

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 622**

51 Int. Cl.:
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
H01L 31/032 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07022072 .8**
96 Fecha de presentación: **14.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1932939**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2008**

54 Título: **MATERIAL DE RECUBRIMIENTO A BASE DE UNA ALEACIÓN DE COBRE/INDIO/GALIO, EN PARTICULAR PARA LA FABRICACIÓN DE BLANCOS DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA, CÁTODOS TUBULARES Y SIMILARES.**

30 Prioridad:
23.11.2006 DE 102006055662

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.01.2012

73 Titular/es:
**GFE METALLE UND MATERIALIEN GMBH
HÖFENER STRASSE 45
90431 NÜRNBERG, DE**

72 Inventor/es:
**van Osten, Karl-Uwe y
Britting, Stefan**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

ES 2 372 622 T3

DESCRIPCIÓN

Material de recubrimiento a base de una aleación de cobre/indio/galio, en particular para la fabricación de blancos de pulverización catódica, cátodos tubulares y similares

5 La invención se refiere a un material de recubrimiento a base de una aleación de cobre/indio/galio (CuInGa), en particular para la fabricación de blancos de pulverización catódica, cátodos tubulares y fuentes similares de materiales de recubrimiento.

10 La fabricación mediante metalurgia en estado fundido de una aleación CuInGa se conoce básicamente por el documento DE 698 35 851 T2. La aleación mencionada en dicho documento corresponde en sus relaciones de proporción, en esencia, a la de la invención divulgada a continuación. El documento EP 0 308 201 A1 se refiere a un blanco de pulverización catódica para su uso en procedimientos de producción de medios de registro magneto-
 15 ópticos. El documento US 6 682 636 B2 divulga, correspondientemente, blancos de PVD (deposición física en fase vapor) y procedimientos para su formación. No obstante, ninguno de estos dos documentos ilustra sobre el uso de una aleación CuInGa como material de recubrimiento. El estado de la técnica más reciente es el documento EP 0 881 695 A2, que divulga un polvo constituido por el 50,78 % en peso de indio, el 36 % en peso de cobre y el 13,22 % en peso de Ga. Este polvo se usa después de añadirle selenio para la producción de una capa.

20 El sector de uso es la fabricación de células solares de capa fina con una capa semiconductora de CuInGaSe₂ o CuInGaS₂ (abreviatura general: CIGS). A este respecto, se deposita una capa de CuInGa conductora de la corriente eléctrica de la composición deseada sobre un sustrato recubierto con molibdeno (vidrio KNS), por ejemplo por deposición por evaporación o por pulverización catódica. En una etapa posterior la capa se trata con selenio o azufre en atmósfera que contiene Se o S para que obtenga sus propiedades semiconductoras. La capa CIGS es una parte de un sistema de capas construido a partir de un conjunto de capas de una célula solar de capa fina.

25 La aplicación de la capa CuInGa se realiza, hasta la fecha, mediante la evaporación conjunta de fuentes de evaporación elementales (Cu, In, Ga por separado) o mediante deposición por evaporación en capas de forma alterna de prealeaciones binarias del sistema Cu/In/Ga. Estos procedimientos pueden ofrecer sólo difícilmente unos resultados constantes en un periodo de tiempo largo en la composición de la capa. Un problema es, por ejemplo, un déficit de Cu al usar estos procedimientos o una distribución irregular de los elementos usados.

Además, a menudo son necesarias varias etapas para aplicar la capa de CIG, debido a que no todos los tres elementos pueden precipitarse mediante pulverización catódica. El Ga posee, a saber, un punto de fusión de 30 °C, lo que provoca siempre su fusión durante el proceso de recubrimiento y, con ello, un goteo del galio metálico.

30 La capacidad conductora de la corriente eléctrica es, debido a las propiedades semiconductoras de estos metales, muy mala. Esto, a su vez, provoca el calentamiento del galio metálico hasta la fase de fundido. Por ello, el proceso de recubrimiento se detiene.

35 Según los conocimientos actuales se desarrollan ya blancos de pulverización catódica, planos o como cátodos tubulares, con los tres componentes Cu, In y Ga para producir capas CIGS semiconductoras, que, no obstante, muestran variados aspectos de los materiales inadecuados, así como, por la conducción inadecuada de la fusión en la fabricación de materiales de recubrimiento ternarios, unas propiedades de pulverización catódica y de capa muy malas.

