



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 241**

51 Int. Cl.:
H01L 31/18 (2006.01)
H01L 21/368 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99919112 .5**
86 Fecha de presentación : **12.03.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1064685**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2001**

54 Título: **Procedimiento y disposición para la producción de delgadas capas de calcogenuros metálicos.**

30 Prioridad: **19.03.1998 DE 198 13 154**
03.07.1998 DE 198 31 214

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **Hahn-Meitner-Institut Berlin**
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Glienicker Strasse 100
14109 Berlin, DE

72 Inventor/es: **Fischer, Christian;**
Möller, Jesco;
Könenkamp, Rolf;
Lux-Steiner, Martha, Christina y
Siebentritt, Susanne

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

ES 2 292 241 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y disposición para la producción de delgadas capas de calcogenuros metálicos.

5 El invento se refiere a un procedimiento y a una disposición para la producción de delgadas capas de calcogenuros metálicos de acuerdo con las respectivas reivindicaciones 1 y 15, por ejemplo para el empleo como capas de absorbentes y respectivamente de amortiguadores en celdas solares.

10 Para la producción de capas de calcogenuros metálicos en una única pasada del procedimiento, a partir de los artículos (I) "Thin-film copper indium diselenide prepared by selenization of copper indium oxide formed by spray pyrolysis" [Diseleniuro de indio y cobre en película delgada, producido por seleniuración de óxido de indio y cobre formado mediante pirólisis por proyección] (M. E. Beck y colaboradores, Thin Solid Films [Delgadas películas sólidas] 272 (1996) 71-82) y (II) "Morphological features in films of CdS prepared by chemical spray pyrolysis" [Características morfológicas en películas de CdS producidas mediante pirólisis por proyección química] (S. Pence y colaboradores, Material Letters 23 (1995) 915-201) así como a partir de la solicitud de patente francesa (III) n° 80 15 08685, se conoce el denominado "procedimiento de pirólisis con proyección" con un alto consumo de energía y un transcurso de la reacción en dos etapas. En el caso de los procedimientos descritos en las publicaciones (I) y (III), en la primera etapa de reacción una solución de sal metálica se proyecta sobre un sustrato caliente, con el fin de producir una capa de óxido metálico (por pirólisis). Ésta, luego, en una segunda etapa de reacción, se transforma térmicamente 20 con un calcógeno (I) o con un calcogenuro de hidrógeno (III) en otro calcogenuro metálico. El producto de partida (óxido metálico) para la conversión química en el producto final (calcogenuro metálico) se produce por lo tanto en una etapa de reacción realizada de antemano, que exige la aportación regulada de energía térmica en mayor extensión. En el procedimiento de acuerdo con el artículo (I) se emplea, además de esto, selenio elemental como partícipe en la reacción con un cierto contenido de un calcógeno. En el caso del procedimiento conocido a partir del artículo (II), una 25 solución de una sal metálica y de tiourea se proyecta sobre un sustrato caliente. De esta manera, se efectúa de nuevo una reacción térmica (de pirólisis) que, en primer lugar, a partir de la tiourea, produce una especie química sulfurada reactiva, que luego reacciona con la sal metálica.

30 Además, para la producción de capas a base de calcogenuros metálicos difícilmente solubles, hasta ahora se emplea con frecuencia el procedimiento de la deposición química desde un baño (en inglés chemical bath deposition, CBD). De éste se conocen dos variantes distintas.

35 En el denominado procedimiento SILAR (de Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction = adsorción y reacción sucesivas de capas iónicas), un sustrato se sumerge consecutivamente en unas respectivas soluciones de una sal metálica y de un calcogenuro bien soluble. Convenientemente, después de cada baño se efectúa un enjuague del sustrato. Los iones metálicos adsorbidos junto a la superficie del sustrato en el primer baño reaccionan con los iones de calcogenuro en el 2º baño, para dar un calcogenuro metálico difícilmente soluble. Este ciclo de tratamiento se repite hasta que se alcance el deseado espesor de capa (compárese la cita de M.P. Valkonen, T. Kanninen, S. Lindros, M. Leskelä, E. Rauhaluoma; Applied Surface Science, 115 (1997) páginas 386-392). Resulta desventajosa en este 40 procedimiento la falta de uniformidad (homogeneidad) de la capa de calcogenuro metálico. En particular en el caso de sustratos con superficies porosas, se muestra una pronunciada formación de costras de la capa aplicada.

