



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 333 284**

51 Int. Cl.:
H01L 31/052 (2006.01)
H01L 31/028 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99928916 .8**
96 Fecha de presentación : **02.07.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1103075**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2001**

54 Título: **Método para fabricar un dispositivo optoelectrónico de película delgada.**

30 Prioridad: **03.07.1998 EP 98870147**
20.07.1998 US 93352 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.02.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.02.2010

73 Titular/es: **IMEC**
Kapeldreef 75
3001 Leuven, BE

72 Inventor/es: **Stalmans, Lieven;**
Poortmans, Jef;
Caymax, Matty;
Said, Khalid y
Nijs, Johan

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 333 284 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para fabricar un dispositivo optoelectrónico de película delgada.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un dispositivo optoelectrónico eficaz de película delgada sobre un sustrato de bajo coste que contiene Si. Resultan particularmente interesantes los dispositivos optoelectrónicos tales como células solares y LED's.

10 **Antecedentes de la invención**

Cuando se analiza el progreso de la tecnología sobre células solares, que son uno de los dispositivos optoelectrónicos bajo consideración, se puede observar que se ha aplicado un esfuerzo de investigación importante en el desarrollo de células solares en capas delgadas basadas en Si cristalino depositadas sobre sustratos que contienen Si. Existe una sensación común de que este campo técnico seguirá siendo importante en el futuro y acarreará una importancia económica de larga duración. No obstante, las estructuras de células solares de película delgada sobre un sustrato contenedor de Si padecen una carencia intrínseca de confinamiento de la luz. Para garantizar una eficacia suficientemente elevada, se ha de conseguir incrementar el confinamiento de luz en la película delgada y, al mismo tiempo, evitar pérdidas por absorción en el sustrato. La solución de este problema proporciona una oportunidad importante de avances en la eficacia de células solares basadas en Si cristalino. Particularmente, captando y confinando la luz incidente en un volumen de material pequeño, se relajan los requisitos de la longitud de difusión para una captación eficaz de cargas y se puede reducir drásticamente el grosor de la capa activa en la célula solar de silicio.

Se han propuesto varias soluciones para introducir o mejorar el confinamiento de luz. No obstante, todas estas diferentes soluciones tienen en común que se reduce la calidad del material de la película delgada y/o se incrementa la complejidad del proceso de fabricación. Algunas de estas soluciones son:

- a) ranurar o texturizar el sustrato antes de la deposición de la película delgada (por ejemplo, como en el documento US nº 4.571.448). Esto presenta resultados beneficiosos solamente limitados. Se incrementa la primera pasada de la luz entrante pero no existe retroreflexión. Por otra parte, esta solución tiene una influencia negativa sobre la complejidad del proceso de fabricación.
- b) deposición de la película delgada sobre un sustrato que tiene una capa de óxido intermedia que actúa como reflector trasero. No obstante, el uso de dicho óxido implica una calidad menor del material depositado y es tecnológicamente complicado.
- c) se puede realizar un rebaje del sustrato por ataque químico (*etch-back*) para reducir el grosor del sustrato con el fin de poder usar la cara trasera del sustrato como reflector. Un proceso de rebaje por ataque químico de este tipo conduce a una reducción importante de la estabilidad mecánica, lo cual tampoco es deseable.

Independientemente, en otro campo técnico, se llevan a cabo investigaciones sobre crecimiento epitaxial sobre Si poroso. Una observación interesante es que es posible obtener películas delgadas de alta calidad cuando se deposita Si sobre una superficie de Si poroso. Esto ha dado como resultado principalmente el uso de esta técnica para aplicaciones de silicio sobre aislante (SOI). Para estas aplicaciones, la capa porosa es una capa desechable ya que dicha capa porosa se retira después, tal como, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos US-5536361.

Recientemente se ha aplicado el crecimiento epitaxial sobre Si poroso también en el campo de las células solares tal como en "A novel process for ultra-thin monocrystalline silicon solar cells on glass", de R. Brendel, *14th European PV-Conference*, Barcelona 1997, págs. 1354 a 1357. En este caso, se desarrolla una película de Si sobre Si poroso y la misma se transfiere después sobre otro sustrato, es decir, un sustrato de vidrio. Tal como en la aplicación de SOI, la capa de Si poroso desarrollada es una capa desechable.

Los documentos DE-4319413, US-A-5696629 y WO-A-94/29757 dan a conocer un componente óptico que incluye una pila multicapa de capas de silicio poroso desarrolladas sobre un sustrato de silicio. La pila multicapa se hace servir como detector, filtro interferencial o reflector.

El documento JP-02031204 da a conocer un método para realizar una batería solar de semiconductores del grupo III-V sobre un sustrato de silicio. Para lograr una mayor eficacia de conversión fotoeléctrica de esta batería solar, se hace que la superficie o el sustrato de silicio sea poroso antes del crecimiento del semiconductor del grupo III-V. Se logra la mayor eficacia de conversión fotoeléctrica haciendo que en el semiconductor del grupo III-V haya una transposición y una tensión residual menores y menos defectos reticulares.

Objetivos de la invención

Un objetivo de la invención consiste en lograr un confinamiento de la luz en un dispositivo optoelectrónico de película delgada cristalina que se forma sobre un sustrato contenedor de Si con el fin de incrementar la eficacia de este dispositivo. Son materiales típicos de la película delgada el Si, el Ge, el SiGe y otros materiales de compuestos III-V.

Otro objetivo de la invención consiste en lograr este confinamiento de la luz sin un deterioro sustancial de la calidad del material de la película delgada y sin incrementar sustancialmente la complejidad del proceso.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para fabricar un dispositivo optoelectrónico de película delgada según la reivindicación 1.

En un aspecto de la invención, se da a conocer un dispositivo optoelectrónico de película delgada sobre un sustrato contenedor de Si. Particularmente, esta película delgada es una capa de semiconductor cristalino. La película delgada puede ser, por ejemplo, monocristalina o policristalina. Para incrementar la eficacia de este dispositivo, se aplica una capa porosa entre la película delgada y el sustrato. Esta capa porosa, preferentemente silicio, presenta propiedades tanto de reflexión de la luz como de difusión de la luz, dando origen de este modo a un confinamiento de la luz en la película delgada. Además de las ventajas ópticas, la capa porosa también puede actuar como capa barrera, lo cual evita la difusión de impurezas desde un sustrato hacia la capa de semiconductor depositada. Esto resulta ventajoso especialmente en el caso de sustratos de bajo coste y, por lo tanto, impuros. Esta actividad de capa barrera es debida a la extracción (*gettering*) de impurezas en la gran superficie porosa interna, aunque puede ser un resultado también de otros fenómenos.

