



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 305 531**

(51) Int. Cl.:

H01L 31/0256 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/032 (2006.01)

H01L 31/0392 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03775056 .9**

(86) Fecha de presentación : **09.10.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1556901**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2005**

(54) Título: **Disposición estratificada a base de capas semiconductoras unidas heterogéneamente, con por lo menos una capa separadora intercalada, y procedimiento para su producción.**

(30) Prioridad: **09.10.2002 DE 102 47 735**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

(73) Titular/es: **Helmholtz-Zentrum Berlin für
Materialien und Energie GmbH
Glienicker Strasse 100
14109 Berlin, DE**

(72) Inventor/es: **Fuertes Marron, David;
Meeder, Alexander;
Würz, Roland;
Schedel-Niedrig, Thomas y
Lux-Steiner, Martha, Christina**

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Disposición estratificada a base de capas semiconductoras unidas heterogéneamente, con por lo menos una capa separadora intercalada, y procedimiento para su producción.

El invento se refiere a una disposición estratificada a base de capas semiconductoras unidas heterogéneamente sobre un sustrato, con por lo menos una capa separadora intercalada que tiene una estructura previamente establecida de rejillas estratificadas, para la separación mecánica de las capas semiconductoras mediando participación de un calcógeno en todas las capas, y a un procedimiento para la producción de una disposición estratificada de este tipo.

Una separación entre capas en materiales semiconductores de unión heterogénea se lleva a cabo de manera creciente con el fin de poder elaborar ulteriormente a una disposición estratificada, que ha crecido sobre un sustrato de partida, después de su separación desde este sustrato. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de la transferencia sobre un sustrato flexible y de otros revestimientos, con el fin de producir especiales células solares de capa delgada. Un sector de aplicación principal de la separación entre capas se encuentra en el sector de la tecnología fotovoltaica. A partir del documento de solicitud de patente internacional WO 01/04964 A1 se conoce una célula solar de capa delgada, en la cual se aplica adicionalmente sobre el sustrato de vidrio rígido una capa sacrificable (allí de NaCl) como capa separadora. Toda la estructura de célula solar que se ha de separar (aquí de una poliimida, una capa de contacto trasero de molibdeno metálico, una capa absorbente y una capa de ventana (allí de sulfuro de cadmio y óxido de zinc CdS-ZnO)), se aplica a continuación sobre la capa separadora. La estructura heterogénea de una célula solar se separa luego, mediante disolución química en húmedo de la capa intermedia en agua, desde el sustrato rígido, lo cual desde un punto de vista tecnológico es relativamente problemático y trae consigo una serie de restricciones.

Sin ningún proceso de disolución química trabajan los procedimientos mecánicos de separación que se basan en una disociación o separación de fosas separadoras o de una capa separadora estructurada especialmente. A partir del documento de solicitud de patente europea EP 0.334.111 A1 se conoce un procedimiento para la conexión en serie integrada de células solares de capa gruesa, en el cual se producen unas fosas separadoras para la colocación de uniones conductivas entre las células mediante una técnica de desprendimiento (en inglés "lift-off") en la capa gruesa. Esto se realiza mediante el recurso de que, antes de la deposición por toda la superficie de una capa gruesa (allí de silicio policristalino), un modelo de franjas en forma de una pasta se aplica, por un procedimiento de serigrafía, sobre el sustrato que está provisto del electrodo de base estructurado, y también se retira de nuevo antes de la deposición de la capa cubriente del electrodo. Con un procedimiento de este tipo se pueden producir unas fosas separadoras, tal como son necesarias para el aislamiento eléctrico de células solares en un módulo solar interconectado. En tal caso resultan sin embargo problemas tecnológicos al desprender la pasta separadora mediante un desgarramiento indefinido de la capa gruesa. Una separación de capas en gran superficie es posible sólo difícilmente con la utilización de una pasta separadora, que es aplicada en forma de franjas por un procedimiento de serigrafía.

A partir del documento de patente de los EE.UU. US 4.445.965, del que parte el presente invento como estado de la técnica más cercano, se conoce un procedimiento para la separación superficial entre capas mediante disociación mecánica, en el cual se incorpora epitaxialmente telurio, como capa separadora con una disposición de capas en planos paralelos, sobre un sustrato monocristalino semiconductor (allí un monocristal de CdTe), en la disposición estratificada que se ha de separar (allí la capa semiconductor es asimismo un monocristal de CdTe como capa absorbente). La disposición estratificada es luego pegada entre dos placas rígidas de soporte, por ejemplo a base de vidrio, que son separadas entre sí mediante una cuña. De esta manera se efectúa una separación en la región de la capa de telurio mediante rotura entre las capas de rejillas estratificadas orientadas paralelamente al sustrato y a la capa semiconductor (técnica de peladura, en inglés "peel-off"). La producción de una estructura estratificada de este tipo debe tener lugar sin embargo en condiciones de vacío ultraalto y por consiguiente tiene unos costos muy grandes. El control de la producción de las capas es relativamente costoso, puesto que se deben de encontrar parámetros especiales de proceso, con el fin de realizar un crecimiento epitaxial de la capa separadora sobre el sustrato monocristalino así como de la capa delgada que se ha de separar. Para la epitaxia se utilizan usualmente unas velocidades de deposición muy pequeñas de desde 0,1 nm/min hasta 1 nm/min, con lo cual se provoca una duración muy larga del proceso. Además, no se puede garantizar una ausencia de residuos de la capa separadora junto a la capa absorbente. Para una elaboración ulterior es necesaria por lo menos en primer lugar una limpieza de la superficie que ha quedado libre y despejada.

El documento US 4.314.256 describe una disposición estratificada con capas metálicas y capas de calcógenos.

El *problema* para el presente invento es, por lo tanto, mejorar una disposición estratificada del tipo explicado al comienzo con mayor detalle, en el sentido de que sea posible una separación sin dejar residuos y seca de capas semiconductoras en una unión heterogénea, por una vía puramente mecánica. Además, se debe indicar un procedimiento para la producción de una de tales disposiciones estratificadas con una capa separadora especial, que sea realizable de una manera sencilla, rápida y barata. La *solución* conforme al invento de este problema se indica en la reivindicación principal con respecto a la disposición estratificada mejorada y en la reivindicación de procedimiento del mismo rango con respecto a un procedimiento perfeccionado especialmente apropiado para la producción de las disposiciones estratificadas conformes al invento. Unas ventajosas formas de realización y unos ventajosos perfeccionamientos del invento se pueden obtener de las respectivas reivindicaciones secundarias.

