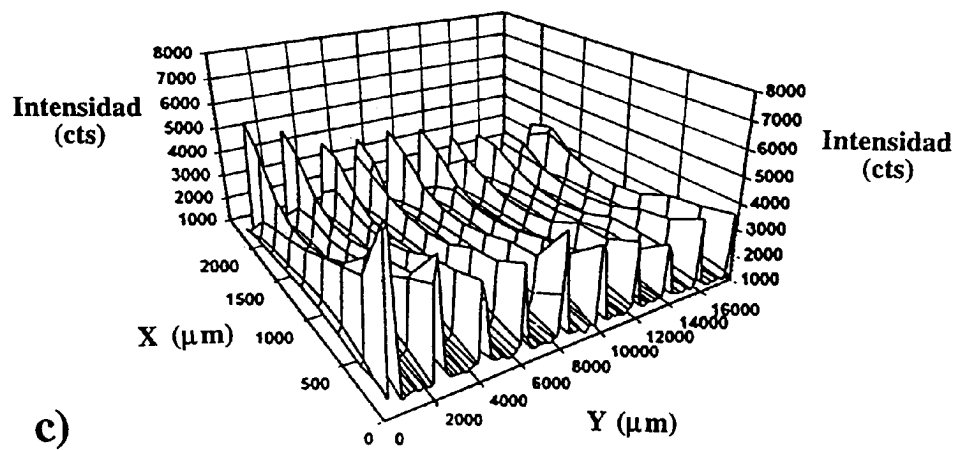
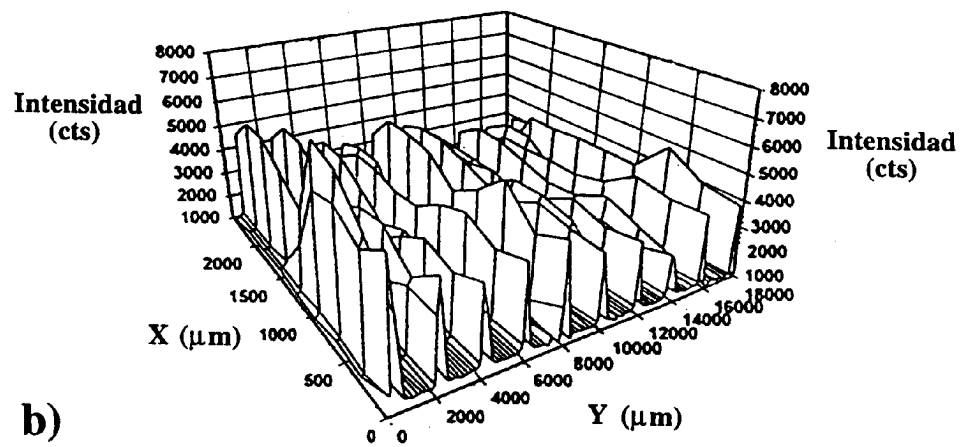
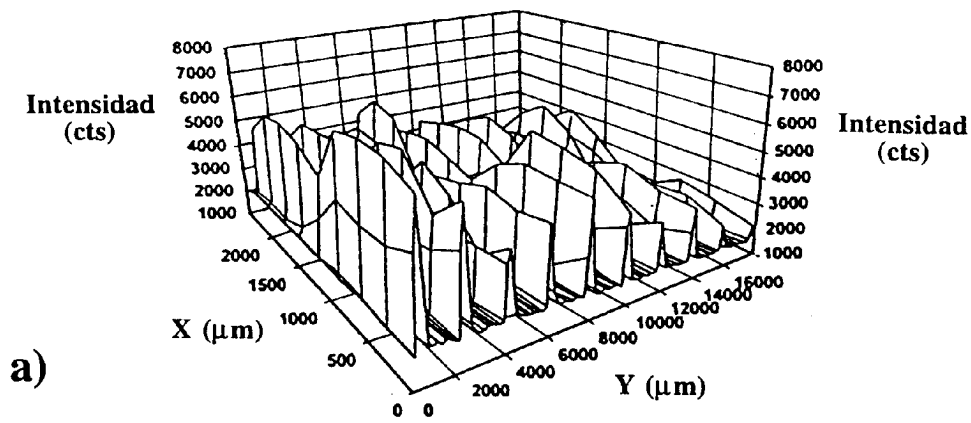


