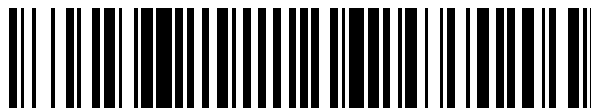


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 402 313**

(21) Número de solicitud: 201131580

(51) Int. Cl.:

**H01L 31/0264** (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación:

**30.09.2011**

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

**30.04.2013**

Fecha de la concesión:

**25.02.2014**

(45) Fecha de publicación de la concesión:

**04.03.2014**

(73) Titular/es:

**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN (50.0%)  
Avda. de Vicent Sos Baymat  
12006 CASTELLÓN DE LA PLANA (Castellón) ES;  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (20.0%) y  
ELECTRICITÉ DE FRANCE (30.0%)**

(72) Inventor/es:

**CARDÁ CASTELLÓ, Juan Bautista;  
ESCRIBANO LÓPEZ, Purificación;  
KRASSIMIROV TODOROV, Teodor;  
LINCOT, Daniel y  
CHASSAING, Elisabeth**

(74) Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

(54) Título: **TINTAS PARA LA OBTENCIÓN "IN SITU" DE CALCÓGENOS Y/O CALCÓGENUROS QUE DAN LUGAR A CAPAS DE SEMICONDUCTORES, SU OBTENCIÓN Y MODO DE EMPLEO**

(57) Resumen:

Tintas para la obtención "in situ" de calcógenos y/o calcogenuros que dan lugar a capas de semiconductores, su obtención y modo de empleo. La presente invención se refiere a una composición de tintas para la obtención in situ de calcógenos y/o calcogenuros caracterizada porque comprende al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es al menos un elemento metálico.

Asimismo, se refiere a las tintas obtenidas a partir de dicha composición, su procedimiento de obtención y su uso para la preparación "in situ" de materiales

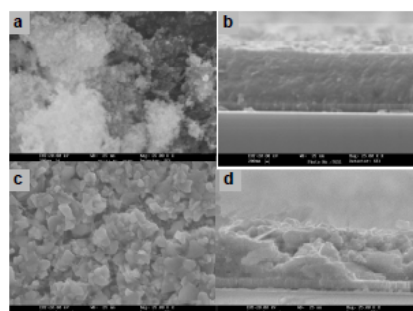


FIG. 4

ES 2 402 313 B1

## DESCRIPCIÓN

Tintas para la obtención “*in situ*” de calcógenos y/o calcogenuros que dan lugar a capas de semiconductores, su obtención y modo de empleo.

**Sector de la técnica**

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de tintas que se utilizan para la impresión de capas de compuestos, principalmente de selenio, conocidos por sus propiedades semiconductoras. De particular interés es su uso en la producción de dispositivos fotovoltaicos en masa a bajo coste.

**Antecedentes de la invención**

- 10 Las consecuencias medioambientales del uso de combustibles fósiles y la repercusión económica que conlleva su agotamiento han convertido la introducción de fuentes de energías renovables y no contaminantes en una necesidad absoluta. El sol es una fuente viable para satisfacer nuestras necesidades energéticas. La única limitación para una conversión fotoeléctrica a gran escala, suficiente para el consumo mundial, es el alto precio y el bajo volumen de producción de las placas fotovoltaicas.

- 15 Los materiales fotovoltaicos de capa delgada, por ejemplo las calcopirritas del tipo  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS), son candidatos prometedores para una producción futura a gran escala por su alta eficiencia fotoeléctrica, alcanzando el 20%, y excelente estabilidad.

- 20 No se conoce que haya sido descrita la reducción de selenitos u otras sales de elementos de su grupo después de su deposición, a pesar de su amplio uso en métodos de deposición por vía química de capas de seleniuros en diferentes baños [A. B. Kulkarni, *et al.*, *Thin Solid Films* 260 (1995) 14-18] o electroquímica [D. Lincot, J. Fet *al.*, *Solar Energy*, 77 (2004) 725-737 y US2006/0151331]. También se ha llevado a cabo la reducción de  $\text{ZnSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnSeO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en atmósfera de CO empleando altas temperaturas [H. Jiang, J. *et al.*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 16 (2006) s419-422]. Otros autores han descrito la preparación de nanopartículas de seleniuros a partir de selenitos en un medio orgánico empleando alta temperatura (reduciendo así el contenido de selenito) (US 20070054435). Las nanopartículas de seleniuros así obtenidas se han utilizado para la impresión de capas que se han convertido en calcopirritas para aplicaciones fotovoltaicas.

En ninguno de los métodos descritos en diversas publicaciones se han utilizado composiciones conteniendo dióxido de selenio y/o selenitos, que se hayan reducido in-situ por tratamientos posteriores.

- 30 Las mejores técnicas tradicionales de deposición de capas de seleniuros utilizan vacío (co-evaporación o pulverización magnetrónica). A pesar de la alta eficiencia fotoeléctrica obtenida por estas técnicas, su implementación a grandes superficies presenta varias desventajas:

- Costes elevados de las instalaciones de deposición, incluyendo cámaras de vacío, cierres de carga y bombas de vacío entre otros;
- Bajo rendimiento del procesamiento, debido al hecho de que cada sustrato tiene que estar expuesto directamente a la fuente de material durante un tiempo que puede variar entre minutos y horas;
- Difícil control de la uniformidad del depósito sobre sustratos de gran tamaño, especialmente en los casos en que se tienen que controlar varios flujos de elementos. Esto puede dar lugar a una desviación de la estequiometría y consecuentemente al fallo de todo el dispositivo.

