

329.800

P - 32.683

PHN 930



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 2 de Agosto de 1.966 con el n.º. 329.800

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS'GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad holandesa establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"UN METODO DE FABRICAR UN SISTEMA DE ELECTRODOS"

La invención se refiere a un método de fabricación de un sistema electródico que comprende una capa de granos, preferiblemente granos de un material semiconductor, que tiene substancialmente el espesor de un grano, con un relleno eléctricamente aislante entre los granos, siendo provista una capa electródica sobre al menos un lado de la capa de granos que forma un contacto con las partes superficiales de los granos, siendo los granos primero empotrados en el relleno, después de lo cual al menos sobre un lado, se obtienen partes de superficie libre de

los granos por eliminación de material, siendo luego provista la capa electrodica sobre este lado de la capa de granos.

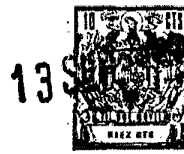
5 La invención se refiere además a un sistema electrodico que comprende una capa de granos fabricada usando un método de acuerdo con la invención.

10 Los sistemas electrodicos del tipo presente deben ser considerados para ser usados, entre otros, en detectores de radiación para radiación corpuscular o electromagnética, por ejemplo, fotodiodos, y fotoresistores, en que la radiación incidente sobre la capa de granos que es fotosensible en este caso, produce diferencias de tensión eléctrica y/o variaciones de impedancia sobre la capa de granos que pueden ser medidas en los electrodos provistos sobre la capa, al menos uno de los cuales usualmente
15 debe ser permeable a la radiación incidente.

Tales sistemas electrodicos pueden ser usados igualmente en la conversión de energía de radiación en energía eléctrica, como tiene lugar entre otros en las así llamadas baterías solares.
20

Otro campo de aplicación es la conversión de energía eléctrica en energía de radiación en que la radiación puede ser producida por electroluminiscencia en los granos.

25 En todos estos casos resulta ventajoso usar capas de granos, que tienen el espesor de substancialmente solo un grano, dado que en este caso la resistencia de contacto mutua entre los granos puede ser evitada y, además, en la capa no están presentes granos que están blindados contra la radiación por otros granos. Además en este
30 caso el consumo de material por unidad de superficie de la



capa de granos es tan favorable como resulta posible.

Además, los sistemas electrónicos del tipo descrito pueden ser construidos, por ejemplo, como capacitores y también como diodos, partiendo de granos que, por ejemplo, comprenden una juntura pn. En tales diodos semiconductores la juntura pn debe estar ubicada en un monocristal y debería tener un área de superficie mínima que es determinada por varios factores. Algunos materiales semiconductores no pueden ser obtenidos en la forma de monocristales suficientemente grandes o solamente pueden ser obtenidos como tales con dificultad, pero ellos pueden ser fabricados en una forma suficientemente pura como polvos que consisten de granos monocristalinos. En tales casos, en lugar de un monocristal relativamente grande puede usarse la capa de granos precedentemente descriptiva, que consiste de granos que comprenden una juntura pn, capa en que las juntas pn en los granos entre las capas electrónicas están conectadas en paralelo y juntas tienen el área de superficie total deseada.

En un método del tipo descrito en el exordio, el problema a resolver consiste en componer una capa de granos que tenga substancialmente el espesor de un grano, en que los granos sean mantenidos unidos por un ligante pero deben estar parcialmente libres del ligante al menos sobre un lado de la capa de granos y a menudo sobre ambos lados, a fin de hacer posible el contacto con las capas electrónicas.

Tales capas de granos, por ejemplo, podrían ser hechas empotrando los granos totalmente en un rellano endurecible que une los granos y amolando la capa de gra-



nos después del endurecimiento del relleno, hasta una profundidad a la cual solamente queda una capa con un espesor de un grano, estando los granos parcialmente libres y accesibles con fines de contacto. En ocasiones particularmente cuando se usan granos semiconductores, tal método puede afectar adversamente las propiedades eléctricas de los granos como resultado del procedimiento mecánico aplicado a los granos. Además, tal método es difícil de realizar o no puede ser realizado, cuando los granos tienen dimensiones muy pequeñas, por ejemplo, en el caso de polvos, en cuyo caso los granos pueden tener diámetros menores que, por ejemplo, 50 micrones.

El objeto de la invención consiste en obviar las desventajas de los métodos conocidos antes mencionados, La invención se basa entre otros en el reconocimiento de que en la fabricación de sistemas electrónicos que comprenden capas de granos del tipo descrito, la accesibilidad de los granos con fines de contacto puede obtenerse de una manera simple usando métodos de fotore Resist.

