

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 609**

51 Int. Cl.:

H01L 31/0749 (2012.01)

C23C 18/12 (2006.01)

H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2011 PCT/EP2011/051117**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2011 WO11092236**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2011 E 11701263 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2539486**

54 Título: **Solución de deposición por baño para la deposición por baño químico de una capa de sulfuro metálico y métodos correspondientes de fabricación**

30 Prioridad:

28.01.2010 DE 102010006499

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

22.12.2017

73 Titular/es:

**MANZ CIGS TECHNOLOGY GMBH (100.0%)
Alfred-Leikam-Straße 25
74523 Schwäblsch Hall, DE**

72 Inventor/es:

**BÜRKERT, LINDA;
HARISKOS, DIMITRIOS;
KOLB, TORSTEN y
SCHNELL, BETTINA**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 647 609 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

Solución de deposición por baño para la deposición por baño químico de una capa de sulfuro metálico y métodos correspondientes de fabricación.

5 [0001] La invención se refiere a una solución de deposición por baño para la deposición en baño químico una capa de sulfuro metálico, a un método para la fabricación de una solución de deposición por baño de este tipo así como a un método para la fabricación de una capa de sulfuro metálico sobre un sustrato usando una solución de deposición por baño de este tipo.

10 La invención es especialmente adecuada para la deposición por baño químico ("chemical bath deposition; CBD) de una capa de sulfuro de zinc (así llamada Capa de sulfuro de zinc CBD) como capa tampón sobre una capa absorbente con ocasión de la fabricación de componentes fotovoltaicos de capa delgada.

15 Por capas de sulfuro de zinc de CBD de este tipo se entienden en este caso capas, que además de zinc y sulfuro, condicionadas por la fabricación pueden contener también en una proporción dependiente de las condiciones de preparación, oxígeno, por lo que las capas en la literatura especializada también se designan como capas de Zn(S,O) o capas $ZnS_{1-x}O_x$, con $0 \leq x < 1$ o capas Zn(S,O,-OH) o capas ZnS(O,-OH).

20 [0002] Especialmente para la deposición de capas tampón de ZnS en aplicaciones de células solares ya se han propuesto diferentes procedimientos.

Así, por ejemplo, de las publicaciones WO 2006/018013 A1 y DE 10 2006 039 331 A1 se conoce el uso de una solución de deposición por baño, que de una manera especial se prepara a partir de sulfato de cinc, tiourea y amoníaco disueltos en agua destilada, donde la temperatura de la solución de deposición se mantiene durante todo el proceso de deposición a 70°C a 90°C o se eleva en forma de rampa hasta un valor de temperatura de este tipo.

25 Por experiencia, usando este proceso de deposición para conseguir una capa tampón de ZnS con un grosor típico necesario de la capa en el margen de tamaño de 25nm, se requiere una duración de deposición de al menos aprox. 15 minutos.

30 [0003] Las capas de tampón de ZnS han demostrado en los últimos tiempos ser muy adecuadas como alternativa a capas tampón de sulfuro de cadmio (CdS).

Así, las capas de tampón de ZnS, desde el punto de vista medioambiental son, como es conocido, menos problemáticas que las capas tampón de CDs, y con ellas se pueden conseguir capas tampón más transparentes. Porque, en comparación con CDs, ZnS tiene una separación más alta de bandas y apenas absorbe en el rango de longitudes de ondas de entre 300nm hasta 500nm.

35 De tal modo la capa absorbente fotovoltaicamente activa alcanza más luz, lo que lleva a una densidad de corriente más alta y a un rendimiento potencialmente más alto.

Por otro lado, cada vez hay más demanda de la fabricación comercial de módulos fotovoltaicos de gran superficie, p.ej. de tipo CIS o tipo CIGS.

40 Existe por lo tanto mucho interés en un proceso rápido y económico, con el que se puedan depositar capas de tampón de ZnS de gran dimensión en la calidad de capas requerida sobre un sustrato correspondiente, es decir, sobre una correspondiente capa absorbente de células solares.

45 Para esto también son interesantes las capas de sulfuro de zinc de CBD especialmente cuando, condicionadas por la fabricación, como explicado anteriormente, contienen oxígeno.

Porque así, la separación de bandas de conducción, en comparación con el material de la capa absorbente de CIS contigua, se puede bajar de aproximadamente 1,6eV a aproximadamente 1,0eV o menos.

50 Según el contenido de oxígeno y eventual contenido de hidróxido o de hidrógeno, las capas de sulfuro de zinc de CBD pueden consistir en compuestos binarios de los elementos Zn y S, en compuestos ternarios de los elementos Zn, O y S o los componentes Zn, S y OH, en compuestos cuaternarios de los componentes Zn, S, O y OH o los componentes Zn, S, O y H o en capas de ZnS a las que se ha añadido oxígeno y/o hidrógeno, donde naturalmente también son posibles pasos suaves entre estos tipos de compuestos según la proporción o concentración añadida del componente respectivo.