- 40 Se han propuesto varias alternativas de deposición de bajo coste, por impresión de diversas composiciones que no requieren el uso de vacío y, en gran medida, resuelven los problemas de uniformidad, ya que la composición de la capa está predeterminada por la composición de la tinta. En este sentido, se han descrito composiciones a base de disoluciones con la viscosidad aumentada mediante la adición de derivados de celulosa (US2008044570), así como suspensiones de nanopartículas de óxidos (EP1870943) y de calcogenuros (WO2007065096, US2007054435, US2007169811).

- 45 Algunas de éstas técnicas han demostrado eficiencias muy elevadas (llegando al 12%, EP1870943), pero su reproducibilidad aún no es satisfactoria. Uno de los problemas de estas técnicas es la necesidad de utilizar agentes ligantes u otros aditivos para condicionar una homogeneidad de impresión satisfactoria. La descomposición térmica de éstos aditivos produce una contaminación de carbono que podría deteriorar las propiedades semiconductoras de la capa. Alternativamente, una eliminación del carbono residual a través de calcinación a temperaturas elevadas en atmósfera oxidante facilita la formación de óxidos estables de galio e indio, que son muy difíciles de reducir o convertir posteriormente a calcogenuros. Ambos efectos deterioran la calidad cristalina de la capa y, consecuentemente, la eficiencia del dispositivo.

- 50 La incorporación eficiente del galio es de gran importancia para el condicionamiento del “*band gap*” o ancho de banda de éstos materiales, y presenta un reto no solo en los métodos de impresión, sino también en otros métodos prometedores de deposición de bajo coste, como es la electrodeposición, para cual se proponen diferentes soluciones (US2006/0151331, EP1861916A2).

También se han descrito métodos alternativos de deposición a partir de disoluciones [T. Todorov, *et al.*, Chemistry of Materials 18 (2006) 3145; US6875661; WO2008/063190]. En estos casos, el mayor problema es el bajo grosor que se puede alcanzar con una sola capa sin aparición de grietas, lo que requiere repetir varias veces los ciclos de deposición y tratamientos posteriores.

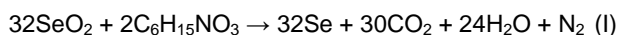
- 5 Aparte del Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, existen muchos materiales de capa delgada prometedores para un uso en dispositivos fotovoltaicos y electrónicos a base de selenio. También se pueden utilizar capas de selenio elemental en etapas intermedias de la fabricación de absorbedores de Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [F. Hergert *et al.*, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005), 1903] u otros materiales.

- 10 Otra desventaja de muchos de los métodos empleados, que es evitada a través de la presente invención, es la utilización de gases inflamables y/o tóxicos (por ejemplo H<sub>2</sub>Se), cuyo uso a escala industrial requiere extremas medidas de seguridad y costosas instalaciones de purificación.

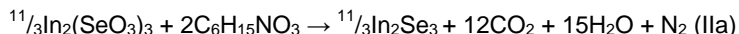
### **Breve descripción de la invención**

- 15 A diferencia de los métodos que se basan en la reacción de reducción del selenio y otros selenitos para la deposición de capas de seleniuros a partir de baños, la presente invención se refiere a composiciones de tintas utilizadas para imprimir capas que contienen preferentemente dióxido de selenio y/o selenitos metálicos, los cuales se convierten a continuación en selenio y/o seleniuros.

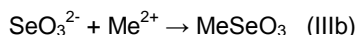
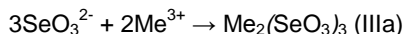
- 20 De este modo, la invención se basa en la reacción de reducción *in situ* del dióxido de selenio y/o los selenitos metálicos para formar selenio elemental o seleniuros. Esta reacción puede efectuarse en presencia de un aditivo orgánico en la composición, como por ejemplo, trietanolamina. Al calentar la composición, a partir de las capas impresas, se obtienen capas de selenio:



o seleniuros. En el caso de elementos trivalentes como el indio o divalentes como el cobre se tendría:



- 25 Estos selenitos, previamente pueden haberse obtenido por reacción de un selenito (o telurito) soluble, por ejemplo sódico, con sal o sales solubles del ión o iones a utilizar:



- 30 Aunque no hay que descartar que, sobre todo en los elementos trivalentes, y principalmente en el caso del indio, se puedan formar sales básicas debido a la existencia de los complejos hidroxilados  $\text{InOH}^{2+}$  e  $\text{In}(\text{OH})_2^+$  [cf. C.H. Baes y R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley-Interscience Publications, N.Y. 1978].

- 35 La presente invención se refiere por tanto a composiciones de tintas para impresión que permiten imprimir capas de seleniuros u otros calcogenuros con una composición muy uniforme sin la necesidad de aditivos poliméricos que conduzcan a una impresión homogénea. Al mismo tiempo, las capas obtenidas pueden ser tratadas en atmósfera inerte, sin necesidad de emplear gases tóxicos para producir, en el caso del galio, capas con excelente incorporación de todos los metales presentes. Por otra parte, la invención se refiere a la manera de conseguir que estas composiciones reaccionen entre sí, *in situ*, para dar lugar al semiconductor deseado.

