



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0803799-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0803799-0

(22) Data do Depósito: 18/07/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 22/06/2010

(51) Classificação Internacional: C23C 22/03; B05D 1/18; B05D 5/12.

(54) Título: PROCESSO DE CORREÇÃO DE FILMES FINOS DE SNO₂ DOPADOS OU NÃO COM NIÓBIO

(73) Titular: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA. CGC/CPF: 80257355000108. Endereço: AV GAL CARLOS CAVALCANTI, 4748, PONTA GROSSA, PR, BRASIL(BR), 84030-900; UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO OESTE - UNICENTRO. CGC/CPF: 77902914000172. Endereço: Rua Presidente Zacarias, 875, Santa Cruz, Guarapuava, PR, BRASIL(BR), 85010-990

(72) Inventor: PAULO ROGÉRIO PINTO RODRIGUES; EVERSON DO PRADO BANCZEK; ISOLDA COSTA; CÍNTIA DE FAVERI; MAICO TARAS DAS CUNHA; AUGUSTO CELSO ANTUNES; SANDRA REGINA MASSETO ANTUNES.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 27/10/2020, observadas as condições legais

Expedida em: 27/10/2020

Assinado digitalmente por:

Liane Elizabeth Caldeira Lage

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da patente de invenção para “PROCESSO DE CORREÇÃO DE FILMES FINOS DE SnO_2 DOPADOS OU NÃO COM NIÓBIO”.

[001] A presente invenção relata o processo de uso de moléculas auto-organizáveis a base de difosfonatos na correção de filmes finos visando o uso em sistemas fotovoltaicos para correção superficial de filmes finos de dióxido de estanho (SnO_2) dopados ou não com nióbio (Nb_2O_5) pela agregação de moléculas auto-organizáveis (SAM, *Self Assembly Monolayer*) em 0,001 a 1L de etanol.

[002] Os filmes finos são finas camadas de material, com espessura situada entre frações do nanômetro até alguns micrometros, utilizados na construção de dispositivos semicondutores eletrônicos, revestimentos ópticos, sensores magnetos resistivos, entre outros, e a variedade de materiais dos quais podem ser obtidos, metais, óxidos e polímeros, por exemplo, fazem com que uma nova rota de obtenção, melhoramento ou uma nova formulação, seja de grande valia. Entretanto os filmes finos aplicados em células solares sofrem trincas ao serem expostos ao meio ambiente, devido a radiação solar. A presente invenção propõe corrigir a ruptura e falhas destes filmes aplicados em sistemas fotovoltaicos com e sem Nb_2O_5 , empregando SAM, além de permitir o retorno do fluxo de corrente no sistema solar.

[003] Entre os métodos mais empregados na obtenção de filmes pode-se citar: sol-gel, condensação de fase gasosa, “spray-pirólise”, micro emulsão e precursores poliméricos, entre outras. Inicialmente, o silício foi empregado como material para a obtenção de filmes finos semicondutores, em suas diversas formas (monocristalino, policristalino e amorfo), para produzir as células, com razoável eficiência, mas com custo ainda elevado. A célula de silício monocristalino é historicamente a mais usada e comercializada como conversor de energia solar em eletricidade e sua fabricação é um processo muito bem constituído. É obtida a partir de barras cilíndricas de silício monocristalino

produzidas em fornos especiais, que são cortadas posteriormente em pastilhas quadradas finas (0,4-0,5 mm de espessura).

[004] Para ser utilizada em células fotovoltaicas, sua pureza deve estar na faixa de 99,9999%, sendo assim, seu processo de fabricação é bastante complexo e de alto custo ("processo Czochralski"). Até o momento, este tipo de célula é o que apresenta a maior eficiência. As fotocélulas comerciais obtidas com o processo descrito atingem uma eficiência de até 15% podendo chegar a 18% em células feitas em laboratórios.

[005] As células de silício policristalino são mais baratas que as de silício monocristalino por exigirem um processo de preparação das células menos rigoroso. A eficiência, no entanto, cai um pouco em comparação às células de silício monocristalino.

[006] Os semicondutores de silício amorfos são utilizados em uma grande variedade de dispositivos fotovoltaicos que produzem uma tensão quando submetidos à radiação ou, irradiam quando energizados eletricamente. Inicialmente, era necessário um material monocristalino, caro e espesso. Entretanto, o uso de materiais amorfos, são relatados nas US 4 064 521, 4 142 195, 4 163 377, 4 196 438, 4 200 473, 4 162 505 e a BR PI 8 206 886.

[007] Os óxidos de silício, ou de outros elementos podem e estão sendo pesquisados para o emprego como filmes finos na fabricação de dispositivos eletrônicos e fotovoltaicos, como TiO_2 relatado na BRPI 0101013-1.

[008] A tendência atual na área de filmes finos é o emprego de materiais alternativos e técnicas de obtenção dos semicondutores, que além de utilizar menor quantidade de material, requerem menor quantidade de energia no processo de fabricação. Embora estes materiais não tenham atingido a eficiência do silício, seu custo de produção reduzido viabiliza sua utilização. Filmes finos nano estruturados de fotodiodo orgânico baseados em 1,4-bis-(5-fenil-oxazolil-2)-benzeno tem sido empregados em dispositivos optoeletrônico nano estruturado para geração de foto corrente retificada através de absorção de luz,

sendo descrito o processo de obtenção dos filmes nano estruturados orgânicos na BR PI 0603868A.

[009] Existem relatos de que filmes finos do semicondutor dióxido de estanho, foram aplicados em varistores (PI 96001747), porém sem aplicação de SAM. As SAM foram intensivamente estudadas devido a capacidade de adaptar grupos de cabeça e cauda das moléculas constituintes os torna ideais para obter uma compreensão mais fundamental dos fenômenos afetados pelas interações intermoleculares, substrato molecular e molécula-solvente concorrentes, como ordem e crescimento, molhamento, adesão, lubrificação e corrosão (ULMAN A, MRSs Bulletin, 1995). Porém não relata processos quanto aplicação na correção de filmes de células fotovoltaicas.

