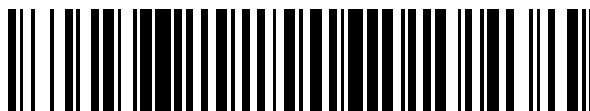


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 420 179**

51 Int. Cl.:

C25D 21/18 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)

H01L 21/368 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2003 E 03796179 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1576209**

54 Título: **Procedimiento de regeneración de un baño electrolítico para la fabricación de un compuesto I-III-VI sb 2/sb en láminas delgadas**

30 Prioridad:

26.12.2002 FR 0216712

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.08.2013

73 Titular/es:

ELECTRICITÉ DE FRANCE, SOCIÉTÉ ANONYME (50.0%)

22-30 avenue de Wagram

75008 Paris , FR y

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS (50.0%)

72 Inventor/es:

TAUNIER, STÉPHANE;

GUIMARD, DENIS;

LINCOT, DANIEL;

GUILLEMOLES, JEAN-FRANÇOIS y

GRAND, PIERRE-PHILIPPE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 420 179 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 de regeneración de un baño electrolítico para la fabricación de un compuesto I-III-VI sb 2/sb en láminas delgadas

5 La presente invención se refiere a la fabricación de semiconductores de tipo I-III-VI₂, en capas delgadas, en especial para la concepción de células solares.

10 Los compuestos I-III-VI₂ de tipo CuIn_xGa_(1-x)Se_yS_(2-y) (donde x está comprendido sensiblemente entre 0 y 1 e y está sensiblemente comprendido entre 0 y 2) se consideran muy prometedores y podrían constituir la próxima generación de células fotovoltaicas de capas delgadas. Estos compuestos tienen una anchura de banda prohibida directa comprendida entre 1,05 y 1,6 eV, lo que permite una fuerte absorción de las radiaciones solares en el visible.

15 Se han obtenido rendimientos récord de conversión fotovoltaica preparando capas delgadas por evaporación sobre pequeñas superficies. Sin embargo, la evaporación es difícil de adaptar a la escala industrial, debido a problemas de no uniformidad y de baja utilización de las materias primas. La pulverización catódica (método denominado "sputtering") se adapta mejor a las grandes superficies pero necesita equipos bajo vacío y objetivos de precursores muy costosos.

20 En consecuencia, existe por tanto una necesidad real de técnicas alternativas de bajo coste y que funcionen a presión atmosférica. La técnica de depósito en capas delgadas por electroquímica, en particular por electrolisis, se presenta como una alternativa muy seductora. Las ventajas de esta técnica de depósito son numerosas y, en especial, las siguientes:

- 25 - depósito a temperatura y presión ambiente en un baño de electrolisis;
- posibilidad de tratar grandes superficies con buena uniformidad;
- facilidad de empleo;
- costes bajos de instalación y de materias primas (no es necesario un desarrollo particular, la tasa de utilización de las materias primas es elevada) y
- 30 - gran variedad de formas posibles de depósito, debido a la naturaleza localizada del depósito sobre el sustrato.

A pesar de numerosas investigaciones en esta vía, se encuentran dificultades con el control de calidad de los precursores electro-depositados (composición y morfología) y con la eficacia del baño de electrolisis tras varios depósitos sucesivos.

35 Un objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de capas delgadas de un compuesto I-III-VI_y (donde y es un número cercano a 2) por electrolisis, que asegure la estabilización y la reproductibilidad de las condiciones de depósito.

40 Un objetivo subyacente es poder efectuar sobre grandes superficies un número importante de depósitos sucesivos de capas delgadas que tengan la morfología y la composición deseadas.

Otro objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de capas delgadas del compuesto I-III-VI_y que asegure una duración de vida del baño de electrolisis satisfactoria, así como una regeneración eficaz de las materias primas consumidas durante la electrolisis.