La capa separadora en el caso del invento tiene una estructura en forma de vasos, preparada de una manera definida en su geometría, situada en la región de tamaños inferiores al micrómetro, mediante la cual se hace posible una retirada

sin dejar residuos de la capa semiconductor colindante. Para esto, la capa separadora está estructurada como una capa de un dicalcogenuro metálico, cuya estructura de rejillas estratificadas a base de capas policristalinas de rejillas estratificadas tiene, mediante una “dobladura” deliberada junto a sus dos transiciones entre capas, unas orientaciones giradas en 90° entre sí. En este caso la estructura de la capa separadora, por el lado de la capa que está dirigido hacia la película metálica o respectivamente hacia el sustrato, está orientada perpendicularmente a ésta o éste. Dentro de las capas individuales de rejillas estratificadas existen grandes fuerzas de unión entre los átomos individuales, por lo que una separación mediante una capa de rejillas estratificadas es posible sólo con una gran aplicación de fuerzas y de una manera no definida. Por el otro lado de la capa separadora, que está dirigido hacia la capa semiconductor, la estructura de rejillas estratificadas está orientada, por el contrario, paralelamente a ésta. La estructura geoméricamente definida puede ser designada justificadamente como “estructura de vasos”. La estructura de rejillas estratificadas que está orientada perpendicularmente se subdivide en muchos sitios y se prolonga, con unos radios de curvatura relativamente pequeños en ambas direcciones, en la estructura de rejillas estratificadas que está orientada paralelamente, por lo que estructuralmente se establecen en la capa separadora un gran número de “vasos” situados unos junto a otros. En este caso la orientación perpendicular de la estructura de rejillas estratificadas de la capa separadora se extiende hasta casi junto a la capa semiconductor, de manera tal que la transición a la estructura de rejillas estratificadas que está orientada paralelamente aparece tan solo directamente delante de ella, es decir, en la zona más superior de la capa separadora, después de aproximadamente un 95% hasta un 97% del grosor total de la capa. Mediante la dobladura de las capas de rejillas estratificadas de la capa separadora, que discurren paralelamente cerca de la superficie, para dar una evolución de las capas individuales de rejillas estratificadas que es perpendicular en el volumen de la capa separadora, también junto a la zona estratificada de la capa separadora, que colinda con la capa semiconductor, llegan a ser eficaces los enlaces atómicos entre los átomos situados dentro de las capas de rejillas estratificadas. Las capas más superiores están por consiguiente unidas firmemente con el interior de la capa separadora. Además, se presenta una unión firme con la película metálica. La separación de una capa colindante por el lado de la capa que está orientado paralelamente se puede efectuar por el contrario, sin gran aplicación de fuerzas, de un modo puramente mecánico y en condiciones secas, sin la realización de reacciones químicas. Una capa semiconductor aplicada sobre la capa separadora se puede retirar desde la capa separadora sin dejar residuos en el intervalo detectable en el sentido de una “técnica de peladura”. Por consiguiente, la capa separadora actúa por este lado de la capa igual que una capa lubricante de grafito, mientras que ella, por el otro lado de la capa, está firmemente unida con la película metálica. Por lo tanto, la capa separadora, durante el proceso de retirada, se mantiene totalmente sobre la película metálica y no se rompe en porciones individuales, que quedan atrás, distribuidas de una manera imprevisible, junto a las capas contiguas.

Se conocen capas de dicalcogenuros metálicos (MeX_2) generalmente a partir de la bibliografía, utilizándose para el metal preferentemente molibdeno Mo o wolframio W y para el calcógeno preferentemente azufre S o selenio Se (compárese la *publicación I* de N. Barreau y colaboradores “ MoS_2 textured films grown on glass substrate through sodium sulfide based compounds” (“películas texturadas de MoS_2 que han crecido sobre un sustrato de vidrio por medio de compuestos basados en sulfuro de sodio” J. Phys. D: App. Phys. 35 (2002) páginas 1197-1203). Las conocidas capas de dicalcogenuros metálicos muestran hasta ahora dos estructuras de capas diferentes, que hasta ahora aparecen fundamentalmente de modo alternativo, que son conocidas como del tipo (I) con las capas de X-Me-X perpendiculares al plano del sustrato (el eje c es por consiguiente paralelo al plano del sustrato) o respectivamente como del tipo (II) con las capas de X-Me-X paralelas al plano del sustrato (el eje c es por consiguiente perpendicular al plano del sustrato) (compárese la *publicación II* de S. Nishiwaki y colaboradores “ MoSe_2 layer formation at Cu (In, Ga)Se₂/Mo Interfaces in High Efficiency Cu(In1-xGax)Se₂ Solar Cells” [formación de capas de MoSe_2 en interfases de Cu(In, Ga)Se₂/Mo en células solares de Cu(In1-xGax)Se₂ de alta eficiencia] Jap. J. Appl. Phys. 37 (1998) L71 y la *publicación III* de A. Jäger-Waldau y colaboradores “Composition and Morphology of MoSe_2 Thin Films” [Composición y morfología de películas delgadas de MoSe_2] Thin Solid Films [Películas sólidas delgadas] 189 (1990) páginas 339-345). El cambio en la orientación desde un crecimiento perpendicular de capas a un crecimiento paralelo de capas, que se puede producir mediante una preparación deliberada en la capa de dicalcogenuro metálico, dentro de una misma capa, que conduce a la estructura de vasos en la capa separadora, es por el contrario nuevo. Éste es el requisito necesario para una separación satisfactoria de capas, concretamente de la capa semiconductor desde la capa separadora, y ciertamente de modo exacto junto a la superficie de interfase situada entremedias.

