

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 213**

21 Número de solicitud: 201600562

51 Int. Cl.:

**H01L 51/42** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**11.07.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**17.01.2018**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**04.12.2018**

Fecha de concesión:

**10.12.2018**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**17.12.2018**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(50.0%)**

**Sección de Contratos y Patentes (Otri), Centro de  
Investigación y Transferencia Complutense. Fac.  
de Medicina (Edificio Entrepabellones 7 y 8)  
Doctor Severo Ochoa, 7 Ciudad Universitaria  
28040 Madrid (Madrid) ES y  
INSTITUTE FOR ENERGY TECHNOLOGY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GARCÍA TECEDOR , Miguel ;  
VÁSQUEZ VILLANUEVA, Geraldo Cristian;  
TAEÑO GONZÁLEZ , María ;  
MAESTRE VAREA, David;  
CREMADES RODRÍGUEZ, Ana Isabel;  
RAMÍREZ CASTELLANOS , Julio;  
PIQUERAS DE NORIEGA, Francisco Javier;  
GONZÁLEZ CALBET , José María ;  
KARAZHANOV , Smagul ;  
HAUG , Halvard;  
CHUAN YOU , Chang y  
S. MARSTEIN , Erik**

54 Título: **Material híbrido orgánico-inorgánico y método para pasivación de superficie de silicio**

57 Resumen:

Material híbrido orgánico-inorgánico y método para pasivación de superficie de silicio.

Un importante reto tecnológico es la pasivación de la superficie del silicio en dispositivos optoelectrónicos, como las células solares, sin añadir costes adicionales y empleando materiales abundantes. En la presente invención, se propone un método para fabricar un material híbrido compuesto con PEDOT:PSS y nanoestructuras de óxidos transparentes conductores, obteniendo la pasivación de la superficie de silicio mediante la utilización de una película compuesta delgada con un espesor menor de 200 nm.

ES 2 650 213 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP 11/1986.

## DESCRIPCIÓN

Material híbrido orgánico-inorgánico y método para paliación de superficie de silicio.

### 5 Sector de la técnica

La invención se encuadra en el sector de dispositivos semiconductores y recubrimientos funcionales. De forma más concreta, se refiere a un método de fabricación de un material compuesto formado por un conductor orgánico y nanoestructuras semiconductoras (nanopartículas y/o nanohilos) para su aplicación como capa de pasivación electrónica de superficie de silicio en células solares y otros dispositivos electrónicos.

### Estado de la técnica

Uno de los aspectos más relevantes en el campo de la tecnología fotovoltaica es la pasivación de superficies con objeto de obtener buenos rendimientos de los dispositivos solares (Y. Cao y col., "The role of surface passivation for efficient and photostable PbS quantum dots solar cells", *Nature Energy* 1, 16035 (2016); A.H. Ip y col., "Hybrid passivated colloidal quantum dot solids" *Nature Nanotechnology* 7, 577-582 (2012); B. G. Lee y col., "Excellent passivation and low reflectivity with atomic layer deposited bilayer coatings for n-type silicon solar cells", *Thin Solid Films* 550, 541-544 (2014); Y. Li y col., "Ultrathin flexible planar crystalline-silicon/polymer hybrid solar cell with 5.68 % efficiency by effective passivation", *Applied Surface Science* 366, 494-498 (2016)). A modo de ejemplo, los avances en pasivación alcanzados durante los años 80, permitieron fabricar las primeras células solares basadas en silicio cristalino con eficiencias superior al 20 %. El hecho de que los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos empleen láminas cada vez más delgadas como componentes activos, hace que la pasivación de las superficies tanto frontal como posterior del Si sea cada vez más relevante. En la actualidad,  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiCO}_2$  son algunos de los materiales que se emplean con éxito en la pasivación de la superficie del Si. Sin embargo el depósito de estos materiales requiere generalmente procesos llevados a cabo a temperaturas elevadas y pre-tratamientos de la superficie de Si con, por ejemplo, ácido fluorhídrico (HF), lo que suele conllevar elevados costes y condiciones de trabajo en el laboratorio no deseables. Por lo tanto, es necesario desarrollar materiales y técnicas de pasivación que requieran menores temperaturas, mayor facilidad en los procedimientos y menos costes. Uno de los materiales que pueden satisfacer estas necesidades son los polímeros. Los polímeros pueden depositarse a temperatura ambiente y pueden mantener su funcionalidad si las temperaturas de procesamiento son bajas (D. Biro y col., "Low temperature passivation of silicon surfaces by polymer films", *Solar Energy and Solar Cells* 7, 369-374, (2002)). El polímero conductor usado con mayor frecuencia hasta ahora es el poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli-(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), que presenta una alta conductividad eléctrica tipo p, comportamiento como recubrimiento anti-reflectante, así como una buena estabilidad química, transparencia óptica en el rango visible y puede ser procesado con facilidad en solución acuosa (como por ejemplo se describe en las patentes KR101548612, y CN104934540).