45 En el caso del procedimiento de un calcógeno-urea, en un baño de una sal metálica disuelta o de respectivamente de un complejo metálico disuelto, se descompone térmicamente un calcógeno-urea. En este caso se ponen en libertad iones de un calcogenuro, que reaccionan con los iones metálicos adsorbidos junto a la superficie del sustrato sumergido, mediando formación de un calcogenuro metálico difícilmente soluble (véase la cita de T.M. Friedelmeier, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, H.M. Wanka, H.W. Schock; Proceedings 25th PVSC, 13-17 de Mayo de 1996, Washington D.C., EE.UU., páginas 845-848). Resulta desventajoso en este caso el hecho de que el proceso para la 50 formación de un calcogenuro metálico se efectúa no sólo sobre la superficie del sustrato sino en la totalidad de la solución. Ésta, por lo tanto, ya después de una pasada ya no es utilizable, aún cuando para el revestimiento del sustrato se haya usado solamente una parte muy pequeña de la solución. Además, el procedimiento exige una realización muy exacta del régimen de temperaturas y la calidad del revestimiento es dependiente en grado muy grande de la calidad de la calcógeno-urea empleada. Así, p.ej., diferentes cargas de una calcógeno-urea del mismo fabricante pueden conducir absolutamente a capas de una calidad muy diversa. Las causas de estas fluctuaciones de la calidad no se pudieron 55 explicar todavía hasta ahora.

60 El invento se basa, por lo tanto, en la misión de indicar un procedimiento y una disposición para la producción sencilla de capas homogéneas de calcogenuros metálicos en una calidad constante, tomando en consideración puntos de vista económicos y ecológicos.

El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento mediante la indicación de un procedimiento que comprende las etapas de procedimiento seguidamente expuestas:

- 65 1. Aplicación de una solución de un compuesto metálico sobre un sustrato para la adsorción de iones metálicos,
2. Substracción de la humedad a partir del sustrato con los iones metálicos adsorbidos junto a su superficie,

ES 2 292 241 T3

3. Introducción de un gas que contiene un calcogenuro de hidrógeno en la reacción con los iones metálicos adsorbidos.

La aplicación de la solución del compuesto metálico sobre el substrato puede efectuarse de un modo ventajoso mediante proyección o también mediante inmersión del substrato en la solución.

Como substrato se pueden emplear por ejemplo TiO_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 , calcopiritas en general o un vidrio.

Como solución de un compuesto metálico se emplean compuestos disueltos de metales tales como Cd, Cu, In, Pb, Ag, Sb o Bi o mezclas de los mismos que, en reacción con calcogenuros de hidrógeno, forman unos calcogenuros metálicos difícilmente solubles.

Los compuestos metálicos se disuelven en el caso regular en un disolvente fácilmente volátil, tal como metanol, etanol, acetonitrilo o mezclas de los mismos. En el caso de algunos compuestos metálicos, tales como p.ej. los que contienen indio, se puede emplear también agua como disolvente. La utilización de agua como disolvente es conveniente especialmente en el caso de que tenga que emplearse un substrato con una humedad residual definida para la calcogenización de los iones metálicos adsorbidos.

De modo correspondiente a la diferente reactividad de los metales empleados para la formación de los calcogenuros, se establece de manera diferente el régimen de temperaturas para el transcurso del procedimiento. La temperatura óptima del procedimiento puede estar situada, por lo tanto, también por encima o por debajo de la temperatura ambiente usual.

Para la substracción de la humedad se puede emplear una desecación realizada a continuación en una corriente gaseosa a base de gases inertes, tales como p.ej. gases nobles o nitrógeno molecular.

La substracción de la humedad puede efectuarse también mediante una evaporación del disolvente hasta llegar a una humedad residual definida del substrato. En este contexto, la evaporación puede efectuarse también en el caso de un almacenamiento intermedio del substrato cubierto con iones metálicos o respectivamente en el caso de un transporte del substrato.

El gas de reacción, para la reacción con los iones metálicos adsorbidos, contiene los compuestos con hidrógeno de los calcógenos S, Se o Te. A continuación puede estar previsto convenientemente un enjuague para el substrato revestido en un disolvente, preferiblemente metanol, con el fin de eliminar los productos de reacción en excesos y, en ciertas circunstancias, puede estar prevista una desecación.

Los grosores de capa que se pueden conseguir, están situados en un intervalo de variación desde los monomoleculares hasta los situados en la región de los μ (micrómetros). Según sea el grosor de capa deseado, se repite con la correspondiente frecuencia el ciclo del procedimiento.

En comparación con los procedimientos precedentemente descritos, el procedimiento conforme al invento tiene las ventajas seguidamente expuestas.