En la *publicación IV* de J. Moser y colaboradores “Growth mechanism and nearinterface structure in relation to orientation of MoS_2 sputtered film” (mecanismo de crecimiento y estructura cercana a la interfase en relación con la orientación de una película depositada catódicamente de MoS_2) (J. Mater. Res. 7(3) (1992) páginas 734-740), se describe la deposición de MoS_2 sobre un sustrato de silicio mediante deposición catódica con un magnetrón de radiofrecuencia (rf). Aquí se muestra una estructura a base de capas de rejillas estratificadas, que primeramente están orientadas paralelamente al sustrato y luego perpendicularmente a éste. Esta estructura que ha crecido naturalmente, designada como “estructura ramificada” (en inglés “branching structur”), aparece de manera directa inmediatamente después del crecimiento de solamente unas pocas capas de rejillas estratificadas paralelas en la capa en retroacoplamiento sobre la superficie del sustrato. Ella es de naturaleza aleatoria y resulta de complejas estructuras dendríticas en el cuerpo compuesto del sustrato. Una influencia deliberada sobre la formación de ramificaciones no es posible -ni siquiera mediando la presencia de otras especies químicas-. El contenido de vapor de agua tiene sin embargo una influencia en la deposición, no pudiéndose comprobar una influencia más amplia de moléculas de agua. Unas simulaciones en ordenador de la formación de ramificaciones han mostrado que éstas han de ser consideradas como un resultado de disposiciones congruentes de rejillas de zonas cristalinas con ambos tipos de orientaciones. No existen fundamentos teóricos para la formación de ramificaciones. La estructura de vasos en la capa separadora, en el caso de la disposición estratificada de acuerdo con el invento, por el contrario, no aparece por una arbitraria formación de

ramificaciones, sino por una deliberada influencia sobre la morfología estratificada al realizar la deposición de la capa separadora. Además, no se trata de una formación ortogonal de brazos laterales, sino de una transformación continua entre los dos tipos de orientaciones en el sentido de una dobladura de capas. Además, la orientación de la estructura de vasos, en el caso de la capa separadora reivindicada, discurre en sentido contrario a la conocida estructura ramificada.

Se reivindica en primer término una orientación perpendicular, que luego se convierte en una orientación paralela a la capa semiconductor. Solamente mediante esta ejecución de las orientaciones es posible una retirada sin dejar residuos de la capa semiconductor desde la capa separadora. Con el proceso natural de ramificación no se puede conseguir esta estructuración especial. Mediante la presencia de otras especies químicas se evita más bien conscientemente el proceso de ramificación en el caso de la producción de la estructura estratificada de acuerdo con el invento.

En la *publicación V* de T. Wada "Microstructural characterization of high-efficiency Cu(In, Ga)Se₂ solar cells" [Caracterización microestructural de células solares de Cu(In, Ga)Se₂ de alta eficiencia] (Sol. Energy Mat. Sol. Cells 49 (1997) páginas 249-260) se describen -igual que en la *publicación II*- las diferentes formaciones individuales de MoSe₂ en una atmósfera enriquecida con selenio sobre un sustrato de molibdeno en el caso de una deposición física desde una fase de vapor (PVD). En esta *publicación* se hace mención explícitamente al hecho de que la capa de seleniuro de molibdeno situada entre las capas de rejillas individuales se puede separar de una manera sencilla. Por lo tanto, al producirse el crecimiento de las capas se debe de procurar deliberadamente a obtener una orientación perpendicular, con el fin de evitar una posible separación entre capas como efecto indeseado. Sin embargo, de la *publicación V* no se pueden deducir menciones acerca de una preparación definida de una estructura combinada de vasos a base de ambos tipos de orientaciones para la producción de una capa separadora de acuerdo con el invento. En el caso del invento se aprovecha deliberadamente la posibilidad de la separación de capas entre respectivas capas paralelas en el caso de una apropiada subdivisión entre la porción de las capas de rejillas estratificadas orientadas perpendicularmente y la de las capas orientadas paralelamente, de tal manera que por un lado se evita un desprendimiento imprevisto y por otro lado se hace posible una retirada deliberada de la capa separadora mediante una pequeña aplicación de fuerzas. Además, en la *publicación V* se utiliza el procedimiento PVD, que en las condiciones de crecimiento y en los parámetros de proceso se diferencia esencialmente del procedimiento CVD, que se emplea de manera preferente para la producción de la disposición estratificada que aquí se reivindica. Otros parámetros con una influencia sobre el crecimiento de capas estructuradas de MoS₂ con una orientación perpendicular o paralela se pueden tomar de la *publicación VI* (molibdeno, tántalo o wolframio como sustrato, un revestimiento con níquel como película metálica) de E. Gourmelon y colaboradores, "Crystalline properties of MoS₂ thin films grown on metallic substrates" [Propiedades cristalinas de películas delgadas de MoS₂ que han crecido sobre sustratos metálicos] (Mat. Chem. Phys. 58 (1999) páginas 280-284) y de la *publicación I* ya mencionada (sodio, níquel, potasio y fluoruro de sodio como aditivos que tienen una influencia sobre la cristalización y el proceso de formación de estructura). En la *publicación I* se divulgan además unos resultados experimentales, que se refieren a una formación de complejos con (MoS₄)⁻² durante la sulfuración de las capas de molibdeno, los cuales se pueden fijar cobre, galio y/o sodio. Estos compuestos metastables de tetratiomolibdato son del tipo estequiométrico A₂MoS₄ (A⁺ = un catión), que cristaliza en la estructura ortorrómbica β del K₂SO₄ y que se descompone de nuevo por debajo de una temperatura de proceso de 450°C y ciertamente en disulfuro de molibdeno y azufre. Se muestra además que el crecimiento del calcogenuro del tipo II con una orientación paralela al sustrato es influenciada por el crecimiento del tetratiomolibdato. No se puede deducir, sin embargo, de ninguna *publicación* mencionadas una mención a una combinación deliberada de ambos tipos de orientaciones.

Las capas de dicalcogenuros metálicos (X-Me-X) se pueden producir mediante diferentes procesos conocidos de por sí. Fundamentalmente, el crecimiento reactivo de la capa de dicalcogenuro metálico es dependiente del transporte de iones y de electrones a través de la capa que ya ha crecido. La fuerza propulsora local para este transporte y, por consiguiente, también para la velocidad de crecimiento, es establecida por la diferencia de los potenciales químicos junto a ambas interfases de la capa, y por consiguiente es inversamente proporcional al grosor de la capa. El producto de los parámetros de transporte, tales como las velocidades de difusión de los iones metálicos y de los electrones (D_{ión}, D_{electrón}), establecen el flujo de iones a través de la capa del producto dicalcogenuro metálico que ya se ha formado, y por consiguiente la velocidad de reacción entre los iones metálicos con el calcogenuro de hidrógeno en la interfase. Tanto la morfología como también las propiedades electrónicas de la capa de dicalcogenuro metálico, que se forma en el caso del invento durante el crecimiento de la capa semiconductor como capa absorbente fotoactiva en particular, no resultan de una sencilla reacción de la película metálica con el calcogenuro de hidrógeno. Las propiedades estructurales de las capas dependen, entre otras cosas, de las condiciones de deposición del metal, de las condiciones de crecimiento del dicalcogenuro metálico, así como de la presencia de determinados elementos o respectivamente compuestos, que son catalíticamente activos, tales como cobre, galio, indio, níquel y metales alcalinos.