Particularmente, se da a conocer un dispositivo optoelectrónico de película delgada sobre un sustrato contenedor de silicio, conductor, que comprende:

- una capa porosa de silicio sobre dicho sustrato, presentando dicha capa porosa de silicio propiedades tanto de difusión de la luz como de reflexión de la luz;
- una capa no porosa sobre dicha capa porosa de silicio; y
- por lo menos una primera región y por lo menos una segunda región en dicha capa no porosa, actuando preferentemente dicha primera región de un primer tipo de conductividad como absorbente de luz, presentando dicha segunda región una conductividad de un segundo tipo, diferente a dicho primer tipo de conductividad, para el contacto con dicho dispositivo optoelectrónico de película delgada.

Preferentemente, dicha capa no porosa es una capa de semiconductor no poroso.

Según una forma de realización preferida, dicho semiconductor no poroso puede ser una capa cristalina.

De acuerdo con una segunda forma de realización, dicha capa de semiconductor no poroso puede ser una capa elemental.

Según una tercera forma de realización, dicha capa de semiconductor no poroso se puede realizar con un elemento del grupo IV.

Preferentemente, dicho dispositivo comprende por lo menos tres regiones:

- una primera región de un primer tipo de conductividad y que tiene un nivel de dopaje,
- una segunda región de un segundo tipo de conductividad dentro de dicha región, y
- una tercera región de dicho primer tipo de conductividad y que es de un nivel de dopaje mayor que el nivel de dopaje de dicha primera región, no estando en apoyo dicha tercera región con dicha segunda región.

Preferentemente, dicha capa porosa tiene una porosidad que varía gradualmente desde un lugar, preferentemente la parte inferior de la capa, a otro lugar, preferentemente la parte superior de la capa. Dicha capa porosa puede contener también una pluralidad de capas porosas con una porosidad diferente.

Según un ejemplo no reivindicado, dicho dispositivo puede tener además una segunda capa de un medio poroso en/o sobre dicha capa no porosa.

Dicha segunda capa puede ser una capa porosa de silicio o una capa dieléctrica porosa.

Dicha capa dieléctrica porosa puede ser una capa de nitruro de silicio.

La presente invención se refiere también al uso de una secuencia de capas según se ha descrito anteriormente en la presente memoria para realizar un dispositivo optoelectrónico de película delgada sobre un sustrato contenedor de silicio, conductor, en el que se logra un confinamiento óptico.

La capa porosa de Si tiene un grosor en el intervalo comprendido entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$. La porosidad tiene un valor típicamente de entre 20% y 70%. Esta porosidad se puede precisar dependiendo de si el rendimiento deseado es la eficacia global del dispositivo. Un incremento de porosidad produce un mejor confinamiento de luz que es beneficioso para la eficacia aunque una reducción de la calidad del material de la capa de semiconductor lo cual es perjudicial para la eficacia. Además, en la porosidad pueden influir los tratamientos térmicos subsiguientes, por ejemplo, durante la formación de la capa de semiconductor. Particularmente, si se aplican temperaturas por encima de aproximadamente 750°C , en la capa porosa de silicio se pueden producir volatilización y engrosamiento. Son ejemplos de capas de semiconductor, capas de silicio, Ge, SiGe u otros materiales de compuestos III-V.

En un ejemplo no reivindicado de la invención, la capa porosa de silicio comprende partes porosas de silicio y partes conductoras en columnas, formando dichas partes conductoras en columnas conexiones conductoras entre el sustrato y la capa semiconductora. Particularmente, estas partes conductoras en columnas forman conexiones conductoras entre el sustrato y la primera región de la capa semiconductora; presentando dicho sustrato el mismo tipo de conductividad que dicha primera región, que es o bien del tipo n ó bien del tipo p, y estando provisto de un contacto dicho sustrato. El sustrato es preferentemente un sustrato de silicio altamente dopado. Las partes en columnas también pueden resultar ventajosas para lograr una mejor cristalinidad de la capa semiconductora proporcionando núcleos de crecimiento cristalino.

En la reivindicación 1 se da a conocer un método para fabricar un dispositivo optoelectrónico de película delgada sobre un sustrato contenedor de silicio, conductor.

La calidad de la capa no porosa desarrollada depende tanto de la porosidad de la capa porosa inicial como de la temperatura de crecimiento. Particularmente, si se aplican temperaturas por encima de aproximadamente 750°C , en la capa porosa de silicio se pueden producir volatilización y engrosamiento.

La porosidad de la capa porosa inicial está en el intervalo comprendido entre 20% y 70%, mientras que la temperatura durante la etapa subsiguiente de crecimiento está preferentemente por debajo de aproximadamente 750°C . La capa porosa de silicio se puede formar exponiendo el sustrato a un tratamiento electroquímico o un tratamiento químico o una electroerosión.

En un ejemplo no reivindicado, la capa porosa de Si se forma mediante un tratamiento electroquímico, particularmente, mediante anodizado electroquímico, por ejemplo, en un electrolito basado en HF. El grosor obtenido de la capa porosa de silicio depende del tiempo de anodizado y, típicamente, está en el intervalo de entre $0,1\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$. El sustrato es preferentemente un sustrato de Si altamente dopado que tiene una conductividad o bien del tipo n o bien del tipo p. La capa porosa de silicio formada puede comprender partes porosas de silicio y partes conductoras en columnas, formando dichas partes conductoras en columnas conexiones conductoras entre el sustrato y la primera región de la capa porosa; presentando dicho sustrato y dicha primera región el mismo tipo de conductividad.

En un ejemplo no reivindicado, antes de la formación de la capa porosa de silicio, se forma sobre el sustrato una capa de máscara con patrón incorporado para definir de este modo por lo menos una primera área y por lo menos una segunda área en el sustrato, estando descubierta dicha primera área, estando cubierta con dicha capa de máscara dicha segunda área; a continuación, se forma dicha capa porosa de silicio sobre dicha primera área, y dicha capa de máscara se retira de dicha segunda área; a continuación, se desarrolla una capa no porosa sobre dicha segunda área y sobre dicha capa porosa de silicio, creando de este modo dichas partes conductoras en columnas.

En un ejemplo no reivindicado, se da a conocer un método en el que la capa no porosa es una capa de Si ó de Ge ó SiGe ó de un compuesto III-V, que se desarrolla por medio de una deposición química de vapor o una deposición física de vapor o una epitaxia por haces moleculares.