En relación con esto, de acuerdo con la invención, un método del tipo descrito en el exordio se caracteriza porque los granos, al menos sobre un lado de la capa de granos en que debe ser provista la capa eléctrica, son empotrados en un fotore Resist, siendo endurecido el fotore Resist por medio de exposición desde el lado opuesto de la capa de granos, usándose radiación elegida en relación con la permeabilidad a la radiación de los granos y del relleno entre los granos, en que sobre un lado al menos las partes del fotore Resist que cubre los granos, permanece soluble en un revelador asociado, después de lo cual

13 SEP.



mediante la eliminación de las partes solubles del fotoresist por medio de una etapa de revelado, se obtienen partes de superficie libre de los granos y la capa eléctrica puede ser provista entonces en contacto con dichas partes de superficie libre. La expresión "fotoresist" debe ser entendida como incluyendo las substancias fotoquímicas comunmente usadas en método de fotoresist en cuanto tengan propiedades electricamente aislantes satisfactorias al menos para la aplicación correspondiente. En esta relación debe distinguirse entre un fotoresist negativo que, por un proceso fotoquímico, es vuelto selectivamente insoluble en un revelador en los lugares irradiados y es endurecido y permanece soluble en el revelador en los lugares no irradiados, y un fotoresist positivo que, por un proceso fotoquímico, se vuelve selectivamente soluble en los lugares irradiados y permanece insoluble en los lugares no irradiados en un revelador asociado. Por endurecimiento de una capa de fotoresist debe entenderse en la presente la obtención por medio de irradiación, de un trazado de partes de la capa que son solubles a insolubles en un revelador.

Aunque un método de acuerdo con la invención puede ser ventajosamente usado para la fabricación de sistemas electrónicos con granos que son de composición homogénea, un método de acuerdo con la invención es particularmente importante para la fabricación de sistemas electrónicos con granos que consisten de regiones que tienen propiedades diferentes y en que partes superficiales de las regiones correspondientes de los granos, pueden ser liberados del ligante y vueltas accesibles con fines de



contacto.

En relación con esto, una realización importante del método de acuerdo con la invención se caracteriza porque los granos consisten de un núcleo y una capa de envoltura que tienen propiedades de conductividad diferentes y porque los granos son empotrados solamente sobre parte de su espesor en el fotoresist, estando empotrados los granos sobre una parte adyacente de su espesor ya en otro relleno, y en que, antes que el fotoresist sea provisto sobre parte del espesor de los granos, la capa de envoltura es eliminada sobre dicha parte del espesor de los granos por mordicación, mientras que endureciendo y revelando el fotoresist, partes de superficie pertenecientes al núcleo de los granos son liberados del fotoresist.

Por medio de esta realización del método de acuerdo con la invención, se ha encontrado que resulta posible de una manera simple proveer una capa electródica solamente en contacto con los núcleos de los granos, evitándose el contacto simultáneo de la capa envolvente de los granos con dicha capa electródica. Para establecer contacto con la capa de envolvente puede proveerse una segunda capa electródica.

El núcleo y la capa envolvente pueden consistir de materiales totalmente diferentes, por ejemplo materiales semiconductores diferentes, o diferir solamente en el dopado. Es particularmente importante, por ejemplo, el uso de granos semiconductores cuya capa envolvente forma una juntura pn con el núcleo. En este caso, de acuerdo con el método descrito puede proveerse una capa electródica que forma contacto solamente con el material de núcleo.



Si subsecuentemente es provista una segunda capa electródica sobre el otro lado de la capa de granos, por métodos que se describirán más adelante, que forman contacto solamente con la capa envolvente de los granos, se logra que las juntas pn de todos los granos entre los dos electrodos estén conectadas en paralelo. De esta manera puede fabricarse, por ejemplo, diodos, baterías solares o capacitancias variables.

Además, es muy importante el uso de granos semiconductores cuya capa envolvente es del mismo tipo de conductividad que el núcleo y tiene una resistividad menor que el núcleo. A través de tal capa envolvente con una resistividad baja, puede obtenerse un contacto substancialmente ohmico con el material del núcleo lo que puede ser importante para muchas aplicaciones.

La capa electródica puede formar un contacto rectificador con las partes de superficie libre de los granos. Tal contacto puede ser usado por ejemplo cuando se polariza en la dirección de paso, para obtener luminiscencia por inyección, en granos adecuados para ese fin. Como alternativa puede proveerse una capa electródica que forma un contacto substancialmente ohmico con las partes de superficie libre de los granos, lo que es deseable, entre otros, en la fabricación de fotoresistores.

El electrodo que es provisto en contacto con las partes de superficie libre de los granos no necesita extenderse sobre toda la superficie de la capa de granos sino que puede consistir de dos o más partes dispuestas una al lado de otra a cierta distancia.

En muchos casos para completar el sistema elec-



tródico será deseable proveer al otro lado de la capa de granos, una segunda capa electródica que haga igualmente contacto con los granos. En relación con esto, debe preferirse, antes de aplicar el fotoresist, proveer los granos sobre un soporte permeable a la radiación por medio de una capa de adhesivo permeable a la radiación que tiene un espesor mejor que el espesor promedio de los granos, capa en que son empotrados los granos. Por permeable a la radiación debe entenderse en la presente substancialmente permeable a la radiación por medio de la cual el fotoresist usado puede ser endurecido y/o a la radiación comprendida dentro del rango de longitud de cada en que los granos usados son fotosensibles a pueden emitir radiación.

