

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 810**

51 Int. Cl.:

C25D 3/02 (2006.01)

C25D 7/00 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)

C25D 5/18 (2006.01)

C25D 5/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2015 E 15176214 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2982779**

54 Título: **Procedimiento para la deposición electroquímica de materiales semiconductores y electrolito para el mismo**

30 Prioridad:

05.08.2014 AT 505482014

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

05.12.2018

73 Titular/es:

**HIRTENBERGER ENGINEERED SURFACES
GMBH (100.0%)
Leobersdorfer Strasse 31-33
2552 Hirtenberg, AT**

72 Inventor/es:

**MANN, RUDOLF y
HANSAL, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 692 810 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 para la deposición electroquímica de materiales semiconductores y electrolito para el mismo

La invención se refiere a un electrolito para la deposición electroquímica de materiales semiconductores a partir de disoluciones acuosas, concretamente antimonuros, arseniuros, seleniuros y telururos, a partir de soluciones salinas acuosas que contienen telururos, seleniuros, arseniuros y/o antimonuros, con ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) como primer formador de complejos, así como al menos un formador de complejos adicional y un procedimiento para ello.

Se recurre habitualmente a deposiciones galvánicas para el recubrimiento de materiales eléctricamente conductores. El hecho de que una capa galvánica se adapte exactamente a la forma del sustrato también puede usarse para producir conformaciones metálicas, microscópicamente exactas, del material de base sin las cargas mecánicas o térmicas que aparecen en otros procedimientos. Los aditivos y procedimientos pulsados modernos permiten la deposición galvánica en geometrías limitadas, tal como por ejemplo en el llenado galvánico de agujeros con cobres en la industria electrónica. Estas propiedades de la deposición galvánica la convierten en el proceso de producción ideal en la producción de elementos constructivos microestructurados.

En este contexto resulta especialmente interesante la producción de módulos termoelectricos integrables, que pueden utilizarse, por ejemplo, para el transporte de calor local o para el abastecimiento de energía descentralizado de consumidores conectados, tal como por ejemplo sensores en el caso de existir calor residual. A este respecto, los elementos constructivos termoelectricos requieren materiales con una combinación especial de propiedades, tal como conducción de calor, conductividad eléctrica y densidad de portadores de carga. En este contexto, en particular el telururo de bismuto, en estado tanto puro como dopado, ha demostrado ser un material con una combinación óptima de estas propiedades en un intervalo de temperatura de hasta aproximadamente 200°C.

Si fluye calor a través de un conductor eléctrico, este se transporta tanto mediante las oscilaciones de los átomos como mediante el movimiento de los electrones. Es decir, el flujo de calor genera un flujo de corriente, cuya magnitud y dirección depende de la temperatura y del material usado. La medida para ello es el factor de calidad termoelectrico ZT, que se calcula según la fórmula

$$ZT = \frac{\sigma * S^2 * T}{\lambda}$$

A este respecto, σ es la conductividad eléctrica del material, S el coeficiente de Seebeck, T la temperatura y λ la conductividad térmica.

Es decir, para el funcionamiento óptimo de un componente termoelectrico se requiere un material con un alto coeficiente de Seebeck, una alta conductividad eléctrica y una baja conductividad térmica. En la práctica, los semiconductores binarios, en particular telururos y seleniuros de metales pesados, han demostrado ser materiales adecuados. Estos tienen además la ventaja adicional de que mediante la variación de la composición puede determinarse la magnitud y el signo del coeficiente de Seebeck. A temperaturas de desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 200°C, el telururo de bismuto es el material con el mayor factor de calidad y por tanto especialmente interesante para la utilización en generadores termoelectricos. El telururo de bismuto es un semiconductor, que según su composición exacta es un conductor p o n; esta propiedad esencial se establece mediante la relación exacta del bismuto con respecto al telururo; alternativamente pueden estabilizarse las respectivas modificaciones mediante la adición de elementos extraños, tales como antimonio o selenio. En este contexto resulta importante que el coeficiente de Seebeck tenga otro signo según la modificación; esto significa que el flujo de corriente está dirigido o bien en paralelo o bien en contra del flujo de calor. Mediante la disposición adecuada de los elementos puede transformarse así un flujo de calor de manera eficaz en un flujo de corriente (véase la figura 1).