[010] Hanson (J. Am. CHEM. SOC., 2005) relata uma metodologia baseada na automontagem, desenvolvida para a ligação de monocamadas orgânicas à ITO. Mostramos que uma monocamada de fosfonato pode ser ligada à superfície da ITO e posteriormente dopada com um aceitador de elétrons. Os resultados em desempenho foram comparáveis aos de dispositivos OLEDs, de última geração. O diferencial do proposto neste pedido de patente em relação a pesquisa de Hanson (J. Am. CHEM. SOC., 2005), que o processo de uso da SAM somente é utilizado no final após todo filme ser gerado em correções de trincas ocorridas na fabricação do filme fino ou de radiação provocada no mesmo.

[011] Gouzman (Surface Science, 600, 2006) mostrou um método inovador que nos permite distinguir entre filmes de monocamada e multicamada de filmes de SAM de ácido octadecilphosphonico (ODPA) em superfícies de óxido de silício, onde a variação na espessura do filme ODPA causa respostas diferenciadas de várias características espectrais a um viés elétrico aplicado à amostra durante medições de XPS. Apesar destas respostas em relação a espessura do filme, o mesmo não se nada relata sobre processo de uso na correção de filmes finos de células fotovoltaicas.

[012] Gomes (Langmuir, 7) mostrou que compostos viologenos anfifílicos assimétricos 1 e 7 se auto adsorvem na interface de solução de eletrodo, formando monocamadas que impedem a transferência heterogênea de elétrons entre um complexo Ru (III) solúvel em água (ou um derivado de ferroceno zwitteriônico) e a superfície subjacente do eletrodo. Porém apesar de mostra a auto-organização da SAM, nada é relatado sobre o feito de correção em frestas ou defeitos de filmes finos, tão pouco reparação da condutividade do mesmo. Gao (Langmuir, 12) mostra nos espectros de infravermelho do ácido octadecifosfônico s espectros de infravermelho um grau de ordem conformacional comparável às monocamadas automontadas em substratos planos. A partir dos espectros de RMN verificou-se que a força da interação da superfície e o grau de ordem conformacional diminuíam na seguinte ordem: sílica zirconada > ZrO_2 > TiO_2 , se evidenciando a formação de algum alquilfosfonato de zircônio. Ressalta-se que tal trabalho apenas averiguou o que a literatura já descreve sobre a geração de camadas auto-organizáveis e claramente em relação ao íon metálico, neste caso o zircônio, mas novamente não salienta o processo de auto correção de filmes finos com defeitos, empregados em sistemas fotovoltaicos.

[013] YAN (Langmuir 2000) demonstrou que as superfícies de vidros condutores (ITO) podem ser cobertas com monocamadas montadas por si próprias de alcanotióis, ácido carboxílico assim, moléculas de $COOH(CH_2)_xSH$ podem ser utilizadas para gerar uma monocamda SAM terminado com tiol no ITO. Esta pesquisa é fundamental sobre adsorção de SAM em ITO/ SnO_2 , porém com heteroátomo de enxofre e não fosfonato, além de não mostrar um processo de correção de rupturas de filmes finos empregados em células solares.

[014] Hanson (J. Am. Chem. Soc., 125, 51) demonstrou uma metodologia baseada na automontagem para a ligação de monocamadas orgânicas à superfície do óxido nativo de silício, sem necessidade de nenhum pré-tratamento especial do semicondutor. Assim, nossa nova técnica de processamento de superfície é significativa, pois permite a síntese fácil de uma variedade de tipos

de filme em SiO_2 / Si. Mas esta metodologia não se expande para processos corretivos de filmes finos em células a base de vidro condutor de FTO/SnO_2 .

[015] Danahy et al. (Langmuir, 20, 13) mostraram que aligação de ácidos fosfônicos a uma variedade de superfícies revestidas com óxido a partir de monocamadas auto-montadas é feita facilmente usando o protocolo simples de deposição "T-BAG". Dada a alta reatividade dos grupos terminais de ácido fosfônico nos filmes que descrevemos aqui, deve ser possível realizar um verdadeiro padrão de uma ampla gama desses metais revestidos por oxidação, usando um alcóxido de metal apropriado como precursor do complexo de ligação. O uso de SAM adsorvidas em óxidos é de conhecimento literário, porém o uso do mesmo em processos de correção de filmes finos de células solares, não foi averiguado

[016] Paniagua e Marder (J. Phys. Chem, 112, 21) viram que ha quimisorção do ácido fosfônico em ITO, e o papel da cobertura na função de trabalho da ITO foi explorado, associado a contribuição do dipolo molecular do ácido fosfônico que pode saturar em uma cobertura de cerca de 65% como uma monocamada, provavelmente devido a efeitos de despolarização. Estas pesquisas levam a difosfonato atuando como uma SAM se adsorver, sobre uma superfície de ITO, porem não há relato sobre a adsorção em FTO/SnO_2 e nem quanto ao uso do mesmo em processos de correção de sistemas fotovoltaicos a base do mesmo.

[017] Schreiber (Progress in Surf. Science, 52, 2000) traz uma revisão sobre as fases estruturais e o crescimento de monocamadas auto organizadas (SAM). O conceito de SAM é explicado e diferentes materiais apresentando as principais técnicas utilizadas para o estudo dos SAM, associadas as estratégias de aplicação. Este trabalho foi um referencial para os estudos e projeções do nosso processo de PI, porém o processo de correção de filmes finos a base de FTO/SnO_2 ou Nb_2O_5 não foram encontrados neste trabalho.

