

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 634**

21 Número de solicitud: 201530937

51 Int. Cl.:

H01L 31/18 (2006.01)

C25D 3/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.01.2017

71 Solicitantes:

ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.
(100.0%)

C/ Energía Solar, 1 Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES

72 Inventor/es:

SÁNCHEZ CORTEZÓN, Emilio;
AGUIRRE DE MIGUEL, Aranzazu;
MUÑOZ GARCÍA, Cristina;
TENA ZAERA, Ramón ;
KOSTA PÉREZ, Ivet ;
QUESADA RUBIO, Luis Enrique y
JIMÉNEZ MORALES, Juan Miguel

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA CAPA SEMICONDUCTORA DE OXISULFURO DE ZINC**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc (ZnS_xO_{1-x}), donde X toma valores mayores a cero y menores a uno, mediante electrodeposición en una celda electrolítica formada por un electrodo de trabajo o cátodo, un contra-electrodo o ánodo, un electrodo de referencia y un electrolito. El electrolito comprende un líquido iónico, oxígeno (O_2) o una fuente precursora de oxígeno, una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende: una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc, y combinación de ambos, una fuente de azufre y donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 0° y $250^\circ C$, manteniendo durante el proceso la concentración de zinc en el electrolito entre $5 \times 10^{-5} M$ y $0,1 M$, y la concentración de azufre en el electrolito entre 1% y 5000% en proporción atómica con respecto a la concentración de zinc y la relación entre la concentración de precursor de azufre y de oxígeno en el electrolito varía entre 0.1 y 5000.

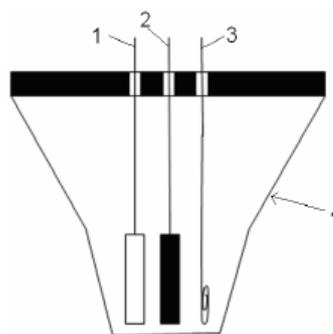


FIG. 1

ES 2 595 634 A1

**PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA CAPA SEMICONDUCTORA DE
OXISULFURO DE ZINC**

DESCRIPCIÓN

Sector técnico de la invención

5 La presente invención se refiere a la obtención de capas de oxisulfuro de cinc, de fórmula ZnS_xO_{1-x} donde X toma valores superiores a cero e inferiores a uno, mediante electrodeposición para su uso como capa semiconductora de tipo n, libre de cadmio, en dispositivos optoelectrónicos o fotovoltaicos. En particular, la presente invención hace referencia a un método de electrodeposición a partir de electrolitos basados en líquidos
10 iónicos.

Antecedentes de la invención

Una célula solar fotovoltaica de capa fina comprende varias capas, entre ellas, una capa semiconductora tipo n y una capa semiconductora tipo p. Con objeto de conseguir una
15 extracción eficiente de las cargas generadas en el dispositivo fotovoltaico, se hace necesario el uso de una capa-n cuya función de trabajo y bandas de conducción/valencia se adapten a la capa-p vecina. Tradicionalmente, en este tipo de tecnología de células solares de capa fina, el sulfuro de cadmio (CdS) cumple con estos requisitos energéticos. Su uso como capa-
20 n en el dispositivo fotovoltaico está ampliamente extendido. Sin embargo, debido a la alta toxicidad del cadmio, a los grandes volúmenes acuosos contaminados de sales de cadmio y tiourea que se generan en el proceso de fabricación, así como a sus adversos efectos medioambientales, se tiende a eliminarlo de los procesos industriales. Por ello, se pretende encontrar alternativas al cadmio que, sin afectar a la generación de carga en el dispositivo, utilicen otros materiales y donde procesos de preparación de la capa sean menos tóxicos.

25 Entre las alternativas al CdS propuestas por la comunidad científica, se encuentra el compuesto $ZnS(O,OH)$. Dos técnicas utilizadas para su depósito son CBD (del inglés, *Chemical Bath Deposition*, Deposición en Baño Químico) (véase, por ejemplo, la publicación: N. Terada, H. Kashiwabara, S.Teshima, T. Okuda, K. Obara, Yagioka, T. Nakada. *International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, vol 17., Fukuoka (Japan)
30 2007, y la publicación: D.H.Shin, J. H.Kim, S.T.Kim, L. Larina, E. A. Al-Ammar, B. T. A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 116 (2013) 76-82) y la técnica ALD (del inglés, *Atomic Layer Deposition*, Deposición de Capa Atómica) (véase, por ejemplo, la publicación: C. Platzer-Björkman, T. Törndahl, D. Abou-Ras, J. Malmström, J. Kessler, L. Stott. *Journal of Applied Photovoltaics* 100 (2006) 044506). La técnica CBD genera una alta cantidad de residuos
35 químicos y ALD permite obtener velocidades de depósito inferiores a 2nm/min (véase, por

ejemplo, Florian Werner et al. *Energy Procedia*, 8 (2011) 301–306). En este sentido, ambas técnicas deberían sufrir adaptaciones para convertirse en industrializables. Por otro lado, el grupo OH dota a la celda fotovoltaica de fenómenos metaestables, siendo necesario tratamientos previos bajo iluminación para mejorar la eficiencia de la misma. Por ello, se ve necesario buscar alternativas libres del grupo OH. En este contexto, el uso de métodos electroquímicos supone una alternativa a estudiar. Los métodos electroquímicos permiten trabajar con electrolitos libres de especies contaminantes y disolventes de larga durabilidad. En particular, el uso de electrolitos de tipo líquido iónico aparece como una alternativa atractiva, ya que, debido a su presión de vapor despreciable y a su excelente estabilidad térmica y electroquímica, permiten disminuir el volumen de los residuos (i.e. aumento de la relación m^2 depositados/litros de disolución). Además, la posibilidad de realizar electrodeposición con electrolitos apróticos evita la formación de especies "OH⁻" durante la reducción electroquímica de precursores oxigenados en la que se basa la electrodeposición de óxidos de metales. En este contexto se presenta la presente invención, que se refiere a un proceso de electrodeposición de una capa semiconductor tipo n de oxisulfuro de cinc ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$) libre de cadmio y de grupos OH.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de capas de oxisulfuro de cinc ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$) mediante electrodeposición a partir de electrolitos basados en líquidos iónicos. Este procedimiento tiene su aplicación principal en tecnología fotovoltaica de capa fina. El procedimiento se lleva a cabo en un montaje electroquímico constituido por una celda electroquímica que puede presentar geometría y dimensiones variables y que comprende al menos un electrodo (cátodo), un contra-electrodo (ánodo), un electrodo de referencia y un electrolito que contiene uno o más líquidos iónicos.