45 Otro objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de fabricación de capas delgadas del compuesto I-III-VI_y que asegure una regeneración de las materias primas consumidas durante la electrolisis, sin desequilibrar, sin embargo, la composición del baño de electrolisis y reducir entonces su vida útil.

50 Con este fin, la invención propone un procedimiento de fabricación de un compuesto I-III-VI_y en capas delgadas por electroquímica, donde y es cercano a 2 y VI es un elemento que comprende selenio, del tipo que comprende las siguientes etapas:

- 55 a) proporcionar un baño de electrolisis que comprende selenio activo, de grado de oxidación IV, así como al menos dos electrodos y
- b) aplicar una diferencia de potencial entre los dos electrodos para favorecer sensiblemente una migración del selenio activo hacia uno de los electrodos e iniciar así la formación de al menos una capa delgada de I-III-VI_y.

60 En el sentido de la invención, el procedimiento implica además una etapa c) de regeneración del selenio en forma activa en dicho baño, para aumentar la vida útil de dicho baño de electrolisis.

Así, en el sentido de la presente invención, se empieza por regenerar el baño en selenio activo antes de regenerarlo en elemento I (como cobre) y/o en elemento III (como indio o galio). En efecto, se ha constatado que una débil reintroducción de selenio activo en el baño (preferentemente, un exceso de aproximadamente 20 % en concentración molar respecto de la cantidad de selenio normalmente añadida) permitía obtener de nuevo sensiblemente un mismo número y mismos volúmenes de capas delgadas que las obtenidas al final de la etapa b).

De forma ventajosa, al final de la etapa c), se forma al menos una nueva capa delgada de I-III-VI₂.

5 Así, en una primera realización, en la etapa c) se añade selenio en el baño para formar un exceso de selenio activo en el baño.

En otra realización, variante o complementaria de la primera realización citada previamente, en la etapa c) se introduce en el baño un oxidante de selenio, para regenerar selenio en forma activa.

10 Habitualmente, el baño de electrolisis, cuando envejece en el curso del depósito, presenta coloides de selenio. Este selenio en forma de coloides es de grado de oxidación 0 y, en el contexto de la presente invención, no es susceptible de combinarse con los elementos I y III.

15 De forma ventajosa, si el baño contiene selenio en forma de coloides en la etapa b), el oxidante citado previamente es capaz de regenerar el selenio en forma de coloides, para obtener selenio en forma activa.

20 Así, se comprenderá que se entiende por "selenio en forma activa" selenio de grado de oxidación IV, susceptible de ser reducido en el electrodo a la forma iónica Se²⁻ y de combinarse naturalmente con los elementos I y III para formar las capas delgadas de I-III-VI₂ y que se distingue del selenio de grado de oxidación 0, por ejemplo en forma de coloides en la disolución del baño, el cual no se combina con los elementos I y III.

25 En una realización especialmente ventajosa, dicho oxidante es agua oxigenada, preferentemente en una concentración en el baño de una magnitud que corresponde sensiblemente a al menos cinco veces la concentración inicial de selenio en el baño.

La adición de agua oxigenada al baño permite entonces regenerar el baño de electrolisis con un coste muy bajo. Además, esta regeneración se efectúa sin contaminación del baño, ya que una simple desgasificación permite volver a la constitución inicial del baño.

30 Desde esta óptica en la que se regenera el baño de electrolisis limitando su contaminación por los aditivos de regeneración, se prevé, de forma ventajosa, una etapa posterior a la etapa c), de regeneración del baño de electrolisis mediante introducción de óxidos y/o de hidróxidos de elementos tipo I y III.