[018] Midwood et al (Langmuir, 2004,20) mostram um método inovador de anexar moléculas biológicas à superfície do silício. Semicondutores como o Si

modificado com moléculas de captura ligadas à superfície têm um enorme potencial para uso em biossensores, para os quais uma plataforma de detecção ideal deve ser barata, reconhecer alvos rapidamente com alta sensibilidade e especificidade e possuir estabilidade superior. Nesse processo, uma película auto organizada de um ácido organofosfônico é alocada a uma superfície revestidas com óxido sintetizado, podem ocorrer no ar e sob condições ambientais não controladas. Este processo mostra a possibilidade de usar SAM a base de organofosfônicos em superfície de óxidos, semelhante ao nosso processo de FTO/SnO₂ ou Nb₂O₅, entretanto não mostra o processo de correção desses filmes finos para sistemas fotovoltaicos, quanto a defeitos e trincas.

[019] Gawalt et al (Langmuir, 2001, 17) mostram que os ácidos alcanofosfônicos se unem a a superfície de óxido de titânio para formar filmes ordenados por cadeia alquila que, no entanto, são facilmente removidos por lavagem com solvente. A montagem do ácido alcanofosfônico a partir da solução na superfície do óxido nativo do titânio, seguida de aquecimento suave, produz uma película ordenada em cadeia do alcano do ácido fortemente ligado à superfície; esse filme resiste à remoção por lavagem com solvente ou por simples teste mecânico de descascamento. Novamente se mostra como se autorganizar a molécula em uma superfície de óxido, mas não como utiliza-la com ou sem resistência em um sistema solar de filmes finos, visando a correção de rupturas e quebras dos mesmos com intemperismo ou tempo de exposição natural ambiental.

[020] Stockhouse et al (Synthetic Metals, 127) mostram que multicamadas de ácido terfenilbisfosfônico de zircônio (TPBP) e ácido trifenilbisfosfônico de zircônio (QPBP) foram preparados em substratos ITO por auto-montagem. Esta técnica de deposição requer ligação covalente de uma camada de ancoragem de ácido fosfônico apropriada para o substrato ITO. Testes quanto a capacidade dos fosfonatos de atuarem como materiais eletroluminescentes, dispositivos de camada única foram preparados usando a ITO. Este processo não contempla o processo de uso de difosfonatos em correção de filmes finos a base de FTO/SnO₂, Nb₂O₅.

[021] Com o estado da arte nota-se que a performance de filmes finos nano estruturados de semicondutores depende das suas propriedades físicas, sendo estas dependentes de forma que são obtidos os materiais. O principal defeito dos filmes semicondutores está relacionado com trincas que são geradas por tensões inerentes aos processos de sua obtenção, ou durante a falha do uso do filme solar promovido por intemperismo.

[022] As falhas e trincas de filmes finos diminuem a vida útil e a propriedade de condução do material quando aplicado, levando a inviabilidade econômica do uso desses filmes em sistemas solares. As imperfeições promovem a interrupção do transporte e armazenamento de energia, comprometendo consequentemente, a sua aplicação em dispositivos eletrônicos e dispositivos fotovoltaicos. A dificuldade de obter filmes com propriedades satisfatórias é grande, por isso, o desenvolvimento de técnicas que corrijam os filmes semicondutores é de grande importância. Estudos vêm sendo realizados na tentativa de correção das regiões craqueadas, com o intuito de melhoria das propriedades dos filmes.

[023] A inovação desta patente é o processo de emprego de moléculas auto-organizáveis (SAM), tipo difosfanatos como alternativa para a correção dos defeitos dos filmes finos, o uso de moléculas do grupo de difosfonados (SAM) não tem sido relatado com esta finalidade, nem ao menos utilizando-se deste processo alternativo da aplicação da SAM em filmes finos de células solares a base de Nb_2O_5 . Por isso, a presente invenção aplica a potencialidade deste grupo de moléculas para a correção destes filmes nanoestruturados empregados em sistemas fotovoltaicos.

[024] A presente invenção foi avaliada e comprovada quando a eficiência das moléculas auto-organizáveis na correção de filmes finos de dióxido de estanho com e sem dopagem por óxido de nióbio, empregando as seguintes técnicas: potencial de circuito aberto em função do tempo (Eca), fotocronoamperometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

[025] Para melhor compreensão da presente invenção faz-se a seguir uma descrição detalhada.

[026] Na FIGURA 1 é apresentado o processo de sistema para a agregação da SAM nos filmes finos do semicondutor: A etapa 1 é a de geração do filme com ou sem Nb_2O_5 . O filme gerado deve ser mergulhado em uma solução etanólica contendo de 0,1 a 10 g, com melhor resultado em 3g, do composto difosfonado em 500 a 1000 ml de etanol (etapa 2). A solução deve estar de 40°C a 60°C, melhor em 50°C, e a amostra deve ser mantida nesta condição de 1 a 10 minutos, melhor em 5 minutos (etapa 3). Após esta etapa a amostra deve ser mantida em estufa a 80°C por tempo de 150 a 300 minutos (etapa 4). Após este procedimento a camada de SAM estará agregada a superfície dos filmes finos e corrigir os defeitos e trincas pré-existentes durante o processo de produção. A solução de SAM pode e deve ser empregado novamente sobre o filme a cada novo defeito ou trinca decorrente do uso quanto ao intemperismo.

[027] A FIGURA 2, mostra como obter o potencial de circuito aberto (E_{ca}) estabelece o critério inicial do potencial de pseudo-equilíbrio (E_e). O E_e é obtido nas medidas de E_{ca} em função do tempo a partir do potencial de equilíbrio entre o filme gerado no eletrodo e o meio estudado, avalia se o filme tem comportamento anódico, catódico ou se é inerte. Para sua determinação emprega-se um eletrodo de trabalho (E_w), com ou sem Nb_2O_5 , onde está contido o material a ser estudado, o contra eletrodo é um só e em curto com o referência (Ref). A solução eletrolítica de par redox de iodo, composta de: 10 ml de metoxipropionitrila contendo 0,5 M de t-butilpiridina, 0,6 M de iodeto de tetrabutílamnio e 0,1 M de I_2 . Nas medidas de potencial de circuito aberto mede-se o potencial até sua estabilização em função do tempo de imersão das amostras no eletrólito.