Un líquido iónico es una sal que se encuentra en fase líquida bajo las condiciones del proceso de electrodeposición. En general, los líquidos iónicos utilizados en el método de la presente invención tienen un punto de fusión por debajo de 200°C, de preferencia por debajo de 100 °C y, más preferentemente, por debajo de 50 °C, siendo particularmente preferido que el líquido iónico sea líquido entre 20 °C y 25 °C bajo las condiciones del proceso de electrodeposición. Cuanto más baja sea la temperatura de fusión del líquido iónico, menor será la viscosidad a la temperatura de la electrodeposición. Por tanto, siempre es conveniente que la temperatura de fusión sea lo más baja posible.

El electrolito además contiene oxígeno (O_2) o una fuente precursora de oxígeno. Durante el proceso de electrodeposición, el electrolito se puede someter a un flujo de gas constituido por

oxígeno y un gas inerte al proceso electroquímico, preferentemente argón. Además, el electrolito contiene una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc y combinaciones de ambos y una fuente de azufre. En el caso de utilizar sales de zinc como fuente de zinc, éstas serán solubles en el electrolito utilizado y tendrán preferiblemente el mismo anión que el líquido iónico mayoritario en el electrolito. Además y/o alternativamente a las sales de zinc se puede usar un contra-electrodo (ánodo) de zinc como precursor de zinc en el electrolito, ya sea durante el proceso de electrodeposición de la presente invención o en un proceso de disolución anódica anterior en el que se formulen electrolitos con una cierta cantidad de zinc disuelto. Durante el proceso de electrodeposición, las concentraciones de zinc en el electrolito se mantienen entre $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $0,1 \text{ M}$, de preferencia entre $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $5 \times 10^{-2} \text{ M}$, y particularmente preferidas entre $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $5 \times 10^{-2} \text{ M}$. Las concentraciones de azufre en el electrolito son tales que la cantidad de azufre está entre el 1 % y 5000 % en proporción atómica con respecto a la cantidad de zinc, preferiblemente entre 10 % y 300 %, y más preferiblemente entre 200 % y 300 %. La proporción entre las concentraciones de azufre y zinc es de gran relevancia a la hora de obtener capas de $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ libres de la fase zinc metálico, es decir, si se utilizan concentraciones de zinc en el electrolito superiores a las indicadas, las capas presentarían zinc en estado metálico. La proporción entre oxígeno y gas inerte también es de gran relevancia. La cantidad de oxígeno en la mezcla que incluye oxígeno y un gas inerte se encuentra entre el 0,1% y el 100% en volumen y de preferencia entre 0,1% y 80% en volumen.

La relación entre la concentración del precursor de azufre y el oxígeno en el electrolito ($[\text{precursor de azufre}]/[\text{O}_2]$) se encuentra en el rango entre 0,1 y 5000, preferiblemente entre 1 y 100. Esto permite obtener distintas estequiometrias en la capa de $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ obtenida, donde X toma valores superiores a cero e inferiores a uno, preferiblemente entre 0,01 y 0,99, y más preferentemente entre 0,1 y 0,7.

Una vez que tiene lugar la reducción electroquímica del oxígeno y del azufre, tienen lugar las siguientes reacciones en paralelo y que deben controlarse para obtener el oxisulfuro de zinc deseado:

- 1) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{O}_2^- \rightarrow \text{ZnO}$
- 2) $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{ZnS}$

Para obtener $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$, es necesario controlar cuantitativamente las reacciones anteriores. Para ello, se puede modificar el potencial para favorecer una u otra o se puede controlar la relación entre la concentración del precursor de azufre y oxígeno en el electrolito.

Aunque no necesariamente, el electrolito puede contener uno o más disolventes, como, por ejemplo, un disolvente orgánico aprótico como es el dimetilsulfóxido (DMSO), con el objetivo de variar sus propiedades físico-químicas (por ejemplo viscosidad), siendo dichos disolventes líquidos a las condiciones de electrodeposición.

5 El electrolito también puede contener al menos una sal adicional a las precursoras, por ejemplo cloruro de potasio (KCl), llamada sal de soporte cuya finalidad es aumentar la conductividad iónica del electrolito. Además de la sal de soporte, el electrolito puede contener ciertos aditivos, como, por ejemplo, el ácido etildiaminotetraacético (EDTA) que alteren significativamente la composición del mismo variando o no su funcionalidad.

10 El cátodo lo constituye el sustrato donde se va a depositar la capa de ZnS_xO_{1-x} . El sustrato puede ser cualquier material conductor y/o semiconductor que pueda ser utilizado como cátodo. Por ejemplo, el cátodo lo puede conformar una capa de semiconductor tipo p de una célula solar fotovoltaica de lámina delgada, por ejemplo tipo CIGS ($CuInGa(Se,S)_2$) o CZTSeS ($Cu_2ZnSn(SeS)_4$). Estos materiales pueden ser usados en forma de placa u otra
15 forma geométrica, y también bajo la forma de capa delgada depositada sobre un material aislante eléctrico. El sustrato puede ser rígido (por ejemplo: vidrio) o flexible (por ejemplo: lámina delgada de acero inoxidable). Sustratos flexibles son especialmente interesantes para la electrodeposición en continuo.