El diagrama de fases binario de bismuto y telururo presenta según la figura 2 para la fase relevante Bi₂Te₃ una anchura estequiométrica relativamente estrecha. Esto significa que ya pequeñas variaciones en la composición pueden variar significativamente las propiedades termoelectricas del material. Por tanto, un procedimiento para la producción de generadores termoelectricos a partir de este material tiene que poder controlarse exactamente la composición del material.

Por tanto, en el estado de la técnica se han dado a conocer procedimientos, con cuya ayuda debe establecerse la composición de material, en particular de sistemas de bismuto/telururo. Así, el documento US 2010/0266291 A1 describe un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato con una aleación y/o un compuesto químico en un electrolito por medio de procedimientos pulsados, describiéndose este procedimiento en particular para la producción de una aleación de bismuto/telururo. A este respecto, el electrolito utilizado a este respecto es una disolución en ácido nítrico de óxido de bismuto y de telururo. Un procedimiento similar puede tomarse también del documento EP 2 072 644 A1.

Las desventajas esenciales de este procedimiento en ácido nítrico radican en la corrosividad del electrolito utilizado así como en la solubilidad limitada de las sales de telurio usadas.

- 5 Po tanto, en el documento DE 10 2006 014 505 A1 se describe la deposición de telururos de antimonio así como telururos de bismuto-antimonio a partir de un electrolito alcalino, que como formador de complejos contiene pirofosfato y ácido dietilentriaminopentacético. Sin embargo, el uso de pirofosfato tiene como consecuencia que en el caso de condiciones de deposición desfavorables se hidroliza para dar fosfato, formando el fosfato con el bismuto un precipitado insoluble.
- Finalmente, en la publicación "Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films from an alkaline electrolyte: Influence of pulse parameters on morphology and composition", Hai Nguyen, Jan Fransaer, 1st HTH, París, Francia, 2008 se describe el uso de un electrolito alcalino, que contiene ácido tartárico y ácido dietilentriaminopentacético. Sin embargo, el tartrato utilizado es sensible a la oxidación debido al telururo disuelto en el electrolito, con lo que la disolución de electrolito es metaestable. La descomposición espontánea del tartrato es exotérmica, se produce una reacción en cadena, que ya no puede detenerse, hasta que se ha descompuesto todo el tartrato.
- 10 Un procedimiento alcalino adicional para la producción de películas de telururo de bismuto se describe, por ejemplo, en "Electrodeposition of Bi₂Te₃ Films von Ammoniacal Basic Solutions Containing Nitrilotriacetic Acid", Yasuhiro Ishimori *et al.*, Nippon Kinzoku Gakkaishi - Journal of the Japan Institute of Metals., tomo 68, n.º 6, 31 de diciembre de 2004, págs. 406-411.
- 15 El documento US 4.536.260 A da a conocer un procedimiento para la producción de película de seleniuro sobre sustratos adecuados en medio ácido, al igual que el documento US 2013/327651 A1.
- Del documento US 2013/0112564 A1 puede tomarse la producción de capas semiconductoras con grosores de capa en el intervalo nanométrico, en particular para células solares.
- 20 Finalmente, en el documento DE 10 2009 050 018 A1 se describe la producción de capas de óxido en medio alcalino.
- El objetivo de la invención es proporcionar un electrolito así como un procedimiento, que permita una deposición de materiales semiconductores controlada mejorada a partir de disoluciones acuosas y a este respecto elimine los inconvenientes del estado de la técnica.
- 25 Este objetivo se alcanza según la invención porque el al menos un formador de complejos adicional es un ácido tricarboxílico y/o un ácido aminocarboxílico, y el valor de pH está entre 10 y 13, preferiblemente entre 11 y 12.
- Estudios han mostrado que se obtiene una composición estequiométrica y reproducible especialmente exacta del recubrimiento deseado cuando el electrolito presenta un valor de pH de entre 10 y 13, preferiblemente entre 11 y 12.
- 30 A este respecto se prefiere especialmente que el al menos un formador de complejos adicional sea ácido nitrilotriacético. Esta composición de electrolito permite un control exacto de la deposición, pudiendo depositarse en particular telururos, seleniuros, arseniuros, antimoniuros, y en este caso en particular Bi₂Te₃, Pb(Tl)Te, CuInSe, (BiSb)₂Te₃, Bi₂(Se,Te)₃, CdSe, CdTe, CoSb₃ o CoAs₃ sobre un sustrato adecuado.
- Si deben producirse recubrimientos dopados, entonces está previsto preferiblemente que al menos otra sal dispuesta adicionalmente esté contenida en el electrolito, que se selecciona del grupo que contiene telururo de sodio, telururo de potasio, seleniuro de sodio, seleniuro de potasio, antimoniato de sodio, antimoniato de potasio y/o arsenito de sodio.
- 35 La calidad del recubrimiento se mejora porque en el electrolito está contenida una sustancia tensioactiva adicional, en particular polietilenglicol (PEG).
- El objetivo se alcanza por lo demás en particular mediante un procedimiento, porque se usa un electrolito del tipo descrito anteriormente, teniendo lugar preferiblemente la deposición por medio de procedimientos pulsados con al menos una secuencia de pulsos. El uso y dado el caso la modificación de la secuencia de pulsos permite un ajuste controlado de la composición del recubrimiento, pudiendo depositarse según las secuencias de pulsos utilizadas en particular también las modificaciones tanto p como n de telururo de bismuto a partir de un mismo electrolito.
- 40 En el contexto de esta divulgación, por "secuencia de pulsos" se entiende una sucesión de al menos dos pulsos diferentes, estando caracterizado unívocamente cada pulso por la intensidad de corriente (que también puede ser cero), o el intervalo de intensidad de corriente en el caso de pulsos en rampa o pulsos triangulares, por el sentido de corriente así como por la duración de pulso. Durante el procedimiento de deposición según la invención se repite preferiblemente a lo largo de la duración de deposición al menos una secuencia de pulsos.
- 45 En una realización preferida adicional de la invención están previstas al menos dos secuencias de pulsos diferentes entre sí, diferenciándose al menos un pulso de una primera secuencia de pulsos en la intensidad de corriente y/o la duración de pulso y/o forma de pulso de al menos un pulso de una al menos segunda secuencia de pulsos. Por consiguiente, también pueden estar previstas dos o más secuencias de pulsos diferentes, que pueden repetirse en sí mismas. Así, por ejemplo en una primera unidad de tiempo de la duración de deposición se repite una primera secuencia de pulsos, a continuación tiene lugar en una segunda unidad de tiempo la deposición por medio de
- 50