Algunos trabajos (L. He y col., "High efficiency planar Si/organic heterojunction hybrid solar cells", *Applied Physics Letters* 100, 073503 (2012)) indican que el uso de PEDOT: PSS genera una pobre pasivación en la superficie del Si empleado en células solares Si / orgánicas que alcanzan eficiencias del 10.6 %. Otros trabajos (R. Yang, y col. "Organic Vapor Passivation of Silicon at Room Temperature", *Advanced Materials* 25, 2078-83, (2013)) reportan una pasivación de elevada calidad de la superficie de Si, llegando a alcanzar valores de velocidad de recombinación en superficie por debajo de los 10 cm/s, requiriendo sin embargo, en este caso, el uso de técnicas de depósito en fase vapor. Además del PEDOT: PSS, algunos autores han considerado el uso de otros polímeros en la pasivación de la superficie del Si. Por ejemplo, D Biro y col. ("Low temperature passivation of silicon surfaces by polymer films", *Solar Energy*

Materials and Solar Cells 71, 369-374 (2002)) consiguen alcanzar velocidades de recombinación en superficie de Si de 30 cm/s usando el polímero Nafion® (DuPont) basado en poli-tetrafluoroetileno. F. F. Zhang y col., ("Methyl/Allyl Monolayer on Silicon: Efficient Surface Passivation for Silicon-Conjugated Polymer Hybrid Solar Cells ", ACS Applied Materials and Interfaces 5, 4678-84 (2013)) también consiguen buenos resultados en pasivación de Si en células solares híbridas, llegando a alcanzar una eficiencia de conversión del 10.2 %. También existen estudios sobre la funcionalización de PEDOT:PSS con diferentes surfactantes orgánicos que permiten aumentar la dispersión del polímero en la superficie del Si. Por ejemplo, J.P. Thomas y col., ("Interfacial micropore defect formation in PEDOT:PSS- Si hybrid solar cells probed by TOF-SIMS 3D chemical imaging", Analytical Chemistry 85, 6840-45, (2013)) emplean Triton-X100, mientras que B. Fan y col., ("Novel ways to significantly enhance the conductivity of transparent PEDOT:PSS", Proc. SPIE 7415, Organic Light Emitting Materials and Devices XIII, 74151Q doi: 10.1117/12.826009 (2009)) añaden surfactantes catiónicos y aniónicos. En la búsqueda de una mejora en las propiedades del polímero, otros autores añaden etilenglicol y dimetil sulfóxido al PEDOT:PSS para mejorar su conductividad eléctrica mediante la minimización de defectos, alcanzando así una eficiencia del 13.3 % (J.P. Thomas y col., "Defect-minimized PEDOT:PSS/planar-Si solar cell with very high efficiency, Advanced Functional Materials 24, 4978-4985 (2014)). En otros trabajos (P. Yu y co., "13 % Efficiency Hybrid Organic/Silicon Nanowire Heterojunction Solar Cell via Interface Engineering", ACS Nano 7, 10780-10787 (2013)) se considera la posibilidad de realizar ingeniería de la intercara controlando las diferencias de energías de la estructura de bandas conocidas por su denominación en inglés, energy offset, para aumentar los valores de tiempo de vida de portadores de carga. Por otro lado, Y. Li y col., ("Ultrathin flexible planar crystalline-silicon/polymer hybrid solar cell with 5.68 % efficiency by effective passivation", Applied Surface Science 366, 494-498 (2016)) emplean silicio amorfo entre el PEDOT:PSS y el Si para pasivar la superficie del silicio en células solares ultraplanas y flexibles basadas en Si. En otros trabajos se ha reportado la formación de una capa de inversión entre nanohilos de Si y el PEDOT:PSS capaz de reducir la recombinación de los portadores de carga (X. Yu y col., "High efficiency organic/silicon nanowire hybrid solar cells: significance of strong inversion layer", Scientific Reports 5, 17371 (2015)). En el caso de J. Sheng y col., ("Ideal rear contact formed via employing a conjugated polymer for Si/PEDOT:PSS hybrid solar cells ", RSC Advances 6, 16010 (2016)) emplean un polímero soluble en alcohol (PFN) para mejorar la intercara Si/Al.

Además, recientemente también se han fabricado materiales compuestos de PEDOT: PSS y nanoestructuras inorgánicas con diferentes propósitos. Se ha publicado y patentado sobre la fabricación de materiales compuestos basados en PEDOT: PSS y nanopartículas de metales nobles, fundamentalmente oro y plata, (por ejemplo, las Patentes KR20140071986, KR20140007082, KR20140132191, CN102875978, JP2012248635, y CN102875978), para intensificar el efecto plasmónico y obtener una mejora en la conductividad. Además de las nanopartículas metálicas, las nanopartículas semiconductoras también se han empleado en la fabricación de material compuesto. En la referencia S.-J. Wang and H.-H. Park, Journal of Electroceramics 18, 161 (2007), se reporta la fabricación de un compuesto de PEDOT:PSS y nanopartículas de óxido de estaño sobre vidrio para su aplicación como ánodo. Debido a la elevada cantidad de nanopartículas (hasta un 50% en peso de la disolución de PEDOT:PSS), la reducida velocidad de rotación durante el proceso de recubrimiento por centrifugación (400 r.p.m.), y el procesado térmico para eliminar el agua y otros aditivos utilizados, se obtiene una lamina granulada gruesa, de varias micras de espesor, compuesta por la percolación de partículas de óxido de estaño con conductividad tipo n, lo que reduce la resistividad de la película y desplaza correspondientemente el máximo de la banda de Valencia y el nivel de Fermi desde los valores propios del PEDOT:PSS hacia los del óxido de estaño. Por otra parte, en la referencia Y Liu y col., ("Enhanced dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a TiO<sub>2</sub>/PEDOT:PSS hybrid nanocomposite via plasma-liquid interactions ", Scientific Reports 5, 15765 (2015)) se describe una técnica de fabricación de nanopartículas compuestas con núcleo de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa de 25 nm y corteza de PEDOT:PSS, mediante una técnica de procesado con plasma