[028] A tabela a seguir apresenta os potenciais de equilíbrio para as amostras de filmes finos de SnO_2 dopados ou não de Nb_2O_5 e, com o agregamento de

SAM difosfonada ou não. Nota-se que a adição de são altera os potenciais para mais catódicos:

| AMOSTRA | E_{eq} (mV) |
|--|---------------|
| SnO ₂ | -117,0 ± 0,2 |
| SnO ₂ ;Nb ₂ O ₅ 0,1% | -5,0 ± 0,3 |
| SnO ₂ ;Nb ₂ O ₅ 0,3% | -20,0 ± 0,2 |
| SnO ₂ +SAM | -256,0 ± 0,1 |
| SnO ₂ ;Nb ₂ O ₅ 0,1% +SAM | -335 ± 0,4 |
| SnO ₂ ;Nb ₂ O ₅ 0,3% +SAM | -265 ± 0,3 |

[029] A fotocronoamperometria é uma técnica que utiliza a junção da amperometria e a radiometria (sistema sujeito a iluminação controlada; claro e escuro; diferentes intensidades de luz) em função do tempo. As amostras fotossensíveis quando submetidas à luz sofrem carregamento de energia elétrica e a amperometria é empregada em associação para a medida de quantidade de carga armazenada no processo de carregamento pela absorção de luz. Na FIGURA 3 está apresentando o sistema para as medidas de fotocronoamperometria. Nas FIGURAS 4(A) e 4(B), 5(A) e 5(B) e 6(A) e 6(B) são apresentadas os fotocronoamperometria para amostras de filmes SnO₂ dopados ou não com Nb₂O₅ (0,1 e 0,3 % m/m) e com o agregamento de SAM difosfonada ou não em sua superfície. Nota-se nestes fotocronoamperogramas que a presença de SAM nas fractâncias gera corrente (j) entre as partes dos filmes possibilitando seu carregamento e condutividade de corrente elétrica, após correção dos defeitos pela SAM.

[030] A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permiti se observar a morfologia do subtrato e das camadas de fosfato, podendo comparar-se as diferentes camadas no substrato. Nas FIGURAS 7(A) e 7(B), 8(A) e 8(B) e 9(A) e 9(B) são apresentadas as micrografias obtidas a partir de MEV para amostras de filmes nanoestruturas e SnO₂ dopados ou não com Nb₂O₅ (0,1 e 0,3 % m/m),

com o agregamento de SAM. Nota-se em todas microscopias (A) os defeitos e rupturas dos filmes gerados, e nas (B) a correção com adsorção das SAM corrigindo as rupturas e possibilitando a geração de energia dos sistemas fotovoltaicos, propostos. Este processo proposto inova inclusive na correção de filmes solares em uso, que podem sofrer trincas devido a radiação solar ou por intemperismo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de correção de filmes finos de SnO_2 dopados ou não com nióbio **caracterizado por** utilizar moléculas auto-organizáveis (SAM) difosfonadas, constituídas de 2 a 18 carbonos, empregando uma solução etanólica contendo: 0,001 a 10 g de difosfonado em 1 a 1000 ml de etanol, para filmes finos com Nb_2O_5 ; desenvolvido de acordo com as seguintes etapas: a etapa (1) é a de geração do filme com ou sem Nb_2O_5 ; etapa (2) o filme gerado deve ser mergulhado em uma solução etanólica contendo de 0,1 a 10 g do composto difosfonado em 500 a 1000 ml de etanol; etapa (3) a solução deve estar de 40°C a 60°C e a amostra deve ser mantida nesta condição de 1 a 10 minutos; etapa (4) a amostra deve ser mantida em estufa a 80°C por tempo de 150 a 300 minutos; após este procedimento a camada de SAM estará agregada a superfície dos filmes finos e corrigir os defeitos e trincas pré-existentes durante o processo de produção e a solução de SAM pode e deve ser empregada novamente sobre o filme a cada novo defeito ou trinca decorrente do uso ou intemperismo.