Los procedimientos actuales para la fabricación de capas CIGS sobre distintos sustratos son los siguientes:

- 40
- En caso de deposición por evaporación de los elementos individuales con distintas tasas de evaporación con o sin selenio con una etapa posterior de templado la capa reacciona dando una estructura de calcopirita semiconductora.
 - Deposición por evaporación (Ga)/deposición por pulverización catódica (In/Cu) en forma de capas individuales con una etapa posterior de templado (con selenización); también usando blancos metálicos binarios (CuGa + In o CuIn + Ga) de distintas composiciones.
 - 45 - Deposición por pulverización catódica de compuestos de óxido de los tres metales con reducción posterior en, por ejemplo, H₂ para dar una capa metálica pura.
 - Precipitación en capa partiendo de compuestos que contienen Se In₂Se₃, Ga₂Se₃, In/Ga₂Se₃ y Cu₂Se.
 - Pulverización catódica por magnetrón de los materiales semiconductores de los compuestos directos Cu-InSe₂ o CuInS₂. Las células solares fabricadas con los mismos presentan un grado de actividad demasiado bajo.
 - 50 - Otros procedimientos que se ocupan de la aplicación o impresión galvánica de las distintas capas se encuentran en fase de prueba.

En ninguno de los procedimientos de fabricación denominados "convencionales" se ha usado un blanco de pulverización catódica que reuniera los tres elementos Cu, In y Ga en la proporción deseada.

5 El procedimiento de fabricación de la capa CIGS más común a escala industrial es la copulverización catódica de blancos constituidos por CuGa (65 - 80 % en peso de Cu) e In. El tratamiento con selenio (selenización) se realiza en una etapa posterior a 500 °C en atmósfera que contiene Se (duración aproximada de 3 min).

10 Las ventajas de blancos CuInGa desarrollados con la composición deseada se encuentran en el uso de un blanco de pulverización catódica único para el procedimiento de recubrimiento. Esto ofrece una estabilidad de procedimiento más elevada y una estequiometría que se puede ajustar con exactitud, así como una reducción de los costes y capacidad de reciclaje de los materiales de recubrimiento restantes, así como una temperatura de fusión necesariamente alta de la aleación, con relación, especialmente, al elemento Ga.

15 Es un objetivo de la presente invención proporcionar un material de recubrimiento con el que sea posible una deposición por evaporación de capas CIG en una única etapa. Con una fuente de evaporación que posea la composición correcta y una buena conductividad eléctrica y su punto de fusión sea superior a 200 °C, el procedimiento se acorta, a saber, a una etapa de recubrimiento por PVD. La composición deseada de la capa no representa entonces ningún problema más, la selenización puede realizarse posteriormente por evaporación tal como se ha indicado anteriormente.

Este objetivo se logra por medio de las características de la aleación indicada en la reivindicación 1.

20 Por lo tanto, la aleación de cobre/indio/galio que se usa como material de recubrimiento presenta una fase del tipo de una fase de Cu₅Zn₈ de prototipo, en la que los sitios reticulares de los átomos de cinc (Zn) están ocupados por átomos de Ga (fase de Cu₅Zn₈ sustituida con galio) y en la que el indio se ha introducido simultáneamente en la celda elemental o fase en una proporción de hasta el 26 % en peso, el indio se ha introducido simultáneamente en la celda elemental o fase en una proporción de hasta el 22 % en peso.

Preferentemente se garantiza la aplicabilidad de esta aleación ternaria en el procedimiento de recubrimiento.

25 El procedimiento de preparación del material de recubrimiento según la invención presenta las etapas de procedimiento siguientes:

La aleación se prepara mediante metalurgia en estado fundido a partir de los ingredientes Cu, In y Ga.

En la reivindicación subordinada 2 se indica una forma de realización preferente de la invención.

30 Básicamente es también posible que se forme, partiendo del procedimiento de preparación mediante metalurgia en polvo de la composición ternaria, primeramente durante el procedimiento de recubrimiento en estado naciente, una fase de Cu₅Zn₈ sustituida con galio con introducción de indio. De este modo se pueden usar procedimientos de metalurgia en polvo para preparar materiales CuInGa que se preparan bien a partir de los elementos en polvo o bien a partir de polvo de aleación de las aleaciones binarias. Los polvos se mezclan de manera conforme a la composición final deseada y se producen las piezas de moldeo correspondientes por compresión. La formación de la fase necesaria puede realizarse en estos materiales sobre la superficie del material o incluso primeramente sobre el sustrato mismo como capa fina.

35 Con respecto a la aleación de cobre/indio/galio se ha mostrado sorprendentemente que una composición de aleación definida puede calentarse incluso hasta > 400 °C sin que tenga lugar una fusión selectiva de los elementos Ga e In, aunque las temperaturas de fusión de estos elementos, Ga = 30 °C e In = 156 °C, se encuentran muy por debajo de este punto.