en solución acuosa. En este caso, la aglomeración de las nanopartículas durante la fabricación de la composición se reduce debido al estado de carga de las superficies de las nanopartículas inducida por el plasma. Sin embargo, no se obtienen, por este método, láminas delgadas continuas y homogéneas, como las propuestas en esta invención que también son más fácilmente procesables. K.H. Yoo y col., ("The TiO<sub>2</sub> nanoparticle effect on the performance of a conducting polymer Schottky diode", Nanotechnology 19, 505202 (2008)), también han utilizado nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sin dopar con PEDOT: PSS para formar un material compuesto. En este caso, las nanopartículas son menores de 40 nm y se dispersan en PEDOT: PSS en elevadas concentraciones, hasta el 20 % en peso, para formar una estructura de diodo Schottky entre contactos de aluminio y de oro, con espesores finales de la película compuesta de PEDOT: PSS y nanopartículas de 1 micra. Dicha película presenta nano- y micro-grietas dependiendo del tratamiento final. Ninguna de los trabajos mencionados reportan datos sobre el rendimiento como capa pasivante de una lámina compuesta como la descrita en la presente invención.

Se pueden encontrar otros conceptos relacionados en el uso de una sistema multicapa como el publicado en la Patente CN104867678, que reporta la fabricación de una tricapa que contiene PEDOT: PSS, óxido de cine nanométrico poroso y una película compacta de óxido de cine para su aplicación en células solares de colorante. De forma similar, se puede mencionar el arreglo capa a capa de dos tipos de componentes, un semiconductor inorgánico tipo n (película de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>) y un conductor polimerico tipo p (PEDOT:PSS) como los publicados por N. Sakai y col., ("Layer-by-layer assembled TiO<sub>2</sub> nanoparticle/PEDOT.PSS composite films for switching of electric conductivity in response to ultraviolet and visible light", Chemistry of Materials 18, 3596-3598, (2006)) o en las Patentes KR20150084702 y CN20121390201, en las que realizan distintas células solares utilizando una película de transporte de huecos que contiene PEDOT:PSS y óxido de wolframio.

En la presente invención, se propone un método para fabricar un material compuesto con PEDOT: PSS y nanopartículas y/o nanohilos obteniendo la pasivación de la superficie de silicio, mediante la utilización de materiales y técnicas económicas, que evitan las técnicas que operan en vacío y complejos pre-tratamientos de la superficie de silicio. Se consideran para la formación del material compuesto las nanoestructuras de óxidos transparentes conductores (TCO), en concreto óxido de estaño y/o de titanio en bajas concentraciones. La utilización de concentraciones limitadas de nanopartículas (menores al 10% en peso respecto de la disolución de PEDOT:PSS) es un punto crucial de la invención ya que se evita la percolación de las mismas y el cambio en el carácter tipo p de la conductividad del PEDOT:PSS, manteniendo su transparencia, y permitiendo la obtención de una adecuada pasivación de la superficie del silicio tipo n en silicio por medio de una película compuesta delgada con un espesor inferior a 200 nm. La posibilidad de crear multicapas basadas en este material compuesto con concentraciones, tipos de nanoestructuras, materiales y dopados variables a lo largo de la estructura multicapa amplía las aplicaciones y el diseño a demanda de un recubrimiento funcional con propiedades a medida. El desarrollo de procedimientos rápidos y con reducidos costes económicos asociados, como los descritos en esta invención, facilitarán la implementación y optimización de dispositivos basados en células solares.

#### 45 **Descripción detallada de la invención**

Material híbrido orgánico-inorgánico y método para pasivación de superficie de silicio.

50 La presente invención está enfocada hacia la fabricación de una lámina delgada compuesta por material híbrido orgánico e inorgánico que comprende un conductor orgánico como matriz y nanoestructuras de óxidos transparentes conductores como relleno y que pueda emplearse para la pasivación de la superficie del silicio en dispositivos basados en silicio, en particular en células solares, así como hacia el desarrollo de un método de depósito de laminas híbridas. El

proceso de depósito empleado en esta invención es rápido y económico en comparación con otros métodos empleados actualmente, tales como el depósito químico a partir de fase vapor (CVD) o CVD mejorado con plasma (PECVD). En los ejemplos expuestos más adelante se describe el depósito mediante spin-coating de una lamina delgada de hasta 200 nm de espesor formada por la combinación de nanoestructuras de óxidos conductores transparentes (TCO), como SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> (en fase rutilo y/o anatasa) con un semiconductor orgánico tipo p (PEDOT:PSS). Si fuese necesario, estas nanoestructuras también podrían ser reemplazadas por otras nanoestructuras tales como nanotubos de carbono, nanopartículas o nanohilos de Si o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y nanopartículas o nanohilos de SiN<sub>x</sub>, e incluso una mezcla de varias de estas nanoestructuras. La lámina delgada del material compuesto incluyendo nanopartículas mejora las propiedades de pasivación de la superficie de Si, aumentando el tiempo de vida de los portadores de carga y la conductividad de la lámina con una pequeña modificación en la absorción de luz, en comparación con la respuesta de una lámina delgada formada únicamente por PEDOT:PSS, tal y como se describe en el ejemplo 1.