En otra forma de realización de la invención, se da a conocer un método en el que el sustrato no se usa para el contacto con el dispositivo. Particularmente, el sustrato puede presentar un dopaje bajo o no estar dopado y/o estar aislado con respecto a la capa semiconductora. En cambio, según este método, se forma por lo menos una tercera región en dicha primera región para contactar con dicha primera región, estando aislada dicha tercera región con respecto a dicha segunda región y presentando el mismo tipo de conductividad que dicha primera región.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa una estructura multicapa de Si/Si poroso/Si según una forma de realización de la invención. La estructura comprende un sustrato (1) de Si, una capa semiconductora (3) de Si y una capa porosa (2) de Si entre el sustrato y la capa semiconductora. En la Fig. 1 a) la capa porosa presenta solamente propiedades de reflexión de la luz, mientras que en la Fig. 1 b) la capa porosa presenta propiedades tanto de reflexión de la luz como de difusión de la luz.

La Figura 2 representa datos simulados de la reflectancia con respecto a la longitud de onda. Estos datos de simulación se obtienen a partir de una simulación especular en la que la capa porosa de silicio actúa solamente como reflector y no como difusor. Se observa un claro patrón (4) de interferencia y una reflectancia total para la estructura multicapa (como en la Fig. 1 a)) que es mayor que la reflectancia de un sustrato puro (5) de Si (sin capa porosa de Si), tal como se indica mediante la parte más grande de la curva de reflectancia situada sobre la curva de reflectancia del Si (área rayada). (6).

La Figura 3 representa, según una forma de realización de la invención, datos medidos de la reflectancia con respecto a la longitud de onda. Se representan los datos (7) de mediciones de la estructura multicapa según se representa en la fig.1 así como la curva (8) de reflectancia del Si.

La Figura 4 representa, según una forma de realización de la invención, datos de mediciones de la reflectancia de la capa porosa de silicio para diferentes tratamientos térmicos.

La Figura 5 representa imágenes de XTEM de una estructura multicapa de Si-Si poroso-Si en la que la deposición de la capa semiconductora de Si por encima de la capa porosa de Si se realizó usando una CVD a diversas temperaturas y a valores diferentes de la porosidad.

En la fig. 5a) la deposición se realiza a 725°C con una porosidad inicial de 20%.

En la fig. 5b) la deposición se realiza a 725°C con una porosidad inicial de 60%.

En la fig. 5c) la deposición se realiza a 800°C con una porosidad inicial de 60%.

La Figura 6 presenta, según una forma de realización de la invención, una tabla de algunas velocidades de deposición de Si (usando DCS como fuente) sobre PS y sobre Si

La Figura 7 representa una sección transversal de una célula solar, según una forma de realización de la invención.

La Figura 8 representa datos medidos del IQE tanto de la célula solar representada en la figura 7 como según una forma de realización de la invención, es decir, la célula realizada de silicio epitaxial sobre poroso (19) así como datos de mediciones de una célula solar similar (20) de epitaxial sobre Si (sin capa porosa).

La Figura 9 es una representación esquemática de la presencia de un difusor de superficie frontal según una forma de realización preferida de la presente invención.

La Figura 10 muestra un análisis IQE que revela un aumento de la respuesta de un dispositivo según una forma de realización preferida de la presente invención cuando hay presente una capa de superficie de nitruro porosa.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describe detalladamente la presente invención en relación con los dibujos adjuntos. No obstante, es evidente que un experto en la materia puede idear otras diversas formas de realización equivalentes u otras maneras de poner en práctica la presente invención, quedando limitados el espíritu y el alcance de la presente invención únicamente por los términos de las reivindicaciones adjuntas.

Según una forma de realización de la invención, se incorpora una capa porosa de silicio en un dispositivo optoelectrónico de película delgada, dando origen de este modo a un confinamiento de la luz en la película delgada. Para lograr un mayor impacto sobre la eficacia de este dispositivo optoelectrónico, esta capa porosa de silicio ha de presentar propiedades tanto de reflexión de la luz como de difusión de la luz. Además de las ventajas ópticas, la capa porosa también puede actuar como capa barrera, que evita la difusión de impurezas desde un sustrato hacia la capa semiconductora depositada. Esto resulta ventajoso especialmente en el caso de sustratos de bajo coste y, por lo tanto, impuros. Esta actividad de capa barrera es debida a la extracción de impurezas en la gran superficie porosa interna, aunque puede ser un resultado también de otros fenómenos.

La función de extracción de esta capa porosa es más eficaz en el caso de que la capa porosa se realice en forma de una capa sin interrupciones. En tal caso, una forma de realización ventajosa de la presente invención incluye un dispositivo optoelectrónico sobre un sustrato contenedor de silicio, conductor, incluyendo dicho dispositivo una secuencia de capas, comprendiendo dichas capas por lo menos:

- una capa de un medio poroso, preferentemente silicio poroso, sobre dicho sustrato, presentando dicha capa porosa propiedades tanto de difusión de la luz como de reflexión de la luz;
- una capa no porosa sobre dicha capa porosa, en la que se crean por lo menos tres regiones:
 - una primera región de un primer tipo de conductividad y que presenta un nivel de dopaje,

- una segunda región de un segundo tipo de conductividad dentro de dicha región, y
- una tercera región de dicho primer tipo de conductividad y que es de un nivel de dopaje mayor que el nivel de dopaje de dicha primera región, no estando en apoyo dicha tercera región con dicha segunda región.

5

Dicho dispositivo, en una forma de realización ilustrativa, se puede realizar de la manera siguiente. Se realiza una capa porosa continua sobre un sustrato de silicio según una de las técnicas descritas posteriormente en la presente memoria. Una capa de silicio cristalino se deposita o se desarrolla epitaxialmente sobre la capa porosa de silicio. Este semiconductor cristalino se puede dopar a un nivel del orden de $5 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ dopantes de tipo p (boro) o de tipo n (fósforo) mediante una técnica de difusión. Este es un nivel de dopaje medio que también se puede lograr mientras se deposita o desarrolla la capa de silicio cristalino sobre la capa porosa de silicio. Este nivel medio de dopaje proporciona una primera región de un primer tipo de conductividad en la capa de silicio cristalino. Se fabrican regiones altamente dopadas (nivel de dopaje del orden de entre 10^{18} y $10^{19}/\text{cm}^3$ ó mayor) mediante difusión en esta primera región.

15

De esta manera se realizan una segunda región del tipo de conductividad opuesto al de la primera región y una tercera región del mismo tipo de conductividad que la primera región. Con la ayuda de técnicas de litografía óptica, se logra que la segunda y la tercera regiones estén separadas entre sí. La segunda y la tercera regiones quedan envueltas dentro de dicha primera región.