Para obtener una capa regular de granos, preferiblemente es provista una capa de adhesivo que tiene un espesor menor que la mitad y preferiblemente menor que un quinto del espesor promedio de los granos. Aunque es posible en los métodos que se describirán más adelante usar una capa de adhesivo viscoso que no se endurece durante el tratamiento subsiguiente, a menudo es recomendable también en relación con el relleno que debe ser provisto sobre la capa de adhesivo posteriormente, proveer una capa de adhesivo líquido o viscoso de un material endurecible y que la capa de adhesivo sea endurecida después de empotrar los granos.

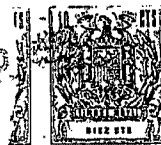
La segunda capa electródica puede ser provista de varias maneras. En una forma particularmente simple, la segunda capa electródica puede ser obtenida usando un soporte permeable a la radiación sobre el cual es provista una capa electródica, eléctricamente conductora, permeable



a la radiación, siendo provista la capa de adhesivo sobre dicha capa electródica, empotrando los granos en la capa adhesiva hasta que toquen la capa electródica permeable a la radiación. La exposición del fotoresist que debe aplicarse puede efectuarse a través del soporte y la capa electródica permeable. Como capa de adhesivo pueden usarse materiales de naturaleza variable. En tales casos puede resultar ventajoso que se provea una capa de adhesivo que consiste igualmente de un fotoresist. Dicha capa de adhesivo que consiste de un fotoresist puede ser provista sobre el soporte con el espesor requerido y luego ser completamente endurecida después de la provisión de los granos. Sin embargo, como alternativa, es posible proveer una capa de adhesivo más gruesa que consiste de un fotoresist negativo que, después de empotrarse los granos, es expuesta a una radiación de una longitud de onda o intensidad tales, y durante un período de tiempo tal, a través del soporte, que la capa de adhesivo se endurece solamente en parte de su espesor, parte que es mejor que el espesor promedio de grano, después de lo cual el fotoresist no endurecido con aquellos que están colocados en el mismo son totalmente eliminados por un proceso de revelado. La ventaja de este método consiste en que el espesor de la capa del fotoresist originalmente provista no es crítica.

Con el método descrito de provisión de la segunda capa electródica, se obtiene finalmente un sistema electródico con una capa de granos provista sobre un soporte.

Se ha encontrado, sin embargo, que en ciertas



condiciones puede resultar difícil lograr de esta manera un contacto eléctrico satisfactorio entre los granos y la capa electrodica provista sobre el soporte. En ese caso puede ser usado ventajosamente otro método para que la capa de granos establezca contacto con una segunda capa electrodica sobre el lado del soporte. En este caso se usa una capa de adhesivo que consiste de un material que, después de la provisión del fotoresist y la capa electrodica, puede ser selectivamente disuelto en un solvente, mientras que después de la provisión de la capa electrodica es retirada del soporte la capa de granos disolviendo selectivamente la capa de adhesivo, después de lo cual es provista una segunda capa electrodica sobre las partes de superficie libre así obtenida de los granos. De esta manera se obtiene un sistema electrodico auto-soportante que puede ser usado en baterías solares, foto-diodos, paneles luminiscentes, capacitancias variables que tienen una juntura pn, etc., y que posteriormente puede ser provisto sobre un soporte, si fuera requerido por ejemplo para aumentar la rigidez. En el método aquí descripto en que la capa de granos es retirada del soporte después de proveer la primera capa electrodica, en general será recomendable que antes de retirar la capa de granos del soporte, se provea una capa preferiblemente flexible de un material sintético endurecible sobre la capa electrodica y que después del endurecimiento del material sintético la capa de granos sea retirada del soporte. De esta manera se obtiene una capa rígida auto-soportante, que puede resistir mejor los daños.

La invención se refiere finalmente a un sistema



electrónico que comprende una capa de granos fabricada mediante el uso de uno o más de los métodos descriptos.

5 A fin de que la invención pueda ser fácilmente llevada a la práctica, se describirán a continuación unas pocas realizaciones de la misma, más detalladamente, a título de ejemplo, con referencia a los dibujos que se acompañan en que:

10 Las figuras 1 a 5 son vistas esquemáticas en corte de una parte de una batería solar fabricada usando el método de acuerdo con la invención, en etapas sucesivas de fabricación.

Las figuras 6 a 9 muestran esquemáticamente vistas en corte de otra batería solar en etapas sucesivas de fabricación.

15 Con referencia a las figuras 1 a 5 se describirá una primera realización de un método de acuerdo con la invención de fabricación de un sistema electrónico, que comprende una capa de granos con granos 1 (fig. 5) de un material semiconductor, que tiene el espesor de un grano, con un relleno 2 eléctricamente aislante entre los granos 20 1, estando provista sobre un lado de la capa de granos una capa electródica 8 que establece contacto con la superficie 7 de los granos 1, y en que los granos 1 son empotrados primero en el relleno 2 después de lo cual sobre un lado son obtenidas partes de superficie libre 7 de los 25 granos 1 eliminando material, y la capa electródica es luego provista sobre este lado de la capa de granos.

