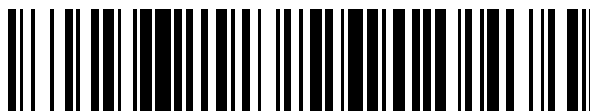


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 161**

51 Int. Cl.:

**H01L 21/02** (2006.01)

**H01L 31/0749** (2012.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/22** (2006.01)

**C23C 14/56** (2006.01)

**C23C 14/58** (2006.01)

**H01L 31/073** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2005 E 05782453 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1799878**

54 Título: **Deposición química en fase vapor a presión atmosférica**

30 Prioridad:

**18.08.2004 US 602405 P**

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

**12.06.2014**

73 Titular/es:

**CALYXO GMBH (100.0%)  
Ot Thalheim Sonnenallee 1 A  
06766 Bitterfeld-wolfen , DE**

72 Inventor/es:

**JOHNSTON, NORMAN, W.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 467 161 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

Deposición química en fase vapor a presión atmosférica

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere, en general, a la deposición de un material químico vaporizado sobre un sustrato, y más particularmente a un procedimiento para depositar un material químico vaporizado sobre un sustrato a presión atmosférica.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Procedimientos de deposición química en fase vapor tales como los procesos pirolíticos y procesos hidrolíticos son bien conocidos en la técnica de revestimiento de sustratos. Las características físicas de los reactivos de revestimiento utilizados en tales procesos pueden ser líquido, vapor, líquidos o sólidos dispersados en mezclas gaseosas, aerosoles, o reaccionantes de revestimiento vaporizados o vaporosos o dispersos en mezclas gaseosas.

15

En el procedimiento de deposición de un compuesto químico vaporizado sobre un sustrato de vidrio en la producción de dispositivos fotovoltaicos, el compuesto químico vaporizado se deposita típicamente en una atmósfera de vacío. Los sistemas para llevar a cabo tal procedimiento han incluido típicamente un alojamiento que tiene una cámara de deposición encerrada, formada de una parte inferior y una parte superior con una unión horizontal entre sí. Un conjunto de sellado está interpuesto en la unión entre los alojamientos inferior y superior. Se proporciona un medio de transporte para el transporte de sustratos de láminas de vidrio a través de la cámara. Un distribuidor de vapor químico está situado dentro de la cámara de deposición para proporcionar un revestimiento sobre el sustrato de vidrio a medida que el sustrato pasa a través de la cámara.

20

25

El sistema incluye una fuente de vacío para realizar un vacío dentro de la cámara de deposición. La cámara de deposición incluye típicamente calentadores alargados para calentar las láminas de vidrio a medida que son transportadas a través del sistema. Las láminas de vidrio pasan a la cámara de deposición desde un horno de vacío de calentamiento a la cámara de deposición en vacío que se mantiene a un ajuste de vacío y temperatura similar al del horno de calentamiento. Sulfuro de cadmio en polvo y telururo de cadmio en polvo se alimentan a la cámara de deposición por vaporización. Las películas son entonces depositadas secuencialmente sobre los sustratos de vidrio previamente recubiertos y calentados. Seguidamente, los sustratos recubiertos se transfieren a través de una esclusa de carga y de allí a una cámara de enfriamiento en la que se realiza el enfriamiento por nitrógeno comprimido y, finalmente, se transportan a la presión ambiente a través de una esclusa de carga de salida a una sección de enfriamiento por aire para la reducción a temperatura ambiente. El material de telururo de cadmio de película delgada requiere una etapa de procesamiento subsiguiente para recrystalizar su estructura policristalina, de modo que a partir de la pila de películas se pueden hacer dispositivos fotovoltaicos eficaces. Típicamente, esta etapa se lleva a cabo aplicando una disolución de cloruro de cadmio a la superficie de telururo de cadmio del vidrio revestido enfriado y volviendo a calentar el vidrio a una temperatura de aproximadamente 390°C a 420°C durante un período de aproximadamente 15 a 20 minutos. Se debe tener cuidado para calentar y enfriar lentamente el vidrio para evitar la rotura durante este tratamiento, lo cual prolonga el tiempo total de proceso de la etapa requerida.

30

35

40

Puesto que es bien reconocido que las fuentes de energía renovables se están volviendo cada vez más importantes, se considera que la producción comercial de dispositivos fotovoltaicos para la generación de energía eléctrica es importante en la satisfacción de las necesidades de energía renovable. La utilización de revestimientos de película delgada de materiales semiconductores sobre sustratos de vidrio se considera que es un mecanismo viable en el campo de los sistemas de generación de energía eléctrica basados en fotovoltaicos.