FIGURA 1

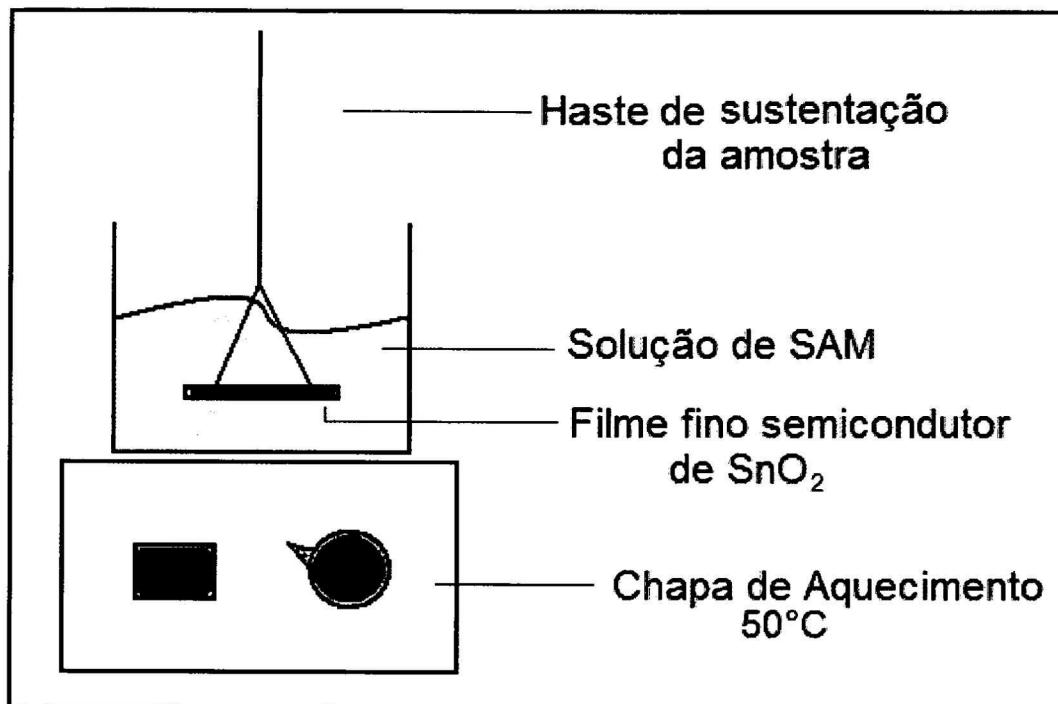


FIGURA 2

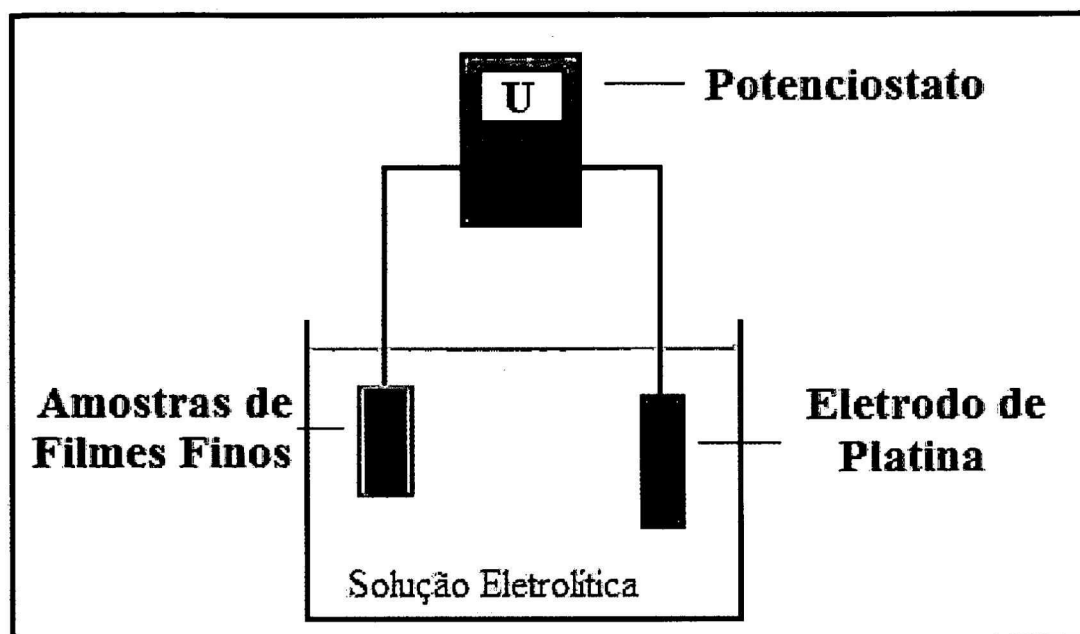


FIGURA 3

| AMOSTRA | E_{eq} (mV) |
|---|----------------------------|
| SnO₂ | -117,0 ± 0,2 |
| SnO₂:Nb₂O₅ 0,1% | -5,0 ± 0,3 |
| SnO₂:Nb₂O₅ 0,3% | -20,0 ± 0,2 |
| SnO₂ +SAM | -256,0 ± 0,1 |
| SnO₂:Nb₂O₅ 0,1% + SAM | -335 ± 0,4 |
| SnO₂:Nb₂O₅ 0,3% + SAM | -265 ± 0,3 |