55 [0004] En el artículo de revista R. Sahraei et al., Compositional, structural, and optical study of noncrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route, J. of Alloys and Compounds 466 (2008), página 488 se describe un método de deposición de capas de tampón de ZnS, donde como solución de deposición por baño se usa una solución ligeramente ácida con un valor del pH de aproximadamente 5, que contiene cloruro de cinc (ZnS_2), ácido nítrico (NTA), tioacetamida (TAA) y para el ajuste del valor de pH hidróxido de sodio (NaOH).

60 La deposición se realiza hasta aproximadamente 6 horas a una temperatura de aprox. 70°C, para lograr un grosor de capa de aprox. 80nm, donde en caso de necesidad este proceso de deposición se repite para conseguir un grosor de capas más elevado.

65 [0005] En el artículo de la revista R. Sahraei et al., Compositional, structural, and optical study of noncrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route, J. of Alloys and Compounds 466 (2008), página 4953 se divulga un método de deposición de tampón ZnS, donde se usa una solución de deposición por baño

ligeramente ácida sin amoníaco con un valor de pH de aprox. 6,0, que contiene acetato de cinc, TAA, NaOH para el ajuste del valor-pH y una sal de sodio de ácido etilendiamintetraacético (Na₂EDTA) disuelta en agua destilada. Con esta solución de deposición por baño se consiguen espesores de capas de aprox. 20nm a 140nm mientras que se consigue una duración de deposición de aprox. 30min a 7h para la capa depositada de ZnS.

5 Páginas de descripción nuevas 4, 5, 6 y 6a

10 [0006] En el artículo de revista S. Nagalingam et al., The Effect of EDTA on the Deposition of ZnS Thin Film, Z. Phys. Chem. 222 (2008), página 1703 se propone como alternativa a la deposición por baño químico sin corriente una deposición electrónica de una capa de tampón de ZnS en una solución de deposición claramente ácida con un valor de pH de a lo sumo 4 y preferiblemente de aprox. 1,26, donde la solución de deposición para el ajuste del valor de pH disuelto contiene ZnCl₂, Na₂S₂O₃, NaEDTA y ácido clorhídrico (HCl) en agua destilada.

15 [0007] En el artículo de la revista D. A. Johnston et al., Chemical bath deposition of zinc sulfide based buffer layers using low toxicity materials, Thin Solid Films, 403-404 (2002), página 102 se divulga otro método de separación de capa tampón de ZnS, donde para el baño se usan sulfato de cinc, urea como organoazufre así como hidróxido de amonio y citrato trisódico como agente quelante formador de complejos.

20 [0008] En el artículo de la revista L. L. Chen et al., The Effects of the Complexing Agents on the Growth and Properties of Modified Chemical-bathdeposited ZnS Thin Films, Prog. of the 1st IEEE Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, ISBN 978-1-4244-0139-0, página 599 se divulga un método de deposición por baño de ZnS similar, donde como fuente de iones de zinc se usan sulfato de cinc, cloruro de cinc y nitrito de cinc y como fuente de iones de sulfuro se citan entre otros TAA, tiosulfato y urea, según los resultados de examen de allí se recomiendan y divulgan para la composición del baño, sin embargo, sulfato de cinc y urea en combinación con hidróxido de amonio, hidrato de hidrazina y citrato de trisodio.

25 [0009] En el artículo de la revista N. Lejmi und O. Savadogo, The effect of heteropolyacids and isopolyacids on the properties of chemically bath deposited CdS thin films, Solar Energy Materials & Solar Cells 70 (2001), página 313 se divulgan método de deposición por baño de CdS, en los que la composición del baño comprende acetato de cadmio, urea, hidróxido de amonio y acetato amónico.

30 [0010] En la patente US 2007/0020400 A1 se divulga un método para la deposición continua de capas finas, como por ejemplo capas de CDs y de ZnS, bajo aplicación de un micromezclador y un aplicador microcanal. En el micromezclador se mezclan dos reactantes preferiblemente líquidos, para poner a disposición el material de deposición deseado para la deposición, por ejemplo para la separación de una capa de CDs una solución de cloruro de cadmio, cloruro de amonio e hidróxido de amonio como primer reactante y urea acuosa como segundo reactante. Con el aplicador microcanal el material de deposición dispuesto, p.ej. en forma de partícula correspondiente de CDs para la deposición de una capa de CDs, se dispone en forma de chorros sobre el área por cubrir.