repeticiones de una segunda secuencia de pulso diferente de la primera secuencia de pulsos, etc. Una variación de este tipo de secuencias de pulsos se utiliza en particular en procedimientos de deposición, en los que por ejemplo deben llenarse estructuras de agujero, tal como agujeros ciegos con el material depositado. Dado que el campo potencial local varía en la zona del sustrato a lo largo de la duración de deposición, también varía la tasa de deposición y/o la composición de la aleación depositada en el caso de parámetros de pulso constantes. Una influencia adicional sobre la tasa de deposición o la composición de aleación la tiene dado el caso también la variación de la composición del electrolito a lo largo de la duración de deposición. Para poder mantener ahora la tasa de deposición y/o la composición de aleación aproximadamente constantes, puede ser necesaria una adaptación de los parámetros de pulso, en particular de la intensidad de corriente o densidad de corriente. Esto tiene lugar según la invención mediante la variación de la al menos una secuencia de pulsos, que entonces puede repetirse.

En una realización especialmente preferida de la invención, el procedimiento según la invención presenta una secuencia de pulsos, que presenta al menos tres intervalos de intensidad de corriente diferentes, que se repiten preferiblemente al menos una vez, de manera especialmente preferible de manera permanente al menos parcialmente a lo largo de la duración de deposición.