FIGURA 4

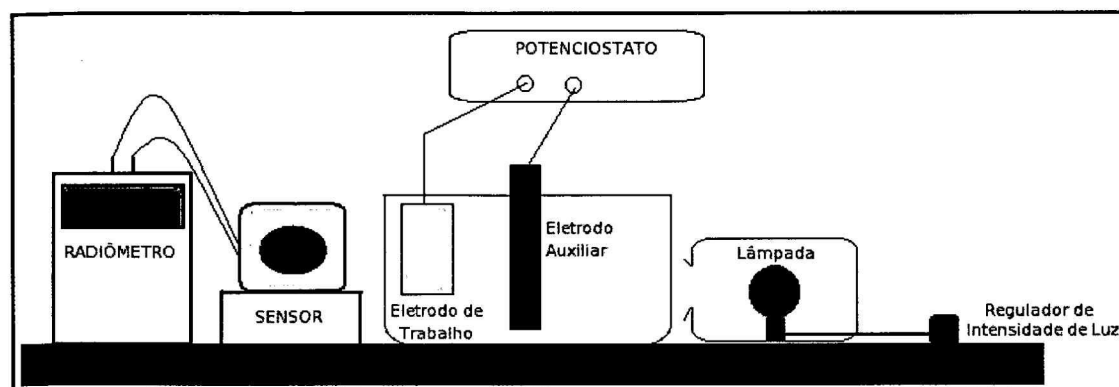


FIGURA 5A

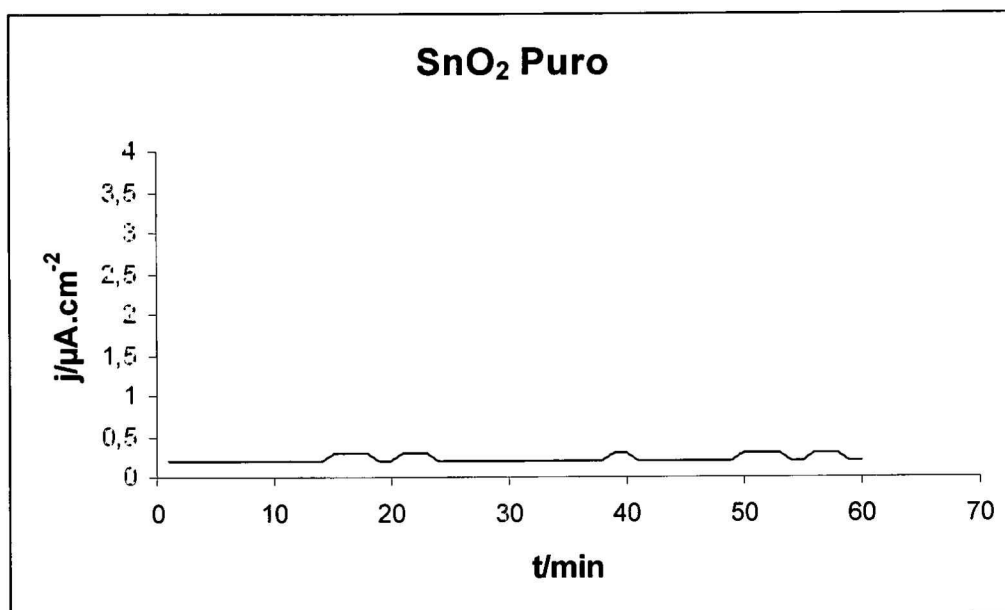


FIGURA 5B

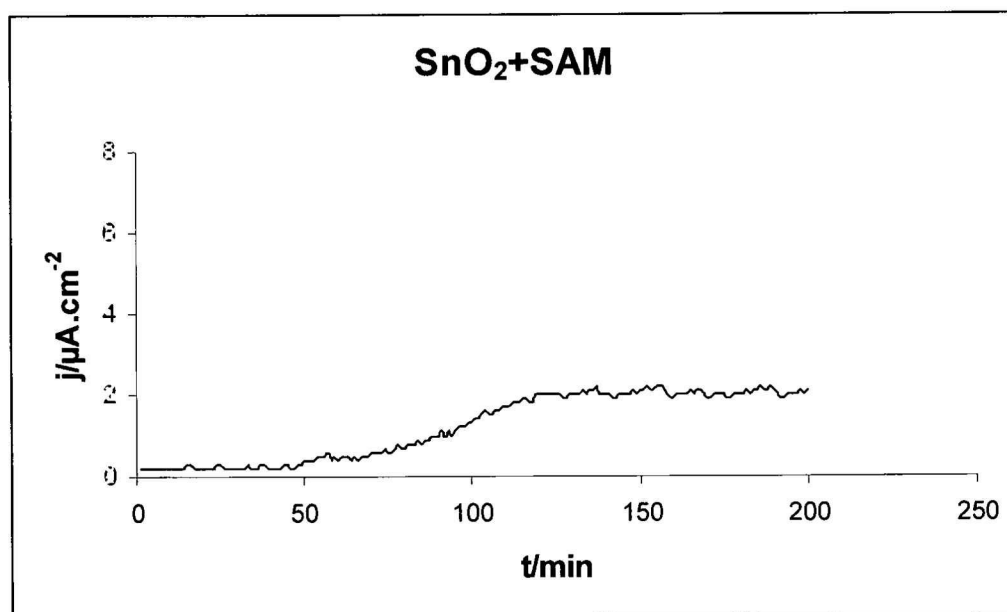


FIGURA 6A

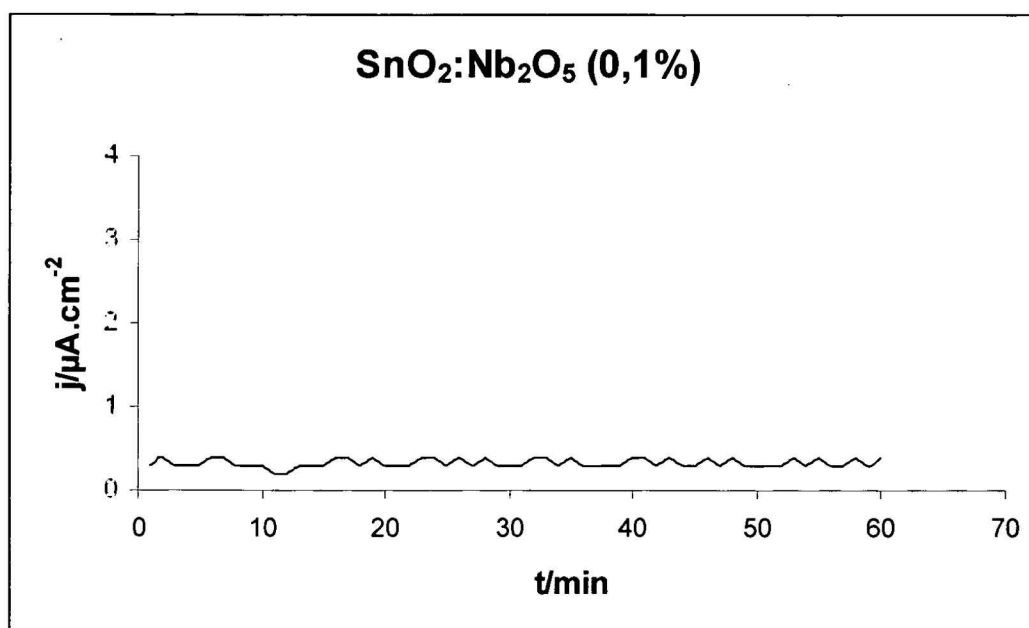