En la fabricación de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> pueden emplearse diversas técnicas, como la hidrólisis (utilizando como precursores SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O o Ti(OBu)<sub>4</sub> y 1-butanol para la fabricación de nanopartículas de óxido de estaño y titanio respectivamente), o una variante del método de Pechini (como el seguido en la patente ES201400759). Las dimensiones de las nanopartículas empleadas en esta invención se encuentran entre los 5 y los 50 nm. Además de las nanopartículas, también pueden emplearse nanohilos de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> en la fabricación del material compuesto, tal y como se describe en el ejemplo 2. Estos nanohilos se han fabricado mediante el método vapor-sólido que no requiere del uso de catalizadores o sustratos externos. Los nanohilos de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> se han sintetizado utilizando Sn metálico o TiN como precursor y temperaturas de 800 y 900°C respectivamente. Las dimensiones de los nanohilos empleados pueden alcanzar longitudes de cientos de nm y secciones de decenas de nm. En el caso de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, estas pueden consistir en fase anatasa y/o rutilo, mientras que las nanoestructuras de óxido de estaño presentan estructura rutilo. Además, pueden emplearse nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopadas con Cr, Al o Li que actuaran como aceptores para el SnO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub>. En la presente invención se han empleado concentraciones de dopante de 10, 20 y 30 % catiónico.

El PEDOT:PSS, que debe dispersarse en agua (1.3 % v/v), presenta una resistencia de lamina por debajo de 100 Ω/sq y puede alcanzar valores de conductividad de hasta  $\sigma = 1000$  S/cm. Además, pueden añadirse diversos aditivos al polímero con diferentes propósitos, tal y como se describe en el ejemplo 3. En el caso de añadir etilenglicol (EG) se puede mejorar la conductividad eléctrica del PEDOT:PSS debido al alineamiento de las cadenas poliméricas. El empleo de EG como aditivo presenta además otra interesante propiedad como dispersante, de gran utilidad en la presente invención al evitar la aglomeración de nanoestructuras durante el proceso de spin-coating. También resulta de gran interés emplear isopropanol (IPA) antes del proceso de spin-coating, debido a que este compuesto facilita el depósito sobre Si-H, especialmente tras realizar una limpieza del sustrato con HF, lo que resulta en una mayor homogeneidad de las laminas así depositadas gracias a la mejora del carácter hidrófilo de la superficie de silicio, como se describe en el ejemplo 3.

En la fabricación del material compuesto empleado en la presente invención las nanoestructuras deben dispersarse en el PEDOT:PSS en una composición entre 0.25 y 5 % en peso, si bien es de esperar que el material compuesto también muestre buenos resultados con un rango de concentraciones mayor (0.1- 10 % en peso). En el ejemplo 1 se describe como los valores de tiempo de vida de portadores varían en función del contenido de nanoestructuras en el material compuesto, por lo que debe prestarse especial atención a dicho parámetro al utilizar este material como capa de pasivación.

La dispersión de PEDOT:PSS y nanoestructuras se ha realizado mediante ultra-sonicación en las concentraciones deseadas. Una vez realizadas las dispersiones de PEDOT:PSS y las nanoestructuras en las concentraciones escogidas, se ha llevado a cabo el proceso de depósito mediante la técnica de spin-coating. El proceso se ha realizado a temperatura ambiente y a presión atmosférica. El método de spin-coating empleado consiste en tres etapas: inicio (500 r.p.m. durante 2 s), recubrimiento (3000 r.p.m. durante 30 s) y secado (4000 r.p.m. durante 40 s). Una vez completadas estas etapas, se realiza un recocido a 120 °C durante 20 minutos para evaporar el agua en la que está diluido el PEDOT:PSS. De este modo, finalmente se consigue depositar una lámina delgada y homogénea del material compuesto sobre el sustrato de silicio. De igual modo, también pueden fabricarse bicapas, mediante el depósito de una nueva lamina sobre la lamina de material compuesto depositada previamente, o repitiendo el proceso varias veces se obtendrían multicapas, tal y como se describe en el ejemplo 4.

### Descripción de las figuras

Figura 1. Imagen óptica de una lamina de 125 nm de espesor y buena homogeneidad depositada mediante spin-coating sobre un sustrato de n-Si (3,5 x 3,5 mm). La lamina está formada por un material compuesto (PEDOT:PSS y nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en una concentración de 0,5 % en peso).

Figura 2. Variación de los tiempos de vida de los portadores de carga en función de la concentración de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en el material compuesto, adquiridos mediante iluminación desde la superficie frontal con el compuesto de PEDOT:PSS y nanopartículas o desde la superficie posterior con silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H).

Figure 3. Imagen óptica de la lamina compuesta formada por PEDOT:PSS y nanopartículas de SnO<sub>2</sub> depositada por spin-coating sobre un sustrato n-Si sin tratar (a) y otro previamente tratado con IPA (b). En la imagen (b) se aprecia como el empleo de IPA da lugar a una gran homogeneidad del recubrimiento debido a la mejora el carácter hidrofílico del Si inducido por el tratamiento con IPA. (c) Imagen de las gotas del compuesto PEDOT:PSS y nanopartículas de SnO<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos tipo n de silicio que han sido limpiados (derecha) o no (izquierda) mediante el procedimiento RCA, lo que induce en el primer caso una mayor hidrofilia del sustrato de silicio.