45

Se ha encontrado que sistemas de revestimiento de película delgada, basados en tecnología arriba referenciada, son capaces de depositar una película delgada de material fotovoltaico de sulfuro de cadmio/telururo de cadmio sobre sustratos de vidrio de sosa-cal comercialmente disponibles en un vacío. Los materiales fotovoltaicos son subsiguientemente tratados para recrystalizar la superficie de telururo de cadmio haciendo que la pila de películas esté lista para su posterior procesamiento para formar dispositivos fotovoltaicos. Mientras que el sistema descrito anteriormente es capaz de producir paneles fotovoltaicos adecuados para la producción de energía eléctrica, sería deseable reducir el costo de este tipo de producción para hacer el sistema comercialmente viable. MITCHELL K W ET AL ("PROGRESS TOWARDS HIGH EFFICIENCY, THIN FILM CDTE SOLAR CELLS", PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE. LAS VEGAS, OCT. 21 - 25, 1985; [PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE], NUEVA YORK, IEEE, US, vol. CONF. 18, 21 de octubre de 1985 (1985-10-21), páginas 1359-1364) y ANTHONY T C ET AL ("Growth of CdTe films by close-spaced vapor transport", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A (VACUUM, SURFACES, AND FILMS) USA, vol. 2, n° 3, Julio de 1984 (07-1984), páginas 1296-1302) proponen depositar películas delgadas de materiales semiconductores de vapores químicos sobre un sustrato a presión atmosférica.

55

60

65

SUMARIO DE LA INVENCION

Es un objeto de la presente invención producir un panel fotovoltaico depositando películas delgadas de materiales semiconductores de vapores químicos sobre un sustrato a presión atmosférica.

5 Otro objeto de la presente invención es producir un panel fotovoltaico vaporizando sulfuro de cadmio y telururo de cadmio y depositando los mismos sobre la superficie de un sustrato calentado para formar una primera película fina de sulfuro de cadmio y una segunda película fina de telururo de cadmio a presión atmosférica.

10 Otro objeto de la presente invención es producir un panel fotovoltaico por rápida re-cristalización a alta temperatura del material policristalino de telururo de cadmio de película delgada para producir dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia.

15 Sorprendentemente, se ha encontrado que los objetos anteriores pueden conseguirse mediante un procedimiento para revestir un sustrato a presión atmosférica, que comprende las etapas de: (1) proporcionar fuentes de materiales semiconductores tales como sulfuro de cadmio o de telururo de cadmio; (2) calentar y vaporizar los materiales semiconductores a presión sustancialmente atmosférica, y mantener los materiales vaporizados a temperaturas por encima de sus temperaturas de condensación; y (3) depositar secuencialmente los materiales vaporizados sobre una superficie calentada de un sustrato tal como vidrio a presión sustancialmente atmosférica, para formar una estructura laminar. Opcionalmente, mientras que la estructura laminar se encuentra todavía sustancialmente a la temperatura de deposición y sustancialmente a presión atmosférica, una capa de telururo de cadmio se puede tratar con un gas reactivo para efectuar una re-cristalización del telururo de cadmio. Se puede lograr el subsiguiente procesamiento de la pila de películas laminares para producir dispositivos fotovoltaicos de capa fina activos.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

25 Lo anterior, así como otros objetos y ventajas de la invención resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada de una realización preferida de la invención a la luz del dibujo que se acompaña, en el que:

30 El dibujo muestra en forma esquemática las etapas inventivas de la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA REALIZACION PREFERIDA

35 Con referencia al dibujo, se ilustran esquemáticamente las etapas del procedimiento para revestir una superficie de un sustrato con una película de telururo de cadmio a la presión atmosférica.

40 Masas individualmente dosificadas de material semiconductor, preferiblemente sulfuro de cadmio (CdS) o telururo de cadmio (CdTe) en forma de polvo, se introducen en una zona que es purgada continuamente por una corriente de gas inerte, preferiblemente nitrógeno, que fluye entre una entrada y una salida a presión aproximadamente atmosférica. El polvo es transportado desde la entrada, por parte del gas inerte que fluye a una velocidad controlada, a un vaporizador que consiste en un lecho empaquetado calentado en el que el polvo se vaporiza a medida que pasa a través de los huecos intersticiales de los medios del lecho empaquetado. Se hace que la salida del lecho empaquetado calentado comunique con el interior de una zona calentada para distribuir el material vaporizado al sustrato. Métodos de vaporización de polvo alternativos a través de los cuales se calientan la masa medida de polvo y gas portador inerte se pueden emplear para la generación de la corriente de fluido de material vaporizado. Métodos alternativos pueden incluir, pero no se limitan necesariamente a lechos fluidos calentados en los que el gas inerte portador se calienta y el polvo se vaporiza, vaporizadores térmicos "instantáneos" que calientan el gas inerte portador y vaporizan el polvo, y unidades térmicas a presión atmosférica que calientan el gas inerte portador y vaporizan el polvo.