35 Otras ventajas y características de la invención se harán evidentes con la lectura de la descripción detallada que va a continuación de los modos de realización que se presentan como ejemplos no limitadores, así como con el examen de los dibujos que los acompañan y en los cuales:

- la figura 1 representa de manera esquemática una capa delgada obtenida poniendo en práctica el procedimiento de la invención y
 - la figura 2 representa de manera esquemática un baño de electrolisis para la realización del procedimiento según la invención.
- 40

45 En referencia a la figura 1, se obtienen capas CO de diseleniuro de cobre y de indio, a presión y a temperatura ambiente, por electrodeposición de una capa delgada de precursores de composición y de morfología adaptadas, sobre un sustrato de vidrio S recubierto con molibdeno MO. El término "capa de precursores" significa aquí una capa delgada de composición global cercana a CuInSe₂ y obtenida directamente tras el depósito por electrolisis, sin ningún tratamiento posterior adicional.

50 La electrodeposición se efectúa a partir de un baño ácido B (figura 2), agitado mediante palas M, que contiene una sal de indio, una sal de cobre y óxido de selenio disueltos. Las concentraciones de estos elementos precursores están comprendidas entre 10⁻⁴ y 10⁻² M. El pH de la disolución se fija entre 1 y 4.

55 En el baño B se sumergen tres electrodos An, Ca y REF, entre los cuales hay:

- un electrodo de molibdeno Ca (que representa cátodo) sobre el cual se forma la capa delgada por electrodeposición y
- un electrodo de referencia REF de sulfato mercurioso.

La diferencia de potencial eléctrico aplicada al electrodo de molibdeno está comprendida entre -0,8 y -1,2 V respecto del electrodo de referencia REF.

60 Se obtienen capas de espesor comprendido entre 1 y 4 micrómetros, con densidades de corriente comprendidas entre 0,5 y 10 mA/cm².

65 En condiciones definidas de composición, de agitación y de diferencia de potencial, es posible obtener capas densas, adhesivas, de morfología homogénea y cuya composición es cercana a la composición estequiométrica: Cu (25 %), In (25 + ε %) y Se (50 %), con una composición ligeramente más rica en indio, como muestra la tabla I que va a continuación. Se pueden realizar así depósitos sobre superficies de 10 x 10 cm².

A continuación se da un ejemplo de realización de la invención.

Un depósito típico se realiza a partir de un baño cuya formulación inicial es la siguiente:

$[CuSO_4] = 1,0 \cdot 10^{-3} M$;
 $[In_2(SO_4)_3] = 3,0 \cdot 10^{-3} M$;
 $[H_2SO_3] = 1,7 \cdot 10^{-3} M$;
 $[Na_2SO_4] = 0,1 M$;

donde la notación "M" corresponde a la unidad "moles por litro", para un pH de 2,2.

Los precursores se depositan mediante una reacción catódica con potencial impuesto, a -1 V respecto del electrodo de referencia. La densidad de corriente es de -1 mA/cm^2 .

Después de cada electrolisis, la recarga del baño en elementos Cu, In y Se se efectúa sobre la base del número de culombios indicado por una célula de detección (no representada) que cuenta, de este modo, el número de iones que han interactuado en la disolución del baño. Esta recarga permite mantener constante la concentración de los elementos en el curso de los electrodeposiciones sucesivas. El pH se puede también reajustar añadiendo sosa (como NaOH, con una concentración tal como 1 M), pero esta medida no se necesita aquí sistemáticamente, como se verá más adelante.

En estas condiciones, habitualmente se constata que, tras una indicación de 500 ± 100 culombios en una disolución de un litro (correspondiente al electrodeposición de 4 a 5 capas delgadas de 25 cm^2 con un espesor de $2 \mu\text{m}$), aparece de forma sistemática un desprendimiento parcial o total de las capas de $CuInSe_2$.

Según la invención, este desprendimiento desaparece por regeneración del baño en selenio, antes incluso de regenerar los elementos Cu e In.

Conviene aquí distinguir el selenio activo de grado de oxidación IV, denominado habitualmente Se(IV), del selenio inactivo, de grado de oxidación 0, que se observa generalmente en forma de coloides en el baño de electrolisis y se denomina habitualmente Se(0).