30 De acuerdo con la invención, los granos 1 son empotrados, al menos sobre el lado en que será provista la capa electródica 8, en un fotoresist 2. (Ver en parti-



cular la figura 1). En el presente ejemplo éste es un
fotore sist negativo. Por medio de exposición en la direc-
ción de las flechas 5 dicho fotore sist 2 es luego endure-
cido. La intensidad, longitud de onda y duración de la
5 exposición en relación con la permeabilidad de los granos
1 y el fotore sist 2, son elegidas de modo tal que el foto-
resist 2 se endurece, y que sobre un lado, como resultado
de la absorción de radiación en los granos 1, las partes
6 del fotore sist 2 que cubren al menos los granos 1, per-
10 manecen, soluble en un revelador asociado, después de lo
cual, eliminando por medio de un proceso de revelación las
partes solubles 6 del fotore sist, se obtienen partes de
superficie libre 7 de los granos 1 (ver fig. 2), después
de lo cual puede proveerse la capa electródica 8 (ver fig.
15 3) en contacto con dichas partes de superficie 7.

En el ejemplo que se describirá aquí, los granos
1 son conformados en una capa coherente de granos antes de
proveer el fotore sist 2, y esto se hace proveyendo los
granos 1 sobre un soporte 3 por medio de una capa de ahe-
20 sivo 4 que tiene un espesor menor que el espesor promedio
de los granos, capa en que son empotrados los granos 1.
En este ejemplo, el soporte 3 y la capa de adhesivo 4 son
permeables a la radiación, de modo que el fotore sist 2 pue-
de ser endurecido. El sistema electródico a se fabri-
25 cado será una batería solar.

El método es llevado a la práctica, por ejemplo,
de la manera siguiente: Sobre un soporte 3 permeable a la
radiación, por ejemplo de vidrio (ver fig. 1) es provista
una capa de adhesivo 4 que consiste, por ejemplo de gela-
30 tina. Esto puede efectuarse sumergiendo el soporte 3 en



una solución por ejemplo, gelatina al 15% en agua a una temperatura de aproximadamente 40°C. Cuando el soporte 3 es retirado de la solución, permanece sobre el soporte una capa de gelatina 4 con un espesor de unos pocos micrones. Granos semiconductores 1 que consisten de sulfuro de cadmio activado con aproximadamente 10⁻⁴% en peso de cobre y un porcentaje substancialmente igual de gallo o halógenos que tienen un diámetro promedio de granos de aproximadamente 30 micrones, son empotrados en dicha capa de adhesivo 4. Aunque pueden usarse capas de adhesivo de diferentes espesores, se ha encontrado en la práctica que el uso de capas de adhesivo delgadas con un espesor menor que la mitad y preferiblemente menor que un quinto del espesor promedio de los granos, facilita la obtención de una capa uniforme de granos. Para este fin, en el ejemplo presente, se usa una capa de gelatina 4 de solamente unos pocos micrones de espesor.

La capa de gelatina 4 es luego endurecida por secado después de lo cual los granos que no se han adherido al soporte 3, son eliminados, por ejemplo por soplado.

Los granos 1 adheridos al soporte 3 de esta manera, son luego empotrados en lo demás en una capa de un fotoresist, por ejemplo "Kodak Photo Resist" (KPR). Dicha capa de fotoresist 2 es luego expuesta a través del soporte 3, en la dirección de las flechas 5 a la radiación de una lámpara de mercurio a alta presión dispuesta a una distancia de aproximadamente 20 cm del soporte. En este caso la permeabilidad del fotoresist 2 a la radiación usada, es mucho mayor que la de los granos de sulfuro de



cadmio. La duración e intensidad de la radiación puede ser elegida de una manera simple por los expertos en el arte de una manera tal que la capa de fotoresist 2 es endurecida en todo su espesor, permaneciendo solubles las regiones 6 que cubren los granos y no fueron expuestas, mientras que el resto del fotoresist 2 se vuelve insoluble en el revelador asociado.

Las regiones 6 de fotoresist (ver figura 2) son luego eliminadas por medio de un proceso de revelado, mientras que el fotoresist 2 permanece entre los granos como un ligante. De esta manera se obtienen las partes de superficie libre 7.

Sobre el lado de la capa de granos alejada del soporte y sobre las partes libres 7, es provista luego una capa electródica 8 de cobre, permeable a la radiación, de aproximadamente 100 Å de espesor, por deposición desde vapor (ver figura 3). Esta capa electródica 8 forma un contacto rectificador con los granos de sulfuro de cadmio 1.

Además, una segunda capa electródica debe ser provista sobre el lado de la capa de granos opuesto a la capa electródica 8. Dicha segunda capa electródica puede ser obtenida de una manera simple usando un soporte 3 permeable a la radiación, que es previamente cubierto sobre el lado de la capa de granos con una capa electródica transparente de, por ejemplo óxido de indio (indicada en la figura 3 por la línea punteada 14) que toca los granos 1 empotrados en la capa adhesiva 4.

Sin embargo, a veces resulta difícil obtener de esta manera un contacto ohmico satisfactorio de modo que



a menudo es recomendable usar la importante realización preferida del método de acuerdo con la invención que será descripta en relación con el presente ejemplo, en que se usa una capa de adhesivo 4 que consiste en un material que puede ser selectivamente disuelto en un solvente, después de la provisión del fotoresist 2 y la capa electródica 8, siendo separada la capa de granos, después de la provisión de la capa electródica 8, del soporte por disolución selectiva de la capa de adhesivo 4, después de lo cual una segunda capa electródica 11 (ver figura 5) es provista sobre las partes de superficie libre 10 (ver figura 4) de los granos 1. La capa adhesiva usada que consiste de gelatina es soluble en agua. Por inmersión en agua la capa adhesiva 4 es disuelta y la capa de granos puede ser separada del soporte 3. Se obtienen partes de superficie libre 10 (figura 4).