1. Es en general insensible frente a variaciones de los parámetros del proceso.
2. Las sales metálicas empleadas se pueden aprovechar totalmente, en vez de en unos pocos tantos por ciento como en el caso del procedimiento de una calcógeno-urea. De esta manera, el procedimiento conforme al invento es más económico y también más ecológico (en particular en el caso de sustancias de partida tóxicas, tales como p.ej. sales de cadmio).
3. No se efectúa ninguna incorporación de hidróxidos, cuando la reacción transcurre en un medio ácido.
4. En el caso del revestimiento de substratos porosos se establece una formación homogénea de la capa sin ninguna formación de costras.
5. El transcurso del procedimiento se puede automatizar sin ningún gran gasto.
6. El procedimiento conforme al invento se puede emplear en principio para todos los calcogenuros difícilmente solubles.

La disposición para la realización del procedimiento conforme al invento, que tiene un soporte del substrato que es móvil en los tres planos, un baño de un compuesto metálico disuelto, un recipiente para desecación, un recipiente de reacción, así como un baño de enjuague, está provista, junto al soporte del substrato, de una cubierta que, después de haber introducido el substrato en el recipiente de reacción, por descenso del soporte del substrato, procura un cierre estanco a los gases del recipiente de reacción.

El invento se explica seguidamente con mayor detalle con ayuda de ejemplos de aplicación para el procedimiento y de una forma de realización de la disposición con ayuda del correspondiente dibujo.

ES 2 292 241 T3

El dibujo muestra, en una representación esquemática, una disposición para la deposición automática de capas de calcogenuros metálicos de acuerdo con el procedimiento conforme al invento.

5 En un baño de una sal metálica, a base de CdCl_2 disuelto en metanol al 90%, se introduce un sustrato de TiO_2 extremadamente poroso. El período de tiempo de permanencia es de aproximadamente 20 s (segundos). En este período de tiempo han sido adsorbidos suficientes iones de Cd junto a la superficie del sustrato. Siguen una rápida desecación (como máximo durante 2 min) en una corriente de argón y a continuación la reacción en una corriente gaseosa que contiene H_2S . El período de tiempo de reacción es de aproximadamente 10-20 s. Durante este período de tiempo se efectúa la formación de CdS a partir de los iones de Cd adsorbidos junto a la superficie del TiO_2 . Se realiza
10 seguidamente un enjuague en un baño de metanol para la eliminación de los productos de reacción en exceso. Una desecación final en una corriente de argón con una alta velocidad del gas, no es indispensablemente necesaria.

El transcurso total del procedimiento se efectúa a la temperatura ambiente y a una presión normal. Por lo tanto, no se necesitan ninguna regulación de la temperatura, ni tampoco recipientes estancos a la presión. Según sea el grosor
15 de capa que se desee, el ciclo del procedimiento se puede repetir con cualquier frecuencia arbitraria. Las fotografías en SEM (microscopio electrónico de barrido) de las capas de CdS conseguidas, no muestran prácticamente ninguna diferencia con respecto a la estructura en relieve de los sustratos sin revestir, es decir que el revestimiento sigue con extremada exactitud, en un grosor constante, el relieve superficial, finamente estructurado, de los sustratos. Al contrario que en el procedimiento SILAR convencional, no se observó ninguna formación de costras. Análogamente
20 al transcurso del procedimiento precedentemente descrito, se efectuó la producción de una capa de sulfuro de Cu(I) sobre un sustrato de TiO_2 extremadamente poroso. Estas capas están previstas como absorbentes en una celda solar con un eta (del inglés extremely thin absorber = absorbente extremadamente delgado).

Con el procedimiento conforme al invento se pueden aplicar también capas individuales a base de Cu_xS e In_2S_3 sobre un sustrato, las cuales se transforman en CuInS_2 mediante un procedimiento de atemperamiento seguidamente
25 realizado.

En una utilización adicional del procedimiento conforme al invento, para celdas solares de CuInS_2 con los parámetros de procedimiento seguidamente mencionados se aplicaron unas capas amortiguadoras a base de CdS sobre la
30 capa del absorbente.

La realización automática del procedimiento conforme al invento se consiguió con la disposición seguidamente descrita.