### Modo de realización de la invención

#### Ejemplo 1:

Este primer ejemplo describe la fabricación de un material compuesto formado por PEDOT:PSS combinado con nanopartículas de óxido de estaño y/o óxido de titanio dopado o sin dopar, en diferentes concentraciones. En el caso de usar nanopartículas en la fabricación del material compuesto híbrido, se han empleado tanto SnO<sub>2</sub> (rutilo), como TiO<sub>2</sub>, este ultimo tanto en fase anatasa como en rutilo, con diferentes propiedades dependiendo de la fase cristalina. Las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> (rutilo) empleadas en este ejemplo, con tamaños entre los 5 y 50 nm, han sido fabricadas mediante hidrolisis utilizando como precursores SnO<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O o Ti(OBu)<sub>4</sub> y 1-butanol, respectivamente. Las reducidas dimensiones de las nanopartículas empleadas, facilitan su dispersión y deposición mediante el proceso de spincoating empleado en esta invención, lo que resulta en láminas delgadas y homogéneas. En la Figura 1 se muestra la imagen óptica de una lamina de un material compuesto formado por PEDOT:PSS y 0,5% en peso de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> depositado mediante spin-coating sobre un sustrato de silicio tipo n. El proceso de spin-coating se ha llevado a cabo siguiendo la descripción incluida en la sección "Descripción detallada de la invención" que incluye las siguientes etapas: inicio, recubrimiento y secado. El proceso finaliza con un tratamiento térmico a 120 °C durante 20 minutos. En la formación del material compuesto se han empleado

diferentes concentraciones en peso (0.25 - 5 %) de las nanopartículas de óxidos semiconductores, si bien también se esperan buenos resultados para un rango de concentraciones mayor (0.1 - 10 % en peso). Para poder estudiar el grado de pasivación que presentan estas laminas de material compuesto depositado sobre silicio tipo n, se han realizado medidas de tiempos de vida de portadores mediante un sistema de imagen de fotoluminiscencia. En concreto, se ha empleado un equipo de imagen de fotoluminiscencia LIS-R1 de BT Imaging, con una iluminación constante de intensidad  $4.2 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2$  y una longitud de onda de excitación de 808 nm. Además, en este caso, se ha depositado mediante pulverización catódica una capa de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) de 40 nm de espesor en la parte posterior de la lamina de Si empleada como sustrato, como capa pasivante de referencia. La superficie pasivante del a-Si:H presenta una baja velocidad de recombinación en superficie (SRV) mientras que la lamina de Si presenta elevados tiempos de vida en el material masivo de varios milisegundos. Esto nos permite calcular con bastante precisión los valores de SRV de la superficie frontal de Si pasivado con PEDOT:PSS. A modo de ejemplo, en la Figura 2 se muestran los valores de tiempos de vida de portadores en función de las diferentes concentraciones de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> empleadas en la fabricación del material compuesto. Los mejores comportamientos pasivantes se alcanzan empleando concentraciones de 0.5 % wt, en el caso de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, y de 1 % wt para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, obteniendo valores de tiempos de vida de centenas de p.s. Estos resultados confirman que el control de la concentración de nanoestructuras en la formación del material compuesto es un parámetro clave que determina el comportamiento pasivante de estas láminas delgadas formadas por material compuesto híbrido. Además de las nanopartículas sin dopar, en esta invención también se han empleado nanopartículas dopadas. A modo de ejemplo, en este caso se han empleado Cr, Al o Li en concentraciones cationicas entre 10 % y 30 % cationico, tanto en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> como en las de TiO<sub>2</sub> (anatasa). En la elección de estos elementos dopantes se ha tenido en cuenta el posible carácter tipo p que pueden generar en la conductividad de las nanopartículas de óxidos metálicos empleadas. Por lo tanto, este ejemplo no se limita al uso de Cr, Al o Li, sino que puede ampliarse al uso de otros elementos dopantes.

Ejemplo 2:

En la formación del material compuesto, también se han empleado nanohilos de SnO<sub>2</sub> y/o TiO<sub>2</sub> (rutilo). Estos nanohilos han sido fabricados mediante un proceso de vapor-sólido y presentan longitudes de centenas de nanómetros y secciones de decenas de nanómetros. En la fabricación de los nanohilos de SnO<sub>2</sub> se ha empleado Sn metálico como material precursor y se han realizado tratamientos térmicos a 800 °C, mientras que en el caso de los nanohilos de TiO<sub>2</sub> se ha empleado TiN como precursor y tratamientos de 900 °C. Los nanohilos se han añadido a la dispersión PEDOT:PSS en una concentración entre 0.25 % y 5 % en peso, aunque también se espera obtener buenos resultados empleando un rango de concentraciones mayor (0.1-10 % en peso) . En este caso, los resultados de tiempos de vida son inferiores a los alcanzados mediante el empleo de nanopartículas. Sin embargo, debido a la característica morfología de los nanohilos, su uso puede permitir mejorar algunas de las propiedades ópticas relevantes en su empleo en células solares, tales como la absorbencia. Las laminas depositadas empleando nanohilos en la formación del material compuestos no son tan homogéneas como las depositadas empleando nanopartículas en el material compuesto. Esto se debe principalmente a la dificultad de la dispersión de los nanohilos durante el proceso de deposición mediante spin-coating, debido a la particular morfología y dimensiones de los nanohilos empleados. Sin embargo, mediante la optimización del proceso de deposición y el empleo de aditivos adecuados también se puede conseguir depositar láminas de material compuesto con nanohilos que presenten una buena homogeneidad. De este modo, el empleo de etilenglicol (EG) e isopropanol (IPA) dificulta los procesos de agregación y favorece la deposición mediante spin-coating, tal y como se describe en el ejemplo 3. Mejorando el uso de estos aditivos, pueden conseguirse valores de tiempos de vida más elevados. Al igual que con las