Se indica que solo el selenio activo Se(IV) es susceptible de ser reducido en el electrodo Ca a la forma iónica Se^{2-} y de combinarse, en esta forma, con los elementos Cu e In para formar las capas delgadas de $CuInSe_2$.

También se indica que existen reacciones que compiten durante la electrolisis: el selenio introducido en el baño se puede transformar en el electrodo:

- ya sea en Se^{2-} favorable para la formación de capas delgadas, como se ha indicado previamente;
- ya sea en Se(0) en forma de coloides, lo que resulta desfavorable para la formación de las capas delgadas, en particular porque los coloides producen problemas en la interfaz entre el sustrato (o capa MO de molibdeno en este caso) y la capa delgada de Cu-In-Se en formación.

De manera ventajosa, se efectúa una regeneración en exceso de Se(IV), en el baño. Con este objetivo, se añade óxido de selenio disuelto en el baño de electrolisis para retrasar el envejecimiento del baño. En la práctica, para una capa delgada formada y cuando han pasado 115 culombios en la disolución, hace falta añadir, teóricamente, $1,8 \cdot 10^{-4} M$ de $[H_2SO_3]$ a la disolución para encontrar de nuevo una concentración inicial de selenio de $1,7 \cdot 10^{-3} M$. Una adición del doble de esta cantidad, (es decir, $3,6 \cdot 10^{-4} M$ y, por tanto, un exceso de $1,8 \cdot 10^{-4} M$ de $[H_2SO_3]$), en el quinto depósito, permite obtener de nuevo capas que se adhieren. Estas capas delgadas tienen la composición y la morfología deseadas (tabla I). Una sobre-regeneración de $3,6 \cdot 10^{-4} M$ permite obtener, de este modo, un ciclo de 4 a 5 capas de adherencia satisfactoria, antes de observar de nuevo problemas de desprendimientos. Después de cada ciclo de desprendimiento, la renovación de esta operación permite obtener capas adhesivas.

Como variante o complemento de esta operación, se utiliza un oxidante que permite reoxidar el selenio en la forma Se(0) para obtener selenio en la forma Se(IV). Con este objetivo, se utiliza preferentemente agua oxigenada, H_2O_2 , añadiendo un gran exceso de H_2O_2 a la disolución (concentración del orden de $10^{-2} M$, preferentemente cercana a $4 \cdot 10^{-2} M$). Las capas vuelven a ser adhesivas para 4 a 5 depósitos sucesivos de capas delgadas, después se vuelven a desprender de nuevo. La renovación de esta operación permite obtener también de nuevo capas adhesivas. De forma ventajosa, se ha observado que la adición de agua oxigenada permite obtener además capas delgadas de morfología relativamente más lisa.

Se nota así una gran semejanza entre los efectos que proporcionan una sobre-regeneración en Se(IV) y la adición de H_2O_2 a la disolución. Se indica además que se pueden utilizar otros tipos de oxidantes diferentes del agua oxigenada, en especial ozono, O_3 , para aumentar la vida útil de los baños.

La composición (tabla I) y la morfología de las capas es sensiblemente la misma, con independencia de que se haya añadido al baño agua oxigenada o que se haya efectuado una regeneración de selenio (IV).

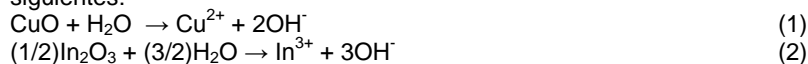
Tabla I: Análisis comparativo de la composición de las capas delgadas de CuInSe₂ electrodepositadas, en función de una sobre-regeneración en exceso de selenio Se(IV) y de una adición de agua oxigenada

	Cu (%)	In (%)	Se (%)
Primer depósito	21,4	27,5	51
Adición de H ₂ O ₂	22,9	25	52
Regeneración en exceso de Se(IV)	21,4	28,8	49,7