En una realización adicional de la invención, la al menos una secuencia de pulsos presenta al menos dos intervalos de densidad de corriente catódica con diferente densidad de corriente. Así, por ejemplo está previsto que una secuencia de pulsos consista en una corriente básica anódica con pulso catódicos superpuestos. Igualmente puede estar previsto que al menos una secuencia de pulsos presente al menos un intervalo de intensidad de corriente anódica y/o que la al menos una secuencia de pulsos presente al menos una pausa sin corriente.

A este respecto se seleccionan la longitud y la intensidad de corriente de los pulsos de tal manera que mediante los procesos que transcurren en paralelo o sucesivamente de la deposición y el nuevo desprendimiento se consiga una composición constante del recubrimiento. Mediante la aplicación dirigida de pulsos de milisegundos se controlan las operaciones físicas y químicas sobre la superficie, de modo que en este caso se obtiene una composición estequiométrica constante del recubrimiento por todo el grosor. A este respecto, los parámetros exactos dependen de la geometría del sustrato.

Para el caso en el que el recubrimiento debe realizarse en sustratos perforados, debiendo tener lugar el recubrimiento en agujeros ciegos, en una realización especialmente preferida de la invención está previsto que el electrolito se mueva durante la deposición. Este movimiento puede tener lugar, por ejemplo, por medio de ultrasonidos, para conseguir un mezclado completo del electrolito dentro de la estructura de agujeros hasta su fondo de agujero.

Preferiblemente, el ánodo en el procedimiento según la invención consiste en un material inerte, en particular en grafito, o en un titanio recubierto con platino o uno recubierto con óxido o en un metal noble insoluble.

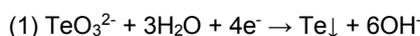
El procedimiento según la invención ha demostrado ser especialmente adecuado en particular para la producción de elementos constructivos microestructurados, en particular de generadores termoeléctricos de telururo de bismuto.

A continuación se explicará más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización no limitativos.

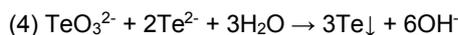
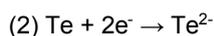
Durante la operación de deposición se producen las siguientes reacciones:

Reacciones catódicas:

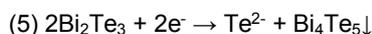
A una densidad de corriente $< 9A/dm^2$ tiene lugar la deposición de telururo:



A una densidad de corriente $> 9A/dm^2$ tiene lugar la separación catódica de telururo, mientras que al mismo tiempo tiene lugar una deposición química de Bi_2Te_3 :

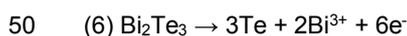


En cuanto en el electrolito se produce un empobrecimiento de iones reducibles, a una densidad de corriente $> 9A/dm^2$ tiene lugar la separación catódica de telururo a partir de los compuestos de Bi_xTe_y generados:

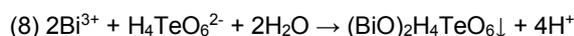
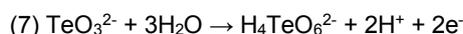


Las reacciones anódicas son tal como sigue:

En el electrodo de Bi_2Te_3 tiene lugar una separación de bismuto:



En el electrodo inerte tiene lugar la oxidación de telurito a telurato y la precipitación de telurato de bismuto básico (montanita):



- 5 En una primera realización de la invención para la producción de un recubrimiento de telururo de bismuto n-conductor, el electrolito presenta la siguiente composición:

Concentración de bismuto [g/l]:	13
Concentración de telurio [g/l]:	39
Polietilenglicol 1000 [g/l]:	0,5
Valor de pH:	11,2

El recubrimiento tuvo lugar sobre un sustrato perforado con una superficie de 3,7 cm², que presentaba 5264 agujeros con un diámetro de 300 μm, a una temperatura de deposición de 30°C. A este respecto, el electrolito se movió por medio de transductores sumergibles ultrasónicos a 192 kHz. Como contraelectrodo se utilizó grafito.

- 10 La secuencia de pulsos usada fue tal como sigue:

Pulso [n.º]	Sentido de corriente	Duración de pulso [ms]	Intensidad de corriente [mA]
1	catódico	1,3	400
2	anódico	1,3	10
3	pausa	17,4	0

Esta secuencia de pulsos que consiste en tres pulsos se repitió a lo largo de toda la duración de deposición, a este respecto la duración de deposición ascendía a 480 min.