nanopartículas descritas en el ejemplo 1, en este caso también pueden emplearse nanohilos dopados.

5 En la fabricación del material compuesto, también pueden emplearse mezclas de nanopartículas  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  y/o nanohilos, con el fin de aprovechar las propiedades de ambos materiales en el diseño de capas de pasivación.

Ejemplo 3:

10 En este tercer ejemplo, se describe el uso de aditivos en el polímero orgánico PEDOT:PSS con el fin de mejorar sus prestaciones. En concreto, el uso de Etilenglicol (EG) no solo permite mejorar la conductividad eléctrica del polímero, gracias al alineamiento de las cadenas poliméricas, sino que además favorece la dispersión de nanoestructuras, lo que debe tenerse  
15 se puede evitar empleando este dispersante (EG) en un rango de concentraciones del 3-4,5 % en peso durante el proceso de depósito del material compuesto mediante spincoating, lo que permite depositar laminas homogéneas del material compuesto. También se puede mejorar la homogeneidad de las laminas así depositadas utilizando isopropanol (IPA) y/o un proceso de limpieza estándar RCA del sustrato de silicio (W. Kern and D. Puotinen, RCA Rev., 31, 187  
20 (1970)), previo al proceso de spin-coating. Para la limpieza con IPA, se coloca el sustrato de Si en la plataforma de la centrifugadora y se deposita IPA que cubre la superficie de silicio durante 90 segundos, antes del depósito de PEDOT:PSS. De este modo, la muestra se seca mediante el proceso de centrifugación. Utilizando IPA o la limpieza RCA el recubrimiento de la superficie de silicio mejora, como se muestra en la Figura 3, lo que resulta en una mayor homogeneidad  
25 de la película debido a la mejora en el carácter hidrofílico de la superficie. De este modo, el empleo de EG y/o IPA conlleva una mejora en la homogeneidad de las láminas depositadas, sin alterar sus propiedades pasivantes.

Ejemplo 4:

30 Como ultimo ejemplo, esta técnica también permite fabricar multicapas repitiendo el proceso de deposición mediante spin-coating. De este modo, una vez depositada una lamina homogénea mediante este método, esta puede emplearse como sustrato para depositar sobre él la una siguiente capa mediante el mismo proceso de spin-coating. Repitiendo este proceso se pueden  
35 depositar consecutivamente diferentes laminas con concentraciones variables de nanoestructuras de TCO en PEDOT:PSS, así como multicapas que presenten diferentes propiedades ópticas en función de las características de cada una de las capas. A modo de ejemplo, mediante el empleo de dopantes y la combinación de diferentes materiales, se puede conseguir la fabricación de multicapas formadas por capas con materiales de distintos  
40 intervalos de energía prohibida. Este ejemplo amplía la funcionalidad de estas láminas, manteniendo su homogeneidad y los reducidos costes de producción. De este modo se amplía la aplicabilidad y las prestaciones de esta invención en el campo de las células solares, así como de otros dispositivos optoelectrónicas.

45



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Material híbrido orgánico - inorgánico que comprende un conductor orgánico como matriz y nanoestructuras de óxidos transparentes conductores (TCO) como relleno caracterizado porque el conductor orgánico es el polímero PEDOT:PSS y las nanoestructuras de óxidos transparentes son nanopartículas de óxidos de estaño que se dispersan en dicho polímero en una proporción preferiblemente-entre el 0,25 y 5 % en peso.
- 10 2. Material híbrido orgánico-inorgánico, según reivindicación 1, donde el óxido de estaño está sin dopar o dopado con Cr, Al o Li con porcentajes catiónicos entre 10-30% y las nanopartículas presentan tamaños entre 5 y 50 nm.
- 15 3. Material híbrido orgánico - inorgánico que comprende un conductor orgánico como matriz y nanoestructuras de óxidos transparentes conductores (TCO) como relleno caracterizado porque el conductor orgánico es el polímero PEDOT:PSS y las nanoestructuras de óxidos transparentes son nanopartículas de óxidos de estaño y titanio sin dopar o dopado con Cr, Al o Li con porcentajes catiónicos entre 10-30%, las nanopartículas presentan tamaños entre 5 y 50 nm y se dispersan en dicho polímero en una proporción entre el 0,25 y 5 % en peso.
- 20 4. Método de pasivación utilizando el material híbrido orgánico - inorgánico reivindicado que comprende:
- Preparar una dispersión acuosa del conductor polimérico
  - 25 - Preparar las nanoestructuras de óxidos transparentes conductores por técnicas como hidrólisis, variantes del método de Pechini o método vapor-sólido.
  - Añadir a la dispersión acuosa del conductor polimérico las nanoestructuras en una proporción menor al 10% en peso respecto a la dispersión acuosa, preferiblemente en un rango entre 0.25 y 5 % en peso, y dispersar mediante ultra-sonicación.
  - 30 - Depositar mediante la técnica spin-coating una o varias láminas del material reivindicado sobre un sustrato y, posteriormente, eliminar el agua.
- 35 5. Método de pasivación, según reivindicación 4, donde se añade como dispersante etilenglicol (EG) a la dispersión del conductor polimérico.
- 40 6. Método de pasivación, según reivindicación 4, donde el agua se elimina por tratamiento térmico a 120 °C durante 20 minutos.
7. Método de pasivación, según reivindicación 4, donde la lámina tiene un espesor menor a 200 nm.
- 45 8. Método de pasivación, según reivindicaciones 4 a 7, donde el sustrato a pasivar sea silicio sin tratar.
9. Método de pasivación, según reivindicación 8, donde el sustrato a pasivar sea silicio recubierto por una capa de óxido de silicio.
- 50 10. Método de pasivación, según reivindicaciones 4 a 9, donde se trata con isopropanol (IPA) el sustrato de silicio para aumentar la hidrofilia del sustrato.