20

Para evaluar las propiedades ópticas de la capa porosa de silicio, como ejemplo, se realiza una comparación entre características de reflectancia simuladas y medidas de una estructura multicapa típica (fig. 1) que comprende un sustrato (1) de Si, una capa semiconductor (3) de Si y una capa porosa (2) de Si entre el sustrato y la capa semiconductor. Si la capa porosa dispersa la luz reflejada (fig. 1b)), es decir, actúa al mismo tiempo como reflector de luz y como difusor de luz, una gran parte de la luz vuelve a la superficie de la capa semiconductor fuera del cono de escape y, por lo tanto, permanece dentro de la capa semiconductor de Si, dando origen a una menor reflectancia total en comparación con una simulación especular (fig. 1a)) en la que la capa porosa de silicio actúa solamente como reflector de luz y da origen principalmente a un acoplamiento hacia fuera de la luz reflejada en la superficie frontal. En la fig. 2 se muestran datos de simulaciones, usando el grosor de la capa según se obtiene a partir de una XTEM. Estos datos de simulaciones se obtienen a partir de una simulación especular en la que la capa porosa de silicio solamente actúa como reflector y no como difusor. Se observa un claro patrón (4) de interferencia y una reflectancia total para la estructura multicapa que es mayor que la reflectancia de un sustrato puro (5) de Si (sin capa porosa de Si), tal como se indica mediante la parte más grande de la curva de reflectancia situada sobre la curva de reflectancia del Si (área rayada) (6).

35

Estos datos simulados se deben comparar con curvas medidas según se representa en la fig. 3. En el caso medido, se observa también una interferencia, lo cual indica que la capa porosa sigue presente (fig. 3) y afecta a la característica de la reflectancia. No obstante, la situación real (7) difiere con respecto a la simulada en relación con la reflectancia total que es menor en comparación con el caso simulado ya que el área de la reflectancia total por encima y por debajo de la curva de reflectancia del Si es comparable. En otras palabras, la luz queda confinada en la capa semiconductor y, por lo tanto, es evidente que la capa porosa de Si también actúa como difusor de luz. La reflectancia total ("promedio") medida se aproxima a la reflectancia (8) del Si que es el límite inferior correspondiente a la situación en la que se mide únicamente la luz de la primera reflexión aire-Si.

45

A continuación en la presente memoria se explica la metodología usada para las simulaciones especulares que explican el confinamiento óptico de la invención.

La Fig. 2 representa la reflectancia simulada de forma especular de una superficie de Si y de una estructura de Si epitaxial sobre poroso, considerando una porosidad remanente de 60%. Tal como se ha mencionado anteriormente en la presente memoria, en la Fig. 3 se muestra la reflectancia medida de la estructura de Si epitaxial sobre poroso. La reflectancia especular de las estructuras de las diferentes capas se calcula a partir de las ecuaciones generales de Fresnel que son bien conocidas por los expertos en la materia (E.D. Palik, "Handbook of optical constants of solids", libro publicado por la *Academic Press*, págs. 18 a 34 (1985)). Los cálculos de la reflectancia especular se realizan usando el software "Multilayer_Pro" desarrollado por IMEC, que se basa en estas ecuaciones de Fresnel. Los cálculos no tienen en cuenta la absorción o la dispersión del índice de refracción con respecto a la longitud de onda en relación con la capa porosa de silicio.

55

La reflectancia promedio de 400 a 1.200 nm para la estructura de silicio epitaxial sobre poroso es mayor que la reflectancia del Si (32,0%) en los casos tanto simulado (40,7%) como medido (32,6%). Esto se explica por la reflexión de la luz en la capa porosa enterrada, que da como resultado un componente de reflectancia adicional. La reflectancia promedio es la más alta cuando se simula una capa porosa intermedia del 60% de porosidad (40,7% de reflectancia), ya que la capacidad de reflexión aumenta cuando el medio intermedio difiere ópticamente con respecto al Si más fuertemente.

60

La reflectancia medida (Fig. 3) presenta una amplitud fuertemente reducida de las oscilaciones de interferencia en comparación con el comportamiento de la reflectancia simulado. En la región de las longitudes de onda cortas, la amplitud se podría reducir parcialmente debido a la absorción de la luz que se produce dentro de la capa porosa enterrada, que no se tiene en cuenta en las simulaciones, aunque la reducción de la amplitud está presente durante

65

toda la banda de longitudes de onda. La amplitud reducida y el hecho de que la reflectancia promedio sea menor en comparación con la simulación especular se pueden interpretar como originados a partir de una reflectancia difusa de la luz en la capa porosa intermedia, lo cual daría como resultado un atrapamiento de la luz. No obstante, la amplitud reducida de las oscilaciones en la reflectancia medida podría sugerir también que, durante el crecimiento epitaxial, la porosidad disminuye, lo cual hace que se reduzca la diferencia óptica entre el Si y la capa porosa enterrada. Se puede realizar una aproximación más fiel de la reflectancia medida en el caso de una capa epitaxial sobre una capa porosa con una porosidad inicial del 60% cuando se simula la estructura con una porosidad remanente del 20% solamente. Por lo tanto, la reducción de la amplitud de las oscilaciones de interferencia puede estar en correlación con el efecto de llenado de poros para el cual existe también una evidencia independiente a partir del análisis de Retrodispersión Rutherford. En el caso de una porosidad reducida de solamente el 20% después del crecimiento epitaxial, a partir del modelo de los medios aleatorios se calcula una reflectancia difusa de aproximadamente 10% en la cara porosa del silicio (a una longitud de onda de 800 nm). Un modelo de medios aleatorios para la propagación de la luz en Si poroso se basa en la teoría de la propagación de ondas en medios aleatorios y se aplica para describir los componentes independientes de reflectancia especular y difusa de estructuras que constan de una película delgada de Si por encima de Si poroso.

En otra forma de realización de la invención, como ejemplo, se considera un dispositivo optoelectrónico en particular, es decir, una célula solar (fig. 7), y el flujo detallado del proceso para detallar ese dispositivo optoelectrónico según el método de la presente invención. El material de partida es un sustrato (13) que contiene Si. Según este ejemplo, se selecciona una oblea de silicio de seis pulgadas de conductividad tipo p altamente dopada, con una capa de Si epitaxial de 10 μm por encima. Esta capa epitaxial tiene también una conductividad de tipo p en un nivel $8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$.