El crecimiento total de la disposición estratificada de acuerdo con el invento puede efectuarse ventajosamente con el procedimiento de la deposición química desde una fase gaseosa, tal como se divulga en el documento de patente alemana DE 198.55.021 C1. Con ayuda de la deposición química desde una fase de vapor, que aquí se describe (del inglés chemical vapour deposition-CVD) se pueden producir capas policristalinas de calcopirita sobre diferentes sustratos. El muy barato procedimiento de deposición en un sistema abierto se basa en este caso en una combinación de los conocidos métodos VPE, (del inglés vapour phase epitaxy = epitaxia desde una fase de vapor) en el sistema abierto y CVT (del inglés chemical vapour transport = transporte químico desde una fase de vapor) en un sistema cerrado. En primer lugar tiene lugar una volatilización de los materiales de fuente, por ejemplo binarios, por reacción con halógenos para dar halógenos gaseosos y luego por reacción de éstos para dar un compuesto semiconductor sólido, por ejemplo ternario. En el caso de este procedimiento de deposición, la capa separadora con estructura de vasos de acuerdo con el invento se produce directamente *in situ* durante el proceso de deposición de la capa semiconductor, con lo cual se simplifica esencialmente el procedimiento para dar un proceso de una sola etapa. El proceso en condi-

ciones reactivas de CVD proporciona en este caso una estructura estratificada que se compone de capas policristalinas, cuya deposición transcurre de una manera simplificada y más rápida. Además un tratamiento ulterior de la disposición estratificada reivindicada, por ejemplo para dar una estructura de célula solar completa, se puede efectuar tan sólo después de la separación mecánica. De esta manera se pueden producir ventajosamente estructuras heterogéneas muy diferentes -no solamente estructuras de células solares- en procesos independientes. Además, el procedimiento reivindicado de producción comprende una retirada en seco puramente mecánica de la capa semiconductora que se ha formado, sin ningún proceso de disolución química en húmedo. De los conocidos procedimientos de desprendimiento, en los cuales en cada caso se aplica por el procedimiento de serigrafía una pasta, que luego se desprende en determinados sitios (modelo de franjas) para la producción de fosas de separación, el procedimiento reivindicado, como un denominado "procedimiento de peladura", se diferencia asimismo de una manera significativa.

En el caso del crecimiento de un dicalcogenuro metálico, que se efectúa de acuerdo con el invento, en el caso de la producción de una disposición de capas semiconductoras unidas heterogéneamente (en el ejemplo de un cobre-galio-diseleniuro CGSe ternario) y de la capa separadora con estructura de vasos de acuerdo con el invento, se pueden describir en una etapa de proceso dos diferentes etapas de crecimiento (en el ejemplo de una capa de diseleniuro de molibdeno como capa separadora):

1. En una primera fase de crecimiento, corta en cuanto al tiempo, resultan capas de MoSe_2 de tipo (I), es decir con capas individuales de estructuras de rejillas, que están orientadas principalmente en dirección perpendicular al plano de la película metálica. Esta primera etapa de reacción es una reacción controlada entre el seleniuro de hidrógeno como gas de reacción y la película metálica de molibdeno. Esta primera fase de crecimiento proporciona de aproximadamente de un 95% a un 97% de la capa separadora total de dicalcogenuro metálico.

Los necesarios parámetros de proceso CVD clásico para el crecimiento de capas del tipo (I) en el caso de un desgaste químico de los materiales de fuente Ga_2Se_3 y Cu_2Se en componentes individuales, se indican a continuación:

$T_{\text{yodo}} = 50^\circ\text{C}$	$Q_{\text{I}_2} = 1,23 \text{ ml/min}$	$P_{\text{fuente de yodo}} = 60 \text{ kPa}$
$T_{\text{fuente}} = 600^\circ\text{C}$	$Q_{\text{HCl}} = 150 \text{ ml/min}$	$P_{\text{proceso}} = 10 \text{ kPa}$
$T_{\text{substrato}} = 500^\circ\text{C}$	$Q_1 = 260 \text{ ml/min}$	
	$Q_2 = 200 \text{ ml/min}$	
	$Q_3 = 310 \text{ ml/min}$	

A causa de la volatilización química de ambos materiales de fuente Ga_2S_3 o respectivamente Cu_2Se en las condiciones clásicas de HCl o respectivamente H_2/I_2 gaseosos a una temperatura de fuente $T_Q = 600^\circ\text{C}$ y con una relación entre el GaCl o respectivamente CuI gaseoso volatilizado en la fase gaseosa, de 5 : 1 (o mayor), esta primera etapa de crecimiento de MoSe_2 tiene lugar típicamente a una temperatura del substrato $T_{\text{substrato}} = 500^\circ\text{C}$ por el lado del substrato en el caso de un exceso de H_2Se en la fase gaseosa (g = gaseoso, s = sólido)

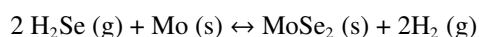
• *Volatilización del material de fuente 1:*

$5 \times [\text{Ga}_2\text{Se}_3 (\text{s}) + 2 \text{HCl} (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{GaCl} (\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{Se} (\text{g})] \rightarrow$ concentración múltiplo de 5 en la fase gaseosa en el caso de la deposición de MoSe_2

• *Volatilización del material de fuente 2:*

$1 \times [\text{Cu}_2\text{Se} (\text{s}) + \text{I}_2 (\text{g}) + \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{CuI} (\text{g}) + \text{H}_2\text{Se} (\text{g})] \rightarrow$ concentración múltiplo de 1 en la fase gaseosa en el caso de la deposición de MoSe_2

• *Reacción para el crecimiento de MoSe_2 :*



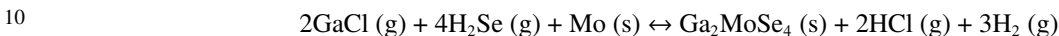
Puesto que la fuerza propulsora para el transporte de iones de Mo a través de la capa de producto MoSe_2 que ya se ha formado, y por consiguiente también para la velocidad de crecimiento de la capa de producto, es inversamente proporcional al grosor de la capa, con un grosor de capa creciente tiene lugar una disminución de la velocidad de crecimiento de MoSe_2 . De esta manera se decelera el crecimiento de la capa de MoSe_2 con una orientación de las capas de MoSe_2 del tipo (I) -perpendicular- y se inicia seguidamente el crecimiento más lento de las capas de MoSe_2 del tipo (II) -paralelo-.