- 40 Es por tanto, un primer objeto de la invención, una composición de tintas para la obtención "in situ" de calcógenos y/o calcogenuros caracterizada porque comprende al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es un elemento metálico, preferentemente seleccionado del grupo Cu, In y Ga. Preferentemente, el calcogenito consiste en selenito.

- 45 Asimismo, es objeto de la invención una tinta para la obtención "in situ" de calcógenos y/o calcogenuros que consiste en una suspensión o una disolución de dicha composición, así como el empleo de dicha tinta para la preparación "in situ" de materiales semiconductores mediante su impresión o depósito en capas y la formación de calcógenos y/o calcogenuros a partir de los compuestos de la tinta.

Adicionalmente, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de dicha tinta. En una realización particular en la que únicamente interese obtener un material semiconductor que comprenda al menos un elemento calcógeno, dicho procedimiento se caracteriza porque comprende mezclar:

- 50 (a) de 1 a 20 partes en peso de al menos un calcogenito de fórmula seleccionada entre  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es un elemento metálico, preferentemente seleccionado del grupo Cu, In y Ga (siendo dicho calcogenito preferentemente selenito);

(b) de 1 a 20 partes en peso de al menos un reductor orgánico, preferentemente amina, y más preferentemente trietanolamina o monoetanolamina;

(c) de 20 a 400 partes en peso de un disolvente, preferentemente alcohol y más preferentemente etanol.

5 Esta mezcla es calentada con agitación a una temperatura preferentemente comprendida entre 0°C y 100°C hasta la disolución, constituyendo dicha disolución la tinta a emplear.

La introducción o modificación del contenido de elementos calcógenos opcionalmente puede efectuarse a través de tratamientos en atmósferas que contengan vapores de dichos elementos.

Alternativamente, en una realización particular en la que se tenga interés en obtener un material semiconductor que comprenda al menos un calcogenuro, el procedimiento de obtención de las tintas puede comprender:

10 (a) preparar una primera solución, opcionalmente acuosa, de al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es al menos un elemento metálico;

15 (b) preparar una segunda solución, opcionalmente acuosa, de al menos una sal de un segundo elemento metálico y añadir una cantidad equimolecular de solución de hidróxido (preferentemente hidróxido sódico) y la cantidad de agua suficiente para alcanzar una concentración de calcógeno entre 1mM y 2M;

(c) mezclar la primera solución y la segunda solución hasta alcanzar un pH óptimo de precipitación, preferentemente de entre 3 y 7, dando lugar a un precipitado de calcogenito;

(d) lavar el precipitado obtenido en la etapa anterior y dispersarlo en un disolvente, preferentemente un disolvente orgánico y más preferente alcohol; y

20 (e) añadir al menos un compuesto reductor, preferentemente un reductor orgánico, a la dispersión anterior.

En una realización particular de la invención, este procedimiento puede comprender la preparación previa del compuesto calcogenito mediante la adición en un recipiente adecuado, sobre una suspensión que contenga el ácido o el óxido del elemento calcógeno seleccionado, preferentemente selenio, una cantidad equimolecular de solución de hidróxido, preferentemente sódico, y la cantidad de agua suficiente para alcanzar una concentración de calcógeno entre 1mM y 2M.

De manera preferida, el óxido puede consistir en dióxido de selenio o telurio, así como otros derivados de selenio o telurio y oxígeno. No obstante, también pueden considerarse otros elementos alternativos como P, As, I, Br y Cl.

30 Como cationes, aparte de los mencionados Cu, Ga e In, o en lugar de ellos, el calcogenuro objeto del procedimiento puede contener uno o más de los siguientes elementos: Sn, Zn, Cd, Sb, Ag, Au, Al, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, B, V, Ti, Zr, Ge, Si, Pb, Tl, Ni, Co, Fe, Hg, V, Nb, Mn y/o Cr.

Complementariamente a la adición del reductor, en cualquier etapa del procedimiento, preferentemente en la etapa (e), puede añadirse al menos un compuesto seleccionado entre compuestos orgánicos que tengan o no efecto reluciente, ligante, surfactante, mojante, nivelante, desgasificante o modificador de viscosidad, así como disolventes inorgánicos u orgánicos tales como, pero no limitados, a alcoholes y aminas.

35 En una realización particular adicional de la invención, la composición también puede contener nanopartículas sólidas de los metales arriba mencionados o sus compuestos tales como, pero no limitados, a selenitos. Dichas nanopartículas se pueden preparar partiendo de sales solubles que den lugar a una precipitación con una disolución de selenito sódico [L. Vlaev y G. Gospodinov, *Termochimica Acta* 370 (2001), 15]. El producto resultante, sometido a tratamientos térmicos, libera  $\text{SeO}_2$  y óxidos metálicos. Con objeto de formar posteriormente capas uniformes, a partir de la deposición de la tinta obtenida a partir de dicha composición, es importante que las nanopartículas presenten dimensiones inferiores al grosor de la capa, siendo dichas dimensiones preferentemente de entre 2 y 3000 nm.