Además, según el ejemplo, antes de la formación de una capa porosa de silicio, se forma una capa de máscara con un patrón incorporado en el sustrato, es decir, en la capa epitaxial, para definir de este modo por lo menos una primera área y por lo menos una segunda área en el sustrato. Esta primera área está descubierta, mientras que la segunda área está cubierta con la capa de máscara. Particularmente, como capa de máscara se usa una capa de nitruro. De hecho, en primer lugar las obleas de seis pulgadas se cortaron en dados ya que, para este experimento en particular, el área máxima estaba limitada debido a los requisitos de tamaño para la formación del Si poroso. Particularmente, se crean cuadrados con un área de 5 cm por 5 cm. Se realiza el procesamiento adicional sobre estos cuadrados. Se deposita una capa de nitruro que tiene un grosor de 500 nm. Para dotar de un patrón a esta capa de nitruro, en primer lugar sobre la capa de nitruro se deposita una capa protectora. Esta capa protectora está dotada de un patrón por una secuencia de por lo menos una etapa litográfica y de revelado. A continuación las áreas descubiertas de la capa de nitruro se eliminan por medio de una etapa de HF tamponado durante 11 minutos. Después de esto, se elimina el resto de la capa protectora usando una etapa de enjuague basada en acetona/IPA.

En la siguiente etapa del ejemplo, sobre las áreas descubiertas se forma una capa porosa (14) de Si. Una pequeña parte del sustrato, es decir, las áreas cubiertas que son aproximadamente el 4%, del sustrato no se convierte en Si poroso para proporcionar conexiones conductoras que permiten el uso de una estructura de célula con un contacto posterior. Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante un tratamiento electroquímico o un tratamiento químico o electroerosión. Particularmente, la capa porosa se forma mediante anodizado electroquímico en un electrolito basado en HF. El tiempo de anodizado se ajusta para obtener un grosor de capa de aproximadamente 350 nm. De hecho, se aplica un anodizado de 15 segundos en un electrolito que comprende HF (50%), H_2O y etanol en una relación de 1:1:2. Finalmente, el nitruro se elimina de las segundas áreas.

Si se usa un anodizado electroquímico y/o si se desea realizar el contacto con el dispositivo optoelectrónico a través del sustrato, se usan preferentemente sustratos de Si altamente dopados, como aparecen, ilustrativamente, en el ejemplo. En primer lugar, si se usa un sustrato altamente dopado, entonces no se requiere ningún contacto metálico trasero para el anodizado. La presencia de metal puede ser incompatible con el proceso subsiguiente de crecimiento de la capa semiconductor, especialmente en el caso de que este crecimiento se realice usando una técnica de deposición química de vapor (CVD). En segundo lugar, la formación de una capa porosa Si sobre un material altamente dopado da como resultado Si mesoporoso, que es el tipo preferido de material poroso para el crecimiento por CVD subsiguiente a la vista de la calidad epitaxial de la capa semiconductor desarrollada.

Además, según el ejemplo, se desarrolla una capa semiconductor (15) sobre dicha segunda área y sobre dicha capa porosa de silicio, creando de este modo partes conductoras (16) en columnas en la capa porosa de Si entre la capa semiconductor desarrollada y el sustrato. Particularmente, en primer lugar la superficie de la capa porosa de Si se trata previamente mediante una exposición a una solución basada en HF al 2% durante 15 segundos seguida por un breve enjuague en agua diluida. A continuación, sobre la capa porosa de Si se desarrolla una capa semiconductor cristalina, es decir, una capa de Si, en una herramienta Epsilon-One, que es un reactor epitaxial disponible comercialmente de deposición química de vapor (CVD) de una sola oblea, fabricado por ASM EpiTaxy. El mismo consta de una cámara de cuarzo calentada por lámpara, horizontal, con un susceptor de grafito recubierto con SiC. Unas esclusas de carga y gases muy limpios permiten desarrollar material monocristalino y policristalino epitaxial de alta calidad en una amplia gama de temperaturas. El reactor se hace funcionar a una presión reducida (RP), típicamente 40 torr. Como gas fuente de Si se usa SiH_2Cl_2 (DCS), que se diluye en un flujo de H_2 como gas portador.

La temperatura según el ejemplo es 800°C. El tiempo entre la formación del Si poroso y la carga en el sistema de CVD se mantiene lo más breve posible para evitar el envejecimiento. El proceso de crecimiento es un proceso de una sola etapa. En la primera fase del proceso de crecimiento, se forma la primera región. Esta primera región,

que es la región absorbente, tiene una conductividad de tipo p y comprende una primera y una segunda subcapas. La primera subcapa tiene un grosor de $0,5 \mu\text{m}$ y un nivel de disparidad de $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ y se introduce meramente para actuar como campo superficial anterior eléctrico. La absorción tiene lugar principalmente en la segunda subcapa que tiene un grosor de $2 \mu\text{m}$ y un nivel de impurezas de $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$. En la segunda fase del proceso de crecimiento, se introduce la segunda región con una conductividad de tipo n para el contacto con la célula solar. Esta segunda región tiene un grosor de $0,3 \mu\text{m}$ y un nivel de impurezas de $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

Se ejecuta una serie de ciclos de calentamiento (fig. 4) para evaluar los efectos del tratamiento térmico, durante el crecimiento de la capa semiconductor, sobre las propiedades de la capa porosa Si formada. La reflectancia del Si poroso (9), que depende fuertemente de las características estructurales de la capa porosa Si, permanece prácticamente inalterada después de un recocido térmico en un entorno de H_2 hasta 725°C (10). No obstante, a temperaturas superiores, se produce un engrosamiento de la capa porosa y la capa porosa se volatiliza en el ambiente fuertemente reductor. Como consecuencia, el patrón de interferencia típico en la reflectancia desaparece y la reflectancia (11) se reduce uniformemente en comparación con la reflectancia del Si (12) debido a la superficie dotada de rugosidad. El engrosamiento y la volatilización de la capa porosa durante un tratamiento térmico son dos fenómenos distintos. En este caso, una cuestión importante es si la capa porosa está en contacto directo con el ambiente de H_2 . Un experimento en el que una capa porosa se somete a un tratamiento térmico, una deposición, o una deposición y un tratamiento térmico combinados, revela que el engrosamiento está presente en todos los casos pero que la volatilización únicamente se produce durante el calentamiento ya que en los otros dos casos la capa porosa está cubierta por una etapa protectora de Si. Además, pruebas de calentamiento sobre capas porosas en un ambiente de argón no revelan ningún cambio de la reflectancia hasta 1.000°C , lo cual apunta también al papel perjudicial del H_2 sobre la porosidad durante el recocido especialmente a temperaturas elevadas. Por lo tanto, se evita preferentemente el uso de H_2 como gas portador o, en el caso de que el H_2 esté en el ambiente, se recomiendan temperaturas por debajo de 750°C .