40 Análisis exhaustivos de fase han mostrado que mediante la formación deseada de compuestos intermetálicos con introducción simultánea de un tercer elemento adicional en los huecos tetraédricos u octaédricos de esta fase puede lograrse el efecto deseado de un aumento de la temperatura de fusión. Esto se justifica mediante las energías de enlace puestas en juego en esta fase, que posibilitan la suma de proporciones de enlace covalentes y metálicos. En este caso, la "obligación" necesaria mantiene la posibilidad de la introducción de un tercer elemento en las proporciones volumétricas de al menos hasta el 22 % en peso.

45 La formación de fases con inclusión asociada era desconocida hasta la fecha en un sistema ternario Cu/In/Ga y es en este caso dependiente de la composición exacta de la aleación, los parámetros de preparación y la técnica de fusión usada.

50 Otras investigaciones han mostrado que esta nueva fase descubierta, debido a las necesidades geométricas de los átomos de cobre y galio, es similar a la fase prototipo conocida Cu₅Zn₈, reemplazándose en esta caso especial los átomos de Zn por Ga. A este respecto es destacable la introducción de átomos de In en una proporción de hasta > 22 % en peso de indio en la fase. Sólo mediante la formación de esta fase se asegura, con ello, la aplicabilidad del material de recubrimiento. A este respecto, también es importante que esta fase no conocida hasta la fecha en la bibliografía no ejerza una influencia negativa, en ningún caso, sobre las propiedades de evaporación y de

pulverización catódica de estas aleaciones ternarias. La demostración de esto se ha garantizado en varios ensayos de recubrimiento.

5 La fase π se define, por lo tanto, en sistemas de aleación Cu/In/Ga ternarios como fase del tipo reticular prototipo Cu₅Zn₈ con introducción simultánea de hasta > 22 % en peso de indio, estando incluido el indio de forma desordenada por difracción de rayos X en los huecos tetraédricos u octaédricos presentes de la celda elemental de la fase.

Usando el prototipo de fases Cu₅Zn₈ se obtienen los valores de bibliografía siguientes:

Temperatura (k):	
Densidad	8,054 g/cm ³
Volumen molar	1,04402 cm ³ /mol
Coeficiente de expansión	26,90 (10 ⁻⁶ /k)
Calor específico	387 (J/kg k)
Posiciones atómicas	X = 0,313 Y = 0,313 Z = 0,036
Grupo de volumen	143m

Con ello se puede definir la fase π como un sistema de fase cúbico.

10 A continuación se describirá la invención más detalladamente con relación a los dibujos adjuntos. Muestran:

Fig. 1: una fotografía de un corte metalográfico de una aleación CuInGa 35,8 - 52,4 - 11,8 % en peso enfriada rápidamente,

Fig. 2: una fotografía de un corte metalográfico CuInGa 62 - 17 - 21 % en peso, fase π , con poros de fundición debidos a la técnica del procedimiento,

15 Fig. 3: espectro de rayos X de la fase π ,

Fig. 4: espectro de rayos X por dispersión de energías (espectro EDX) para determinar la composición química de las regiones que se observan oscuras en la figura 1 (fase π),

Fig. 5: espectro EDX de la matriz clara de la figura 1,

Fig. 6: fotografía de corte metalográfico con fase π en el caso de un enfriamiento más lento,

20 Fig. 7: espectro EDX de la fase π del material fundido enfriado lentamente,

Fig. 8: espectro EDX de la matriz del material fundido enfriado lentamente, y

Fig. 9: espectro EDX de seis puntos diferentes de la superficie de corte metalográfico de la figura 2.

25 Dentro de la aleación CuInGa fundida se prepara a una composición definida de la aleación y una realización de la fusión, así como a una velocidad de solidificación, una fase cúbica del tipo reticular de fase prototipo Cu₅Zn₈, ocupando en este caso el galio el sitio del cinc.

El indio se disuelve en esta fase hasta el 22 por ciento en peso (% en peso). Los contenidos en indio superiores al 25 % en peso se excluyen como la matriz que rodea a la fase mencionada anteriormente. En el caso de contenidos en cobre superiores al 63 % el indio y el galio se disuelven en el cobre o forman con el cobre los compuestos binarios siguientes:

30

	Fase:	Intervalo de estabilidad en K
Cu ₂ Ga	γ ₁	298-918
Cu ₂ Ga	γ	763-1109
Cu ₃ Ga	β	298-1188
Cu ₅ Ga ₃	γ ₂	298-758
Cu ₇ Ga ₂	ζ'	298-595
Cu ₇ Ga ₂	ζ	603-893
Cu ₇ In ₄	δ	298-904
Cu ₄ In	β	847-983

El sistema de aleación binario InGa no forma ninguna fase, por ello forma un eutéctico de bajo punto de fusión a 15 °C.