50 El fluido, que incluye preferiblemente polvo de sulfuro de cadmio o de telururo de cadmio y el gas inerte portador, es una mezcla que fluye a alta temperatura que comprende el gas portador inerte y material vaporizado a una temperatura por encima de su temperatura de condensación. La temperatura de la mezcla fluida está típicamente en un intervalo de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1.100°C. La mezcla fluida calentada se dirige entonces a un aparato para producir un flujo laminar de velocidad constante hacia la superficie de un sustrato a presión sustancialmente atmosférica. El sustrato es típicamente un vidrio de sosa-cal que tiene preferiblemente un revestimiento de baja E (emisividad) que es transparente y conductor de la electricidad. Un ejemplo de un vidrio de este tipo es producido por Pilkington Glass Co. y se designa como TEC-15. La superficie del sustrato se mantiene a una temperatura de aproximadamente 585°C a aproximadamente 650°C.

60 El aparato para producir el flujo laminar deseado de la mezcla fluida comprende una serie de pasajes individuales adaptados para provocar una serie de cambios de velocidad en el fluido transitorio a medida que el fluido fluye a través de los pasajes. El aparato se mantiene por encima de la temperatura de vaporización del sulfuro de cadmio o del telururo de cadmio, para evitar la condensación del material dentro de los pasajes. Un flujo de fluido de este tipo distribuye uniformemente la mezcla fluida a una boquilla de salida alargada, y permite que fluya tangencialmente a un flujo laminar uniforme a una distribución de flujo de masa constante y sea suministrado a la superficie del sustrato. La acción anterior determina que las moléculas de la mezcla fluida sean distribuidas de manera uniforme a lo largo

de toda la longitud de la boquilla de salida alargada, y determina que las moléculas discurran desde la boquilla de salida en una trayectoria generalmente paralela y a una velocidad constante, produciendo un flujo laminar de velocidad constante y una distribución de la masa dirigida hacia el sustrato.

- 5 La velocidad de la mezcla fluida que sale de la boquilla de salida puede ser regulada mediante el control del caudal másico al que la mezcla fluida se introduce en la entrada.

10 Con el fin de controlar la tasa de deposición de película delgada del material vaporizado dentro del fluido emitida desde el aparato que se aplica al sustrato, el caudal másico de la mezcla fluida y la velocidad del sustrato se controlan al tiempo que se controla la temperatura del sustrato por debajo del punto de condensación del material vaporizado. Dado que la mezcla fluida calentada incide sobre el sustrato más frío, éste se enfría a una temperatura por debajo de la temperatura de condensación del material vaporizado. El material se condensa a partir de la mezcla fluida, en una forma policristalina, sobre el sustrato en movimiento en forma de una capa de película delgada continua. Un dispositivo de extracción de fluido está dispuesto aguas arriba y aguas abajo de la boquilla de salida para permitir la retirada controlada de los constituyentes no generadores de película de la mezcla fluida dirigida a las superficies del sustrato.

20 Si bien puede haber un cierto número de diferentes sistemas para distribuir de manera uniforme el sulfuro de cadmio o telururo de cadmio vaporizado sobre la superficie del sustrato de vidrio transitorio, se contempla que el aparato ilustrado y descrito en la patente de EE.UU. 4.509.526, expedida a Hofer et al., pueda proporcionar resultados satisfactorios.

25 Se contempla por la presente invención la deposición de cualquier número de capas consecutivas de sulfuro de cadmio y/o telururo de cadmio por parte del aparato descrito anteriormente, para preparar una estructura laminar.

30 Tras la deposición de una película delgada policristalina de telururo de cadmio, se requeriría una etapa de recristalización para permitir la producción de dispositivos fotovoltaicos a partir de la pila de películas delgadas laminares. Se ha encontrado que esta etapa puede conseguirse en menos de un minuto sometiendo la película de telururo de cadmio caliente a una atmósfera gaseosa caliente de cloruro de hidrógeno diluido en nitrógeno a sustancialmente una atmósfera de presión. La capacidad de controlar la recristalización del telururo de cadmio al tiempo que se mantiene la temperatura del sustrato elimina un enfriamiento y un recalentamiento del conjunto sustrato/pila de películas durante la etapa de recristalización. El uso de una etapa de recristalización "seca" elimina el uso de una disolución de cloruro de cadmio tóxico y su aparato de aplicación. Típicamente, un sustrato de vidrio que sale del proceso de recristalización en línea tendría una temperatura de aproximadamente 620°C a aproximadamente 630°C. Este intervalo de temperaturas permite que el vidrio sea templado térmicamente por los flujos de gas de extinción frío a medida que el sustrato/pila de películas sale de la línea de procesamiento.