De la figura 3 puede deducirse un sustrato 100, cuyos agujeros ciegos 110 se llenaron con telururo de bismuto 120 por medio del procedimiento descrito anteriormente.

- 15 Por medio del espectro de EDX y la posterior cuantificación se obtuvo para la modificación n (figura 4) la siguiente composición:

Elemento	% en peso	% atómico
Bi	47,32	35,42
Te	52,68	64,58

En una segunda realización de la invención se produjo un recubrimiento de telururo de bismuto p-conductor, presentando el electrolito la siguiente composición:

Concentración de bismuto [g/l]:	10
Concentración de telurio [g/l]:	32
Polietilenglicol 1000 [g/l]:	0,5
Valor de pH:	11,2

- 20 El recubrimiento tuvo lugar a su vez sobre un sustrato perforado con una superficie de 3,7 cm², que presentaba 5264 agujeros con un diámetro de 300 μm, a una temperatura de deposición de 30°C. A este respecto, el electrolito se movió por medio de transductores sumergibles ultrasónicos a 192 kHz. Como contraelectrodo se utilizó grafito.

La secuencia de pulsos usada fue tal como sigue:

Pulso [n.º]	Sentido de corriente	Duración de pulso [ms]	Intensidad de corriente [mA]
1	catódico	3	200

2	catódico	1,5	500
3	anódico	8	50
4	pausa	20	0

Por medio del espectro de EDX y la posterior cuantificación se obtuvo para la modificación p (figura 5) la siguiente composición:

Elemento	% en peso	% atómico
Bi	52,44	40,24
Te	47,56	59,76

5 Se entiende que la presente invención no está limitada a la producción de recubrimientos de telururo de bismuto, más bien el procedimiento según la invención o el electrolito correspondiente puede utilizarse para la producción de los más diversos recubrimientos semiconductores sobre sustratos adecuados con las más diversas geometrías.

REIVINDICACIONES

1. Electrolito para la deposición electroquímica de materiales semiconductores, concretamente antimoniuros, arseniuros, seleniuros y telururos, a partir de soluciones salinas acuosas que contienen telururos, seleniuros, arseniuros y/o antimoniuros, con ácido dietilentiainopentacético (DTPA) como primer formador de complejos, así como al menos un formador de complejos adicional, caracterizado porque el al menos un formador de complejos adicional es un ácido tricarboxílico y/o un ácido aminocarboxílico, y el valor de pH está entre 10 y 13, preferiblemente entre 11 y 12.
2. Electrolito según la reivindicación 1, caracterizado porque el al menos un formador de complejos adicional es ácido nitrilotriacético.
3. Electrolito según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por al menos una sal disuelta adicional, que se selecciona preferiblemente del grupo que contiene telurito de sodio, telurito de potasio, selenito de sodio, selenito de potasio, antimoniato de sodio, antimoniato de potasio y arsenito de sodio.
4. Electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por una sustancia tensioactiva adicional, en particular polietilenglicol (PEG).
5. Procedimiento para la deposición electroquímica de materiales semiconductores, concretamente antimoniuros, arseniuros, seleniuros y telururos, a partir de soluciones salinas acuosas, caracterizado por un electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 4.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la deposición tiene lugar por medio de procedimientos pulsados con al menos una secuencia de pulsos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por al menos dos secuencias de pulsos diferentes entre sí, diferenciándose al menos un pulso de una primera secuencia de pulsos en la intensidad de corriente y/o el sentido de corriente y/o la duración de pulso y/o la forma de pulso de al menos un pulso de una al menos segunda secuencia de pulsos.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque la al menos una secuencia de pulsos presenta al menos tres intervalos de intensidad de corriente diferentes, repitiéndose la secuencia de pulsos preferiblemente al menos una vez a lo largo de la duración de deposición.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque la al menos una secuencia de pulsos presenta al menos dos intervalos de intensidad de corriente catódica con diferente intensidad de corriente.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la al menos una secuencia de pulsos presenta al menos un intervalo de intensidad de corriente anódico.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado porque la al menos una secuencia de pulsos presenta al menos una pausa sin corriente.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque el electrolito se mueve durante la deposición.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque el ánodo consiste en un material inerte, en particular en grafito, en titanio recubierto con platino o recubierto con óxido o en un metal noble insoluble.
14. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 13 para la producción de elementos constructivos microestructurados.
15. Uso según la reivindicación 14 para la producción de generadores termoeléctricos de telururo de bismuto.