Se obtiene silicio cristalino cuando se aplica CVD térmica sobre una capa de superficie porosa. No obstante, la calidad epitaxial depende tanto de la porosidad de la capa porosa de Si inicial como de la temperatura de deposición (fig. 5). Cuando se realiza la deposición a 725°C , un incremento de la porosidad inicial desde el 20% (Fig. 5a)) hasta el 60% (Fig. 5b)) hace que aumente el número de defectos cristalográficos. La densidad de los defectos aumenta adicionalmente cuando aumenta la temperatura de deposición. Un incremento de la temperatura de deposición hasta 800°C , por ejemplo, para la capa con una porosidad inicial del 60%, da como resultado Si con un nivel elevado de defectos (fig. 5c)). Un análisis adicional (fig. 6) del grosor depositado de la capa Si (usando XTEM) revela que las velocidades de deposición por CVD sobre Si poroso (PS) son comparables a los valores obtenidos sobre Si. Se esperaba que esto fuera así ya que la reflectancia de una estructura de Si sobre Si poroso evoluciona rápidamente hacia la reflectancia del Si. Por lo tanto, no se produce ninguna absorción adicional de luz (lo cual podría incrementar la temperatura del material). Además, los valores para la conductividad térmica del Si poroso de los que se ha informado en la bibliografía, por ejemplo, en "Heat transfer in porous silicon", de V. Lysenko *et al.*, *1st Porous Semiconductors-Science & Technology Conference*, Mallorca, págs. 105 a 106 (*Meeting Abstracts*) (1998), para Si mesoporoso, es decir, $\sim 80\text{-}100 \text{ W/mK}$, son próximos al valor del que se ha informado para el Si 148 W/mK . Por lo tanto, cualquier diferencia de temperatura dentro del dispositivo optoelectrónico será equilibrada rápidamente. Según el ejemplo, una temperatura de 800°C se combina con un ambiente que comprende H_2 , la capa porosa sigue quedando intacta aunque la capa semiconductor de Si desarrollada presenta un nivel fuerte de defectos lo cual influye negativamente en el rendimiento de la célula.

Además, según el ejemplo (fig. 7), después del crecimiento de la capa semiconductor de Si que comprende múltiples subcapas, se forma un contacto metálico de Al (17) en la cara posterior del sustrato mediante evaporación. Se aplica un esquema de pasivación en volumen y superficial de baja temperatura que consiste en una hidrogenación por plasma para la pasivación en volumen y una deposición de nitruro por plasma remoto para la pasivación superficial. Se prosigue con una etapa de sinterización y la formación de un patrón metálico multicapa (18), es decir, 80 nm de Ti, 50 nm de Pd - y $5 \mu\text{m}$ de Ag, sobre la cara frontal del sustrato.

Se presentan algunas de las características de la célula solar formada en el ejemplo. Con fines comparativos, se forma también una célula solar similar sobre un sustrato de Si monocristalino (sin capa porosa de Si). No obstante, no es posible ninguna comparación fundamental en el nivel del rendimiento de la célula debido a que las condiciones de la CVD aplicada en el ejemplo producen Si con un nivel fuerte de defectos en el caso del silicio poroso. (La temperatura era demasiado elevada o se tuvo que prescindir del hidrógeno). La Figura 8 muestra el IQE de las células solares obtenidas de silicio epitaxial sobre poroso (19) y epitaxial sobre Si (20). La baja respuesta de conjunto para la célula epitaxial sobre PS (19) es debida a una baja longitud de difusión en volumen que es una consecuencia de la elevada densidad de defectos tal como se indica claramente mediante un análisis de corriente de oscuridad. Además, simulaciones de la célula epitaxial sobre Si coinciden con las mediciones, mientras que existe un desajuste de aproximadamente 22% en la corriente de cortocircuito entre las mediciones y las simulaciones de la célula epitaxial sobre Si poroso. Este desajuste se atribuye a un aumento de la absorción óptica debido al confinamiento de la luz dentro de la película delgada de Si por encima de la capa porosa. Esto es una indicación clara de que la capa porosa de Si actúa, al mismo tiempo, como reflector y como difusor. La mejora de la calidad del Si desarrollado epitaxialmente conducirá definitivamente a una estructura de célula con un mejor rendimiento. Se pueden usar también temperaturas de deposición menores y mayores. Las temperaturas pueden estar comprendidas entre 400°C y 1.200°C . A temperaturas menores ($400/450$ a 800°C) se hace uso de métodos de deposición asistida por plasma con un intervalo óptimo de temperaturas de entre 600 y 800°C , y preferentemente entre 700 y 750°C . A las temperaturas superiores (entre 800 y

ES 2 333 284 T3

1.200°C) se hace uso de métodos de deposición por CVD térmica dentro de un intervalo óptimo de temperaturas de entre 1.000 y 1.100°C.

5 También se pueden materializar otras formas de realización de la invención. En algún lugar de la capa no porosa (3) o por encima de la capa no porosa (3) sobre dicha capa porosa (2) de silicio, se puede aplicar una capa (102) del mismo medio poroso o de otro, preferentemente, un medio dieléctrico. Esta última capa aleatoriza o difunde la luz entrante. Como consecuencia, la luz entra en la capa semiconductor activa (3) de una manera difusa. Esto es beneficioso desde el punto de vista de una longitud potenciada del camino óptico durante la primera pasada a través de la capa semiconductor (3). Adicionalmente, la reflectancia en la capa porosa sobre el sustrato aumenta cuando la luz llega de una manera oblicua.

15 Esta capa superior de medio poroso puede constar de una capa de nitruro que se obtenga mediante deposición potenciada por plasma a baja temperatura (por ejemplo, entre 150 y 350°C). También puede ser el resultado de un ataque químico poroso de la superficie superior de la capa semiconductor activa. La capa de medio poroso también puede estar presente en la capa semiconductor.

20 Según otra forma de realización, se puede fabricar una capa porosa (2) que tenga una porosidad superior e inferior diferente, al mismo tiempo que cambiando continuamente las condiciones del ataque químico durante la formación. Una estructura de capa porosa de silicio gradual de este tipo es favorable ya que la porosidad superior más baja permite depositar una capa semiconductor epitaxial (3) de alta calidad, mientras que la porosidad de masa más alta garantiza que la capa porosa presente un comportamiento suficientemente fuerte de difusión de la luz y reflexión de la luz.