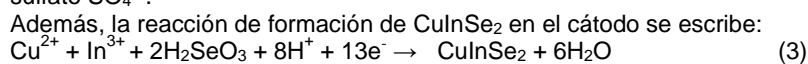
5 La adición de agua oxigenada o la regeneración en exceso de Se(IV) permite incrementar considerablemente el número de capas que se pueden depositar con un baño. Tal reciclaje del baño permite consumir íntegramente, por electrolisis, los elementos introducidos y, más en particular el indio, lo que permite reducir de forma particularmente ventajosa los costes de fabricación de los precursores, en especial comparado con los métodos de evaporación o de "sputtering".

10 Se indica que, según el aspecto ventajoso de la regeneración del baño en el sentido de la invención, se añaden además óxidos o hidróxidos de cobre y/o de indio para regenerar el baño de electrolisis de CuInSe₂, en cobre y/o en indio.

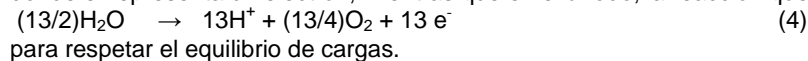
15 Por ejemplo, añadiendo en el baño los óxidos de cobre CuO y de indio In₂O₃, se producen las reacciones (1) y (2) siguientes:



20 Por el contrario, si se hubieran añadido los compuestos CuSO₄ e In₂(SO₄)₃, el baño estaría contaminado con iones sulfato SO₄²⁻.

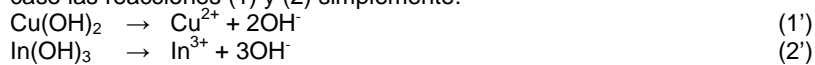


25 donde e⁻ representa un electrón, mientras que en el ánodo, la reacción que se produce es la siguiente:



30 Se constata, entonces, según otra ventaja que proporciona la adición de los óxidos de Cu e In, que la diferencia de cinco iones H⁺ excedentarios según las ecuaciones (3) y (4) se compensa con los cinco iones OH⁻ introducidos por las reacciones (1) y (2). Se comprenderá, de este modo, que la adición de los óxidos de Cu y de In permite además estabilizar el pH de la disolución y evitar así la adición de sosa como se ha indicado anteriormente.

35 Se indica además que la adición de los hidróxidos Cu(OH)₂ e In(OH)₃ produce los mismos efectos, siendo en este caso las reacciones (1) y (2) simplemente:



40 Se asegura así una durabilidad y una estabilidad de los baños de electrodeposición de compuestos I-III-VI_y tales como Cu-In-Se_y (con y cercano a 2) por adición de agentes que no afectan a la calidad de las capas. La capa de precursores electrodepositados contiene los elementos en composición cercana a la estequiométrica I-III-VI₂. Las composiciones y la morfología se controlan cuando se lleva a cabo la electrolisis. Estos agentes (exceso de Se(IV) o H₂O₂) se pueden utilizar fácilmente para cualquier tipo de baño de electrolisis que permita la electrodeposición de sistemas I-III-VI, tales como Cu-In-Ga-Al-Se-S.

45 Los rendimientos de conversión obtenidos (9 % sin capa superficial de antirreflejos) atestiguan la calidad de los depósitos obtenidos mediante el procedimiento según la invención.

Naturalmente, la presente invención no se limita a la forma de realización descrita previamente en el texto como ejemplo; se extiende a otras variantes.

50 Así, se comprenderá que los elementos I y III inicialmente introducidos en la disolución en forma de CuSO₄ e In₂(SO₄)₃ pueden ser introducidos ventajosamente más bien en forma de óxidos o de hidróxidos de cobre y de indio para limitar la contaminación del baño.