11. Método de pasivación, según reivindicaciones 4 a 10, donde la capa de pasivación contiene dos o más láminas compuestas apiladas mediante spin-coating con gradiente de concentraciones de nanoestructuras de distintos tipos y materiales diseñadas a demanda.

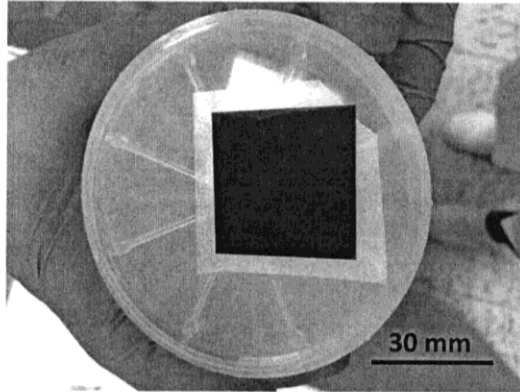


Figura 1

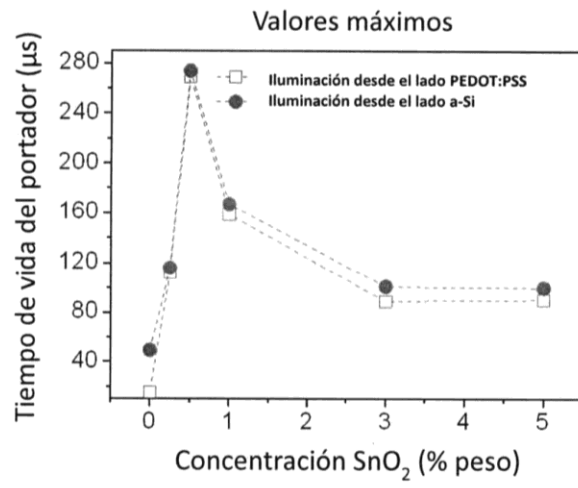


Figura 2

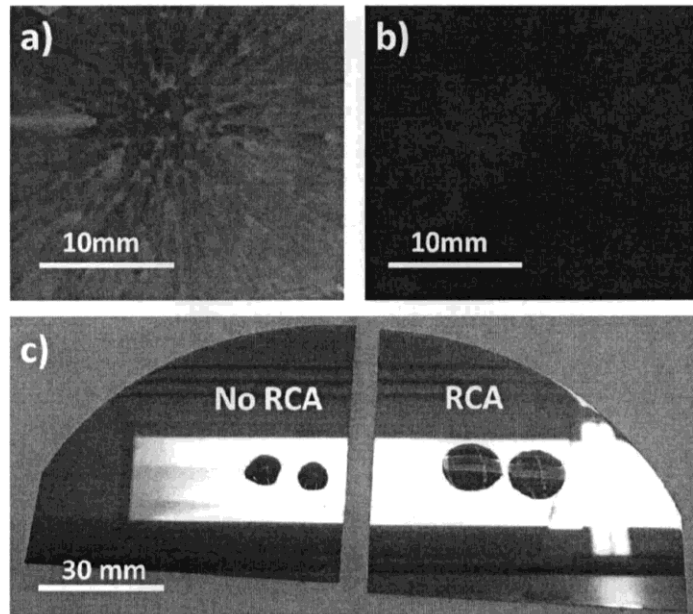


Figura 3



- ②1 N.º solicitud: 201600562  
 ②2 Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2016  
 ③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: **H01L51/42** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Igor B Olenych. SENSORY PROPERTIES OF HYBRID COMPOSITES BASED ON POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)-POROUS SILICON-CARBON NANOTUBES. 18/04/2015, Vol. 10, Páginas 1-6, <DOI: 10.1186/s11671-015-0896-1>. Apartado: "Methods".	1,5,6,7
X	Zafar Qayyum et al. ORGANIC-INORGANIC HYBRID NANOCOMPOSITE FOR ENHANCED PHOTO-SENSING OF PFO-DBT:MEH-PPV:PC71BM BLEND-BASED PHOTODETECTOR. 15/09/2015, Vol. 17, Páginas 1 - 10, ISSN 1388-0764, <DOI: 10.1007/s11051-015-3155-6>. Apartado: "Experimental".	1,2,6
X	Park Yoonseok. PEDOT:PSS WITH EMBEDDED TIO2NANOPARTICLES AS LIGHT TRAPPING ELECTRODE FOR ORGANIC PHOTOVOLTAICS. 24/06/2016, Vol. 108, Páginas 253302, <DOI:10.1063/1.4954902>. Columnas 1 - 2.	1,6
A	Yoo K et al. THE EFFECT OF TIO2 NANOPARTICLE CONCENTRATION ON CONDUCTION MECHANISM FOR TIO2-POLYMER DIODE. 14/11/2008, Vol. 93, Páginas 192113 - 192113-3, ISSN 0003-6951, <DOI:10.1063/1.3005591>. Columnas 1 - 2.	1-14

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 nº:

Fecha de realización del informe  
28.03.2017

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- ① N.º solicitud: 201600562  
② Fecha de presentación de la solicitud: 11.07.2016  
③ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **H01L51/42** (2006.01)  
**B82Y30/00** (2011.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Gentian Yue et al. FUNCTIONALIZED GRAPHENE/POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE):POLYSTYRENESULFONATE AS COUNTER ELECTRODE CATALYST FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS. 01/06/2013, Vol. 54, Páginas 315 - 321, ISSN 0360-5442 (print), <DOI: 10.1016/j.energy.2013.01.037>. Apartado: "Experimental".	1-14
A	Jhang W-H et al. DOPING MECHANISM IN POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) DOPED WITH POLY(4-STYRENESULFONATE):TiO2 NANOPARTICLES COMPOSITE FILMS. 31/07/2013, Vol. 539, Páginas 323 - 326, ISSN 0040-6090 (print), <DOI:10.1016/j.tsf.2013.05.101>. Apartado: "Experimental details".	1-14

#### 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 nº:

Fecha de realización del informe  
28.03.2017

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
2/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, INSPEC, NPL, XPESP, COMPENDEX

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.03.2017

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,4,8-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,5-7	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,4,8-14	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,5-7	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.