Luego es provista una capa electródica 11, por ejemplo por deposición desde vapor, de una capa de indio, de 0,3 micrones de espesor, sobre las partes de superficie libre 10 de los granos 1 (ver figura 5). Esta capa electródica 11 establece un contacto substancialmente ohmico con el sulfuro de cadmio. Como resultado de esto se obtiene una batería solar en que la radiación incidente a través de la capa electródica permeable 8 sobre los granos 1, produce una diferencia de tensión entre las capas electródicas 8y11.

Debe mencionarse que cuando se usan capas de adhesivo que tienen una gran adherencia al soporte 3, como en este caso con gelatina y vidrio, ventajosamente el soporte 3 puede ser cubierto previamente con una capa de una

13 SEP 

5 substancia que disminuye la adherencia entre el soporte 3 y la capa de adhesivo 4. Por ejemplo, antes de proveer la capa de gelatina 4, el soporte de vidrio 3 puede ser cubierto con una capa de nitrocelulosa, de unos pocos micrones de espesor, sumergiéndolo en una solución al 10% de nitrocelulosa en acetato butílico. Dado que la adherencia de la gelatina a nitrocelulosa es menos fuerte que a vidrio, la capa de gelatina 4 puede así ser separada más fácilmente con posterioridad.

10 Al separar la capa de granos (1,2) del soporte 3, puede presentarse por sí mismo, el problema que como resultado de su pequeño espesor. La capacidad autosoportante de la capa de granos es pequeña y no puede ser manipulada con facilidad.

15 Por lo tanto, a fin de dar solidez a la capa de granos (ver figura 3), se provee una capa 9 permeable a la radiación, preferiblemente flexible, sobre la capa electrodica 8 antes de eliminar la capa de adhesivo 4; consistiendo dicha capa, por ejemplo, de una resina epoxi, metacrilato de metilo y lo similar, después de cuyo endurecimiento, la capa de granos es separada del soporte 3. El espesor de dicha capa 9 puede ser arbitrario. En este ejemplo, se provee una capa 9 que consiste de resina epoxi permeable a la radiación con un espesor de aproximadamente 100 micrones en que (ver figura 5) una parte de superficie 12 de la capa de granos, es mantenida libre de la capa 9 para hacer posible el contacto con la capa electrodica 8.

30 La capa de adhesivo 4 que en esta realización consiste de gelatina, puede consistir de muchos otros



materiales que son solubles en agua u quidos. Por ejemplo, pueden usarse soluciones acuosas de sacarosa y glucosa o alcohol polivinílico, y también soluciones no acuosas, por ejemplo, de acetato de nitrocelulosa en butanona, etc. En ocasiones, puede resultar ventajoso proveer una capa de adhesivo que consiste también de un fotoresist. Como alternativa, pueden tomarse en consideración para la capa de adhesivo 4 substancias que pueden ser eliminadas fácilmente por volatilización. El soporte 3 permeable a la radiación, que en este ejemplo consiste de vidrio, naturalmente puede consistir también de otros materiales permeables a la radiación, por ejemplo, perspex, etc.

Con referencia a las figuras 6 a 9 se describirá a continuación un ejemplo del método de acuerdo con la invención en que se usan granos (21, 22) que consisten de un núcleo 21 y una capa envolvente 22 de propiedades de conductividad diferentes y en que los granos (21, 22) están empotrados solamente sobre parte de su espesor, en un fotoresist (25, 26) estando los granos empotrados ya en otro relleno 23 sobre una parte adyacente de su espesor (véase en particular la figura 7). En este ejemplo, antes que el fotoresist (25, 26) se ha provisto sobre una parte del espesor de los granos (21, 22), la capa envolvente 22 es eliminada por mordicación sobre dicha parte del espesor de los granos (21, 22) (véase figuras 6 y 7), mientras que endureciendo y revelando el fotoresist (25, 26) son liberadas solamente partes 27 de superficie (ver figura 8) que pertenecen al núcleo 21 de los granos (21, 22) sobre las cuales, subsecuentemente, puede ser provisto



la capa electrodica 28 en contacto con dichas partes de superficie 27.

Este segundo ejemplo se referirá igualmente a una batería solar, pero de una estructura diferente.