40 Asimismo, es objeto de la invención el uso de la tinta obtenida a partir de los procedimientos descritos para la obtención "in situ" de calcógenos y/o calcogenuros que dan lugar a capas de semiconductores. Para ello, la tinta es en primer lugar distribuida o depositada sobre la superficie a tratar, preferentemente un substrato de vidrio recubierto con molibdeno, si bien pueden emplearse otros substratos como por ejemplo metal, cerámica, polímero o combinaciones de ellos. De manera preferente, la tinta es depositada formando capas de entre 1 y 100  $\mu\text{m}$  de espesor de líquido. A continuación, se somete el conjunto del substrato y la capa depositada a al menos un tratamiento térmico. En una realización preferente de la invención, se somete a dos tratamientos térmicos: primero, uno lento, preferentemente entre 80°C y 400°C, en aire o atmósfera controlada y, después, uno rápido, 45 preferentemente entre 80°C y 1200°C en atmósfera controlada, obteniéndose así una capa semiconductora. Dicho tratamiento térmico puede llevarse a cabo en un horno, placa caliente o por iluminación infrarroja. La capa semiconductora obtenida consiste en una capa de calcogenuro libre de oxígeno, con características semiconductoras, que puede emplearse preferentemente para la obtención de placas solares.

De particular interés para aplicaciones fotovoltaicas es la deposición sobre sustratos conductores y, especialmente, sobre sustratos aislantes recubiertos con capas conductoras. Por ejemplo, para fabricar una capa que absorba la luz para la fabricación de células solares de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , la composición de seleniuros se puede imprimir sobre sustratos de vidrio recubierto con molibdeno, utilizando un sistema que permita obtener una capa de unos 50 micrómetros de espesor antes del secado. El conjunto se coloca sobre una placa calefactora a 350°C durante un periodo de tiempo, preferentemente de 0.5 sec a 1h. Opcionalmente, dicho procedimiento se repite acumulando varias capas hasta alcanzar el grosor deseado (por ejemplo entre 100 nanómetros y 50 micrómetros) y a continuación se somete a tratamiento térmico final, preferentemente un tratamiento térmico rápido con una velocidad de calentamiento entre 100 y 500°C/min hasta los 550-600 °C.

- 10 *Fabricación de dispositivos fotovoltaicos.* A partir de las placas cuya obtención se ha descrito, se puede obtener un dispositivo fotovoltaico depositando sobre dicha capa, otra de un semiconductor tipo n que consiste preferentemente en un compuesto de al menos un metal del grupo Cd, Zn o In, y una capa conductora transparente conteniendo óxido o una mezcla de óxidos de por lo menos un metal seleccionado del grupo Zn, Al, In, Sn, Sb y Cd.

#### **Descripción de las figuras**

- 15 • En la Figura 1 se muestra una capa de selenio según el ejemplo 1.
- En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de muestras preparadas según el ejemplo 2. Polvo de precipitado de selenitos, muestra tratada en aire a 350°C, y muestra sometida a tratamiento rápido a 550°C.
- En la Figura 3 se muestra el espectro Raman de la muestra preparada en el ejemplo 2.
- 20 • En la Figura 4 se presentan micrografías electrónicas de barrido de muestras preparadas según el ejemplo 2: (a) polvo de precipitado en forma de nanopartículas; (b) capa después del tratamiento en aire a 350°C y (c) superficie de capa sometida a un tratamiento térmico rápido a 550°C y (d) sección de capa sometida a un tratamiento térmico rápido a 550°C.
- En la Figura 5 se muestra la curva de voltaje-corriente de una muestra preparada según el ejemplo 2.

#### **Descripción detallada de la invención**

A continuación se describe a modo ilustrativo y con carácter no limitante, una realización especialmente preferida de la invención.

En esta realización particular se describe la obtención de seleniuros de Cu, In y Ga, si bien el procedimiento descrito puede ser aplicado a otros compuestos semejantes, como telururos de Cu, In y Ga, y otros en los que se sustituyan uno o varios de estos elementos:

Este procedimiento emplea la precipitación de nanopartículas de selenitos de Cu, In y Ga, aprovechando su baja solubilidad, y describe su uso en tinta para depositar capas de  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Como aniones de los metales se han empleado sulfatos, aunque se pueden emplear otras sales solubles, por ejemplo nitratos, cloruros, acetatos, yoduros, bromuros, etc.:

- 35 1. *Preparación de la solución de calcógeno (solución A).* En un recipiente adecuado, se añaden sobre una suspensión conteniendo el ácido o el óxido del elemento calcógeno elegido, preferentemente selenio, una cantidad equimolecular de solución de hidróxido, preferentemente sódico, y la cantidad de agua suficiente para alcanzar una concentración de calcógeno entre 1 y 50 mM;
- 40 2. *Preparación de la solución de sales de Cu, In, y Ga (Solución B).* En otro recipiente con agua se añade con agitación, para la preparación de la solución de sales de elementos metálicos, una mezcla preferentemente de sulfatos de Cu, In y Ga, en una proporción molar aproximadamente igual a la del calcógeno a obtener. Opcionalmente, es posible añadir a esta solución algunas de las sustancias adicionales señaladas anteriormente. Finalmente, una vez preparada la solución se añade una cantidad equimolecular de solución de hidróxido, preferentemente sódico, y la cantidad de agua suficiente para alcanzar una concentración de calcógeno entre 1 y 10 mM.
- 45 3. *Precipitación de los elementos constituyentes.* Una vez disueltas las sales, utilizando preferentemente el mismo reactor en que se ha preparado la solución B, se va añadiendo la solución A, gota a gota, hasta alcanzar un pH 3-7. El precipitado obtenido se filtra y lava con un disolvente alcohólico, preferentemente etanol.
- 50 4. *Obtención de la tinta.* El polvo obtenido se dispersa en el disolvente alcohólico y se le añade un reductor orgánico, preferentemente trietanolamina y, opcionalmente, compuestos orgánicos que tengan efecto reluciente, ligante, surfactante, mojante, nivelante, desgasificante o modificador de la viscosidad.