55

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un compuesto I-III-VI_y en capas delgadas por electroquímica, donde y es un número cercano a 2 y VI es un elemento que comprende selenio, del tipo que comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) proporcionar un baño de electrolisis que comprende selenio activo, de grado de oxidación IV, así como al menos dos electrodos y
 - b) aplicar una diferencia de potencial entre los dos electrodos para favorecer sensiblemente una migración del selenio activo hacia uno de los electrodos e iniciar así la formación de al menos una capa delgada de I-III-VI_y,
 - 10 c) de regeneración del selenio en forma activa en dicho baño, para aumentar la vida útil de dicho baño de electrolisis.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, en la etapa c), se introduce en el baño un oxidante del selenio (Se(0)), para regenerar el selenio en forma activa (Se(IV)).
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque cuando el baño comprende selenio (Se(0)) en forma de coloides en la etapa b), se dispone dicho oxidante para regenerar el selenio (Se(0)) en forma de coloides, en selenio (Se(IV)) en forma activa.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado porque dicho oxidante es agua oxigenada (H₂O₂).
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración de agua oxigenada añadida al baño es de un orden de magnitud correspondiente sensiblemente a al menos cinco veces la concentración inicial de selenio en el baño.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque, en la etapa c), se añade selenio al baño para formar un exceso de selenio activo en el baño.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque, para sensiblemente un décimo de la concentración de selenio en la etapa a) consumida por fabricación de al menos una capa delgada en la etapa b), se añade en el baño, en la etapa c), sensiblemente el doble de la concentración consumida.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, al final de la etapa c), se forma al menos una nueva capa delgada de I-III-VI_y.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, para la fabricación de capas delgadas de CuInSe_y, el baño comprende en la etapa a), para una unidad de concentración de cobre en el baño, aproximadamente 1,7 unidades de concentración de selenio activo.
- 40 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque incluye una etapa posterior a la etapa c), de regeneración del baño de electrolisis por introducción de óxidos o de hidróxidos de elementos I (CuO; Cu(OH)₂) y III (In₂O₃; In(OH)₃).
- 45

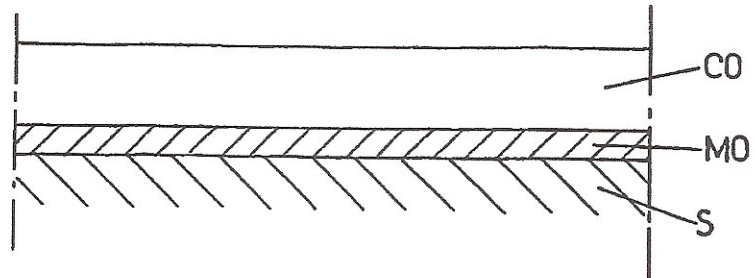


FIG.1.

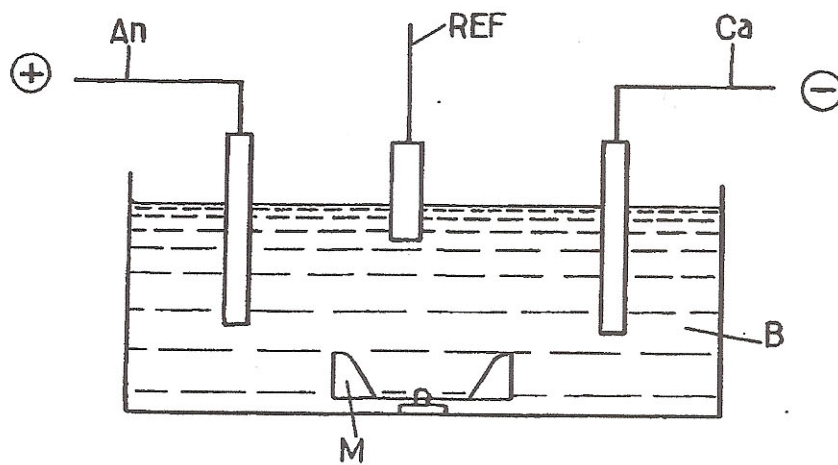


FIG.2.