5 Se parte de una capa de granos provista sobre un soporte 3 transparente, por ejemplo de vidrio, por medio de una capa de adhesivo 4, capa de granos que consiste de granos (21, 22) empotrados en un relleno 23, por ejemplo, un fotoresist negativo, tal como "Kodak Photo Resist
10 (KPR), en que partes de superficie 24 de los granos (21, 22) están libres del fotoresist 23. La capa de granos mostrada en la figura 6 que está provista sobre un soporte puede ser fabricada de la misma manera que la mostrada en la figura 2 y también corresponde a la misma en cuanto a dimensiones y tamaño de granos.
15

 La única diferencia en que los granos (21, 22) (ver figura 6) consisten de un núcleo 21 de material de tipo n, por ejemplo telururo de cadmio de tipo n, y una capa envolvente 22 de telururo de cadmio de tipo p, separadas por una juntura pn 31. La capa envolvente conductora 22 de tipo p es obtenida, por ejemplo, de una manera normalmente usada en la tecnología de semiconductores por difusión penetrante de fósforo y tiene un espesor de aproximadamente 1 micrón.
20

25 Las partes de superficie libre 24 de los granos (21, 22) (ver figura 6) son luego eliminadas por modificación, con por ejemplo, una solución de KOH al 50% hasta que la capa 22 ha desaparecido en las regiones expuestas de los granos y los núcleos 21 quedan libres. Sobre el
30 lado con los granos mordicados es provista una capa



(25, 26) de "Kodak Photo Resist". de un espesor de aproximadamente 5 micrones. Por exposición de dicha capa de fotoresist (25, 26) a través del soporte 3 en la dirección de las flechas 32 (figura 7) la capa (25, 26) es endurecida, como resultado de lo cual debido a la absorción de radiación en los granos (21, 22), las partes 26 de la capa de fotoresist sobre los granos permanece soluble en el revelador asociado, mientras que las partes 25 se vuelven insolubles; la intensidad de radiación puede ser elegida de modo que sea tan intensa y la duración de exposición tan larga, que las partes 25 de fotoresist que se han vuelto insolubles se extienden algo más allá de la sombra de los granos como resultado de fenómenos de difracción y consecuentemente cubran las juntas pn 31 que aparecen en la superficie. Mediante una etapa de revelado las partes 26 de la capa de fotoresist (25, 26) son eliminadas entonces quedando libres solamente las partes de superficie 27 (ver figura 8) que pertenecen al núcleo 21 de los granos (21, 22). Luego una capa eléctrica 28 que consiste de indio, de un espesor de aproximadamente 0,3 micrones, es provista sobre dichas partes de superficie libre 27 (ver figura 8), por ejemplo, por deposición desde vapor. Dicha capa de indio 28 forma substancialmente un contacto ohmico sobre el telururo de cadmio 21 de tipo n. Una capa 9 de resina epoxi con un espesor de aproximadamente 200 micrones, es provista luego sobre la capa eléctrica 28, no cubriéndose una parte de la capa eléctrica 28 a fin de establecer contacto (figura 9); después de endurecer dicha capa de resina epoxi, la capa de granos es separada del soporte 3



disolviendo la capa de gelatina 4 en agua. Como resulta-
do de esto, son liberadas partes de superficie 29 sobre
el lado del soporte que pertenecen a la capa envolvente
22 de tipo p. Entonces se provee una capa electródica
5 30 permeable a la radiación, por ejemplo por deposición
desde vapor, sobre las partes de superficie libre 29. Di-
cha capa electródica 30 puede consistir, por ejemplo, de
una capa de oro de 100 \AA de espesor. Al igual que la ca-
pa electródica 28, la capa electródica 30 forma un contac-
10 to substancialmente ohmico con las partes de superficie
libre de los granos. Así se obtiene una batería solar
en que la radiación incidente a través de la capa elec-
tródica permeable 30, produce una diferencia de tensión
sobre las juntas pn 31 ubicadas justamente debajo de la
15 capa electródica 30, diferencia de tensión que puede ser
medida en los electrodos 28 y 29.

Tal sistema electródico que comprende una capa
de granos con juntas pn en los granos, puede ser usado
también como una fuente de radiación en que por polariza-
20 ción de la junta pn 31 en la dirección de paso puede
producirse una radiación de recombinación por inyección
a través de los electrodos 28 y 30. radiación que puede
emerger a través de la capa electródica permeable 30.

Como alternativa, puede usarse como material de
25 partida granos (21,22) cuya capa envolvente es del mismo
tipo de conductividad que el núcleo 21 y tiene una resis-
tividad menor que el núcleo 21. Tal capa envolvente
es muy adecuada para formar un contacto ohmico entre la
capa electródica 30 y el material del núcleo 21. En es-
30 te caso puede usarse una capa electródica 28 que forma un



5 contacto rectificador con las partes de superficie libre
27 pertenecientes al núcleo 21, y una capa electródica 30
que forma un contacto substancialmente ohmico con la capa
envolvente 22. Cuando se usa tal sistema electródico
como una fuente de radiación, la radiación puede emerger
a través de la capa electródica 28 permeable a la radia-
ción y la capa de material sintético 9 (que en este caso,
también es permeable a la radiación), cuando el contacto
rectificador (21,22) es polarizado en la dirección de
10 paso.