**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Igor B Olenych. SENSORY PROPERTIES OF HYBRID COMPOSITES BASED ON POLY (3, 4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE)-POROUS SILICON-CARBON NANOTUBES. Vol. 10, Páginas 1-6	18.04.2015
D02	Zafar Qayyum et al. ORGANIC-INORGANIC HYBRID NANOCOMPOSITE FOR ENHANCED PHOTO-SENSING OF PFO-DBT: MEH-PPV: PC71BM BLEND-BASED PHOTODETECTOR. Vol. 17, Páginas 1 -10	15.09.2015
D03	Park Yoonseok. EDOT: PSS WITH EMBEDDED TIO2NANOPARTICLES AS LIGHT TRAPPING ELECTRODE FOR ORGANIC PHOTOVOLTAICS. Vol. 108, Páginas 253302	24.06.2016

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El documento D01 divulga un material híbrido orgánico-inorgánico que comprende el polímero PEDOT: PSS y nanotubos de carbono dispersos en el polímero en una proporción de 5% en peso (Apartado: "Methods").

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D01 se considera que el objeto de la invención según se recoge en las reivindicaciones 1 y 5 carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Este documento también divulga un método de preparación del material híbrido orgánico-inorgánico que comprende dispersar los nanotubos de carbono al 5% en peso en una solución acuosa de PEDOT:PSS y agitar dicha suspensión mediante ultrasonido.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D01 se considera que el objeto de la invención según se recoge en la reivindicación 7 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El documento D02 divulga un material híbrido orgánico-inorgánico que comprende un conductor orgánico como matriz y nanoestructuras de óxidos transparentes como relleno siendo el conductor orgánico el polímero PEDOT:PSS y las nanoestructuras TiO<sub>2</sub>, y estando dichas nanoestructuras dispersas en el polímero en una proporción de 5% en peso. Además, las nanoestructuras son nanopartículas con un tamaño de 50 nm (Apartado: "Experimental").

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D02 se considera que el objeto de la invención según se recoge en las reivindicaciones 1 y 2 carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El documento D03 divulga un material híbrido orgánico-inorgánico que comprende un conductor orgánico como matriz y nanoestructuras de óxidos transparentes como relleno siendo el conductor orgánico el polímero PEDOT:PSS y las nanoestructuras TiO<sub>2</sub>, y estando dichas nanoestructuras dispersas en el polímero en una proporción de 0,5; 1,5 y 3% en peso. Además, se añade como dispersante EG a la dispersión del conductor orgánico (Columnas 1 – 2).

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D03 se considera que el objeto de la invención según se recoge en las reivindicaciones 1 y 6 carecen de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

Finalmente, no se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica un material híbrido orgánico-inorgánico de PEDOT: PSS con nanohilos de óxido de estaño y/o titanio con secciones de pocas decenas de nm y longitudes de cientos de nm. Tampoco se ha encontrado divulgado un método de pasivación que comprenda la deposición mediante spin-coating del material híbrido orgánico-inorgánico de PEDOT: PSS con nanoestructuras.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el objeto de la invención según se recoge en las reivindicaciones 3 y 4 y en 8 a 14 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).