Aunque los mejores resultados se han obtenido con selenio, no se descarta su sustitución por otros elementos de su grupo denominados calcógenos, entendiendo por tales, a efectos de la presente memoria, los elementos del grupo 16 de la tabla periódica: oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio de los que, por razones obvias, se descartan el oxígeno y el polonio. De este modo, aunque en la memoria se haga referencia particularmente al selenio, implícitamente lo que se expone se refiere también al azufre y al telurio.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1. Composición conteniendo dióxido de selenio y su uso para la impresión de capas de selenio.

Una mezcla de 1,4 g de etanol, 0,1 g de trietanolamina, y 0,6 g de  $\text{SeO}_2$ , se introdujo en un recipiente de vidrio y se calentó a  $70^\circ\text{C}$ , agitando la mezcla hasta la disolución. Una gota de la disolución se distribuyó con la punta de una pipeta sobre un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno y el conjunto se colocó sobre una placa eléctrica a  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  durante 2 minutos. La capa adquirió un color rojo correspondiendo a la formación de selenio elemental. La figura 1 muestra la sección de la capa obtenida.

#### Ejemplo 2. Composición conteniendo selenitos nanoparticulados de Cu, In y Ga y su uso para la impresión de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ .

Se preparan dos disoluciones conteniendo:

- (A) Disolución de  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  mediante la reacción de 20 mmol  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  con 40 mmol de NaOH en 25 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- (B) Disolución de los cationes metálicos constituyentes: 0,88 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0,3 g  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  y 0,615 g  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 125 ml de agua en un vaso de precipitado de 250 ml.

La disolución A se añadió a la disolución B gota a gota hasta alcanzar un pH 3-7. El precipitado se filtró y lavó con etanol.

El polvo obtenido se dispersó en etanol y a la suspensión se añadió trietanolamina. La composición así obtenida se depositó sobre un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno utilizando dos cintas adhesivas de  $50\text{ }\mu\text{m}$  de grosor, pegadas paralelamente sobre el sustrato, y deslizando una varilla de vidrio sobre ellas, se eliminó el exceso de suspensión de la capa. La probeta, así obtenida, se colocó sobre una placa eléctrica a  $350^\circ\text{C}$  durante 2 minutos y a continuación se sometió a tratamiento térmico rápido empleando radiación halógena y con una velocidad de calentamiento de  $500^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $550^\circ\text{C}$ .

*Caracterización de las muestras:* El análisis de difracción de rayos X (figura 2) mostró que los polvos inicialmente eran de carácter amorfo, mientras que después de la primera calcinación a  $350^\circ\text{C}$  se empieza a observar la fase deseada, acompañada por otras fases binarias. Las capas sometidas a tratamiento térmico rápido a  $550^\circ\text{C}$  tienen excelente cristalinidad y, aparte de picos procedentes del sustrato, presentan  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  (JCPDS 35-1102). La incorporación eficiente del galio se confirmó por espectroscopia Raman con el pico a  $176,3\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3).

El grosor de la capa, determinado por microscopía electrónica de barrido, fue de aproximadamente  $3\text{ }\mu\text{m}$  (Figura 4).

#### Ejemplo 3. Fabricación de un dispositivo fotovoltaico según la presente invención.

Siguiendo el procedimiento similar al descrito en el ejemplo 2, se depositaron capas de  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$  sobre vidrio recubierto de molibdeno. Sobre la capa obtenida se depositó, empleando una disolución conteniendo tiourea,  $\text{NH}_3$  y una sal de Cd, una capa de sulfuro de cadmio de  $50\text{--}100\text{ nm}$ , y sobre ella, por pulverización magnetrónica (*sputtering*), capas de ZnO y ZnO conductor dopado con aluminio.

La característica corriente-voltaje de un área de  $0,1\text{ cm}^2$  se midió bajo iluminación solar simulada. Se registraron eficiencias de 7,24% con un voltaje de circuito abierto de 450 mV, corriente de corto circuito de  $26\text{ mA}/\text{cm}^2$  y factor de llenado de 62% (Figura 5) y, en algún ensayo aislado, se llegó a un aumento del voltaje a 460 mV y de eficiencia de 7,5%.