35 Un soporte (2) de sustrato con un sustrato (3), movable en los tres planos mediante una guía (1), está provisto de una cubierta (4). En el baño (5) de una solución de CdCl_2 se efectúa la adsorción de iones de Cd junto a la superficie del sustrato. El recipiente para desecación (6), conectado a continuación, sirve para la desecación mediante argón. En el subsiguiente recipiente de reacción 7 se efectúa la formación del CdS mediante introducción de H_2S . En este caso, después de una incorporación del sustrato (3), el recipiente de reacción (7) se cierra de un modo estanco a los gases mediante una cubierta (4) colocada junto al soporte (2) del sustrato. De esta manera ya no es posible un desprendimiento del H_2S gaseoso, fuertemente tóxico, dentro del aire del entorno. La aportación de H_2S gaseoso se inicia tan sólo cuando el recipiente de reacción (7) está cerrado de un modo estanco a los gases y la bomba de aspiración está conectada. Detrás del recipiente de reacción (7) sigue el baño de enjuague (8). Aquí se separan los
40 productos de reacción en exceso por lavado mediante metanol.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de delgadas capas de calcogenuros metálicos, por ejemplo para el empleo como capas de absorbentes y respectivamente de amortiguadores en celdas solares en unas etapas de procedimiento seguidamente expuestas a una presión normal, estando establecido de manera diferente el régimen de temperaturas para el transcurso del procedimiento, de un modo correspondiente a la diferente capacidad de reacción de los metales empleados para la formación de los calcogenuros:

- aplicación de una solución de un compuesto metálico sobre un sustrato para la adsorción de iones metálicos sin que se inicie una reacción química,
- substracción de la humedad a partir del sustrato con los iones metálicos adsorbidos,
- introducción de un gas que contiene un calcogenuro de hidrógeno en la reacción con los iones metálicos adsorbidos,

repetiéndose cíclicamente las etapas del procedimiento hasta que se alcance un deseado grosor de capa.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la aplicación de la solución de un compuesto metálico sobre el sustrato se efectúa por proyección.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la aplicación de la solución de un compuesto metálico se efectúa por inmersión del sustrato en esta solución.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

como sustrato se emplean TiO_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 , calcopiritas en general o un vidrio.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

como solución de un compuesto metálico se emplean compuestos disueltos de metales tales como Cd, Cu, In, Pb, Ag, Sb o Bi, individualmente o como mezclas de ellos.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

el compuesto metálico está disuelto en un disolvente fácilmente volátil.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6,

caracterizado porque

como disolventes se emplean metanol, etanol, acetonitrilo o mezclas de ellos, los cuales, en reacción con calcogenuros de hidrógeno, forman calcogenuros metálicos difícilmente solubles.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

el compuesto metálico está disuelto en agua.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la substracción de la humedad se efectúa por desecación en una corriente gaseosa, preferiblemente de gases inertes, tales como p.ej. gases nobles o nitrógeno molecular.

ES 2 292 241 T3

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 8,

caracterizado porque

5 la substracción de la humedad se efectúa mediante una evaporación hasta llegar a una humedad residual definida del sustrato.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,

10 **caracterizado** porque

la evaporación se efectúa al realizar el almacenamiento intermedio del sustrato cubierto con iones metálicos o respectivamente durante el transporte del mismo.

15 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

20 el gas de reacción contiene los compuestos con hidrógeno de los calcógenos S, Se o Te.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

25 a continuación de la reacción se efectúa un enjuague del sustrato revestido en un baño de un disolvente, preferiblemente metanol, con el fin de eliminar los productos de reacción en exceso.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13,

30 **caracterizado** porque

detrás del enjuague está dispuesta una desecación.

35 15. Disposición para la realización del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, con un soporte del sustrato, con un recipiente de reacción que se puede cubrir y con un recipiente con un compuesto metálico disuelto,

caracterizado porque

40 el recipiente con el compuesto metálico disuelto está estructurado como baño de inmersión (5), junto al baño de inmersión (5) está dispuesto un recipiente para desecación (6), que puede ser atravesado por una corriente gaseosa, y junto al recipiente de reacción (6) está dispuesto un baño de enjuague (8), estando estructurados de modo abierto hacia arriba el baño de inmersión (5), el recipiente para desecación (6), el recipiente de reacción (7) y el baño de enjuague (8), y porque el soporte (2) del sustrato está estructurado de un modo móvil en todos los planos y puede ser introducido desde arriba en el baño de inmersión (5), en el recipiente para desecación (6), en el recipiente de reacción (7) y en el baño de enjuague (8), estando una cubierta (4) firmemente unida directamente con el soporte (2) del sustrato y cerrando al recipiente de reacción (7) de un modo estanco a los gases en el estado introducido del soporte (2) del sustrato.

50

55

60

65