35 [0011] La invención se basa en el problema técnico de poner a disposición una solución de deposición por baño, un método correspondiente para la fabricación de la solución así como un método de fabricación que usa esta capa de sulfuro metálico, que hace posible la deposición por baño químico sin corriente de una capa de sulfuro metálico de buena calidad, como se necesitan por ejemplo para capas de tampón de ZnS para células solares, con duración de deposición corta y son particularmente también adecuadas para deposiciones de grandes dimensiones, como se necesitan p.ej. para capas de tampón de ZnS con ocasión de la fabricación de módulos fotovoltaicos de gran superficie.

40 Nuevas páginas de descripción 6 y 6a

45 [0012] La invención resuelve este problema mediante la puesta a disposición de una solución de deposición por baño con las características de la reivindicación 1, un método de fabricación de una solución de deposición por baño con las características de la reivindicación 4 y un método de fabricación de una capa de sulfuro metálico con las características de la reivindicación 7.

50 Perfeccionamientos ventajosos de la invención se indican en las reivindicaciones secundarias.

55 [0013] De modo característico la solución de deposición por baño para la deposición química de una capa de sulfuro metálico según la reivindicación 1 contiene además de una sal del metal necesario para la capa de sulfuro metálico, un organoazufre como fuente de azufre para la capa de sulfuro metálico, un agente quelante formador de complejos, que forma un complejo quelado con iones metálicos de la sal metálica, e hidróxido de amonio, donde tioacetamida (TAA) se usa como organoazufre y ácido nitriloacético (NTA) o ácido iminodiacético (IDA) o una sal correspondiente de estos ácidos, p.ej. una sal de sodio, sal de amonio etc., se utiliza como agente quelante que forma complejos.

60 Opcionalmente pueden estar contenidos uno o varios otros componentes en concentración más pequeña.

65 [0014] Se muestra, que a través de la presencia de organoazufre como proveedor de azufre por un lado y tanto

- del agente quelante formador de complejos como también de hidróxido de amonio por otra parte, es posible una deposición muy ventajosa, rápida de una capa de sulfuro metálico también con buena calidad sobre superficies mayores, para lo que a la acción conjunta del agente quelante formador de complejos, que complica por su fuerte acción de protección la accesibilidad de los iones metálicos para los iones de azufre liberados del organoazufre, y del hidróxido de amonio se le considera responsable de que el hidróxido de amonio, además de su característica como agente que ajusta el valor del ph, funciona adicionalmente como componente débil de protección de iones metálicos.
- Los inventores han constatado que con esta composición de la solución de deposición por baño se pueden depositar p.ej. capas de tampón de ZnS con un espesor de aprox. 25nm mientras que con una duración de deposición de menos de aprox. 10 min, particularmente sólo se depositan aproximadamente aprox. 4 min con buena calidad de capa.
- [0015] Se muestra, que con el uso de TAA por ejemplo en comparación con la tiourea, se puede conseguir una emisión de azufre más rápida, lo que se puede explicar con una sensibilidad de hidrólisis más alta de TAA.
- Una reacción de formación de sulfuro metálico demasiado rápida relacionada con deposiciones coloidales no deseadas del sulfuro metálico o malas características de morfología/cobertura se evitan a través de la ralentización controlada de la yuxtaposición de azufre al ión de metal debido a la acción de protección del agente quelante formador de complejos y del hidróxido de amonio o amoniaco.
- [0016] Se muestra además, que con NTA o IDA o una sal correspondiente de estos como agente quelante que forma complejos en combinación especialmente con TAA como organoazufre, se puede conseguir una adaptación buena de la velocidad de emisión de azufre por el organoazufre y la yuxtaposición ralentizada del azufre al ión metálico a través del agente quelante que forma complejos, de tal manera que la capa de sulfuro metálico se puede depositar con muy buena calidad en términos comparativos y una tasa de deposición alta de p.ej. prox. 6nm/min.
- [0017] Mientras para la deposición de capas de ZnS, como las capas tampón mencionadas para aplicaciones de células solares, se usa una sal Zn como sal metálica, según la invención se pueden depositar por baño químico del mismo modo otras capas de sulfuro metálico, p.ej. combinaciones de metales Zn e In, usando sales metálicas correspondientes.
- [0018] En una configuración de la invención en la solución de deposición por baño la sal metálica está contenida en una concentración de aprox. 1 mm hasta aprox. 50mM y/o el organoazufre en una concentración de aprox. 1 mm hasta aprox. 50mM y/o los agentes quelantes que forman complejos en una concentración de aprox. 0,01M a aprox. 1,0M y/o el hidróxido de amonio en una concentración de aprox. 0,01M a aprox. 3,0M.
- Estos rangos de concentración han demostrado ser especialmente adecuados para el logro de capas de sulfuro metálico de buena calidad con una tasa de deposición suficientemente alta utilizando simultáneamente poco material, en términos comparativos.
- [0019] En una configuración ulterior de la invención para la solución de deposición por baño se ajusta el valor de ph en el rango básico hasta el rango neutro.
- Se muestra que de esta manera se puede lograr una deposición favorable por baño químico de la capa de sulfuro metálico.
- [0020] La solución de deposición por baño químico según la invención se puede producir según la invención con poco esfuerzo por la simple mezcla de los componentes involucrados en agua destilada.
- [0021] Usando la solución de deposición por baño según la invención se pueden depositar, como se ha indicado, capas de sulfuro metálico en un sustrato con buena calidad de capa y tasa de deposición alta por baño químico, en términos comparativos.
- Así, por ejemplo, con este método según la invención es posible la deposición de una capa tampón de ZnS sobre un sustrato de capa fotovoltaico de absorbente, donde se puede conseguir sin más la calidad de capa necesaria para un grosor de capa de este tipo y un grosor de capa de aprox. 25nm con una duración de deposición muy corta de a lo sumo aproximadamente 10min y preferiblemente 4min o menos.
- [0022] En configuración de este método de fabricación de la capa de sulfuro metálico de la invención la solución de baño se mantiene durante todo el proceso de separación sobre una temperatura de aprox. 40°C a aprox. 90°C.
- [0023] En un perfeccionamiento de la invención la puesta en contacto del sustrato con la solución de deposición por baño comprende una inmersión del sustrato en la solución de deposición por baño o una puesta en contacto superficial equivalente de la superficie de sustrato por cubrir con la solución de deposición por baño por una técnica correspondiente de pulverización o humectación.
- [0024] Formas de realización ventajosas de la invención están representadas en los dibujos y se describen a continuación.