5 Esto se recoge de la bibliografía siguiente:

- "Constitution Of Binary Alloys", Hansen, 2ª edición, 1958 ; Metallurgy and Metallurgical Engineering Series.

- TAPP Plus Versión 2.2; E S Microwave Inc.

10 Debido a la formación de la fase en este caso del prototipo de fase Cu₅Zn₈ con sustitución de cinc por galio con inclusión simultánea de indio (denominada en adelante fase π), la temperatura de fusión reducida del elemento galio de 302,91K aumenta a la temperatura mucho mayor de 502,91K y del indio de 429,15K a la temperatura superior de 529,15K. Esto significa que, por lo tanto, se impiden las fusiones conocidas antes de aleaciones ternarias no aleadas particularmente de galio y, por lo tanto, puede usarse la aleación para el procedimiento de recubrimiento por PVD, en particular en el caso del procedimiento por pulverización catódica u otros procedimientos por PVD. Las aleaciones binarias conocidas de cobre/galio y cobre/indio en una relación de fase π muestran una fragilidad tal que 15 no pueden procesarse mecánicamente o sólo se puede hacerlo de forma difícil. Tampoco se indica la resistencia necesaria al choque térmico para las aleaciones binarias, de tal modo que estas aleaciones binarias no pueden usarse o sólo de un modo muy limitado.

20 La composición de la fase se ha determinado estadísticamente en un microscopio de rastreo electrónico con análisis EDX. Como muestras sirven tres cortes metalográficos de distintas composiciones químicas a partir del sistema CuInGa. En cada muestra se podía encontrar la fase π característica. En cada corte metalográfico se analizó la composición en 10 puntos, que evidentemente pertenecían a la fase π.

La fase π corresponde, según esto, a la composición siguiente:

Cu:In:Ga: 59 - 63 : 9-22 : 19 - 28 % en peso

25 La figura 1 muestra una fotografía de un corte metalográfico de una aleación CuInGa 35,8 - 52,4 - 11,8 % en peso enfriada rápidamente, La fase π son las regiones oscuras, que están circundadas por una matriz de indio.

Se realizó un análisis de fase por rayos X.

Partiendo de los datos anteriores se preparó una fusión con una composición promedio de Cu:In:Ga de 62:17:21 % en peso y se determinó la composición de la fase mediante difracción de rayos X.

30 La figura 2 muestra una fotografía de un corte metalográfico Cu:In:Ga 62:17:21 % en peso, fase π, con poros de fundición obtenidos mediante la técnica del procedimiento,

La figura 3 muestra un espectro de rayos X de la fase π,

Dos picos característicos del espectro se encuentran en ángulos 2 theta de 37,9° y 48° y coinciden con los picos principales de la fase prototipo Cu₅Zn₈. También los otros reflejos de la fase prototipo Cu₅Zn₈ (líneas marrones) coinciden con el espectro de la fase π presente.

Además de la fase prototipo Cu₅Zn₈ el espectro muestra también cobre elemental (gris) y galio (verde) y otra fase CuZn (azul claro), coincidiendo la fase prototipo Cu₅Zn₈ en lo más oscuro con la fase π presente. Los reflejos se producen mediante las distancias de niveles reticulares de las fases presentes en la muestra.

5 Se determinó la conductividad eléctrica. La resistencia de paso se midió mediante varios ejes de una plancha CuInGa con las composiciones reproducidas en las figuras 1 y 2. A este respecto, la resistencia se encuentra por debajo del intervalo de medición del multímetro, que es de 300 m Ω . El material es, por lo tanto, muy buen conductor eléctrico.

10 La preparación se realiza por metalografía de fusión en atmósfera de gas de protección a una presión de 100 – 600 hPa. En caso de presiones más reducidas el In y el Ga se evaporan demasiado. La fusión se realiza en un crisol con las propiedades:

- Conductividad del calor < 80 W/mK
- Conductividad eléctrica > 0,05 MS/m
- Resistencia química frente al material fundido.
- Resistencia al choque térmico.
- 15 - Enfriado indirectamente

La velocidad de enfriamiento se ajusta de modo que no se supere un tamaño de cristal de 10 μ m. El aporte de energía puede realizarse de forma inductiva, mediante un arco de luz o un elemento calefactor, etc. Como materias primas sirven los elementos Cu, In y Ga, así como cualquier prealeación binaria o ternaria de este sistema de tres materiales.