2. La segunda fase de crecimiento más lento junto a la interfase de gas/ MoSe_2 , que sigue a la primera fase corta de crecimiento (o también que transcurre simultáneamente a ésta) da como resultado una modificación de la orientación de las capas de MoSe_2 desde una perpendicular a una paralela (del tipo (II)). La estructura completa de capas del tipo

ES 2 305 531 T3

I y del tipo II que se establece, se puede describir muy bien como estructura de vasos. Análogamente a los resultados experimentales ya mencionados (compárese la publicación I) se puede partir de la formación durante la reacción de grupos aniónicos de tetratiomolibdato (MeCh_4)²⁻, que forman con los correspondientes cationes ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ga}^+/\text{Ga}^{3+}$, Ni^{2+} , Na^+) unos complejos metastables del tipo A_2MoCh_4 (A^+ = un catión). En este caso, mediante el flujo de cloro en el gas de reacción se puede ajustar el contenido de cloruro de galio a lo largo del sustrato. El galio allí depositado actúa entonces como una especie de catalizador y forma el complejo metastable del tipo mencionado:

- *Reacción para el crecimiento metastable del complejo:*



El crecimiento de capas del tipo (II) se pone en conexión directa con la formación de tales tetratiomolibdatos como especie química intermedia, cuya estructura de $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (ortorrómbica) característica favorece una difusión del calcógeno después de la descomposición química del complejo, siendo paralela al plano del sustrato la orientación de las capas de MoCh_2 remanentes.

En general, se realiza con Me = un metal, X = un calcógeno y A = un catión:



Considerado de manera resumida, por lo tanto, en el caso de la disposición estratificada reivindicada de acuerdo con el invento, la capa separadora con estructura de vasos y la capa semiconductor se pueden producir en una etapa común de proceso, cuando un elemento de la capa semiconductor es apropiado como catalizador para la formación de un complejo. Como ejemplo se mencionará el crecimiento de una capa absorbente de CuGaSe_2 sobre una capa de molibdeno mediante el método arriba descrito. El galio actúa en este caso como catalizador para la orientación paralela de la capa separadora de MoSe_2 junto al límite con la capa absorbente de CuGaSe_2 . Ambas capas crecen simultáneamente unas sobre otras, efectuándose el crecimiento de la capa separadora de MoSe_2 en dos etapas de crecimiento con una orientación distinta conforme al invento.

La disposición estratificada de acuerdo con el invento a base de capas semiconductoras unidas heterogéneamente con una capa separadora intercalada, encuentra aplicación en diferentes sectores tecnológicos. En este punto se ha de mencionar que, dependiendo del caso de aplicación, puede ser ventajosa una repetición cíclica del procedimiento. En tal caso puede efectuarse una variación de los materiales empleados, pero no tiene por qué efectuarse. Resulta de esta manera una disposición estratificada múltiple con varias capas separadoras con una estructura de vasos, todas las cuales, de manera correspondiente, pueden ser retiradas mecánicamente de un modo consecutivo. Un modo de proceder de este tipo conduce por consiguiente a una fabricación racionalizada. Como ejemplos de aplicaciones se han de mencionar en este caso:

- *Ejemplo de la producción de una nueva estructura de célula solar flexible*

1. Producción de la estructura heterogénea de vidrio/capa de Mo /capa de MoSe_2 /capa de CuGaSe_2 en dos etapas: i) aplicación por deposición catódica de Mo sobre un sustrato de vidrio y ii) proceso de CVD para la estructura estratificada de $\text{MoSe}_2/\text{CuGaSe}_2$.
2. Aplicación de una lámina de Cu conductora de la electricidad y flexible como contacto trasero mediante un pegamento de dos componentes, conductor de la electricidad, sobre la superficie de la capa de CuGaSe_2 .
3. Después de una etapa de calentamiento (a aproximadamente 100°C así como de un subsiguiente proceso de enfriamiento) la estructura estratificada de vidrio/ Mo/MoSe_2 es separada mecánicamente de la nueva estructura estratificada de CuGaSe_2 /pegamento/lámina de Cu , conductora del tipo p. Esta nueva estructura estratificada puede ser seguidamente tratada de una manera independientemente, como lo muestra el ejemplo concreto de: i) aplicación de una capa amortiguadora de CdS (deposición desde un baño químico), ii) aplicación por deposición catódica de una capa de ventana de ZnO conductora del tipo n, así como al final iii) aplicación desde una fase de vapor de los contactos metálicos delanteros.

- *Ejemplo de la producción de una nueva estructuración de base para la aplicación en la tecnología de semiconductores*

Sobre un sustrato (por ejemplo un vidrio que contiene Na) se coloca una máscara estructurada. A continuación tiene lugar la aplicación de una capa de molibdeno (típicamente con un grosor de algunos micrómetros, μm). Después de la retirada de la máscara, la deseada estructura de la película metálica queda sobre el sustrato. La deposición de una capa semiconductor en un calcogenuro de hidrógeno (H_2Ch : H_2S , H_2Se , H_2Te) conduce a la formación de la capa intermedia de MoCh_2 con una definida estructura geométrica de las capas, y muestra además la estructuración de la máscara que previamente ha sido gofrada. La capa semiconductor depositada puede ser luego desprendida mediante una separación mecánica desde la capa intermedia estructurada, y muestra por consiguiente una estructuración, que

ES 2 305 531 T3

se puede utilizar a continuación por ejemplo para la incorporación de pistas metálicas conductoras en las fosas de la estructura.

Para la explicación adicional del invento se explican seguidamente todavía con mayor detalle *unas formas de realización del invento* con ayuda de las Figuras esquemáticas. En este caso:

La Figura 1 muestra una disposición estratificada de principio de acuerdo con el invento,

la Figura 2 muestra una toma fotográfica con TEM en la microestructura de la disposición estratificada de acuerdo con la Figura 1,

la Figura 3 muestra una toma fotográfica con TEM de la capa separadora con estructura de vasos, y

la Figura 4 muestra una tabla a base de los resultados del examen después de la separación.

La Figura 1 muestra una imagen compendiada esquemática de una disposición estratificada (1) de acuerdo con el invento. Sobre un sustrato rígido (2) a base de vidrio se aplica, por ejemplo por deposición catiónica, una película metálica (3) como una película delgada. En este caso el vidrio puede contener sodio, que aparece como posible componente influyente en el caso de la formación de una estructura. La película metálica (3) puede componerse por ejemplo del metal molibdeno Mo y puede estar estructurada como contacto trasero metálico. Por encima de la película metálica (3) se encuentra una capa separadora intercalada (4) con una estructura de vasos (5) para la separación mecánica definida de una subsiguiente capa semiconductor (6), la cual en el ejemplo de realización está estructurada como capa ternaria de cobre-galio-diseleniuro (CuGaSe_2 o abreviadamente CGSe, con selenio como calcógeno).