A este respecto se muestran:

Fig. 1

Una representación esquemática de una instalación para la deposición por baño químico de una capa de sulfuro metálico,

5 Fig. 2

Una toma con microscopio electrónico de barrido de una línea de fractura de una capa de sulfuro de zinc CBD fabricada con la instalación de la Fig. 1 sobre un sustrato de CIG y

Fig. 3

10 Un diagrama de característica de corriente-tensión para un módulo de células solares con una capa de sulfuro de zinc de CBD fabricada en la instalación de la Fig. 1.

[0025] La instalación de recubrimiento mostrada en Fig. 1 sirve para la deposición por baño químico de capas de sulfuro metálico sobre bases o sustratos correspondientes.

15 Para ello la instalación de recubrimiento presenta de manera usual en sí un recipiente reactivo 1, en el que se introduce un sustrato 2 por cubrir.

En el recipiente reactivo 1 se pone a disposición un baño químico 3, en el que se sumerge el sustrato por revestir 2 totalmente o en todo caso con su superficie 2a por cubrir.

20 Se entiende, que alternativamente a la inmersión, la superficie 2a por cubrir se puede poner en contacto de otra manera con el baño químico 3 adecuado, p.ej. con una técnica de humectación o de pulverización habitual de tal manera, que se forma una capa de fluido de la solución de baño 3 sobre la superficie 2a por cubrir.

[0026] El baño químico 3 se añade al recipiente reactivo 1 a través de un recipiente mezclador 4, en el que se pueden mezclar los diferentes componentes para la preparación de una solución de baño químico 5 correspondiente.

25 Los componentes son especialmente una sal metálica, un organoazufre, un agente quelante que forma complejos, que con iones metálicos de la sal metálica forma un complejo quelanato e hidróxido de amonio.

En el ejemplo de la Fig. 1 cada uno de estos cuatro componentes se pone a disposición como solución correspondiente en agua desionizada en un contenedor 6, 7, 8, 9 correspondiente respectivamente, es decir, como una solución de sal metálica 10, una solución quelante que forma complejos 11, una solución de organoazufre 12 y una solución de hidróxido de amonio 13.

30 Cada una de estas cuatro soluciones se puede añadir por medio de una entubación de suministro 14, 15, 16, 17 respectiva al recipiente mezclador 4.

Únicamente como uno de muchos otros ejemplos posibles según la invención, se puede usar como sal metálica 10 la preparación de una solución de sulfato de cinc ($ZnSO_4$) en agua desionizada, como solución quelante que forma complejos 11 la preparación de una solución de sal de sodio de ácido nitriloacético (Na_3NTA) o de otra sal de ácido nitriloacético en agua desionizado y como solución de organoazufre 12 la preparación de una solución de tioacetamida (TAA) en agua desionizada.

40 En lugar de la sal de ácido nitriloacético también se puede usar una sal de ácido iminodiacético. Los cuatro componentes de solución 10 hasta 13 se mezclan en el recipiente mezclador 4 a temperatura ambiente en proporciones de volumen prefijadas, donde estas proporciones de volumen se determinan de tal manera que los componentes químicos diferentes en el recipiente mezclador 4, es decir en la solución de baño 5, tienen concentraciones o proporciones determinadaso prefijables.