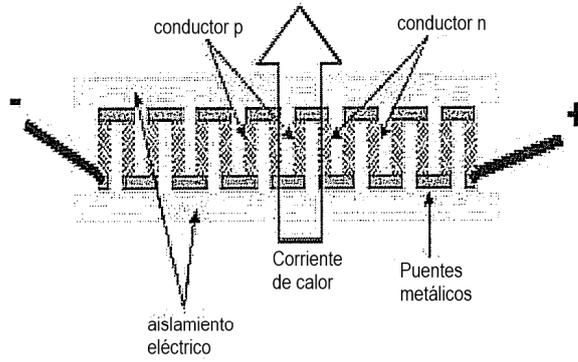


Fig. 1

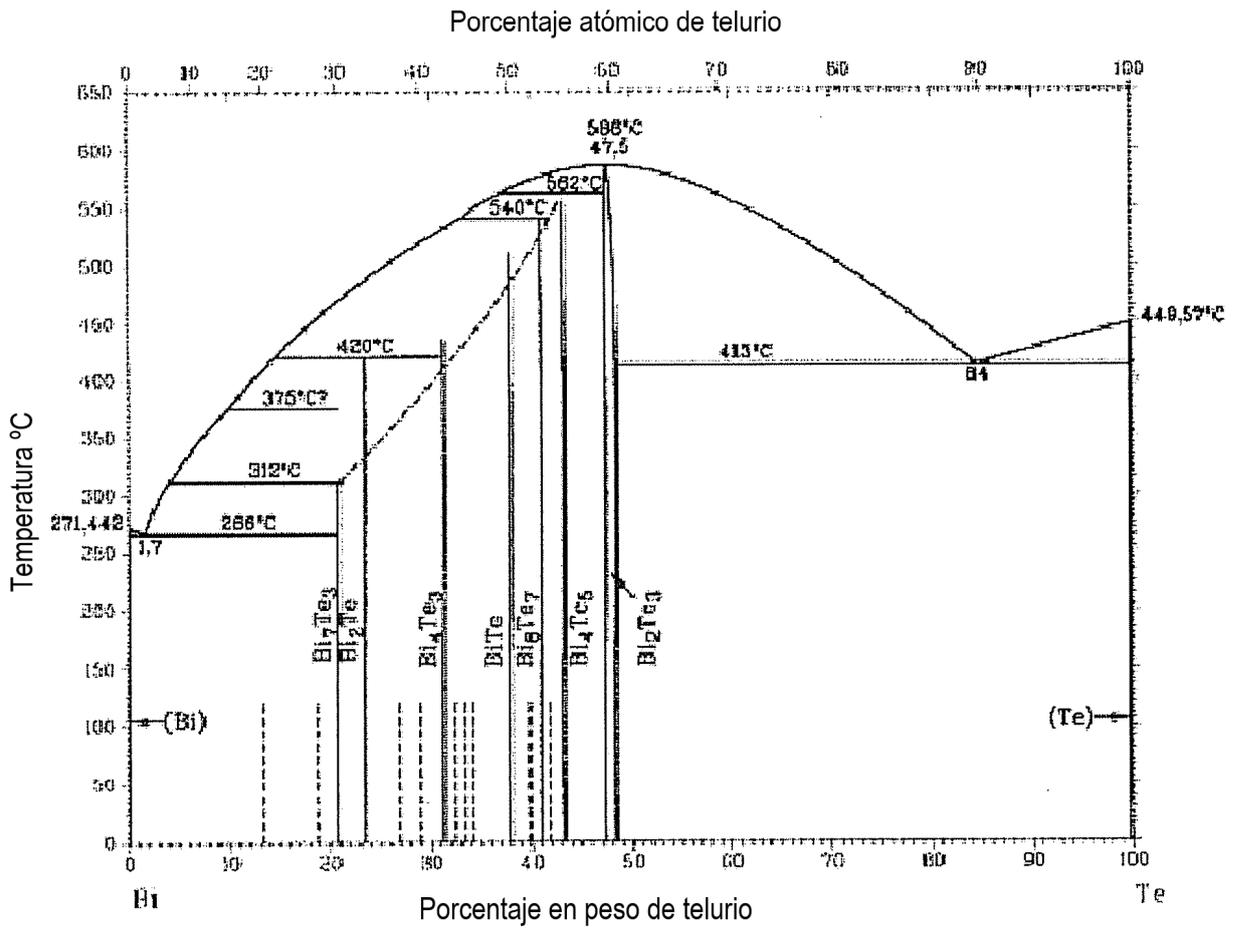