20 La figura 4 muestra un espectro de rayos X por dispersión de energías (espectro EDX) para determinar la composición química de las regiones que se observan oscuras en la figura 1 (fase π),

La figura 5 muestra un espectro EDX de la matriz clara de la figura 1, que indica casi sólo indio. El cobre y el galio están incluidos sólo en grado de impurezas.

25 La figura 6 muestra la fase π , que en el caso de enfriamiento más lento forma granos gruesos y es susceptible de agrietarse.

La figura 7 muestra la fase π de material fundido enfriado lentamente y presenta un espectro EDX igual al de la figura 2.

La figura 8 muestra que la matriz del material fundido enfriado lentamente está compuesto a su vez casi exclusivamente por indio.

30 Los espectros EDX de la figura 9 de seis puntos diferentes de la superficie de corte metalográfico de la figura 2 muestran sus composiciones. Todos los puntos tienen aproximadamente la misma composición.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de recubrimiento, en particular para la fabricación de blancos de pulverización catódica, cátodos tubulares y similares, constituido por una aleación de cobre/indio/galio (CuInGa) que comprende una matriz de indio, en la que una fase es del tipo de una fase prototipo de Cu₅Zn₈ en la que los sitios reticulares de los átomos de cinc (Zn) están ocupados por átomos de Ga (fase de Cu₅Zn₈ sustituida con galio) y en dicha fase de Cu₅Zn₈ sustituida con galio se ha introducido simultáneamente indio en la celda elemental en una proporción de hasta el 22 % en peso **caracterizado porque** la fase de Cu₅Zn₈ sustituida con galio presenta una composición con los intervalos de proporciones Cu:In:Ga de 59-63 : 9-22 : 19-28 % en peso.
- 10 2. Material de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada por** una composición del 34 al 38 % en peso de Cu, del 50 al 54 % en peso de In y del 10 al 13 % en peso de Ga, preferentemente del 35,8 - 52,4 - 11,8 % en peso.