El contra-electrodo puede ser un material conductor e inerte en el medio de
20 electrodeposición, preferiblemente un metal, siendo más preferidos los metales nobles. Es particularmente preferido el uso de un contra-electrodo de zinc. En este caso la oxidación anódica de este elemento permite mantener constante la concentración de zinc en el electrolito.

El electrodo de referencia se elige entre los electrodos habitualmente utilizados como tal.

25 El proceso de electrodeposición de la presente invención se puede llevar a cabo mediante la imposición de un potencial constante (modo potencioestático) a un valor predeterminado para que tenga lugar la reducción del oxígeno sin que exista la deposición de zinc y/o azufre en estado metálico. Alternativamente, se puede imponer una densidad de corriente constante (modo galvanostático) que haga que los valores de potencial correspondan a un rango que
30 satisfice la condición anterior. Otro parámetro de control en el proceso de electrodeposición de la presente invención es la temperatura. La temperatura es como mínimo mayor al punto de fusión del electrolito. El rango superior está definido por la degradación del electrolito, pudiendo ser superior a 300 °C aprovechando el hecho de que los líquidos iónicos presentan una presión de vapor despreciable. En general, la temperatura se encuentra en el rango entre

0 °C y 250 °C, preferiblemente entre 25 °C y 200 °C, siendo particularmente preferido el rango entre 50°C y 160 °C.

La densidad de carga es el parámetro para controlar los espesores de las capas depositadas. Preferiblemente la densidad de carga aplicada durante la electrodeposición está entre 25-500 mC/cm², de preferencia entre 50 y 200 mC/cm² y particularmente entre 75 y 175 mC/cm². En estas condiciones, el procedimiento permite obtener una capa compacta de ZnS_xO_{1-x} apta para su uso en tecnología fotovoltaica.

Breve descripción de los dibujos

10 Para completar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de la invención, se acompaña un juego de figuras donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

Figura 1. Esquema de la celda electroquímica utilizada en el procedimiento de la presente invención.

15 Figura 2. Micrografías transversales de las capas depositadas de oxisulfuro de cinc sobre vidrio para diferentes concentraciones de electrolito: A) 50mM Zn(TFSI)₂-150mM S₂ (capa deposita de de ZnS_{0.13}O_{0.87}); B) 50mM Zn(TFSI)₂-100mM S₂ (Capa de ZnS_{0.10}O_{0.90}); C) 25mM Zn(TFSI)₂-150mM S₂ (Capa de ZnS_{0.30}O_{0.70}); D) 10mM Zn(TFSI)₂-150mM S₂ ZnS_{0.30}O_{0.70}

20 Figura 3. Gráfica que representa absorptancia a diferentes longitudes de onda (λ) en función de la concentración de azufre incorporado de las capas depositadas de oxisulfuro de cinc sobre vidrio.

Figura 4. Difractograma de rayos X de oxisulfuro de cinc sobre una celda solar CIGS flexible.

25 Figura 5. Micrografías electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) de oxisulfuro de cinc electrodepositado sobre celdas solares flexibles CIGS. A) Micrografía superficial; B) Micrografía transversal, siendo el espesor de la capa de 85-95 nm.

Figura 6. Curvas I –V en la oscuridad en muestras con capas de ZnS_xO_{1-x} electrodepositadas sobre una célula CIGS flexible.

Figura 7: Espectroscopia Raman de capas de ZnS_xO_{1-x}. Se muestra también la de ZnO.

Las referencias numéricas que aparecen en la figura 1 son las siguientes:

- 30
1. Contra-electrodo
 2. Electrodo de trabajo
 3. Electrodo de referencia
 4. Celda electroquímica

Descripción de una realización preferida

Para lograr una mayor comprensión de la invención a continuación se describen unos ejemplos en relación con el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 1: *Electrodeposición de una capa de ZnS_xO_{1-x} sobre vidrio con FTO* (del inglés *Fluorine doped Tin Oxide*, óxido de estaño dopado con flúor)

El montaje electroquímico utilizado consta de una celda electroquímica (4) (véase Figura 1), un electrodo de trabajo o cátodo (2), un contra-electrodo (ánodo) (1) y un electrodo de referencia (3). Los tres electrodos están conectados a un potencióstato. La celda electroquímica está provista de un orificio para introducir un flujo de oxígeno. La temperatura se mantiene constante a 150 °C con ayuda de un baño de aceite de silicona.

El electrodo de trabajo o cátodo (2) es una placa de vidrio recubierto por una capa fina de FTO.

El contra electrodo (1) es una malla de titanio platinizada y el electrodo de referencia (3) es un hilo de platino enrollado en espiral.

En el presente ejemplo, el electrolito consta de una disolución de diferentes concentraciones de bis(trifluorometanosulfonil)imida de zinc ($Zn(TFSI)_2$) como fuente de zinc y de azufre (S_2). El líquido iónico en el electrolito es PYR14TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butilo-1-metilpirrolidinio). Los rangos de concentraciones utilizados [$Zn(TFSI)_2$] (mM)/ [S_2] (mM) han sido los siguientes: 10/150, 25/150, 50/150, 50/100. La disolución está saturada con borboteo de oxígeno. El experimento de electrodeposición se realiza en modo potencióstático y la densidad carga utilizada es de 0,125 C/cm².

Así mismo se realizaron deposiciones con diferentes relaciones de concentración del precursor de azufre y del oxígeno en el electrolito se encuentra entre 10-100 con el fin de tener ZnS_xO_{1-x} donde $x=0,1-0,7$.