# REIVINDICACIONES

1. Composición de tintas para la obtención in situ de calcógenos y/o calcogenuros caracterizada porque comprende al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es al menos un elemento metálico.
- 5 2. Composición, de acuerdo a la reivindicación 1, donde dicho elemento metálico M es seleccionado de un grupo que consiste en Cu, In y Ga.
3. Composición, de acuerdo a la reivindicación 1, donde dicho elemento metálico es seleccionado de un grupo que consiste en Sn, Zn, Cd, Sb, Ag, Au, Al, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, B, V, Ti, Zr, Ge, Si, Pb, Tl, Ni, Co, Fe, Hg, V, Nb, Mn y Cr, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 10 4. Tinta para la obtención in situ de calcógenos y/o calcogenuros que consiste en una suspensión o una disolución de una composición de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Procedimiento para la preparación de una tinta para la obtención in situ de calcógenos, de acuerdo a la reivindicación 4, donde dicho procedimiento se caracteriza porque comprende mezclar:  
  
15 (a) de 1 a 20 partes en peso de al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es al menos un elemento metálico;  
  
(b) de 1 a 20 partes en peso de al menos un reductor; y  
  
(c) de 20 a 400 partes en peso de un disolvente;  
  
siendo dicha mezcla posteriormente calentada con agitación a una temperatura comprendida entre  $0^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$  hasta obtener una disolución que consiste en la tinta a preparar.
- 20 6. Procedimiento para la preparación de una tinta para la obtención in situ de calcogenuros, de acuerdo a la reivindicación 4, donde dicho procedimiento se caracteriza por que comprende:  
  
(a) preparar una primera solución de al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$  y  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , donde  $0,5 \leq n \leq 2$  y M es al menos un elemento metálico;  
  
25 (b) preparar una segunda solución de al menos una sal de un segundo elemento metálico y añadir una cantidad equimolecular de una solución de hidróxido y una cantidad de agua suficiente para alcanzar una concentración de calcógeno entre 1mM y 2 M;  
  
(c) mezclar la primera solución acuosa y la segunda solución acuosa hasta alcanzar un pH que dé lugar a un precipitado de calcogenito del segundo elemento metálico de la solución de la etapa (b);  
  
(d) lavar el precipitado obtenido en la etapa anterior y dispersarlo en un disolvente; y  
  
30 (e) añadir un reductor a la dispersión anterior.
7. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 6, donde la sal para la preparación de la segunda solución acuosa de es seleccionada de un grupo que consiste en sulfato, nitrato, cloruro, acetato, yoduro y bromuro del segundo elemento metálico.
8. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, donde dicho reductor es una amina seleccionada entre trietanolamina y monoetanolamina.
- 35 9. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, donde dicho disolvente es un disolvente alcohólico.
10. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, donde el elemento metálico M es seleccionado de un grupo que consiste en Cu, In y Ga, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 40 11. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, donde el segundo elemento metálico es seleccionado de un grupo que consiste en Sn, Zn, Cd, Sb, Ag, Au, Al, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, B, V, Ti, Zr, Ge, Si, Pb, Tl, Ni, Co, Fe, Hg, V, Nb, Mn y Cr, así como cualquiera de sus combinaciones.
12. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque comprende adicionar complementariamente nanopartículas sólidas de selenitos con un tamaño de partícula comprendido  
  
45 entre 2 y 2000 nm.
13. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque comprende adicionar complementariamente al menos un compuesto seleccionado de un grupo que consiste en compuestos

orgánicos, ligantes, surfactantes, mojantes, nivelantes, desgasificantes y modificadores de viscosidad, así como disolventes inorgánicos u orgánicos.

14. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado porque comprende una etapa adicional de preparación del compuesto calcogenito mediante la adición de una suspensión que contiene un ácido u óxido del elemento calcógeno, una solución de hidróxido, y una cantidad de agua suficiente para alcanzar una concentración de calcógeno entre 0.1 y 1.000 mM.
15. Tinta obtenida a partir de un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 14.
16. Uso de una tinta de acuerdo a la reivindicación 4 o 15 para la preparación "in situ" de un material semiconductor.
17. Procedimiento para la preparación de un material semiconductor caracterizado porque comprende depositar una tinta según la reivindicación 4 o 15 sobre un sustrato y aplicar un tratamiento térmico.
18. Procedimiento de acuerdo a la reivindicación 17, donde dicho tratamiento térmico comprende un primer tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 80°C y 400°C y un segundo tratamiento térmico a una temperatura entre 80°C y 1200°C.
19. Procedimiento, de acuerdo a la reivindicación 17 o 18, donde el tratamiento térmico se efectúa en una atmósfera conteniendo vapores de un elemento calcógeno o de un compuesto de un calcógeno, donde dicho calcógeno es seleccionado entre Se, S y Te.
20. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, donde el depósito de la tinta se lleva a cabo por impresión o pulverización.
21. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, donde el sustrato es seleccionado de un grupo que consiste en vidrio recubierto con molibdeno, metal, cerámica y polímero, o cualquiera de sus combinaciones.
22. Procedimiento, de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, donde la tinta es depositada formando capas de entre 1 y 100 µm de espesor.
23. Material semiconductor obtenido a partir de un procedimiento de acuerdo a una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22.
24. Procedimiento para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos a partir de un material de acuerdo a la reivindicación 23, caracterizado porque comprende depositar una primera capa adicional de al menos un semiconductor tipo n que comprende al menos un metal seleccionado del grupo Cd, Zn y In, y al menos una segunda capa conductora y transparente que comprende un óxido o una mezcla de óxidos de al menos un metal seleccionado del grupo Zn, Al, In, Sn, Sb y Cd.
25. Dispositivo fotovoltaico obtenido a partir de un procedimiento de acuerdo a la reivindicación 24.