Será evidente que la invención no está limitada
a los ejemplos descriptos, sino que son posibles un gran
número de variaciones y aplicaciones dentro del alcance
de esta invención. Por ejemplo, las dos capas electró-
dicas pueden ser dispuestas una al lado de la otra sobre
el mismo lado de la capa de granos, estando separadas una
de otra, por una región de la capa de granos que no está
cubierta por las capas electródicas. La capa electródi-
ca permeable a la radiación pueden ser provista, en lugar
de sobre el lado descripto en los ejemplos, sobre el lado
opuesto de la capa de granos, pudiendo también las dos
capas electródicas dejar pasar radiación o ser impermea-
bles a la radiación. No es necesario que las capas
electródicas sean adyacentes al ligante en todos lados.
Por ejemplo una lámina metálica que se extiende sobre los
granos puede usarse también como capa electródica, estan-
do presentes espacios intermedios entre el ligante y la
capa electródica. En ciertas circunstancias puede re-
sultar ventajoso aún reemplazar una o más capas elec-
tródicas por una corriente de partículas cargadas tal como
30



iones o electrones, que inciden sobre la capa de granos y
asumen el transporte de la carga eléctrica. Además, la
capa de granos no necesita ser plana, también puede ser cur-
vada, por ejemplo cilíndrica. Además, aparte del CaS y
5 Cdto como material para los granos, deben ser tomados en
consideración, por ejemplo, los semiconductores ZnSe, y
muchos otros materiales.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en
Holanda el 4 de Agosto de 1.965, bajo el número 65-10096,
10 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Esta-
tuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A
=====

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
15 Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de fabricar un sistema de elec-
trodos que comprende una capa de granos, preferiblemente
de un material semiconductor, que tiene substancialmente
el espesor de un grano, con un relleno eléctricamente
20 aislante entre los granos, siendo provista una capa elec-



racterizado porque se provee una capa de adhesivo líquida o viscosa de un material endurecible y que después de empotrar los granos, la capa de adhesivo es endurecida.

5
10
10.- Método de acuerdo con cualquiera de los puntos 7 a 9, caracterizado porque sobre el soporte es provista una capa electródica eléctricamente conductora, permeable a la radiación, siendo provista la capa de adhesivo sobre dicha capa electródica, y porque los granos son empotrados en la capa de adhesivo hasta que tocan la capa electródica.


11.- Método de acuerdo con el punto 10, caracterizado porque se provee una capa de adhesivo que consiste de un fotoresist.

15
20
12.- Método de acuerdo con cualquiera de los puntos 7 a 9, caracterizado porque se usa una capa de adhesivo que consiste de un material que, después de la provisión del fotoresist y la capa electródica, puede ser disuelta selectivamente en un solvente, mientras que después de la provisión de la capa electródica, la capa de granos es separada del soporte por disolución selectiva de la capa de adhesivo, después de lo cual es provista una segunda capa electródica sobre las partes de superficie libre de los granos así obtenidos.

25
13.- Método de acuerdo con el punto 12, caracterizado porque antes de separar la capa de granos del soporte, se provee una capa preferiblemente flexible de un material sintético endurecible sobre la capa electródica y que después del endurecimiento del material sintético, la capa de granos es separada del soporte.

30
14.- Un método de fabricar un sistema de electro-

25 APR 1967



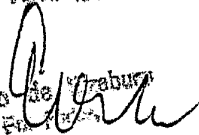
dos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,
P. A.