Fig. 2

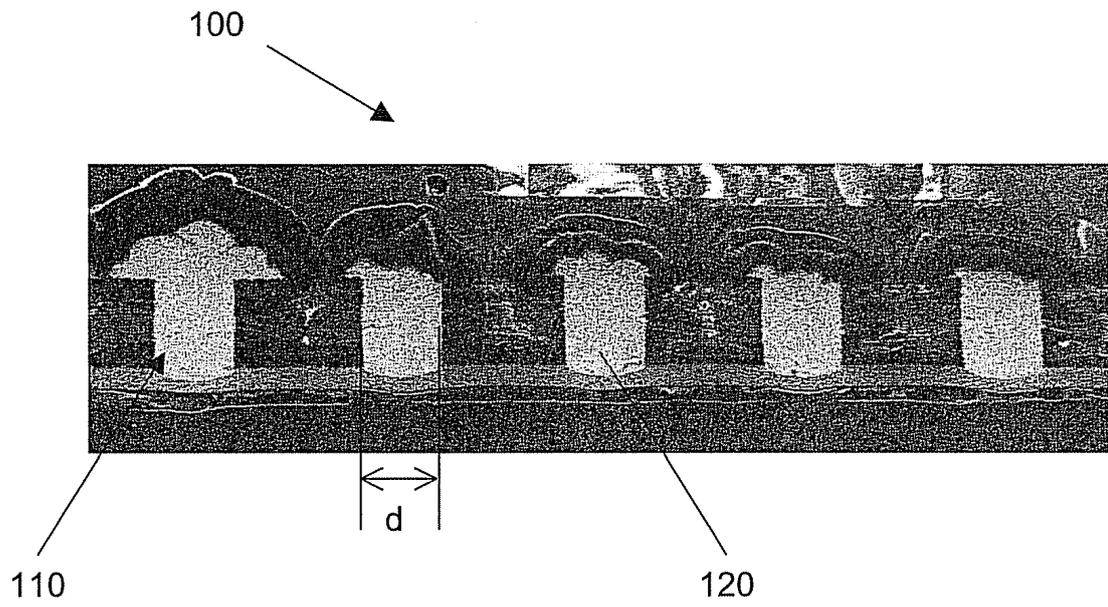


Fig. 3