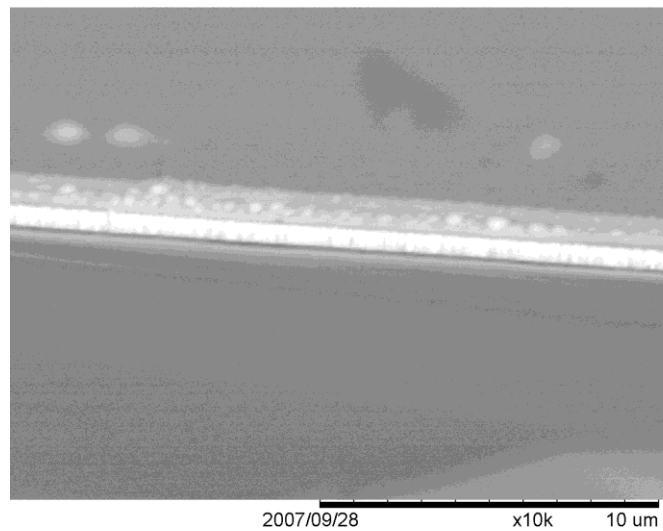


FIG. 1

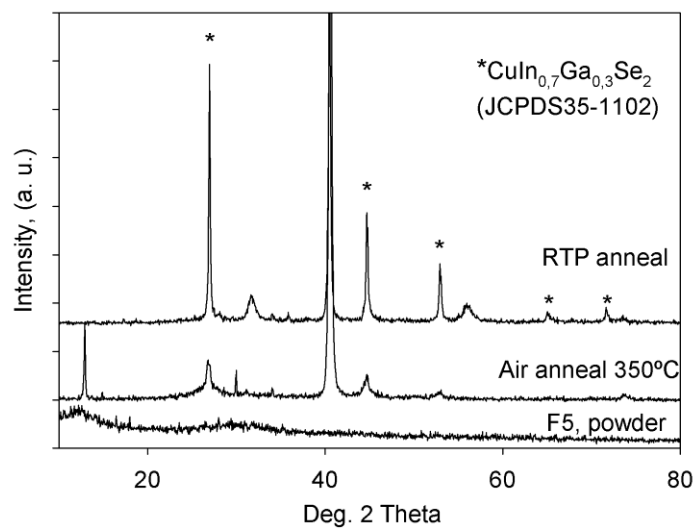


FIG. 2

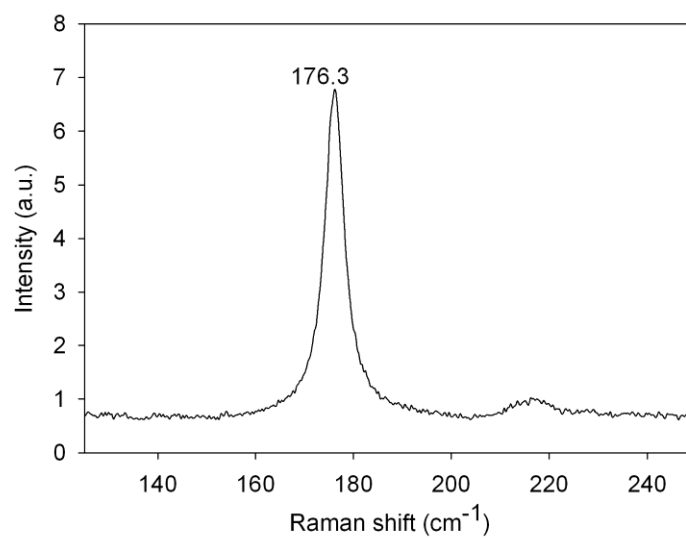


FIG. 3

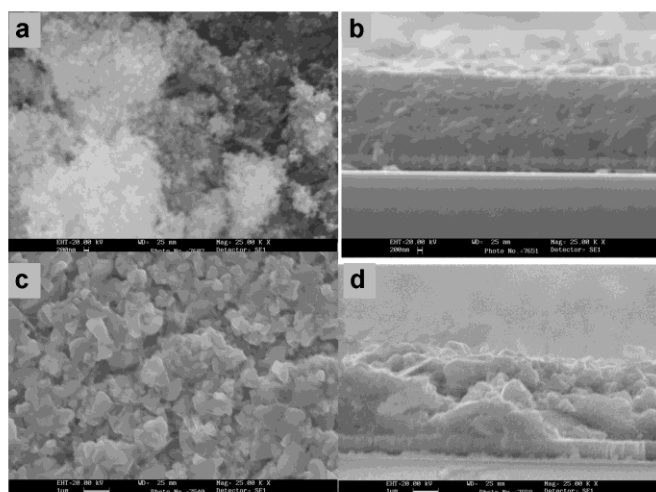


FIG. 4

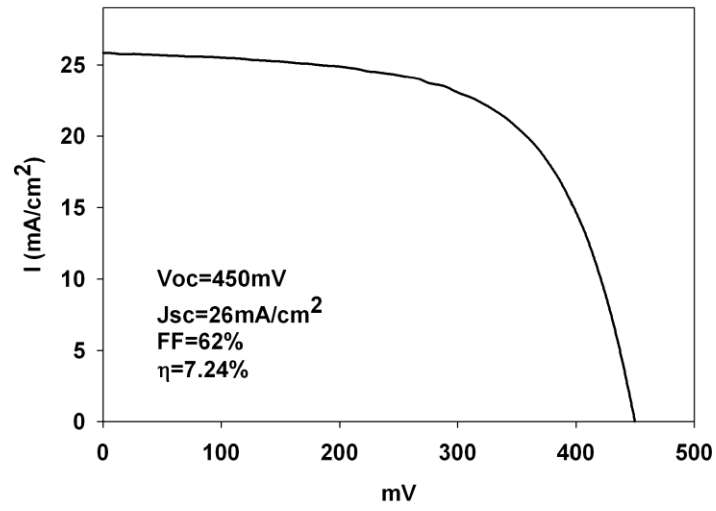


FIG. 5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131580

②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.09.2011

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L31/0264** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WANG, W., et al., Inkjet printed chalcopyrite $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin film solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, págs.2616-2620. Apartado: "Materials and Methods" y Fig.1.	15-25
X	WO 9937832 A1 (MIDWEST RESEARCH INST) 29/07/1999, páginas 13-23.	15-25
X	WO 2011066205 A1 (DU PONT ET AL.) 03/06/2011, págs 6-26.	15-25
X	US 2009260670 A1 (LI XIAO-CHANG CHARLES) 22/10/2009, párrafos [0010]-[0022]; figs. 1 y 2.	15-25

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
10.01.2013

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/4

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

H01L

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

INVENES, EPODOC, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.01.2013

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 1-14  
Reivindicaciones 15-25

**SI**  
**NO**

**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 1-14  
Reivindicaciones 15-25

**SI**  
**NO**

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WANG, W., et al., Inkjet printed chalcopyrite $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin film solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, págs.2616-2620.	
D02	WO 9937832 A1 (MIDWEST RESEARCH INST)	29.07.1999
D03	WO 2011066205 A1 (DU PONT et al.)	03.06.2011
D04	US 2009260670 A1 (LI XIAO-CHANG CHARLES)	22.10.2009

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

El objeto de la invención es una composición de tinta solar, la tinta solar, el procedimiento para la obtención de la tinta, el procedimiento para la preparación de un material semiconductor que comprende la tinta, el material semiconductor y el dispositivo fotovoltaico que lo incluye.

El documento D01 divulga una composición de tinta preparada a partir de una solución de acetatos de cobre, indio y galio, en etanol y con etanolamina. Se agita y se añade etilenglicol para controlar la viscosidad. La tinta se imprime sobre sustratos de vidrio recubiertos de molibdeno y se lleva a cabo un tratamiento térmico hasta 500°C en atmósfera de selenio para obtener una lámina de CIGS. Posteriormente, se deposita una capa de CdS y capas de ZnO, más unos contactos eléctricos con el fin de fabricar una célula solar (apartado: "Materials and methods"; Fig.1).

El documento D02 divulga una composición de tinta que consiste en una suspensión coloidal no acuosa preparada al hacer reaccionar una sal metálica con una sal de calcogenuro en un disolvente orgánico (como un alcohol) y con la adición de una amina. una vez preparada la suspensión, se pulveriza sobre un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno y se calienta para preparar una lámina semiconductora (páginas 13-23).