FIGURAS

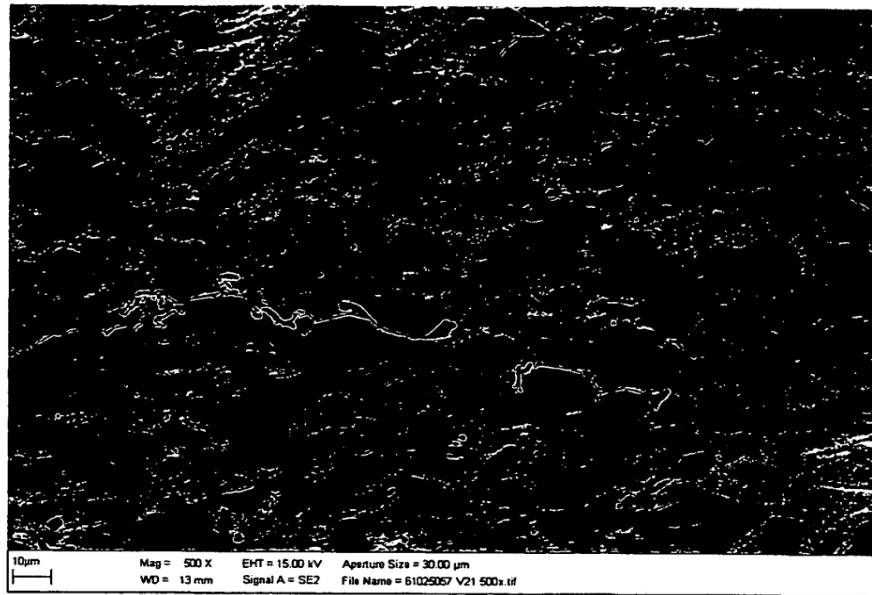


Fig. 1

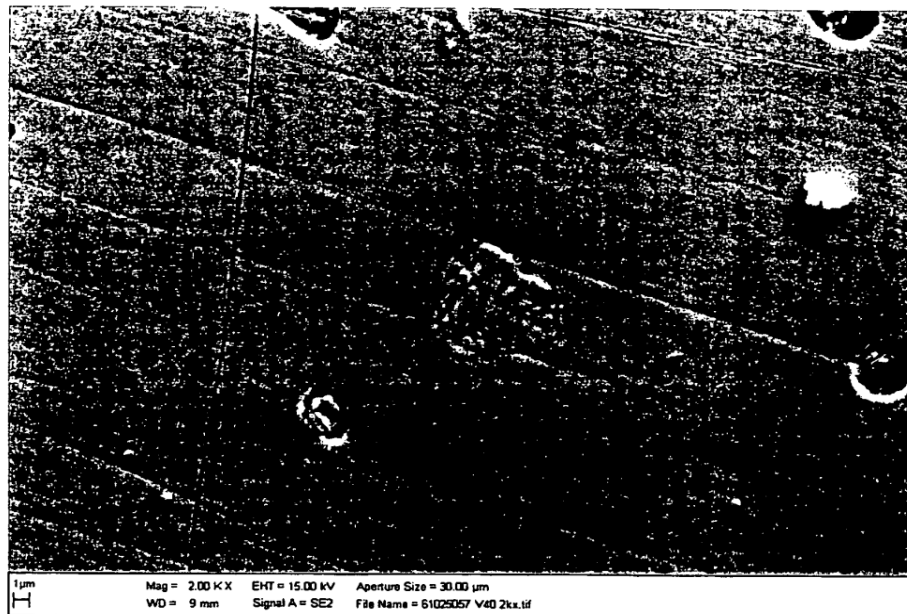


Fig. 2

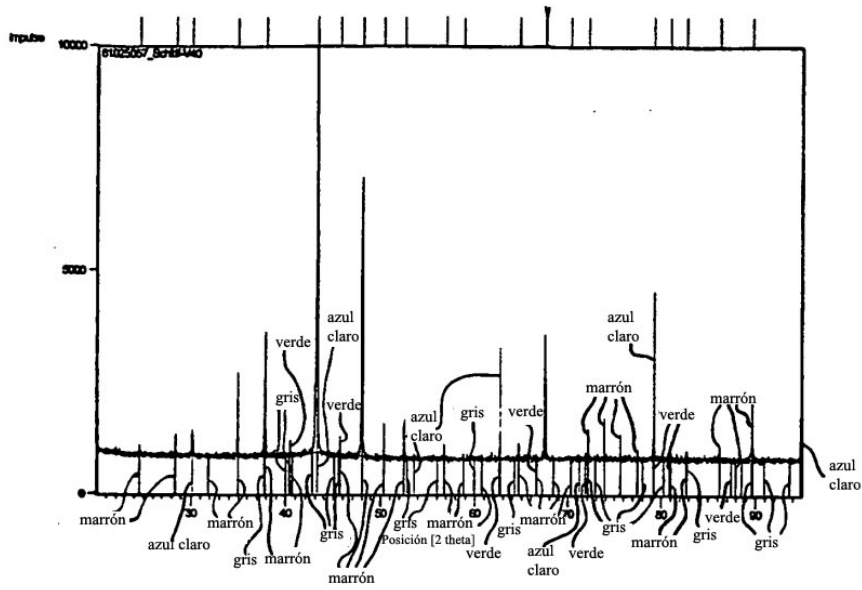