La capa separadora (4) se compone, en el ejemplo de realización escogido, de diseleniuro de molibdeno MoSe_2 y tiene capas individuales de rejillas estratificadas (7), dentro de las cuales es muy fuerte la unión de los átomos individuales (unión por fuerzas de van der Waals). Entre las capas de rejillas estratificadas (7) existe por el contrario solamente una débil fuerza de unión. Una separación por vía mecánica de la capa separadora (4) entre respectivas capas de rejillas estratificadas (7) es posible por consiguiente (hasta ahora, en el estado de la técnica -tal como ya se ha expuesto arriba con más detalle- se discute solamente la evitación de una separación). La estructura de vasos (5) se compone en su mayor parte (intervalo de un 95% a un 97% del grosor de capa total) a base de un tipo I con una orientación perpendicular de las capas de rejillas estratificadas (7) hacia la película metálica (3) o respectivamente hacia el sustrato (29). Mediante la orientación perpendicular con la gran retención de los átomos en las capas de rejillas estratificadas (7) individuales existe también una adhesión mecánicamente estable de esta zona de la estructura junto a la película metálica (3). La capa separadora (4) tiene una estructura de vasos (5) con unas configuraciones con forma de vasos. En este caso, directamente junto a la interfase con la capa semiconductor (6) las capas de rejillas estratificadas (7), que previamente discurrían de modo perpendicular, se subdividen en muchos sitios de bifurcación (8) y se convierten de un modo continuo con una evolución curva en una orientación del tipo II con una orientación paralela de las capas de rejillas estratificadas (7) con respecto a la capa semiconductor (6). Puesto que la retención entre las respectivas capas de rejillas estratificadas (7) paralelas es relativamente débil, ahora la capa semiconductor (6) se puede separar desde la capa separadora (4) mediante retirada por peladura de una manera simple y por vía seca. En este caso, se efectúa una separación nítida sin dejar junto a la capa semiconductor (6) residuos conmensurables de la capa separadora (4). La capa semiconductor (6) que se ha retirado, puede ser luego elaborada ulteriormente, por ejemplo puede ser cubierta con capas adicionales y/o puede ser aplicada sobre un sustrato flexible. El proceso total de producción y separación puede ser llevado a cabo una sola vez o también cíclicamente con o sin variación de los materiales en las capas individuales. Las aplicaciones se encuentran correspondientemente por ejemplo en células solares flexibles de capa fina o en tándem.

La Figura 2 muestra una toma fotográficamente altamente resuelta con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) como una imagen zoom (imagen de distancia focal variable) en la estructura estratificada (1) de acuerdo con la Figura 1 (tamaño de la sección $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$). Se pueden reconocer manifiestamente el sustrato (2), la película metálica (3), la capa separadora (4) y la capa semiconductor (6). Como final se representa aquí todavía una capa de ventana transparente (9) con un pegamento (10) aplicado sobre ella. Una adicional toma fotográfica con TEM como una imagen zoom muy fuerte en la zona de la capa separadora (4) de acuerdo con la Figura 3 (tamaño de la sección $30\ \text{nm} \times 30\ \text{nm}$) muestra como una sección de detalle la evolución de la estructura de vasos (5). Se pueden reconocer manifiestamente aquí las capas individuales de rejillas estratificadas (7), que en primer lugar discurren perpendicularmente (del *tipo I*) y luego paralelamente (del *tipo II*). Entre la capa semiconductor (6) y la zona de las estructuras de rejillas estratificadas que transcurren paralelamente (del *tipo II*), se establece a partir de esto una línea, que asimismo se puede reconocer.

Una toma fotográfica con TEM similar a la toma fotográfica con TEM según la Figura 2 es conocida también a partir de la siguiente página de Internet de la solicitante (*publicación VH*, estado 16.09.2002):

<http://www.hmi.de/bereiche/SE/SE2/arbeitsg/halbleiter/cvd/index.html.print>

Una interpretación de la línea allí visible como potencial línea de separación en el sentido del invento no se da sin embargo en esta página. Ésta tampoco se podría efectuar puesto que en el momento de la publicación no exis-

tía todavía ningún conocimiento acerca del carácter estructural completo de la capa de dicalcogenuro metálico que se ha producido, ni de las aplicaciones posibles que se pueden derivar de esto. Lo mismo es válido para una toma fotográfica con TEM en la *publicación VIII* de los autores del invento en el informe anual de 2001 de la solicitante (Th. Schedel-Niedrig y colaboradores “CuGaSe₂ by Chemical Vapor Deposition (CVD)” [CuGaSe₂ mediante deposición química desde una fase de vapor (CVD)], HMI Annual Report [informe anual del HMI], 2001 - Selected Results [Resultados seleccionados], páginas 107-108, Fig. 3, publicado en Junio de 2002, que se puede consultar en <http://www.hmi.de/pr/druckschriften.html>). Esta conocida toma fotográfica con TEM muestra la estructura a escala nanométrica de una capa de diseleniuro de molibdeno en el centro de la capa. En esta zona, las capas de rejillas estratificadas paralelas están orientadas casi perpendicularmente o respectivamente en una forma inclinada. Una indicación acerca de una estructura de vasos provocada por una preparación especial con zonas perpendiculares y paralelas definidas, tal como se reivindica para la capa separadora en la disposición estratificada de acuerdo con el invento, tampoco se puede deducir de esta publicación, puesto que en el momento de esa publicación todavía no existía todavía ningún conocimiento acerca de una posible utilización de una capa de diseleniuro de molibdeno como capa separadora mecánica en una disposición estratificada.

La Figura 4 muestra una tabla con resultados de la composición química de las capas individuales mediante un análisis por fluorescencia de rayos X (RFA de RöntgenFluoreszenzAnalyse) después de la retirada mecánica de la capa semiconductora (6) (capa absorbente) desde la capa separadora (4). Se muestra que la capa semiconductora (6) se puede separar, directamente junto a la interfase con la capa separadora (4), por medios mecánicos desde la película metálica (3) (aquí de Mo) y por consiguiente desde el sustrato (2) (aquí de vidrio). Junto a la capa semiconductora (6) desprendida (aquí de CuGaSe₂, n° 1) no se podía medir ningún elemento de la capa separadora (4) (aquí de MoSe₂, n° 2) dentro de los límites de detección de aproximadamente 0,1 tanto por ciento en átomos. Por consiguiente, junto a la capa semiconductora desprendida no ha quedado adherido nada de MoSe₂. La capa separadora (4) permaneció totalmente sobre la película metálica (3).