45 Especialmente el proceso de mezcla se elige de tal manera que la sal metálica, p.ej. $ZnSO_4$, está contenida en una concentración de aprox. 1 mM hasta aprox. 50mM, p.ej. en una concentración de 5mM, el agente quelante que forma complejos, p.ej. Na_3NTA , en una concentración de aprox. 0,01M a 1,0M, p.ej. en una concentración de 0,1M, el organoazufre, p.ej. TAA, en una concentración de aprox. 1 mM hasta aprox. 150mM, p.ej. en una concentración de 5mM, y el hidróxido de amonio (NH_4OH) en una concentración de aprox. 0,01 M hasta 3,0M, p.ej., en una concentración de 1M.

50 [0027] La solución de baño 5 mezclada en el recipiente mezclador 4 se vierte seguidamente después de realizar la mezcla en el recipiente reactivo 1, para provocar la deposición por baño químico sobre la superficies de sustrato 2a por recubrir.

Para ello el baño químico 3 durante todo el proceso de deposición por baño químico se mantiene a una temperatura de aprox. 40°C hasta aprox. 90°C.

55 En la instalación de la Fig. 1 se provoca de esta manera que el recipiente reactivo 1 se sumerja en un baño de agua 18 correspondientemente templado, p.ej. a una temperatura de aprox. 60°C, que se encuentra en un recipiente correspondiente de baño de agua 19.

60 [0028] Como se puede ver además en la Fig. 1, en el ejemplo de realización mostrado allí el recipiente reactivo 1 se mueve durante todo el proceso de deposición por baño químico uniformemente hacia arriba y abajo, para lo que está previsto un motor de elevación 20 correspondiente que trabaja de forma recíproca.

[0029] En el ejemplo citado se deposita una solución de $ZnSO_4$ como solución de sal metálica bajo las condiciones citadas sobre la superficie del sustrato 2a por cubrir.

65 En el caso de un sustrato de módulo fotovoltaico esta capa se deposita como capa de sulfuro de zinc de CBD con las características mencionadas anteriormente sobre la superficie del sustrato 2a, p.ej. la superficie de una

capa absorbente CIS o CIGS.

[0030] Se muestra que con un movimiento de elevación uniforme del reactor 1 y con ello de la superficie del sustrato 2a por cubrir, se consigue una capa de sulfuro metálico muy homogénea sobre la superficie del sustrato 2a por cubrir sobre una superficie relativamente grande, p.ej. para superficies modulares de $0,1\text{m}^2$ a 1m^2 .

Las condiciones de concentración elegidas de los componentes en el baño químico 3 y la temperatura del baño de agua elegida influyen en la duración del proceso de deposición, el grosor de la capa y la calidad de capa de la capa de sulfuro metálico de CBD depositada, como en cuanto a cristalinidad, nebulosidad y densidad pinhole. Se muestra que según la invención puede bastar ya un tiempo de reacción/deposición de mucho menos de 10min, para formar por ejemplo una capa de sulfuro de zinc de CBD como capa tampón con un espesor suficiente de p.ej. aprox. 40nm sobre una capa absorbente de un módulo fotovoltaico. Después de finalizar el proceso de deposición por baño químico, el sustrato 2 se saca del reactor 1, se enjuaga, p.ej. con agua destilada, y se seca, p.ej. por el soplado de secado con nitrógeno.

[0031] De esta manera, usando el baño químico 3 con la composición descrita. se puede depositar sobre la capa absorbente fotovoltaica una capa de sulfuro de zinc CBD con un espesor suficiente como capa tampón de aprox. 40nm ya después de un tiempo de reacción/deposición muy corto, mucho menor de 10min, p.ej. de sólo aprox. 4min o incluso todavía menos.

Se muestra además que la capa de sulfuro de zinc CBD depositada de esta manera sobre una capa absorbente de CIGS presenta buenas características como capa tampón.

Esto también se ve en la toma con microscopio electrónico de barrido de la Fig. 2, en la que se puede reconocer que la capa tampón de sulfuro de zinc depositada por baño químico sobre la superficie absorbente de CIGS relativamente áspera está completamente cerrada y pone a disposición una cobertura perfecta de escalonado. La capa tampón de ZnS muestra en este caso granos con dimensiones típicas en la gama nanométrica.

[0032] Se muestra además, que también se pueden lograr capas de sulfuro metálico de calidad comparable alternativamente a la técnica de inmersión mencionada, poniendo en contacto la superficie de sustrato por revestir mediante una técnica de pulverización o de humectación habitual con la solución de deposición por baño, es decir, formando una capa de fluido correspondiente de la solución de deposición por baño sobre la superficie de sustrato por cubrir.

En todo caso se puede lograr con esta puesta en contacto llana de la superficie por cubrir con la solución de deposición por baño una deposición heterogénea deseada de la capa de sulfuro metálico.