40 El proceso descrito anteriormente se refiere a un método para producir un material fotovoltaico de película delgada de sulfuro de cadmio/telururo de cadmio sobre la superficie de un sustrato de vidrio de sosa-cal, para proporcionar paneles fotovoltaicos de gran superficie. Sin embargo, debe entenderse que el concepto de deposición de vapor atmosférico se puede extender para incluir otros materiales de película delgada que normalmente se depositan en un vacío.

45 Materiales fotovoltaicos de película delgada que podrían considerarse son CIGS (siglas inglesas de diseleniuro de cobre-indio-galio), aleación de CdS/CIS (aleación de sulfuro de cadmio /cobre-indio-selenio), silicio amorfo o silicio policristalino de película delgada y Zn (O, S, OH)<sub>x</sub>/CIGS (óxido, sulfuro, hidróxido de zinc/diseleniuro de cobre-indio-galio).

50 Otros materiales de película delgada que pueden ser considerados para su aplicación a sustratos de vidrio son revestimientos ópticos tales como pilas de múltiples capas utilizadas para las películas de emisividad muy baja y películas anti-reflectantes. Otras características de valor añadido tales como películas de durabilidad mejorada, películas de auto-limpieza, foto-óptica y películas electro-ópticas podrían desarrollarse utilizando el concepto deposición a la presión atmosférica de la invención.

55 El proceso de deposición a la presión atmosférica de materiales de película delgada se podría aplicar a una diversidad de materiales de sustrato para la mejora de sus propiedades de superficie. Sustratos que podrían considerarse incluyen materiales poliméricos, cerámicos, metales, madera y otros.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para revestir un sustrato a presión atmosférica, que comprende las etapas de:  
mezclar una masa controlada de material semiconductor y una corriente de gas inerte; vaporizar el material semiconductor a presión sustancialmente atmosférica calentando la mezcla de material semiconductor y corriente de gas inerte para crear una mezcla fluida que tiene una temperatura por encima de la temperatura de condensación del material semiconductor;  
dirigir la mezcla fluida a sustancialmente la presión atmosférica sobre el sustrato que tiene una temperatura por debajo de la temperatura de condensación del material semiconductor; y  
depositar una capa del material semiconductor sobre una superficie del sustrato.
2. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el material semiconductor comprende sulfuro de cadmio o telururo de cadmio.
3. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el gas inerte es nitrógeno.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que la temperatura de la mezcla fluida oscila entre aproximadamente 800 grados C y aproximadamente 1.100 grados C.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el sustrato comprende vidrio.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el vidrio porta un revestimiento de baja E, transparente y conductor de la electricidad.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el sustrato tiene una temperatura que oscila entre aproximadamente 585 grados C y aproximadamente 650 grados C.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que las etapas de vaporizar, dirigir y depositar se repiten al menos una vez, para depositar al menos una capa adicional de material semiconductor sobre el sustrato.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el material semiconductor es uno de CdS (sulfuro de cadmio), CdTe (telururo de cadmio), CIGS (diseleniuro de cobre-indio-galio), aleación de CdS/CIS (aleación de sulfuro de cadmio/cobre-indio-selenio), silicio amorfo o silicio policristalino de película delgada y Zn (O, S, OH)/CIGS (óxido, sulfuro, hidróxido de zinc/diseleniuro de cobre-indio-galio).
10. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el material semiconductor se proporciona en forma de polvo.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que incluye, además, una etapa de controlar selectivamente el caudal másico de la mezcla fluida para controlar una tasa de deposición del material semiconductor sobre el sustrato.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que sobre el sustrato se deposita una capa de CdTe (telururo de cadmio) y la capa, que se mantiene a la temperatura de deposición y a la presión atmosférica, se trata con un gas reactivo para efectuar la recristalización del CdTe (telururo de cadmio), en el que el gas reactivo es preferiblemente cloruro de hidrógeno diluido en nitrógeno a sustancialmente una atmósfera de presión.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que un dispositivo de extracción de fluido está dispuesto aguas arriba y aguas abajo de una salida de la mezcla fluida para permitir la retirada controlada de los constituyentes no generadores de película de la mezcla fluida dirigida a las superficies del sustrato.
14. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que se proporciona un flujo laminar para la mezcla fluida al proporcionar una serie de pasajes individuales adaptados para provocar una serie de cambios de velocidad en el fluido transitorio a medida que el fluido fluye a través de los pasajes.
15. El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que incluye, además, una etapa de proporcionar movimiento del sustrato con respecto a una salida de la mezcla fluida.