La figura 2 muestra micrografías SEM de los cortes transversales donde se observan las capas de oxisulfuro de cinc electrodepositadas sobre vidrio con FTO para las diferentes condiciones. El espesor de la capa de oxisulfuro de zinc está en torno a los 100 nm.

A medida que aumenta el contenido en azufre incorporado, incrementa el salto óptico según indican los análisis de absorptancia realizados (véase figura 3).

Ejemplo 2: *Electrodeposición de una capa de ZnS_xO_{1-x} sobre celdas solares flexibles.*

La electrodeposición de lleva a cabo en un montaje similar al del ejemplo 1 y en las mismas condiciones de temperatura.

El electrodo de trabajo (2) o cátodo es el sustrato sobre el cual se desea depositar la capa de oxisulfuro de cinc, en este caso es un sustrato que contiene un conjunto de capas que son:

acero inoxidable/Molibdeno/CIGS; el contra electrodo (1) es una placa de Zn y el electrodo de referencia (3) es un hilo de platino enrollado en espiral.

En el presente ejemplo, el electrolito consta de una disolución de diferentes concentraciones de bis(trifluorometanosulfonil)imida de zinc ($\text{Zn}(\text{TFSI})_2$) como fuente de zinc y de azufre (S_2).

5 El líquido iónico en el electrolito es PYR14TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butilo-1-metilpirrolidinio). Los rangos de concentraciones utilizados $[\text{Zn}(\text{TFSI})_2]$ (mM)/ $[\text{S}_2]$ (mM) han sido los siguientes: 10/150, 25/150, 50/150, 50/100. La disolución está saturada con borboteo de oxígeno.

10 La electrodeposición se ha realizado en modo potencioestático para cargas de 0,075 y 0,0125 C/cm^2 . Se han obtenido capas de oxisulfuro de cinc, $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$, donde x va desde 0,1 hasta 0,3.

La Figura 4 muestra el espectro de difracción de rayos X de dos capas electrodepositadas de oxisulfuro de cinc con diferentes concentraciones de azufre: $\text{ZnS}_{0,11}\text{O}_{0,98}$ y $\text{ZnS}_{0,66}\text{O}_{0,33}$.

15 La figura 5 presenta las micrografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido de las capas depositadas de oxisulfuro de cinc sobre células solares flexibles. El espesor evaluado de estas capas esta en torno a los 85-95 nm.

20 La figura 6 refleja el comportamiento obtenido para las diferentes concentraciones de azufre y oxígeno evaluadas mediante la realización de curvas I-V en la oscuridad que demuestran el comportamiento como capa n de la capa de $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ y el comportamiento rectificante de la heterounión n-p ($\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}/\text{CIGS}$).

La figura 7 muestra el espectro Raman obtenido en capas de $\text{ZnS}_x\text{O}_{1-x}$ depositadas sobre celdas CIGS flexibles con diferentes concentraciones de azufre y diferentes cargas aplicadas.

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc (ZnS_xO_{1-x}), donde X toma valores mayores a cero y menores a uno, mediante electrodeposición en una celda electrolítica que comprende al menos un electrodo de trabajo o cátodo, un contra-electrodo o ánodo, un electrodo de referencia y un electrolito, **caracterizado por que** el electrolito comprende: a) un líquido iónico, b) oxígeno (O_2) o una fuente precursora de oxígeno, c) una fuente de zinc seleccionada del grupo que comprende una sal de zinc, un contra-electrodo de zinc y combinación de ambos, d) una fuente de azufre, y donde el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 0° y $250^\circ C$, manteniendo durante el proceso la concentración de zinc en el electrolito entre 5×10^{-5} M y 0,1 M, y la concentración de azufre en el electrolito entre 1 % y 5.000% en proporción atómica con respecto a la concentración de zinc y la relación entre las concentraciones de precursor de azufre y oxígeno en el electrolito varía entre 0,1 y 5.000.
2. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que la concentración de zinc en el electrolito está comprendida entre 5×10^{-3} M y 5×10^{-2} M.
3. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 2 caracterizado por que la concentración de zinc en el electrolito está comprendida entre 1×10^{-2} M y 5×10^{-2} M.
4. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que la concentración de azufre en el electrolito está entre 10 % y 300 % en proporción atómica con respecto a la concentración de zinc.
5. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 4 caracterizado por que la concentración de azufre en el electrolito está entre 200% y 300 % en proporción atómica con respecto a la concentración de zinc.
6. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que la relación entre la concentración de azufre y la de oxígeno en el electrolito varía entre 1 y 100.
7. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que la electrodeposición se lleva a cabo en modo galvanostático.
8. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que la electrodeposición se lleva a cabo en modo potencioestático.

9. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que el contra-electrodo es de zinc.
10. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que el electrodo de trabajo o cátodo es una célula solar fotovoltaica de lámina delgada.
- 5 11. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que se hace pasar una densidad de carga de entre 25 y 500 mC/cm².
12. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 11 caracterizado por que se hace pasar una densidad de carga de entre 10 50 y 200 mC/cm².
13. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 11 caracterizado por que se hace pasar una densidad de carga de entre 75 y 175 mC/cm².
- 15 14. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que el líquido iónico es bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-butilo-1-metilpirrolidinio (PYR14TFSI).
15. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 1 caracterizado por que el proceso se lleva a cabo a una temperatura 20 entre 25 °C y 200 °C.
16. Procedimiento para la preparación de una capa semiconductor de oxisulfuro de zinc, según reivindicación 15 caracterizado por que el proceso se lleva a cabo a una temperatura entre 50°C y 160 °C.