Estos comportamientos de deposición heterogéneos llevan a una alta calidad de capa sin formación de partícula que se pueda notar, como es típico de las técnicas de deposición homogéneas, donde la formación de partículas de las técnicas de deposición homogéneas se muestran aquí como que merman la calidad.

En el método de deposición presente el agente quelante que forma complejos desempeña un papel importante para el ajuste de una cinética de separación/deposición deseada.

[0033] Fig. 3 ilustra en el diagrama de curvas características parámetros eléctricos importantes, como se midieron en un módulo fotovoltaico con una dimensión de superficies de $30\text{cm} \times 30\text{cm}$, que comprende una capa tampón de sulfuro de zinc de CBD fabricada según el método rápido descrito de deposición por baño químico, sobre una capa absorbente de CIGS.

El módulo contemplado a modo de ejemplo posee una estructura de capas a partir de un soporte de vidrio o sustrato de vidrio, de una capa de contacto trasero de molibdeno sobre el soporte de vidrio, de una capa absorbente de CIGS sobre la capa de contacto trasero, de una capa tampón de sulfuro de zinc de CBD sobre la capa absorbente, de una capa de ZnMgO como posición adicional de capa tampón sobre la posición de capa tampón de sulfuro de zinc de CBD y de una capa de contacto frontal de ZnO:Al sobre la capa-ZnMgO.

Con excepción de la capa tampón de sulfuro de zinc de CBD fabricada según la invención, se trata a este respecto de una estructura convencional en sí misma, fotovoltaica, de capas finas, como se describe por ejemplo en la bibliografía mencionada al principio.

[0034] La deposición de la capa tampón de sulfuro de zinc de CBD se realizó para este módulo en una instalación de producción según el tipo de la Fig. 1 sobre un sustrato de vidrio del tamaño de $60\text{cm} \times 120\text{cm}$, sobre el que previamente se había dispuesto la capa de contacto trasero de molibdeno y la capa absorbente de CIGS.

Con el rápido proceso de deposición según la invención resultó una homogeneidad muy buena de la capa tampón de sulfuro de zinc de CBD aplicada en un espesor de aprox. 30nm y mucho menos de 10min.

El sustrato de vidrio del tamaño de $60\text{cm} \times 120\text{cm}$ con la capa tampón de sulfuro de zinc de CBD depositada según la invención se dividió en módulos del tamaño de $30\text{cm} \times 30\text{cm}$.

Fig. 3 muestra los parámetros de un módulo CIGS del tamaño de $30\text{cm} \times 30\text{cm}$.

Como se ve de allí, para este módulo resultan características fotovoltaicas muy buenas, como un rendimiento de 13,6%, una tensión de circuito abierto de 641,9 mV por célula individual, un factor de llenado de 70,4% y una densidad de corriente de cortocircuito de $30,1\text{mA}/\text{cm}^2$.

[0035] Se entiende que con la invención se pueden depositar también capas de sulfuro de zinc de CBD de un grosor mucho menor o de un grosor mucho mayor que el grosor mencionado anteriormente de aproximadamente

40nm, y que del mismo modo también se pueden depositar otras capas de sulfuro metálico sobre una capa absorbente fotovoltaica o cualquier otra superficie de sustrato por cubrir.

Característica es respectivamente la corta duración de la deposición o la alta tasa de deposición que se pueden conseguir con la solución de deposición por baño según la invención, como se requieren por ejemplo para capas tampón de módulo fotovoltaico.