Figura 4

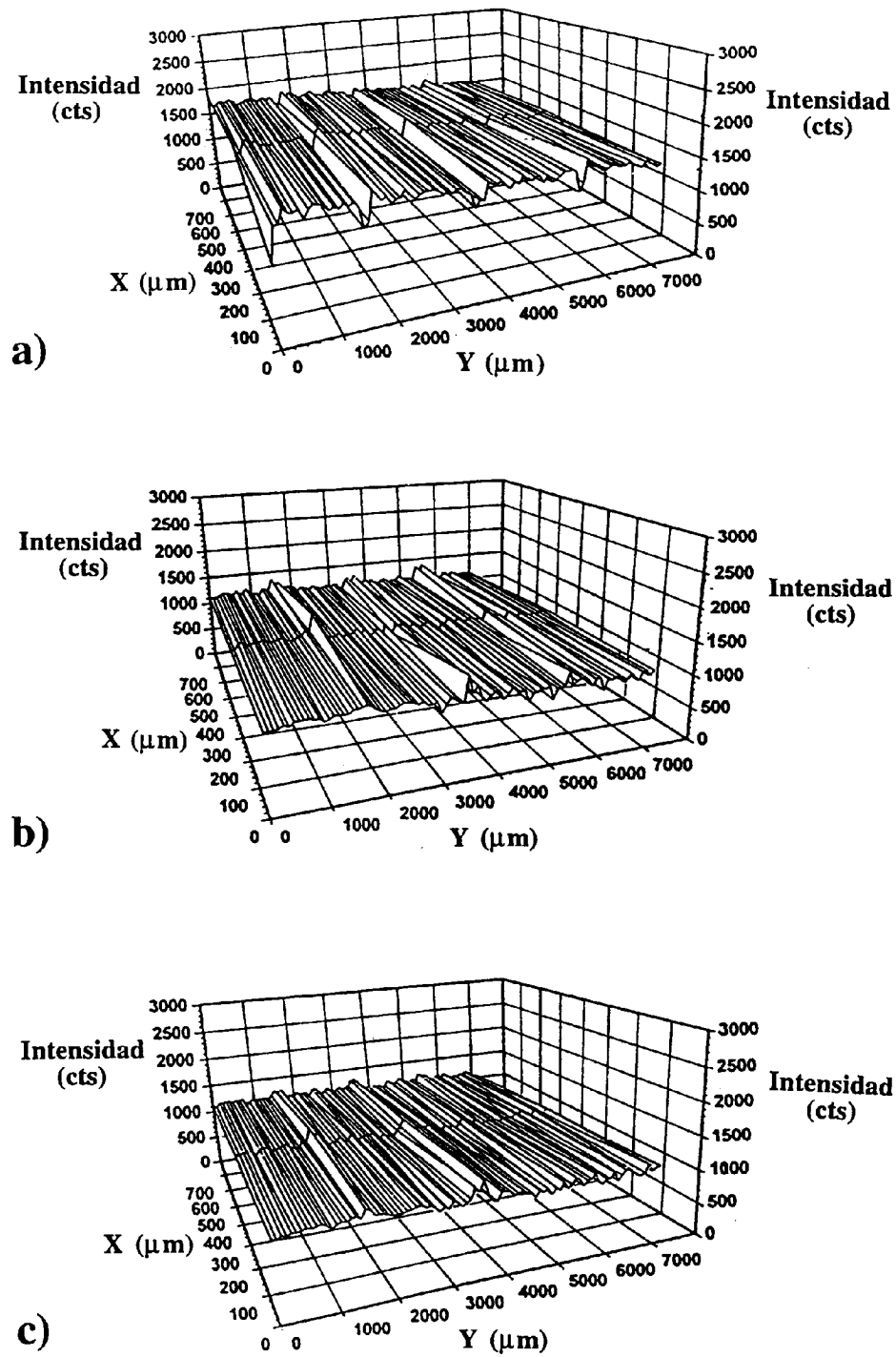


Figura 5

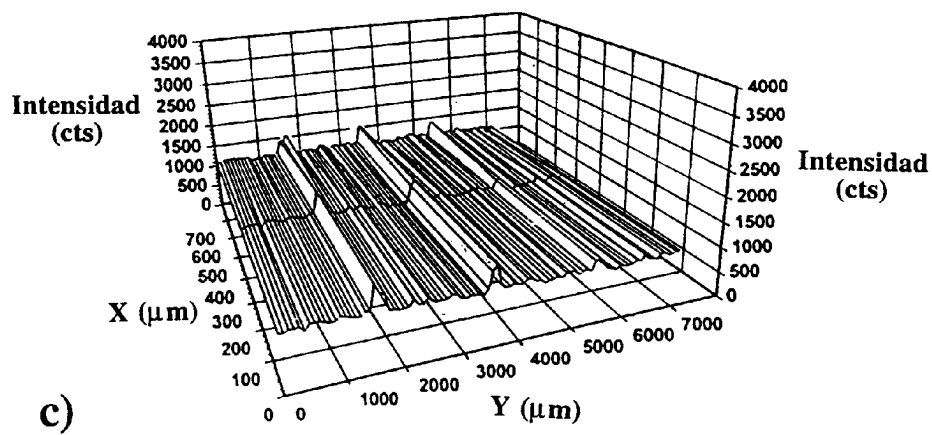