Lista de signos de referencia

- | | |
|----|---------------------------------|
| 1 | disposición estratificada |
| 2 | sustrato |
| 3 | película metálica |
| 4 | capa separadora |
| 5 | estructura de vasos |
| 6 | capa semiconductora |
| 7 | capa de rejillas estratificadas |
| 8 | sitio de bifurcación |
| 9 | capa de ventana |
| 10 | pegamento |

- Tipo I orientación vertical de rejillas estratificadas
- Tipo II orientación paralela de rejillas estratificadas.

REIVINDICACIONES

1. Disposición estratificada a base de capas semiconductoras unidas heterogéneamente sobre un sustrato, con por lo menos una capa separadora intercalada que tiene una estructura previamente establecida de rejillas estratificadas, para la separación mecánica definida de las capas semiconductoras mediando participación de un calcógeno en todas las capas:

caracterizada porque

el sustrato (2) está revestido con una película metálica (3) y la capa separadora (4) está estructurada como capa de dicalcogenuro metálico mediando participación del metal procedente de la película metálica (3) y del calcógeno procedente de por lo menos una capa semiconductor (6), y tiene una estructura de vasos (5) doblada y continua, con una estructura de rejillas estratificadas (del tipo I) formada perpendicularmente a ésta en la transición hacia la película metálica (3) y con una estructura de rejillas estratificadas (del tipo II) formada paralelamente a ésta en la transición hacia la capa semiconductor (6), pudiéndose efectuar la separación mecánica sin dejar residuos con respecto de la capa semiconductor (6).

2. Disposición estratificada de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizada porque

el sustrato (2) está estructurado como un sustrato rígido de vidrio.

3. Disposición estratificada de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2,

caracterizada porque

la película metálica (3) se compone de molibdeno (Mo), la capa semiconductor (6) se compone de un material ternario de cobre-galio-diseleniuro (CuGaSe_2) y la capa separadora (4) se compone de diseleniuro de molibdeno (MoSe_2).

4. Disposición estratificada de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizada porque

sobre la capa semiconductor (6) en una estructuración como capa absorbente se ha aplicado una lámina flexible de cobre como contacto trasero y sobre cuyo lado libre, que ha resultado después de la retirada sin dejar residuos desde la capa separadora (4), se han aplicado una capa amortiguadora, una capa de ventana y contactos delanteros metálicos, estando fijados los contactos mediante pegamentos conductivos.

5. Procedimiento para la producción de una disposición estratificada (1) a base de capas semiconductoras unidas heterogéneamente sobre un sustrato (2), con por lo menos una capa separadora (4) intercalada, que tiene una estructura establecida previamente de rejillas estratificadas, destinada a la separación mecánica definida de las capas semiconductoras (6) mediando participación de un calcógeno en todas las capas, en particular de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, con las siguientes etapas esenciales de procedimiento:

- revestimiento de un sustrato (2) con una película metálica (3)
- deposición en un sistema abierto de por lo menos una capa semiconductor (6) mediante una deposición química desde una fase gaseosa de dos o mas diferentes materiales semiconductores sobre el sustrato (2), procediendo por lo menos uno de los materiales semiconductores (6) del conjunto de los calcógenos y sirviendo uno de ellos como catalizador para la formación *in situ* en dos etapas de una capa de un dicalcogenuro metálico como capa separadora (4) entre la película metálica (3) y la capa semiconductor (6), mediando participación del metal procedente de la película metálica (3) y del calcógeno procedente de la capa semiconductor (6), en presencia de un gas de transporte y de un gas de reacción con las dos fases de crecimiento:
 - *fase de crecimiento I*: a una temperatura del proceso situada por encima de 450°C : formación de una estructura de rejillas estratificadas que está orientada perpendicularmente a la película metálica (del tipo I) en la capa separadora (4) en la transición hacia la película metálica (3) hasta la formación saturada de complejos metastables a partir del metal y del calcógeno bajo el control del gas de reacción,
 - *fase de crecimiento II*: formación de una estructura de rejillas estratificadas que está orientada paralelamente a la capa semiconductor (del tipo II) en la capa separadora (4) en la transición hacia la capa semiconductor (6) por descomposición de los complejos metastables bajo la influencia del material semiconductor que sirve como catalizador y dependiendo de la difusión del metal procedente de la película metálica (3) en la capa separadora (4),

ES 2 305 531 T3

- retirada de la capa semiconductor (6) desde el sustrato (2) mediante separación mecánica de capas directamente en la transición con la capa separadora (4), no quedando junto a la capa semiconductor (6) ningún residuo de la capa separadora (4),

5 • tratamiento ulterior y/o elaboración ulterior de la capa semiconductor (6) que se ha retirado.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, con una repetición cíclica del transcurso del procedimiento mediante variación de los materiales empleados.

10 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, con una estructuración como máscara de la capa separadora (4).

15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, con revestimiento del sustrato (2) con una película metálica (3) mediante deposición catódica a una presión del proceso situada en un intervalo de 0,3 kPa a 1 kPa, o deposición desde una fase de vapor.

20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 8, con molibdeno para la producción de la película metálica (3), con Ga_2Se_3 y/o Cu_2Se binarios como materiales de fuente para la deposición de la capa semiconductor (6), con cobre (Cu), galio, (Ga), indio (In), níquel (Ni) o un metal alcalino como catalizador, con hidrógeno (H_2) como gas de transporte y con cloruro de hidrógeno (HCl) como gas de reacción.

25 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, con los siguientes parámetros de proceso: temperatura del proceso como temperatura del sustrato en un intervalo de 480°C a 530°C, presión del proceso en un intervalo de 5 kPa a 50 kPa, caudal de hidrógeno en un intervalo de 1.000 ml/min a 2.000 ml/min y caudal de cloruro de hidrógeno en un intervalo de 50 ml/min a 500 ml/min.