5

Como se entiende por el experto, los diferentes parámetros de deposición y particularmente las proporciones de los diferentes componentes de la solución de deposición por baño se tienen que establecer adecuadamente para el caso individual respectivo, p.ej. empíricamente.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Solución de deposición por baño para la deposición por baño químico de una capa de sulfuro metálico,
 - donde la solución de deposición por baño contiene una sal metálica, un organoazufre, un agente quelante que
 forma complejos, que con iones metálicos de la sal metálica forma un complejo quelante e hidróxido de amonio,
 en agua destilada o desionizada,
 - donde la sal metálica es una sal Zn y/o In, donde
 - el organoazufre es tioacetamida y el agente quelante que forma complejos es ácido nitriloacético o ácido
 10 iminodiacético o es una sal metálica de los mismos.
- 15 2. Solución de deposición por baño según la reivindicación 1, **caracterizada** además **por el hecho de que** la sal
 metálica está contenida en una concentración de 1 mM hasta aprox. 50mM y/o el organoazufre en una
 concentración de 1 mM hasta 150mM y/o el agente quelante que forma complejos en una concentración de
 0,01M a 1,0M y/o el hidróxido de amonio en una concentración de 0,01M a 3,0M.
- 20 3. Solución de deposición por baño según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** además **por el hecho de que**
 presenta un valor de ph en en rango básico.
- 25 4. Método para la fabricación de una solución de deposición por baño para la deposición por baño químico de
 una capa de sulfuro metálico, donde se mezclan una sal metálica en forma de una sal Zn y/o In, un organoazufre,
 un agente quelante que forma complejos, que con iones metálicos de la sal metálica forma un complejo quelante,
 e hidróxido de amonio en agua destilada o desionizada, donde se usa como organoazufre tioacetamida y como
 agente quelante que forma complejos se usa ácido nitriloacético o ácido iminodiacético o una sal metálica de los
 30 mismos.
- 35 5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado** además **por el hecho de que** la sal metálica se añade a la
 solución de deposición por baño fabricada en una concentración de 1 mM hasta 50mM y/o el organoazufre se
 añade a la solución de deposición por baño fabricada en una concentración de 1 mM hasta 150mM y/o el
 formador de complejo quelante se añade a la solución de deposición por baño fabricada en una concentración
 de 0,01M a 1,0M y/o el hidróxido de amonio se añade a la solución de deposición por baño fabricada en una
 concentración de 0,01M a 3,0M.
- 40 6. Método según la reivindicación 4 o 5, **caracterizado** además **por el hecho de que** para la solución de
 deposición por baño se ajusta un valor del ph en el rango básico.
- 45 7. Método para la fabricación de una capa de sulfuro metálico sobre un sustrato, que comprende las siguientes
 fases :
 - puesta a disposición de una solución de deposición por baño según una de las reivindicaciones 1 hasta 3 y
 - deposición por baño químico de la capa de sulfuro metálico sobre el sustrato mediante la puesta en contacto
 del sustrato con la solución de deposición por baño.
- 50 8. Método según la reivindicación 7, **caracterizado** además **por el hecho de que** la deposición por baño químico
 líquido se realiza para el logro de un grosor de capa de la capa de sulfuro metálico de 25nm para una duración
 de a lo sumo 10min, a lo sumo particularmente 4min.
- 55 9. Método según la reivindicación 7 o 8, **caracterizado** además **por el hecho de que** la solución de deposición
 por baño se mantiene durante la deposición por baño químico a una temperatura de 40°C a 90°C.
10. Método según una de las reivindicaciones 7 hasta 9, **caracterizado** además **por el hecho de que** como
 capa de sulfuro metálico se deposita una capa tampón de sulfuro de zinc sobre un sustrato fotovoltaico de capa
 absorbente.
11. Método según una de las reivindicaciones 7 hasta 10, **caracterizado** además **por el hecho de que** la puesta
 en contacto del sustrato con la solución de deposición por baño comprende una inmersión del sustrato en la
 solución de deposición por baño o un humedecimiento o pulverización superficial de la superficie del sustrato
 con la solución de deposición por baño.