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar un dispositivo optoelectrónico de película delgada sobre un sustrato contenedor de silicio, conductor, que comprende las etapas de desarrollar una secuencia de capas, que incluyen por lo menos las etapas siguientes:

- a) formar una capa porosa (2) de silicio sobre dicho sustrato (1) de tal manera que dicha capa porosa de silicio actúe como difusor de luz y como reflector de luz; presentando dicha capa porosa una porosidad en el intervalo comprendido entre 20% y 70% y un grosor en el intervalo comprendido entre 0,1 micra y 1 micra;
- b) desarrollar, a una temperatura inferior de 750°C, una capa semiconductor no porosa (3) sobre dicha capa porosa de silicio, comprendiendo dicha capa no porosa por lo menos una primera región y por lo menos una segunda región que se forman en dicha capa no porosa, dicha primera región de un primer tipo de conductividad, dicha segunda región de un segundo tipo de conductividad, diferente de dicho primer tipo de conductividad,

y siendo tal dicha secuencia de capas que, en dicho dispositivo, se logra un confinamiento óptico.

2. Método según la reivindicación 1, en el que dicha primera región de un primer tipo de conductividad está actuando como absorbente de luz.

3. Método según la reivindicación 1, en el que dicha capa semiconductor no porosa se realiza con silicio, germanio, SiGe.

4. Método según la reivindicación 1, en el que dicha capa semiconductor no porosa se desarrolla por medio de deposición química de vapor.

5. Método según la reivindicación 1, en el que dicha capa porosa de silicio se forma exponiendo el sustrato a un tratamiento electroquímico o un tratamiento químico o electroerosión.

6. Método según la reivindicación 1, en el que, en dicha primera región, se forma por lo menos una tercera región para el contacto con dicha primera región, estando aislada dicha tercera región con respecto a dicha segunda región y presentando el mismo tipo de conductividad que dicha primera región.