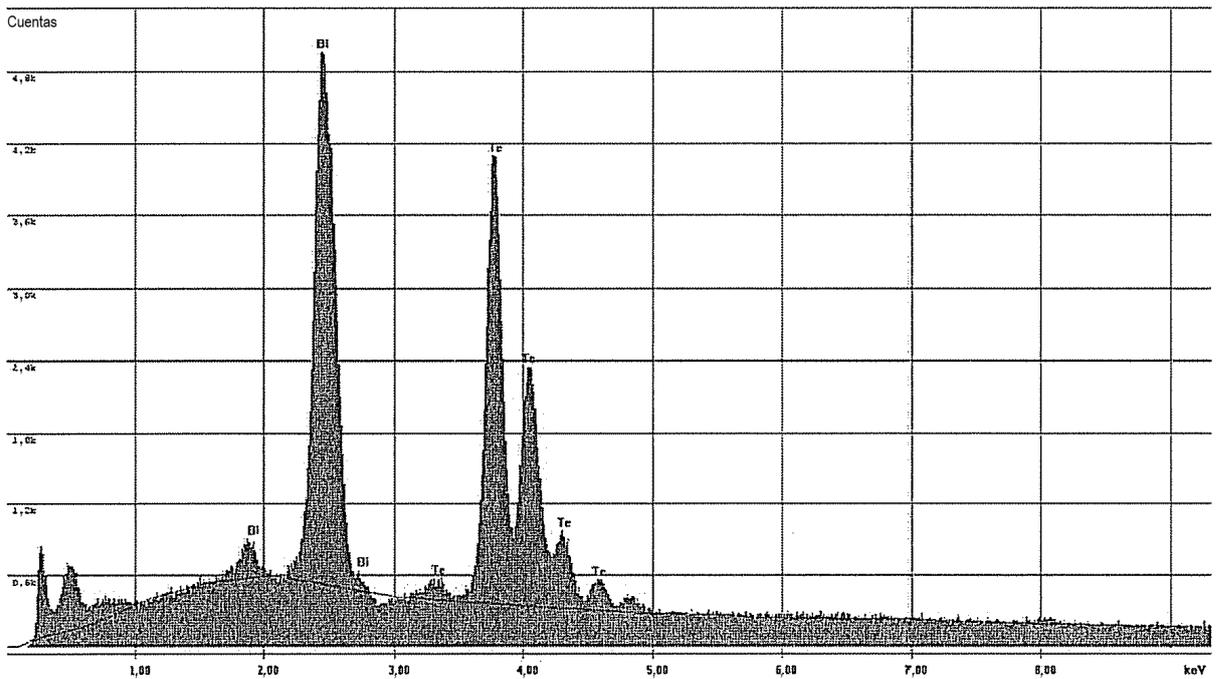


Fig. 4

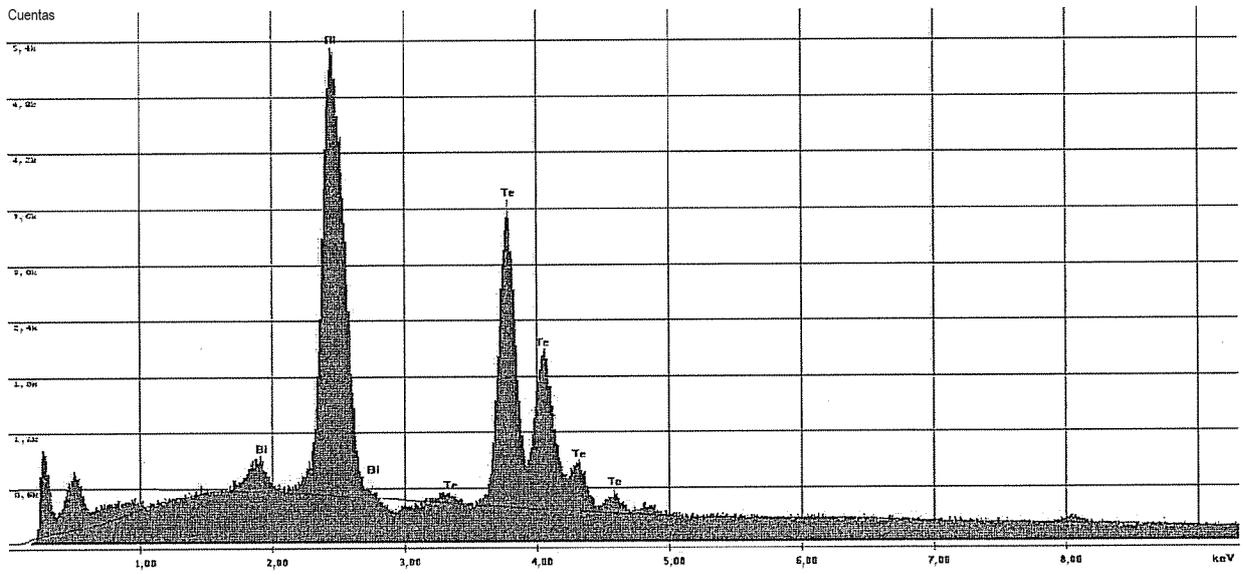


Fig. 5