30

35

40

45

50

55

60

65

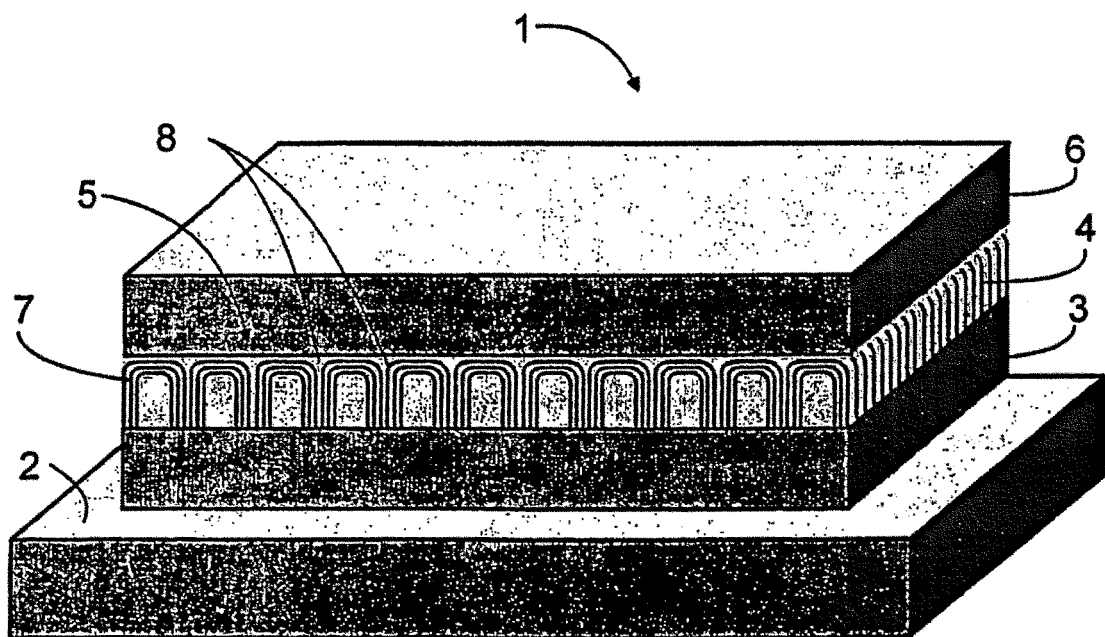


Fig.1

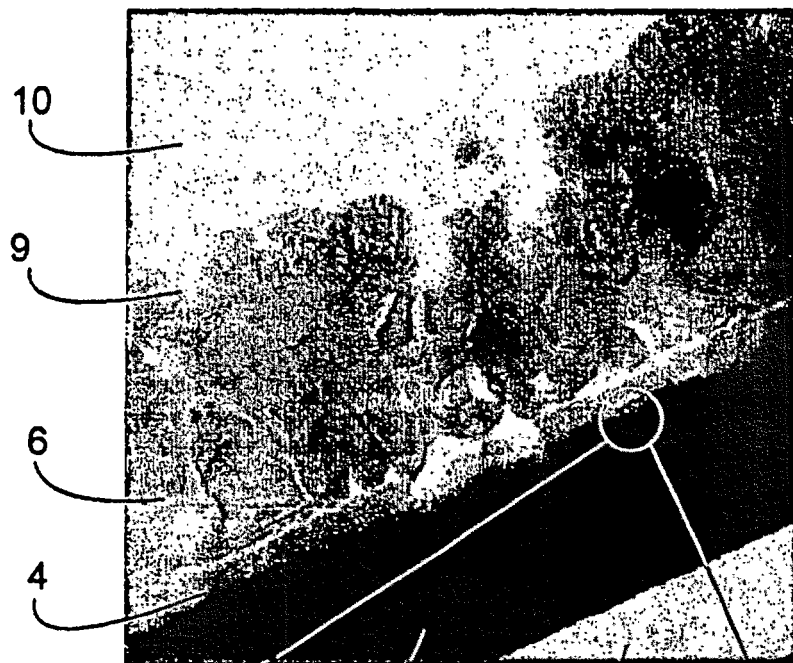


Fig.2

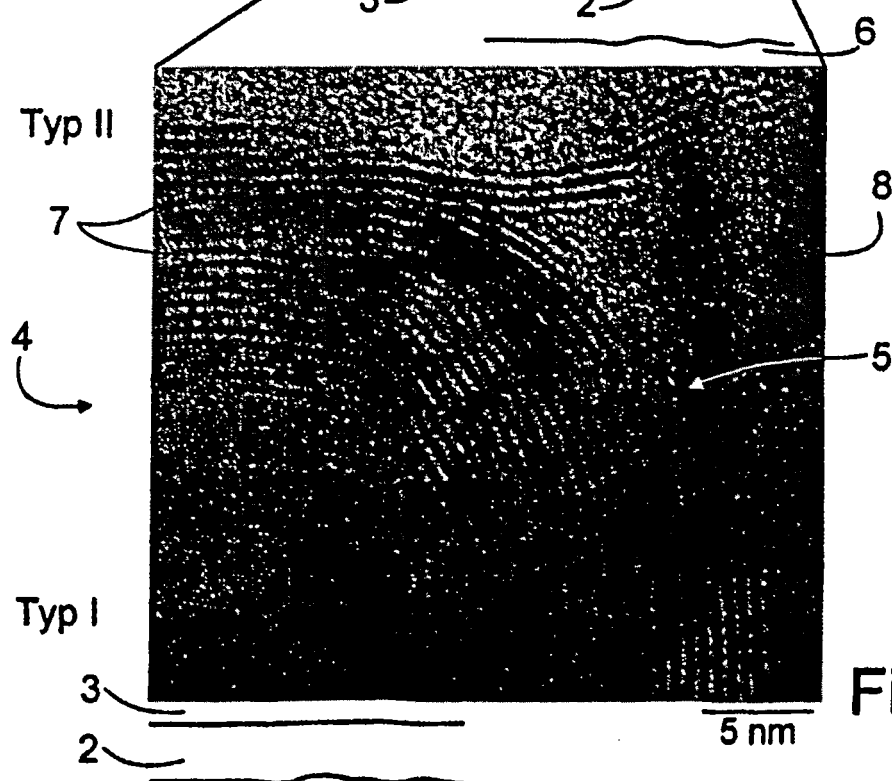


Fig.3

Nº	Estructura estratificada	Cu/ [% en moles]	Ga/ [% en moles]	Se/ [% en moles]	d(CuGaSe ₂) [μm]	d(MoSe ₂) [μm]
1	Capa absorbente (6) – separada -	23,84	26,11	50,05	1,053	0
2	Capa de dicalcogenuro metálico (4) Película metálica (de MoSe ₂ -) (3) Substrato (de Mo) (2) (vidrio)	0	0	0	0	78

Fig.4