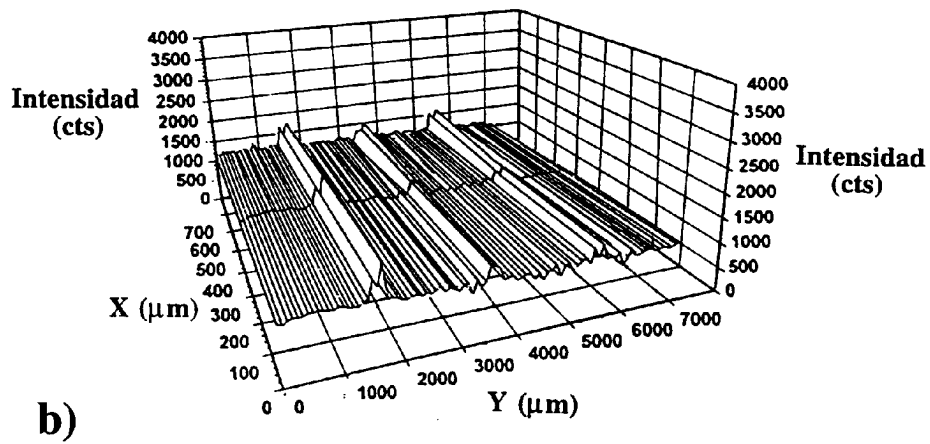
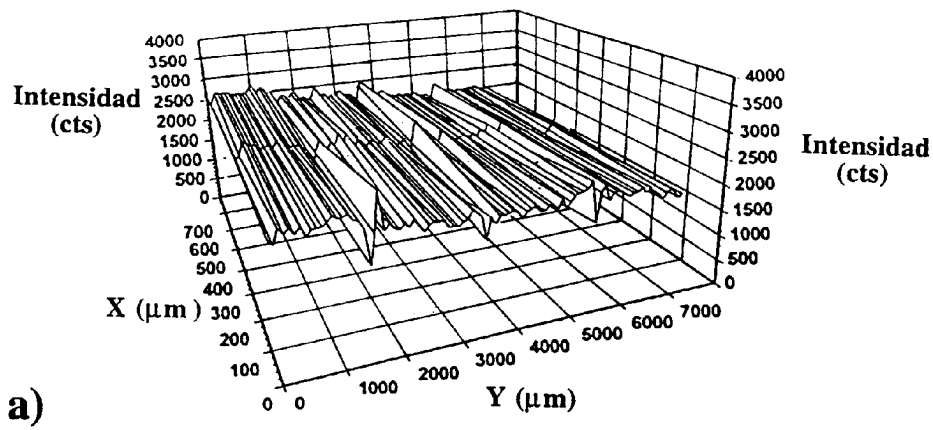