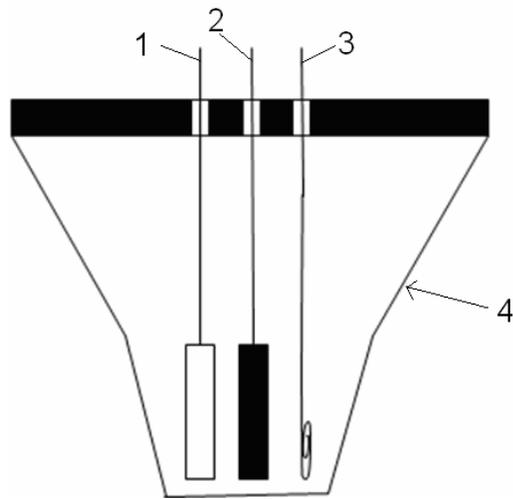
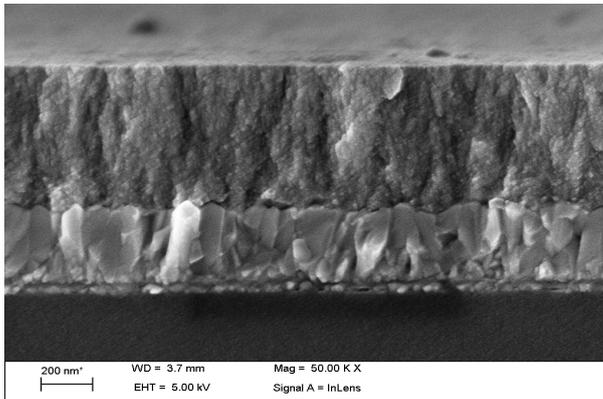
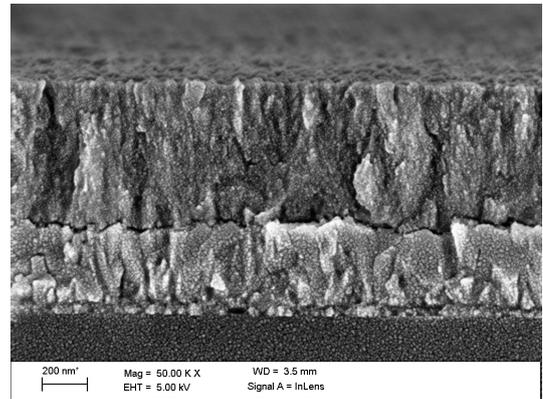


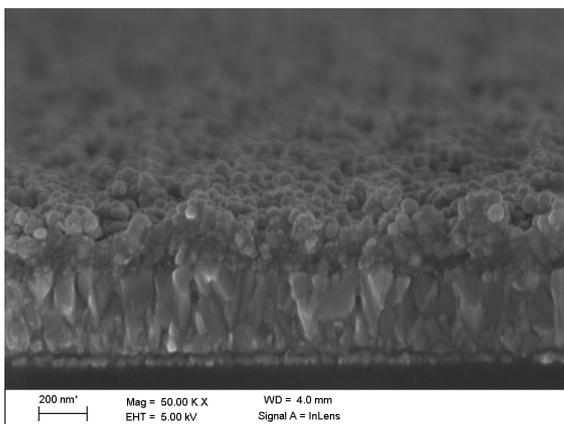
FIG. 1



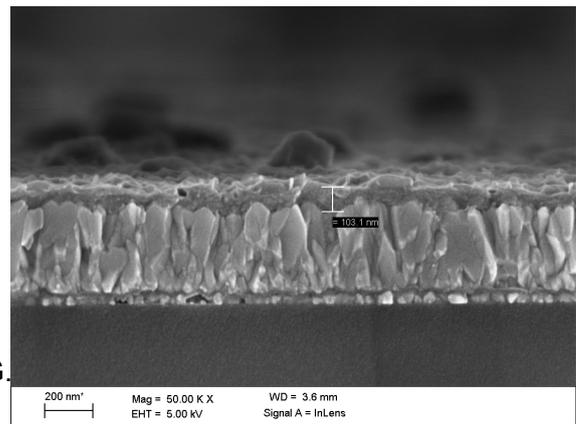
A)



B)



C)



D)