FIGURA 6B

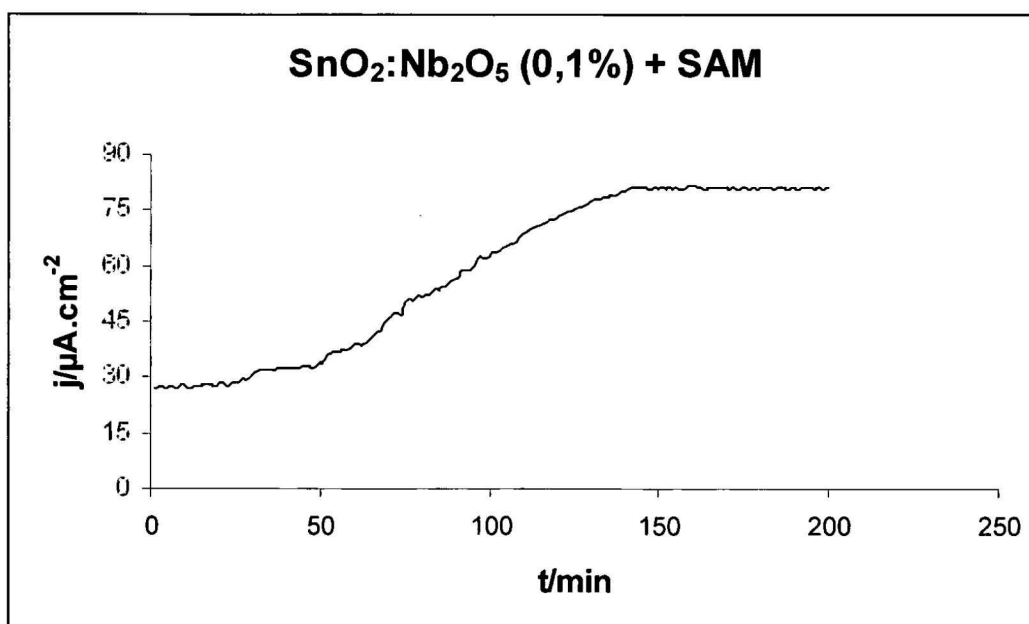


FIGURA 7A

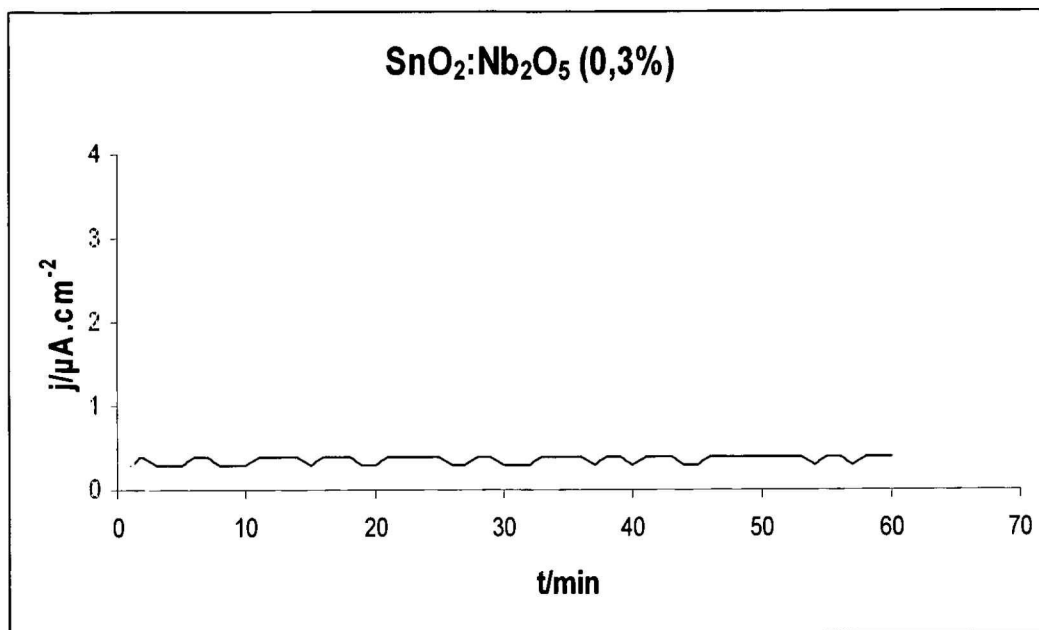


FIGURA 7B

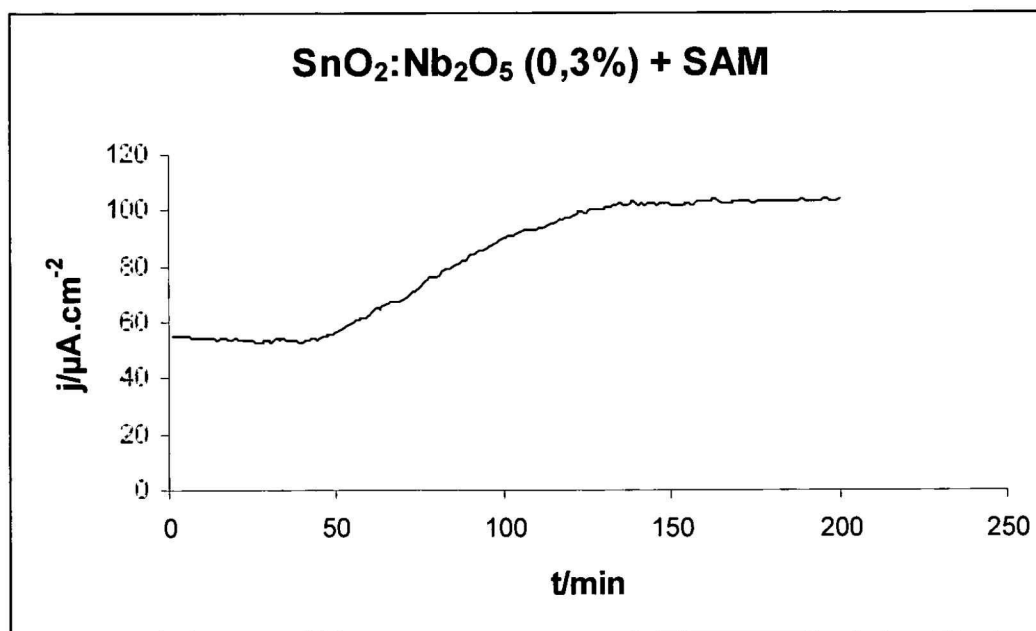


FIGURA 8A



FIGURA 8B