Fig. 3

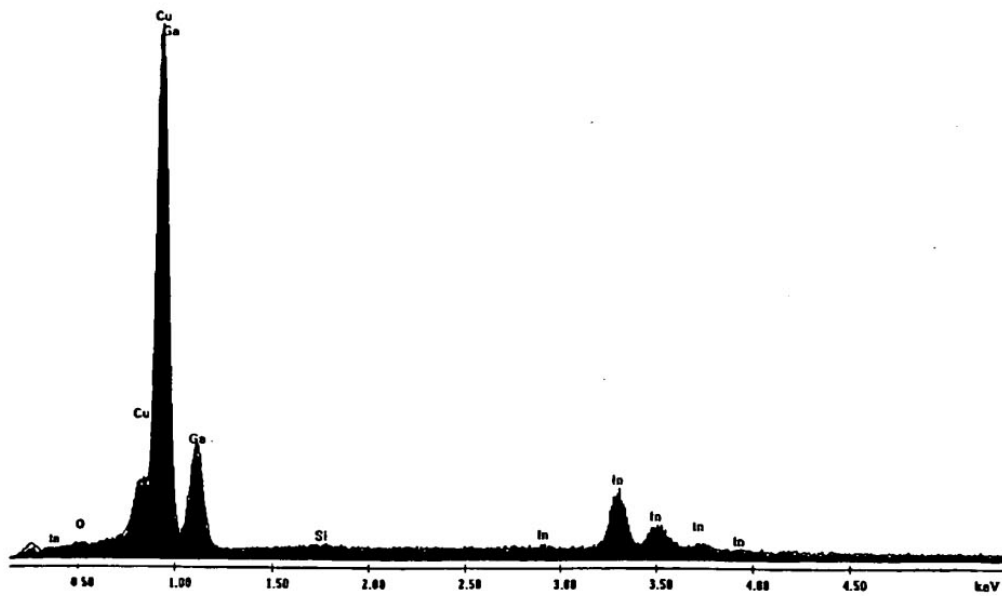


Fig. 4

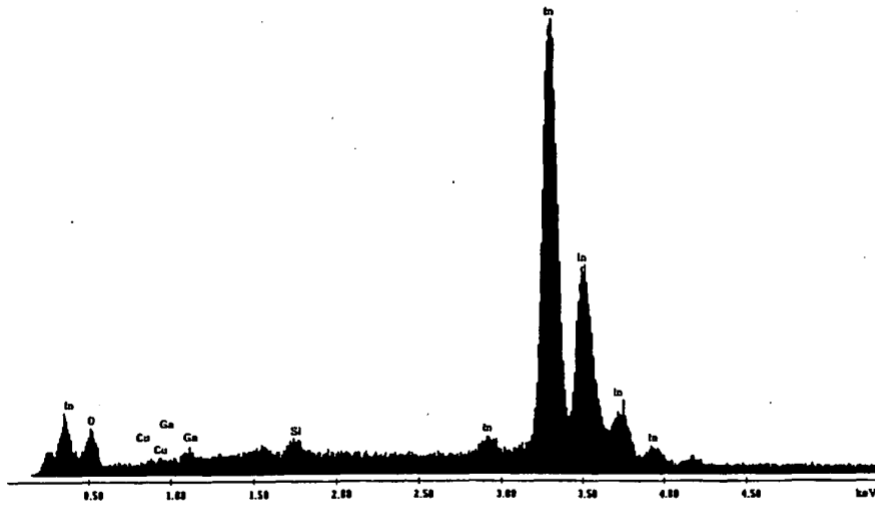


Fig. 5

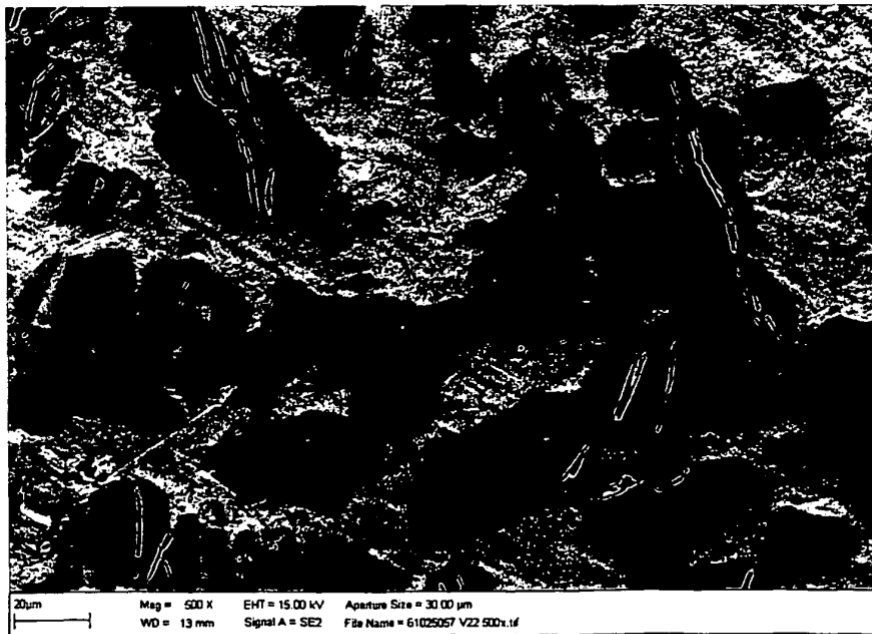