Fig.1

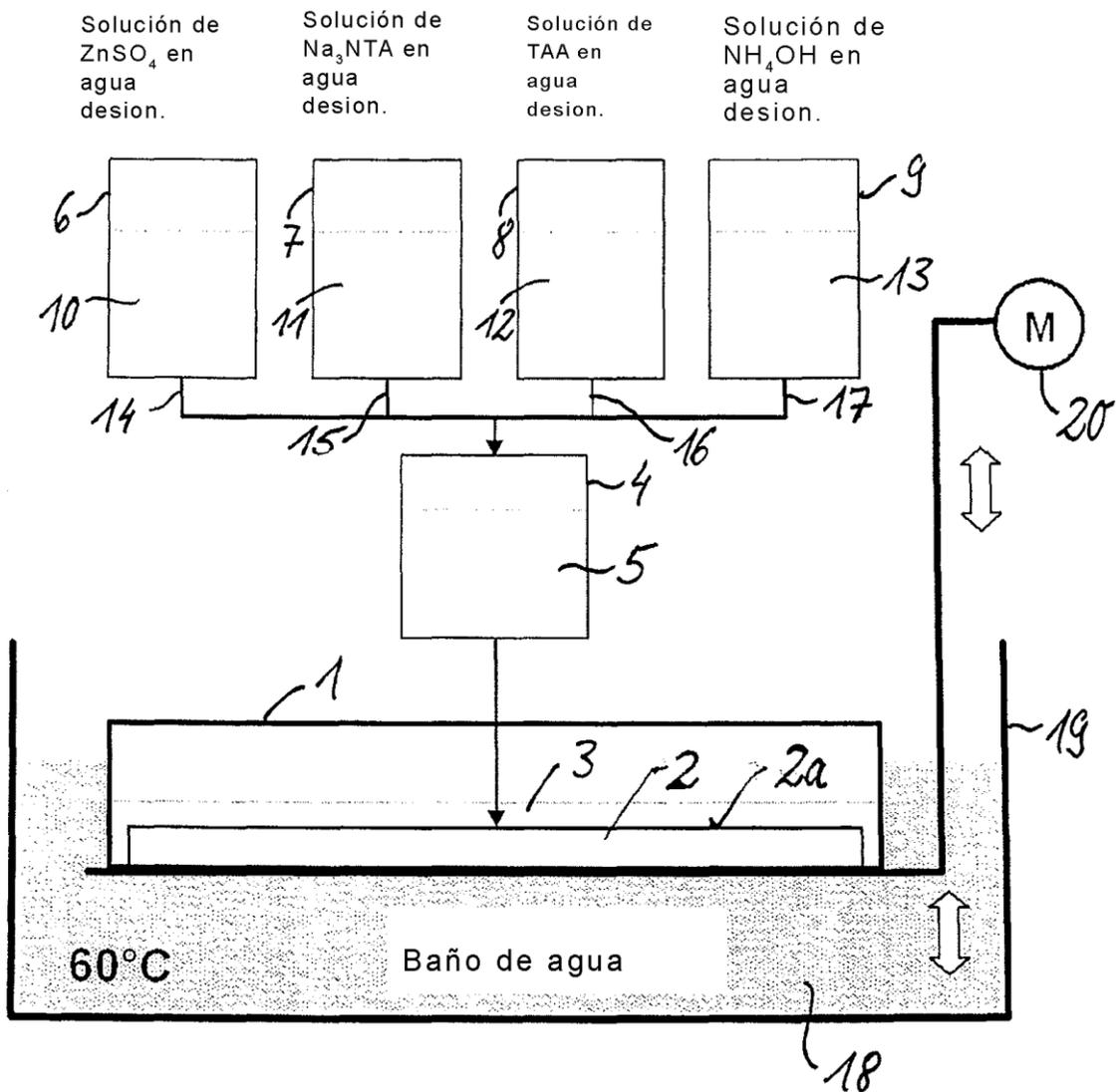


Fig. 2

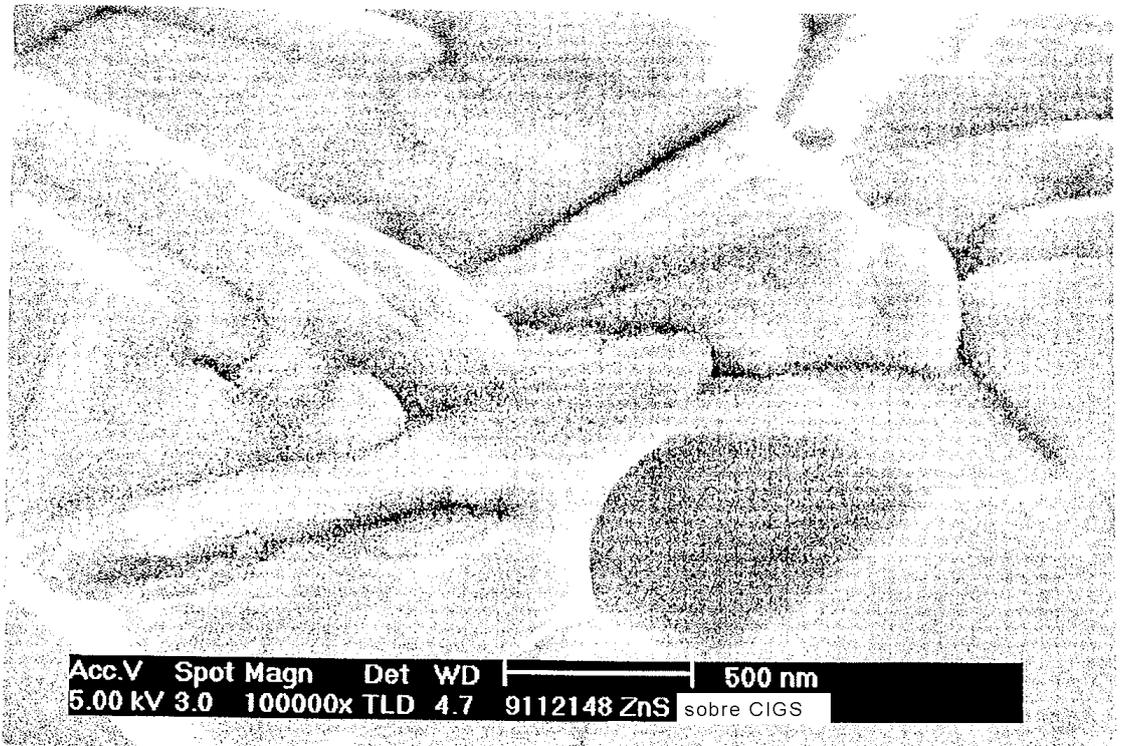


Fig. 3

Característica IU de un módulo CIGS de 30x30cm² con tampón de CBD-ZnS
 Heteroestructura: Vidrio/Mo/CIGS/ZnS/ZnMgO/ZnO:Al

