

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1008480A3

NUMERO DE DEPOT : 09400678

Classif. Internat. : H01L

Date de délivrance le : 07 Mai 1996

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 18 Juillet 1994 à 14H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENERGIES NOUVELLES ET ENVIRONNEMENT "E.N.E." société anonyme  
Avenue Van der Meerschen 188, B-1150 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : DEBRABANDERE René, BUREAU DE RYCKER, Arenbergstraat, 13 - B  
2000 ANTWERPEN.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN SUBSTRAT DE GERMANIUM AVANT LE DEPOT D'ARSENIURE DE GALLIUM.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 07 Mai 1996  
PAR DELEGATION SPECIALE :

**L. WUYTS  
CONSEILLER**

Procédé de traitement d'un substrat de germanium avant le dépôt d'arséniure de gallium.

---

L'invention concerne un procédé de traitement d'un substrat de germanium avant le dépôt d'arséniure de gallium, selon lequel la surface sur laquelle le dépôt sera effectué, est polie.

De tels substrats, couverts d'un dépôt d'arséniure de gallium sont utilisés dans la fabrication de cellules solaires.

Le dépôt d'arséniure de gallium est effectué par des techniques de film minces, comme le dépôt moléculaire chimique par vapeurs (ce qu'on appelle "molecular chemical vapour deposition" ou MOCVD) ou le dépôt moléculaire physique par vapeurs (ce qu'on appelle "molecular physical vapour deposition" ou MOPVD).

Ces substrats de germanium couverts d'arséniure de gallium ont un rendement élevé. Il a été trouvé que ce rendement dépend du traitement de la surface du substrat et peut encore être amélioré.

L'invention a pour but de procurer un procédé de traitement du substrat de germanium permettant d'obtenir, par un dépôt d'arséniure de gallium sur ce substrat, une cellule ayant un rendement plus élevé qu'avec les substrats de germanium uniquement polis.

Ce but est atteint par le fait que la surface susdite du substrat de germanium est ensuite décapée.

D'une manière surprenante, ce décapage améliore le rendement. La raison exacte n'en est pas encore connue avec certitude, mais il est supposé que l'amélioration résulte de l'enlèvement des oxydes sur la surface du germanium et le fait que cette surface est rendue hydrophobe.

Un décapant efficace permettant d'obtenir un rendement très élevé est une solution aqueuse d'un mélange de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) et d'acide fluorhydrique (HF).

Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, entre le décapage et le dépôt de l'arséniure de gallium, le contact du substrat avec de l'oxygène est évité.

Tous les traitements ultérieurs au décapage, comme par exemple le rinçage, le lavage éventuelle avec ultrason et ultrasons surfactant non-ioniques, le séchage et éventuellement l'emballage, se font de préférence en l'absence pratiquement complète d'oxygène, par exemple sous un atmosphère neutre tel qu'un atmosphère d'azote.

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront de la description d'un procédé de traitement d'un substrat de germanium avant le dépôt d'arséniure de gallium, selon l'invention, donnée ci-après à titre d'exemple non-limitatif.

En vue de la fabrication d'une cellule solaire formée par un dépôt d'arséniure de gallium sur un substrat de germanium, à rendement élevé, la surface du substrat est polie et ensuite décapée, avant le dépôt.

Ce décapage améliore la morphologie de la surface du substrat et de l'arséniure de gallium y déposé subséquent.

Le décapage est efficacement effectué avec une solution aqueuse de 2 à 20% d'un mélange de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) et d'acide fluorhydrique (HF), à basse température ou à température ambiante.

Il est supposé que l'amélioration du rendement de la cellule solaire résulte de l'enlèvement des oxydes et/ou du caractère hydrophobe obtenu suite au décapage.

Il a en tout cas été constaté que l'influence positive du décapage sur le caractère hydrophobe est réduite, si la surface du substrat est en contact avec de l'oxygène, par exemple avec de l'air ou de l'eau. Par conséquent, tout le traitement ultérieur au décapage doit se faire en absence presque complète d'oxygène, par exemple en maintenant les substrats sous un atmosphère neutre, tel que sous de l'azote, à l'intérieur d'un réacteur.

Ces traitements ultérieurs comprennent le rinçage et éventuellement le lavage ultrason et ultrasons surfactant non-ioniques, et le séchage et, si le dépôt de la couche d'arséniure de gallium ne se fait pas sur place, aussi l'emballage et le transport. Le décapage peut en effet être effectué, ou bien par le fabricant du substrat de germanium, ou bien par le fabricant de la cellule solaire qui effectue le dépôt de l'arséniure de gallium.

Ce dépôt d'arséniure de gallium sur le substrat décapé se fait également sous atmosphère contrôlée, par des techniques connues de film minces, comme par le dépôt moléculaire par vapeur chimique ou physique.

Il est évident que l'invention n'est nullement limitée aux formes de réalisation décrites ci-devant et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre

de l'invention telle que définie dans les revendications  
suivantes.

## Revendications.

---

- 1.- Procédé de traitement d'un substrat de germanium avant le dépôt d'arséniure de gallium, selon lequel la surface sur laquelle le dépôt sera effectué, est polie, caractérisé en ce que cette surface est ensuite décapée.
- 2.- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le décapage est effectué avec une solution aqueuse d'un mélange de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) et d'acide fluorhydrique ( $\text{HF}$ ).
- 3.- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le décapage est effectué avec une solution de 2 à 20 % du mélange de fluorure d'ammonium et d'acide fluorhydrique.
- 4.- Procédé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'après le décapage le substrat est rincé, éventuellement lavé et séché.
- 5.- Procédé selon l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'entre le décapage et le dépôt de l'arséniure de gallium, le contact du substrat avec de l'oxygène est évité.
6. - Procédé selon les revendications 4 et 5, caractérisé en ce que tous les traitements ultérieurs au décapage, comme le rinçage avec éventuellement un lavage avec ultrasons surfactant non-ioniques et le séchage et éventuellement l'emballage, se font en l'absence pratiquement complète d'oxygène.

09400678

- 6 -

7.- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les traitements ultérieurs se font dans un réacteur sous atmosphère pratiquement neutre.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 5188  
BE 9400678

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	18TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, 21 Octobre 1985, LAS VEGAS, USA pages 134 - 139 S.P. TOBIN ET AL. 'MOCVD growth of AlGaAs and GaAs on Ge substrates for high efficiency tandem cell applications' paragraph: "Experimental Method", page 135 ---	1,7	H01L31/18 H01L21/20
X	PROCEEDINGS OF THE 12TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON GALLIUM ARSENIDE AND RELATED COMPOUNDS, 23 Septembre 1985, KARUIZAWA, JAPAN pages 139 - 144 K. MIZUGUCHI ET AL. 'MOCVD GaAs growth on Ge (100) substrate' * page 140 * ---	1,7	
X	20TH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE, 26 Septembre 1988, LAS VEGAS, USA pages 405 - 410 S.P. TOBIN ET AL. 'High efficiency GaAs/Ge monolithic tandem solar cells' * page 405 * ---	1,4,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) H01L
X	APPLIED PHYSICS LETTERS., vol.58, no.20, 20 Mai 1991, NEW YORK US pages 2282 - 2284 J.C. CHEN ET AL. 'Effects of metalorganic chemical vapor deposition growth conditions on the GaAs/Ge solar cell properties' * page 2282 * -----	1	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 Avril 1995		Visentin, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 01.82 (POC:48)