FIG. 2

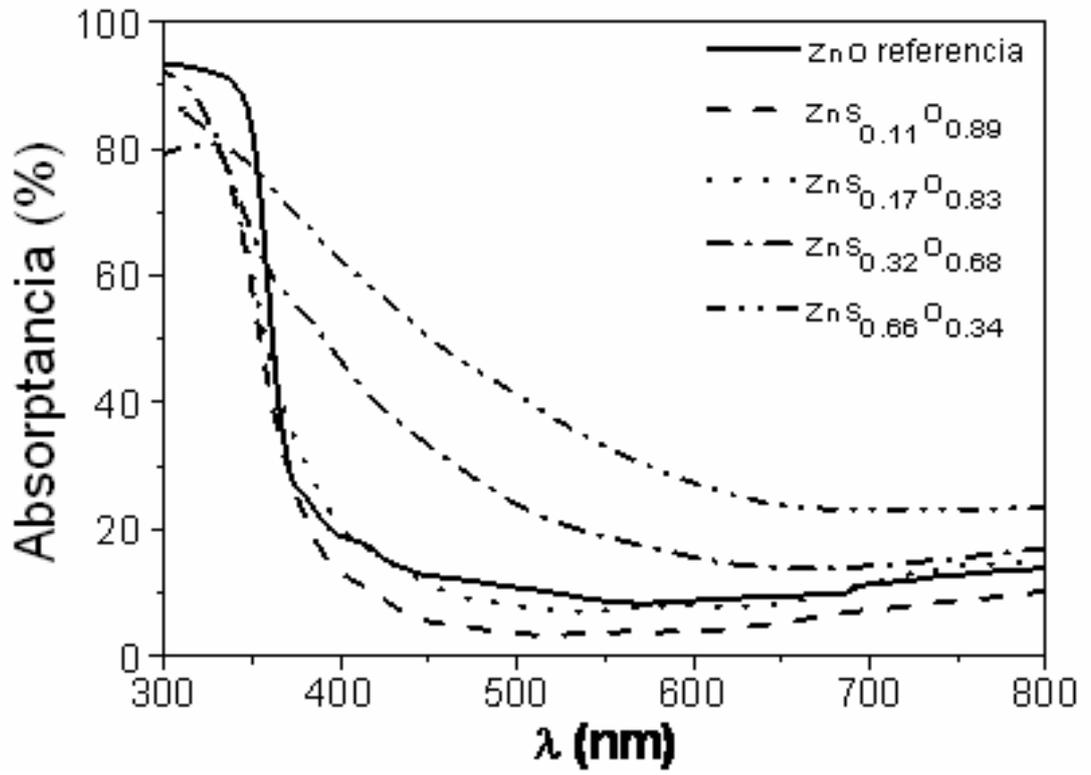


FIG. 3

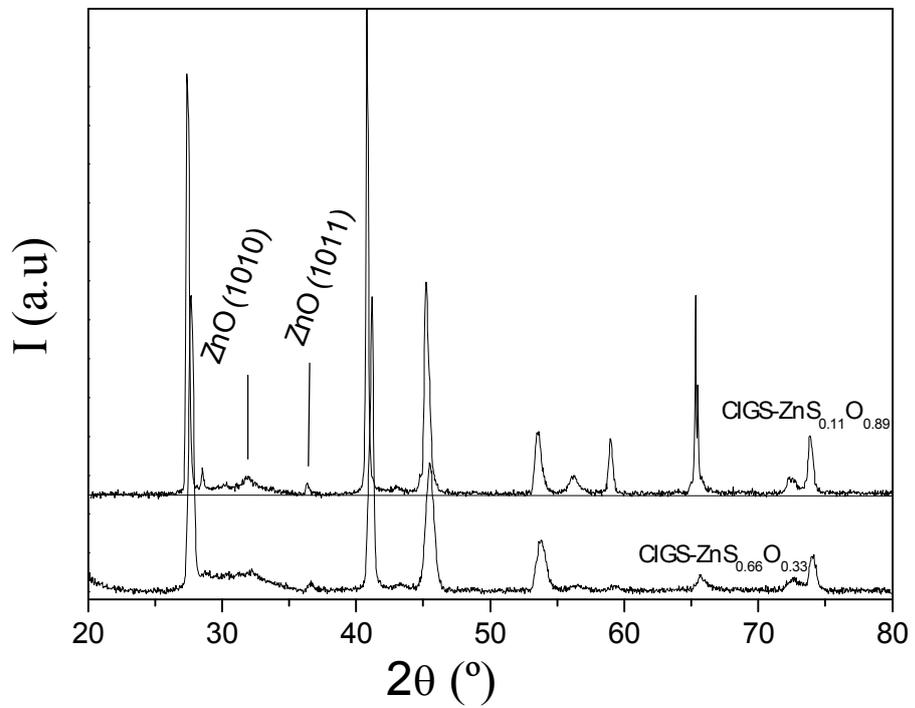