Figura 6

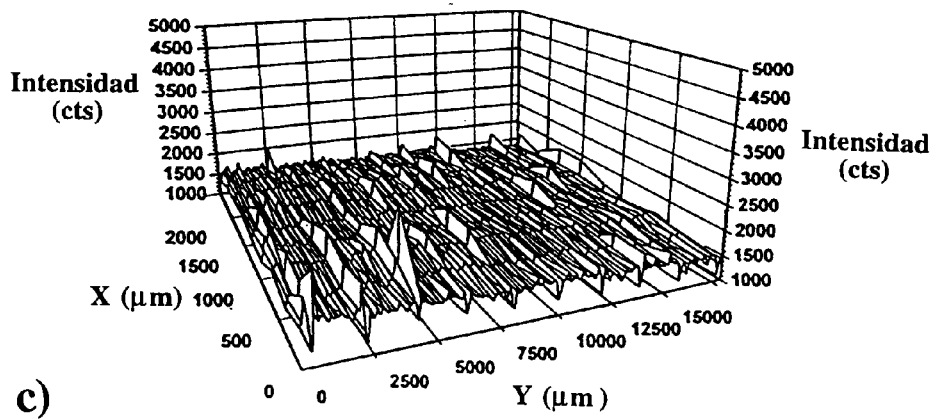
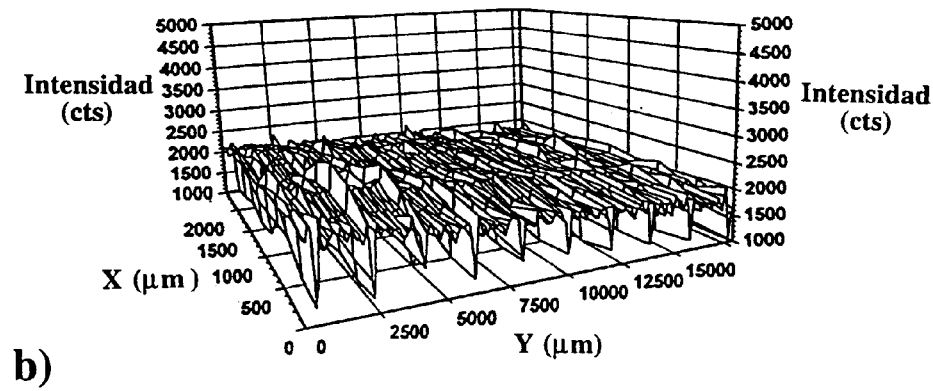
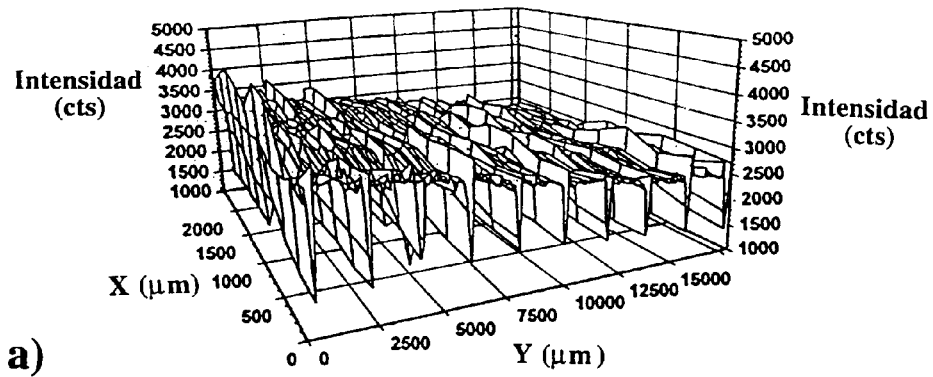


Figura 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ⑪ ES 2 134 164
⑫ N.º solicitud: 9702565
⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 10.12.97
⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: G01J 3/18, G01N 21/63, 21/74, H01L 31/18

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5569916 A (TOMIE, T.) 29.10.1996, todo el documento.	1-3,5,6,8,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN CD-ROM MIJP 9707 PAJ / 1997 - 11[034] [09-172801/09-201100] JP 09-196868 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 31.07.1997, resumen.	1,2,5,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN CD-ROM PAJ / G01MNP 1988-1993 (2/2) / 51, JP 02-024535 A (CANON INC.) 26.01.1990, resumen.	1,2,5,6,8,9
A	EP 0520463 A1 (CSELT CENTRO STUDI E LABORATORI TELECOMUNICAZIONI S.p.A.) 30.12.1992, todo el documento.	1,5,6,8,9
A	BASE DE DATOS WPIL en QUESTEL, semana 8846, Londres: Derwent Publications Ltd., AN 88-329387, Class S03, SU 1395994 A (MOEP, MOSC ENG PHYS INST) 15.05.1988, resumen.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
21.05.99

Examinador
O. González Peñalba

Página
1/1