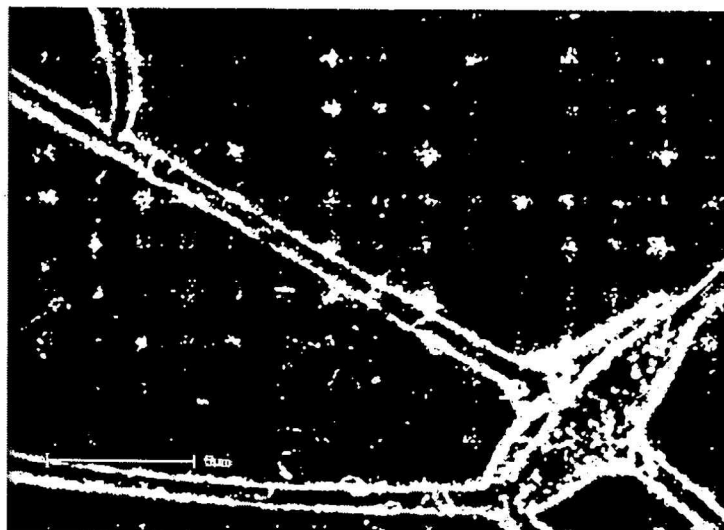


FIGURA 9A

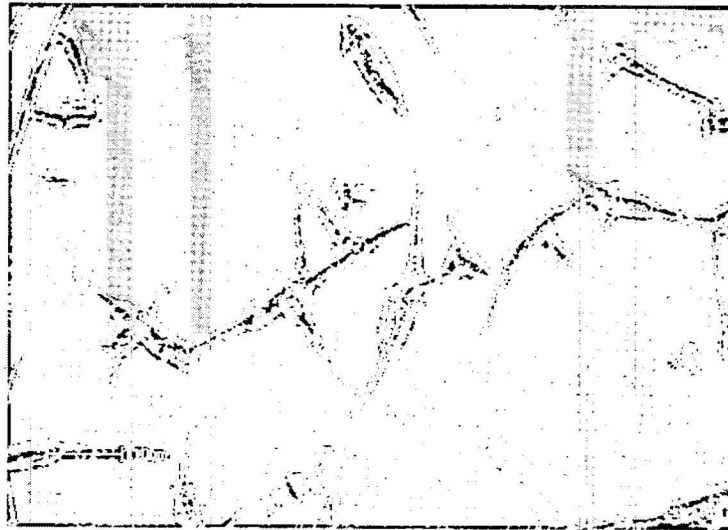


FIGURA 9B

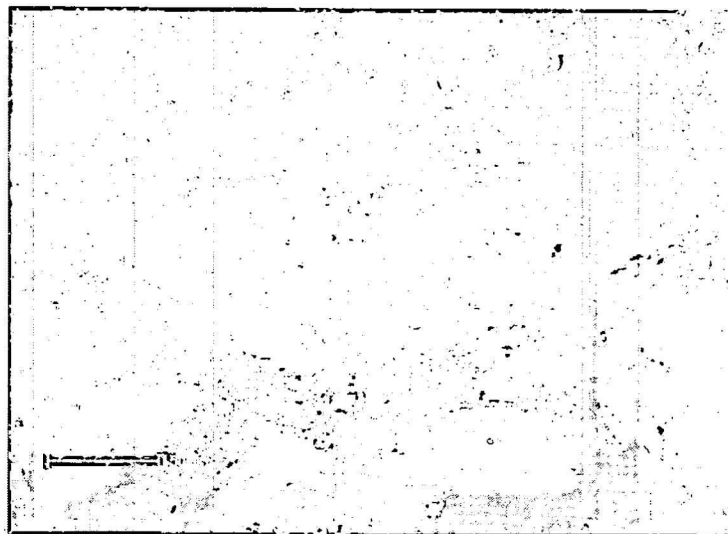


FIGURA 10A

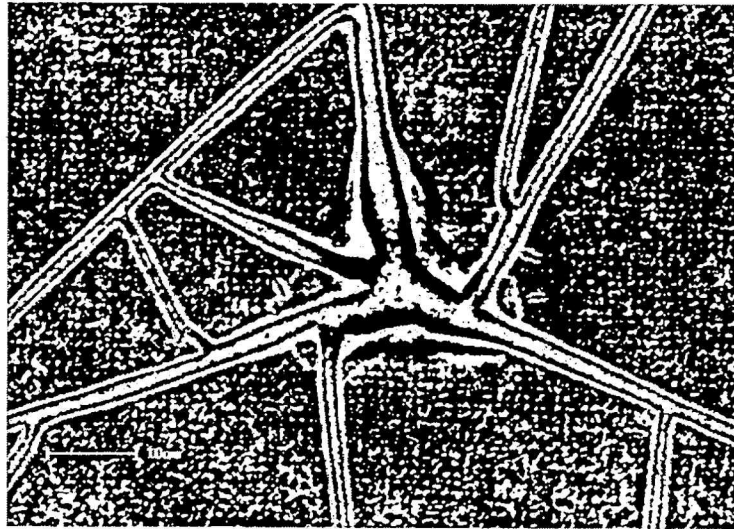


FIGURA 10B