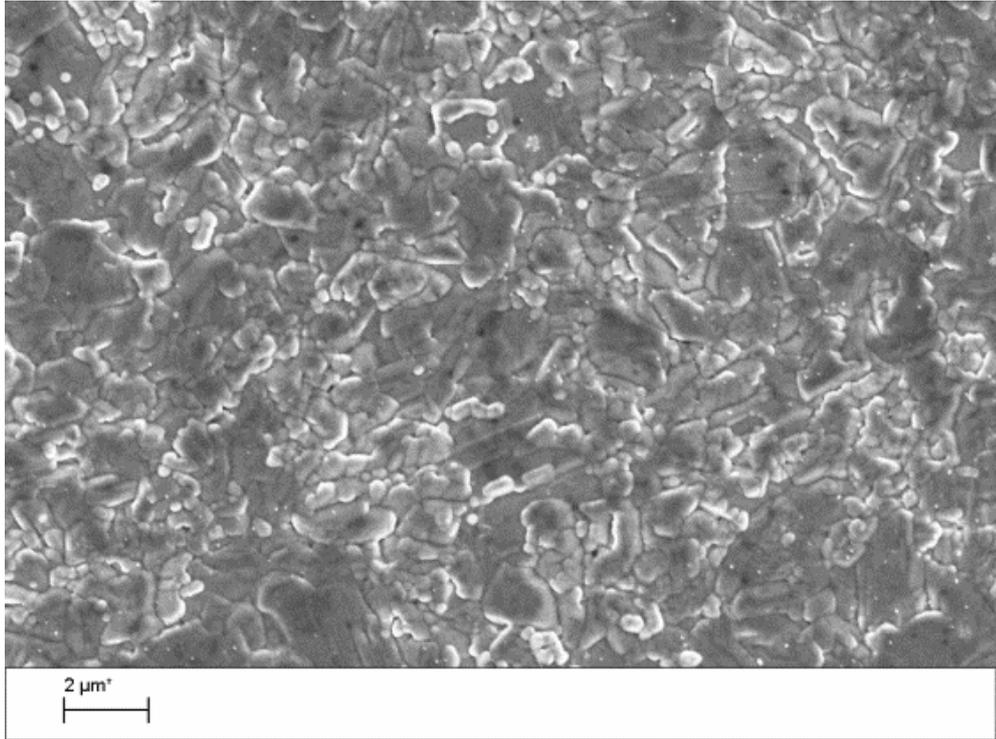
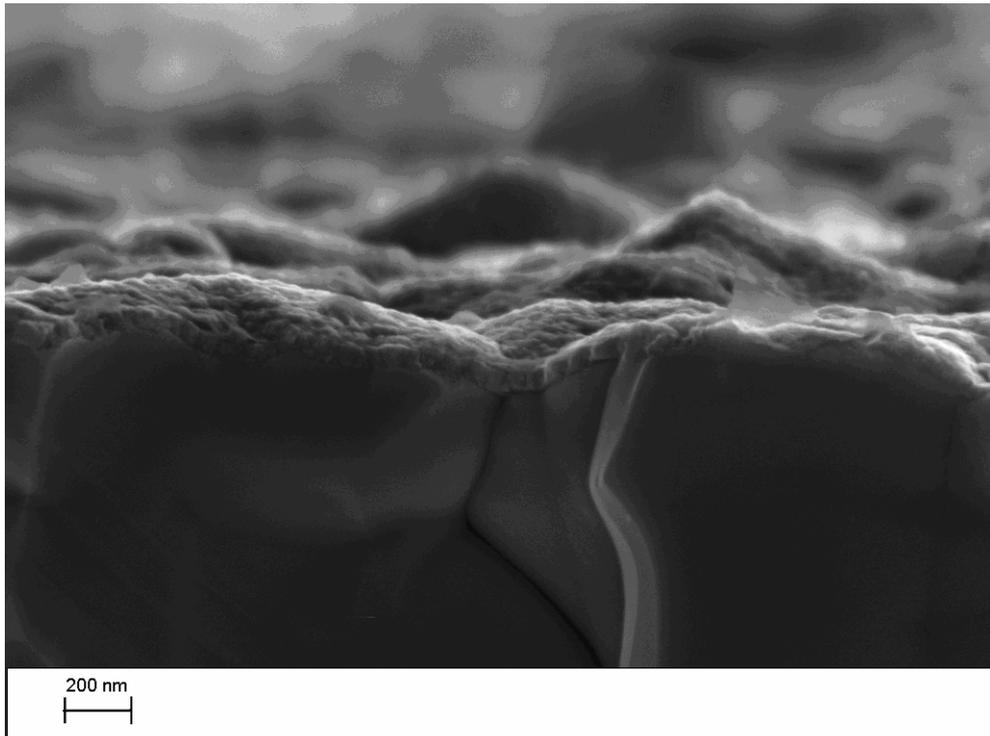