Fig. 6

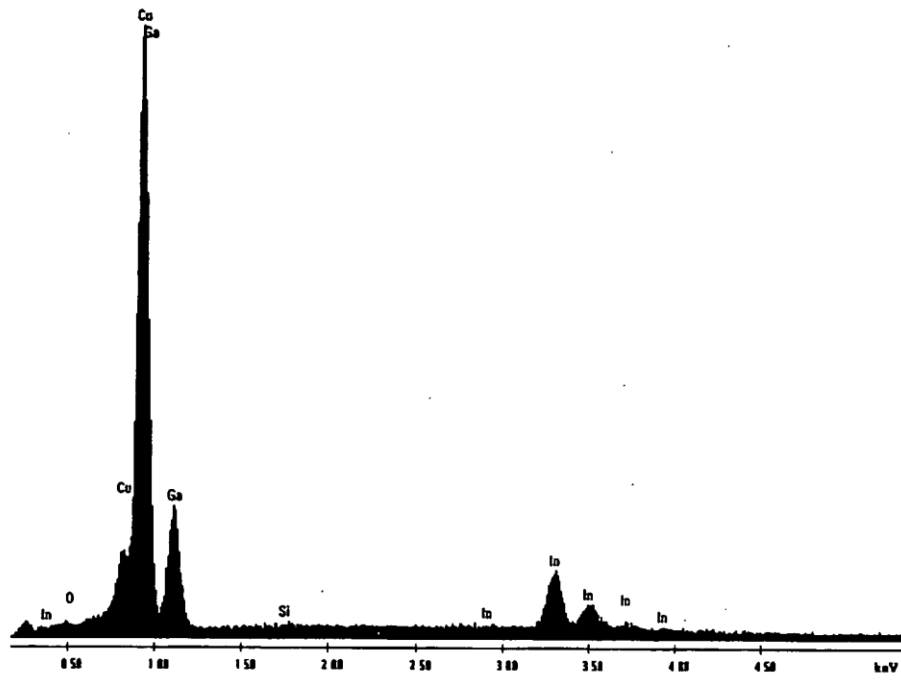


Fig. 7

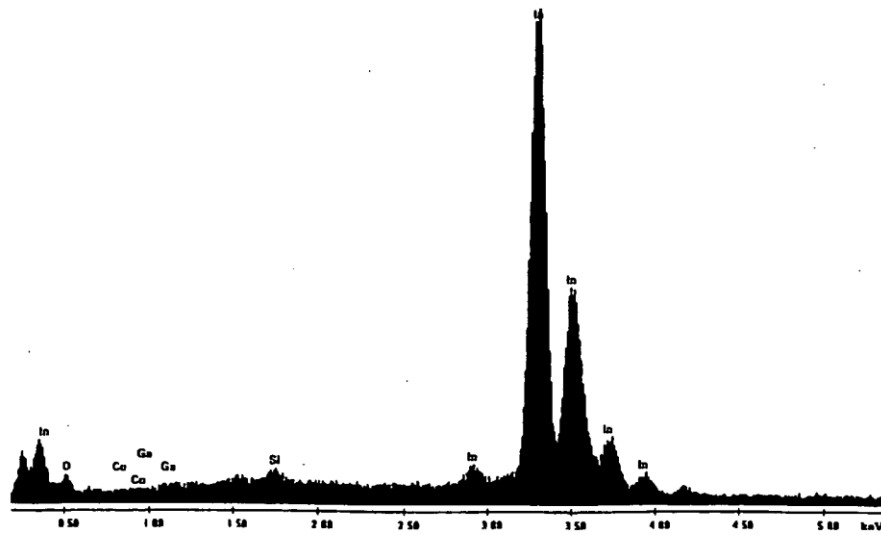


Fig. 8

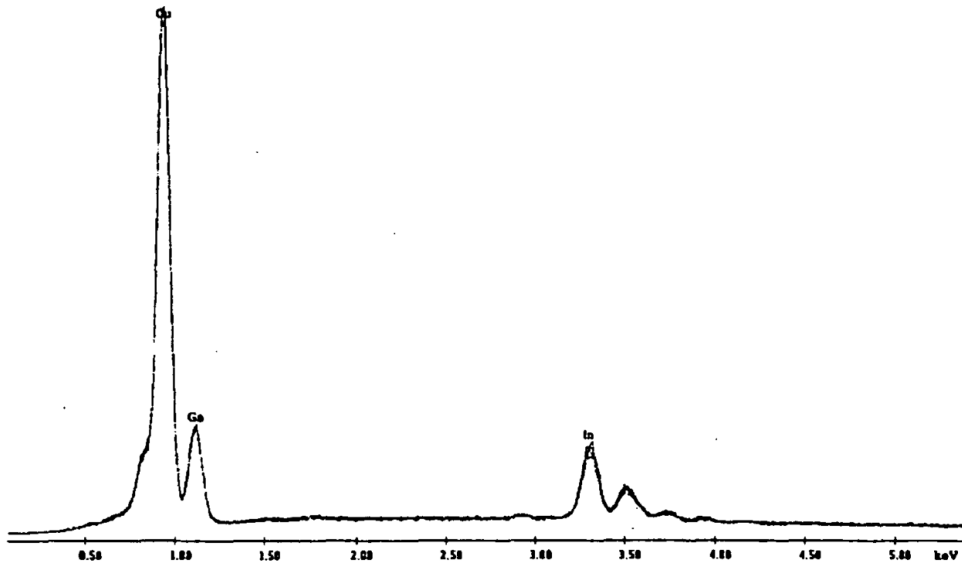


Fig. 9