El documento D03 divulga una composición de tinta preparada a partir de una solución acuosa que comprende una sal de cobre, una segunda solución acuosa que contiene una fuente de calcogenuros y aminas. Este documento también divulga la fabricación de dispositivos fotovoltaicos utilizando la composición de tinta. Para ello, se deposita la tinta sobre un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno. Después se depositan una o varias capas de CdS, ZnS,..., y se termina con los contactos metálicos. También se pueden añadir capas antirreflectantes y capas transparentes (págs 6-26).

El documento D04 divulga una composición de tinta formada a partir de una solución precursora compuesta por partículas de uno o más compuestos metálicos de los grupos IB, IIB y IIIA; una fuente de selenio o sulfuro disuelta en un disolvente orgánico y un líquido funcional, tal como un estabilizador. Con objeto de preparar una célula solar, con esta tinta precursora se recubre un sustrato de vidrio recubierto con molibdeno, mediante pulverización o impresión. Posteriormente, la lámina depositada se somete a dos tratamientos térmicos, uno en atmósfera de selenio o azufre (párrafos [0010]-[0022]; figs. 1 y 2).

Ninguno de los documentos citados divulga una composición de tintas que comprende al menos un compuesto calcogenito de fórmula seleccionada de un grupo que consiste en  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{M}(\text{SO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{SeO}_3)_n$ ,  $\text{M}(\text{TeO}_3)_n$ , siendo M al menos un elemento metálico. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a esta composición a partir de la información divulgada en dichos documentos.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 4, relativas a la composición de la tinta, y en las reivindicaciones 5 a 14, relativas a su procedimiento de preparación, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1).

Con respecto a la reivindicación 15, que recoge una tinta obtenida por el procedimiento de la invención, sólo sería admisible si el producto, como tal, cumple los requisitos de patentabilidad, esto es, es nuevo y tiene actividad inventiva. Sin embargo, tales requisitos no se cumplen en este caso ya que los documentos D01 a D04 divulgan tintas con las mismas características que las recogidas en la solicitud. En consecuencia, el objeto de la reivindicación recogido en la reivindicación 15 carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).

El objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 16 (el uso de la tinta para la preparación de un material semiconductor); 17 a 22 (el procedimiento de preparación de un material semiconductor), 23 (el material semiconductor), 24 (el procedimiento de fabricación de dispositivos fotovoltaicos) y 25 (el dispositivo fotovoltaico), también se encuentra divulgado en los documentos D01 a D04. En consecuencia, el objeto de la reivindicación recogido dichas reivindicaciones carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).