25 APR 1967

Alberto de Arriba

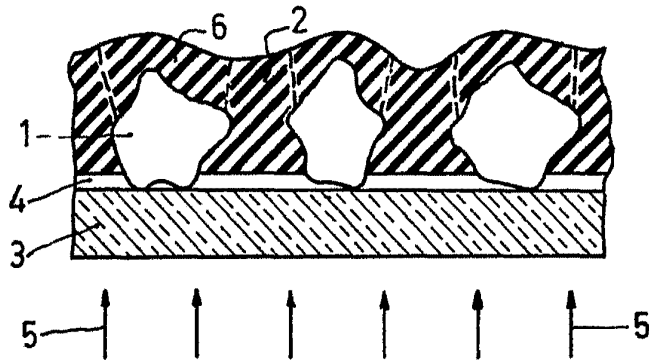


FIG. 1

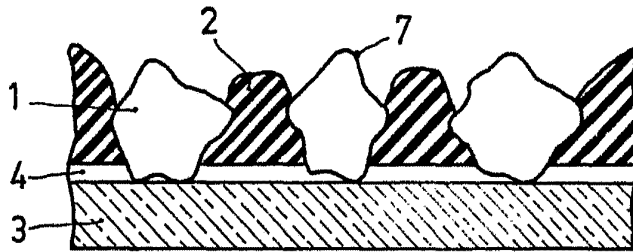


FIG. 2

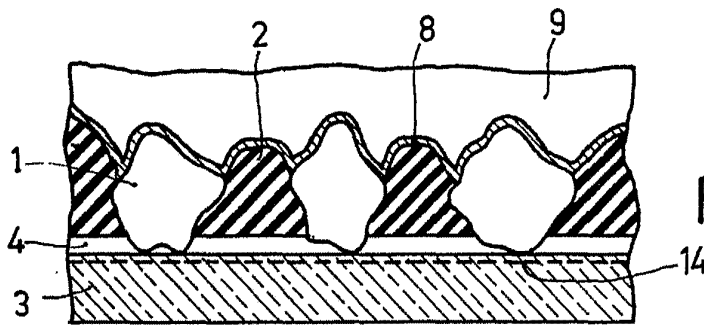


FIG. 3

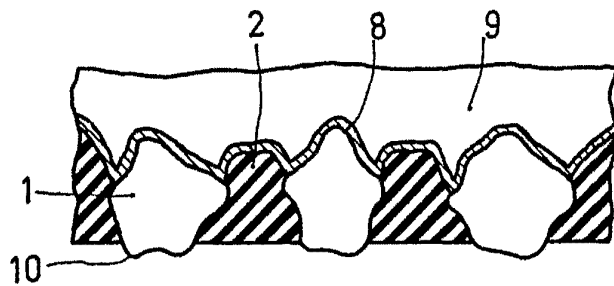


FIG. 4

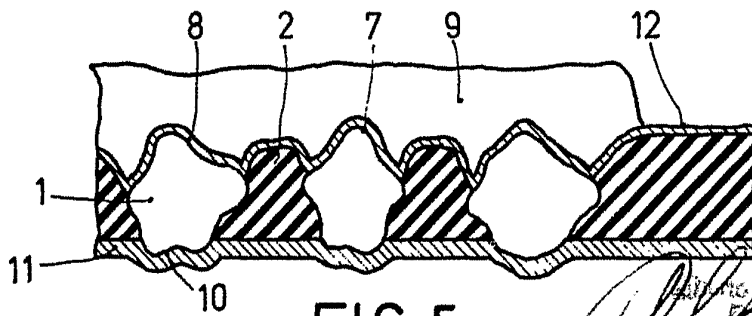


FIG. 5

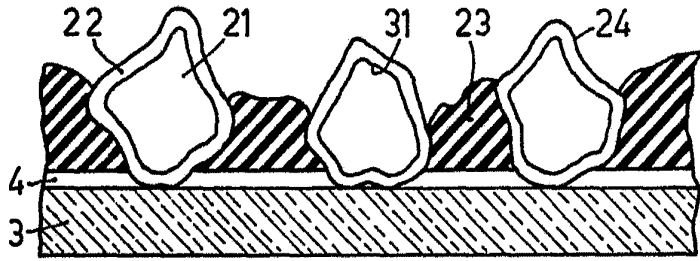


FIG. 6

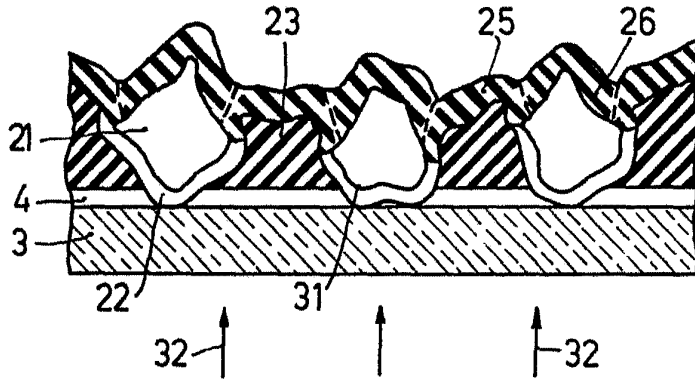


FIG. 7

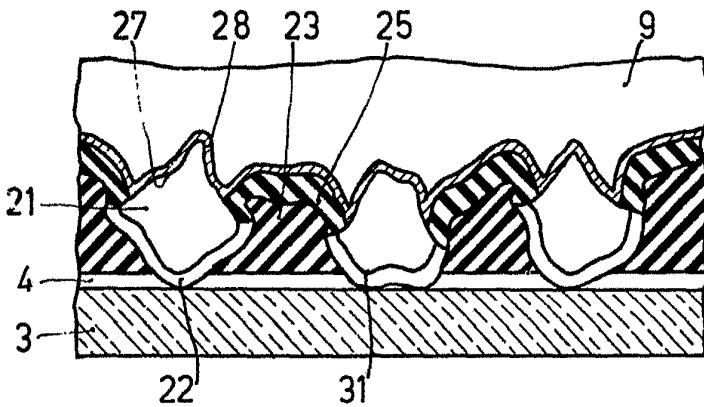


FIG. 8

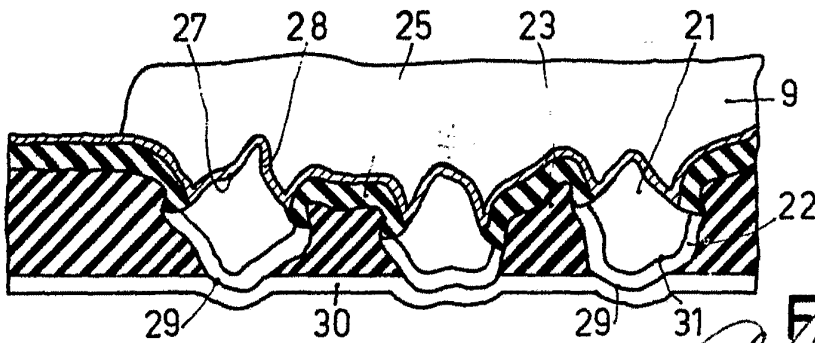


FIG. 9

Handwritten signature or initials
D. Philips
Eindhoven