FIG. 4



A)



B)

FIG. 5

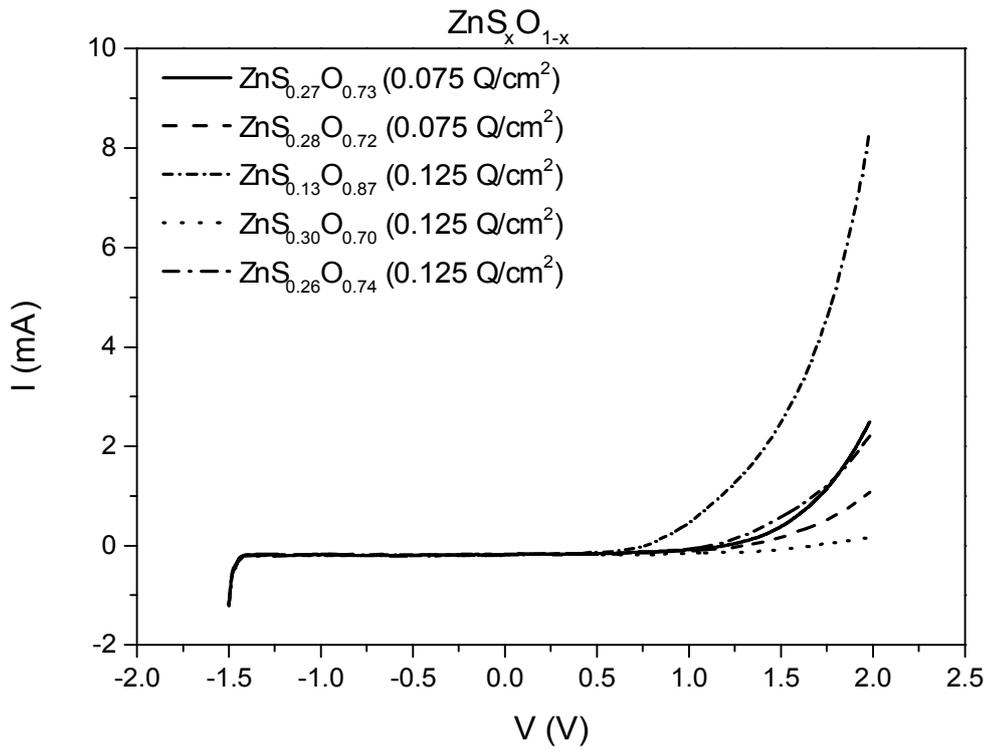


FIG. 6

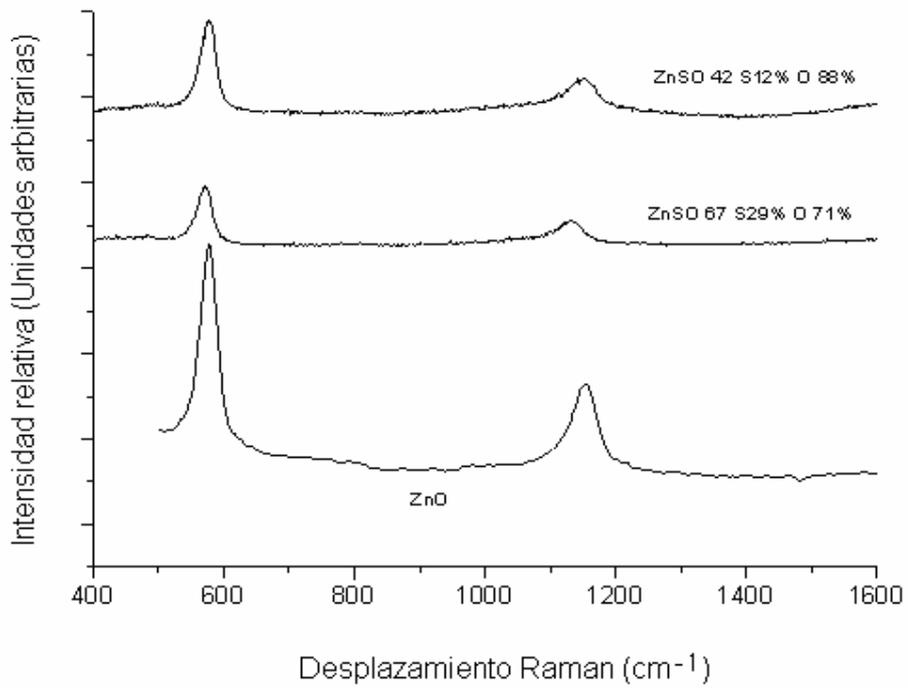


FIG. 7.



- ②① N.º solicitud: 201530937
②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.06.2015
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L31/18** (2006.01)
C25D3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	FATHY, N., et al., Electrochemical deposition of ZnO _{1-x} S _x thin films using three-step pulse. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters), 2005, Vol: 44, páginas: L1295 - L1297, doi:10.1143/JJAP.44.L1295. Página L 1295.	1-16
Y	ES 2529607 A1 (ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.) 23/02/2015, Páginas 4 - 7.	1-16
A	DOAN, N., et al., Electrodeposition of Macroporous Zn and ZnO films from ionic liquids, Int.J.Electrochem.Sci, 2012, Vol.7, páginas: 12034-12044.	1-16
A	HENRIQUEZ, R., et al., Electrodeposition of polyphasic films of zinc oxide sulfide from DMSO onto n-InP(100) and n-InP(111) single crystals in the presence of zinc salt, thiourea, and dissolved molecular oxygen. Journal of Physical Chemistry C, 2007, Vol: 111, páginas: 6017-6023, doi:10.1021/jp068511g.	1-16
A	ANDREOLI, E., et al., Electrodeposition of zinc hydroxysulfate nanosheets and reduction to zinc metal microdendrites on polypyrrole films. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, Vol: 12, páginas: 338-349, doi:10.1166/jnn.2012.5773.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.12.2016

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/5



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201530937

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.06.2015

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L31/18** (2006.01)
C25D3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	THANKALEKSHMI RATHEESH, R., et al., Structure and optical band gap of ZnOS thin films synthesized by chemical spray pyrolysis for application in solar cells. Journal of Applied Physics, 2012, Vol: 112, págs: 63708-63710, doi:10.1063/1.4754014.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.12.2016

Examinador
M. d. García Poza

Página
2/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, C25D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, COMPENDEX

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.12.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-16	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FATHY, N., et al., Electrochemical deposition of ZnO _{1-x} S _x thin films using three-step pulse. Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters), 2005, Vol: 44, páginas: L1295 - L1297.	30.11.2004
D02	ES 2529607 A1 (ABENGOA SOLAR NEW TECHNOLOGIES, S.A.)	23.02.2015

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

- Novedad (Art. 6.1 LP):

El documento D01, considerado el estado de la técnica más cercano, divulga un procedimiento (página L 1295) para la preparación de una capa semiconductora de oxisulfuro de cinc, ZnO_{1-x}S_x, siendo $0 \leq x \leq 0,5$, mediante electrodeposición en una celda electrolítica que comprende al menos un electrodo de trabajo, un contraelectrodo, un electrodo de referencia y un electrolito, comprendiendo el electrolito agua, una fuente precursora de oxígeno (Na₂S₂O₃), una fuente de cinc (ZnCl₂), y una fuente de azufre (Na₂S₂O₃). El proceso se lleva a cabo a 25°C, siendo la concentración de cinc en el electrolito de 48 mM, la concentración de azufre está entre 1% y 5000% en proporción atómica con respecto a la concentración de cinc (5%) y la relación entre las concentraciones de precursor de azufre y oxígeno varía entre 0,1 y 5000 (0,66).

La diferencia entre el procedimiento aquí divulgado y el procedimiento de la invención, según se recoge en la reivindicación 1, es que en éste último el electrolito comprende un líquido iónico.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 16 presenta novedad (Art. 6.1 LP).

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

El efecto técnico del uso de un líquido iónico en el procedimiento de preparación de una capa de oxisulfuro de cinc, mediante electrodeposición, es disminuir el volumen de los residuos y evitar la formación de especies "OH".

Sin embargo, el uso de electrolitos de tipo líquido iónico, para la preparación de láminas semiconductoras que lleven cinc ya es conocido en el estado de la técnica. Por ejemplo, el documento D02 divulga un procedimiento de preparación de una capa semiconductora de óxido de cinc dopado con aluminio, mediante electrodeposición, en una celda electroquímica cuyo electrolito comprende un líquido iónico (bis (trifluorometanosulfonyl)imida de 1-butilo-1-metilpirrolidinio – PYR14TFSI, páginas 4 a 7). Por lo tanto, el experto en la materia si quisiera llevar a cabo un procedimiento de preparación de capas de oxisulfuro de cinc, mediante electrodeposición, sin especies "OH" y sin residuos, podría llevar a cabo el procedimiento divulgado en D01, utilizando un líquido iónico como se divulga en D02 y llegar al procedimiento de la invención, con razonables expectativas de éxito y sin el ejercicio de la actividad inventiva.

Por lo tanto, se considera que el procedimiento de la invención, según se recoge en la reivindicación 1, carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).

Las características técnicas adicionales recogidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 16, tampoco son inventivas a la vista de la información divulgada en el documento D01 en combinación con la información divulgada en D02, por los mismos argumentos dados para la reivindicación 1 (Art. 8.1 LP).