Figura 1

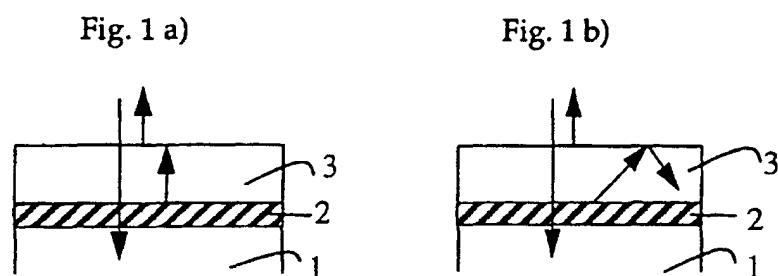


Figura 2

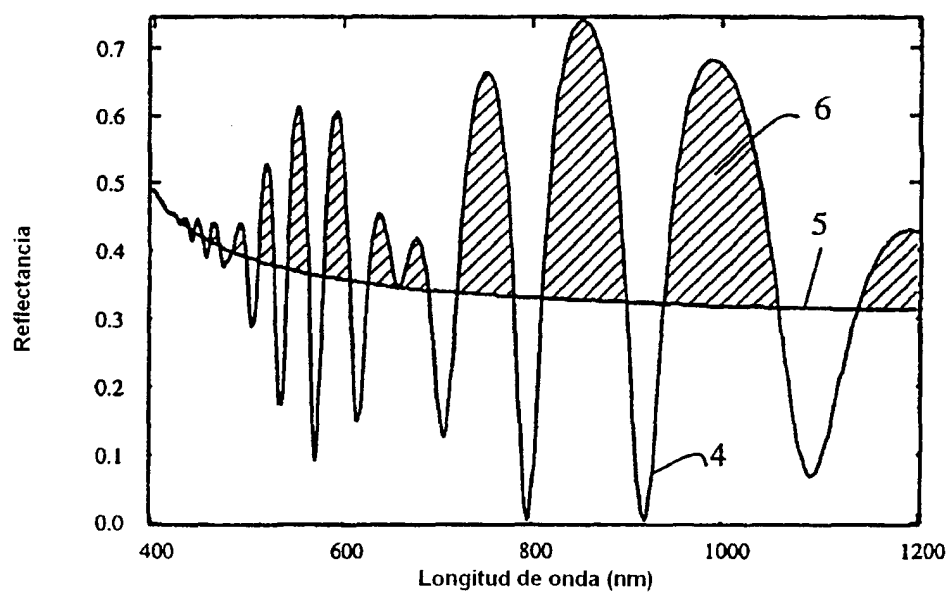


Figura 3

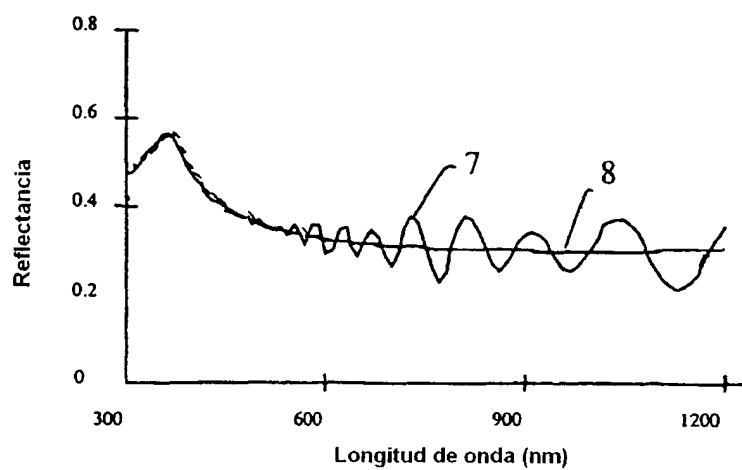


Figura 4

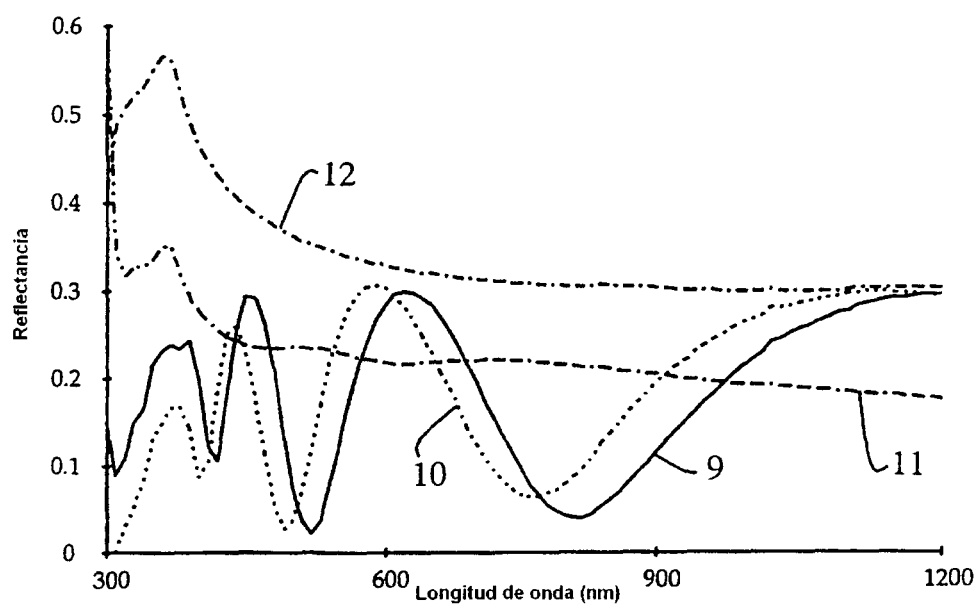


Figura 5

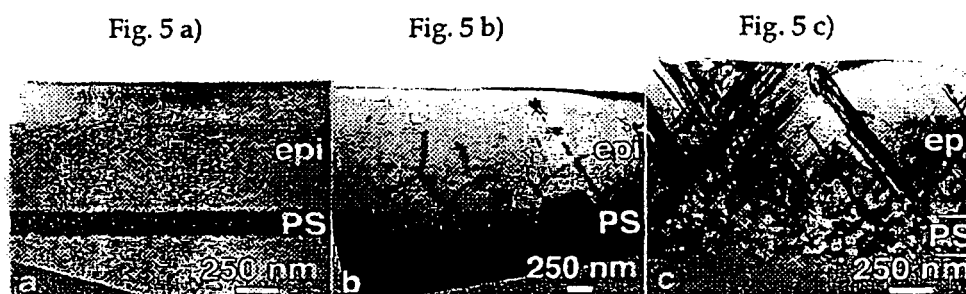


Figura 6

Temperatura (°C)	CVD sobre Si (nm/min)	CVD sobre PS (nm/min)
725 °C	4 - 8	11
800 °C	60 - 100	100
850 °C	200	

Figura 7

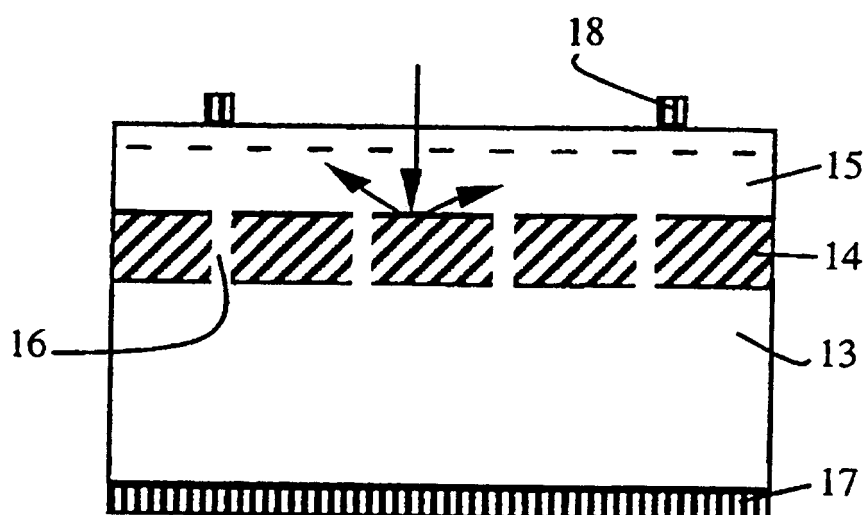
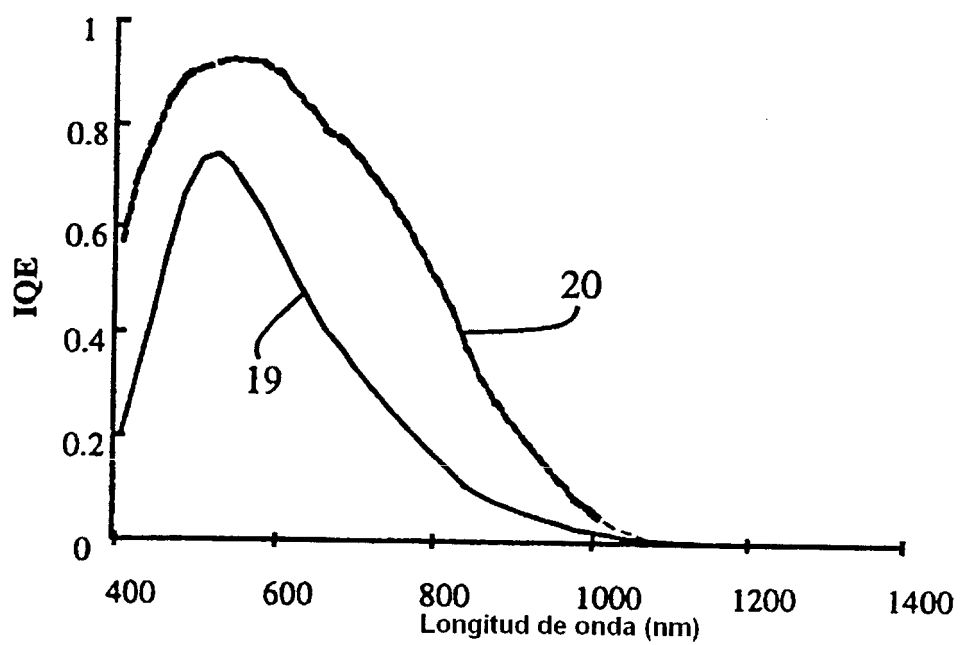


Figura 8



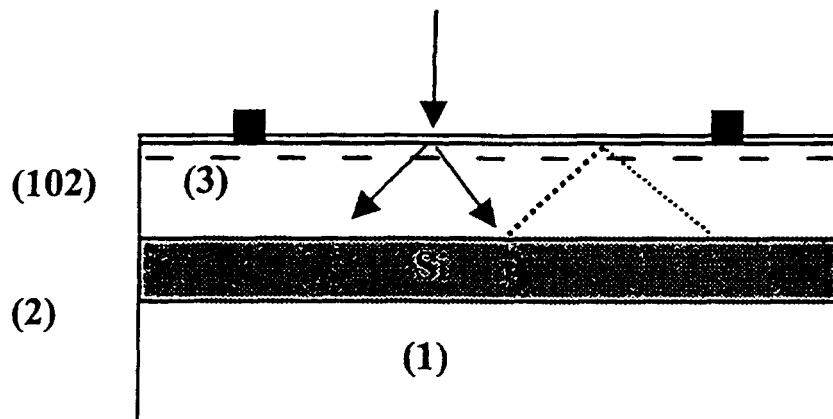


Figura 9

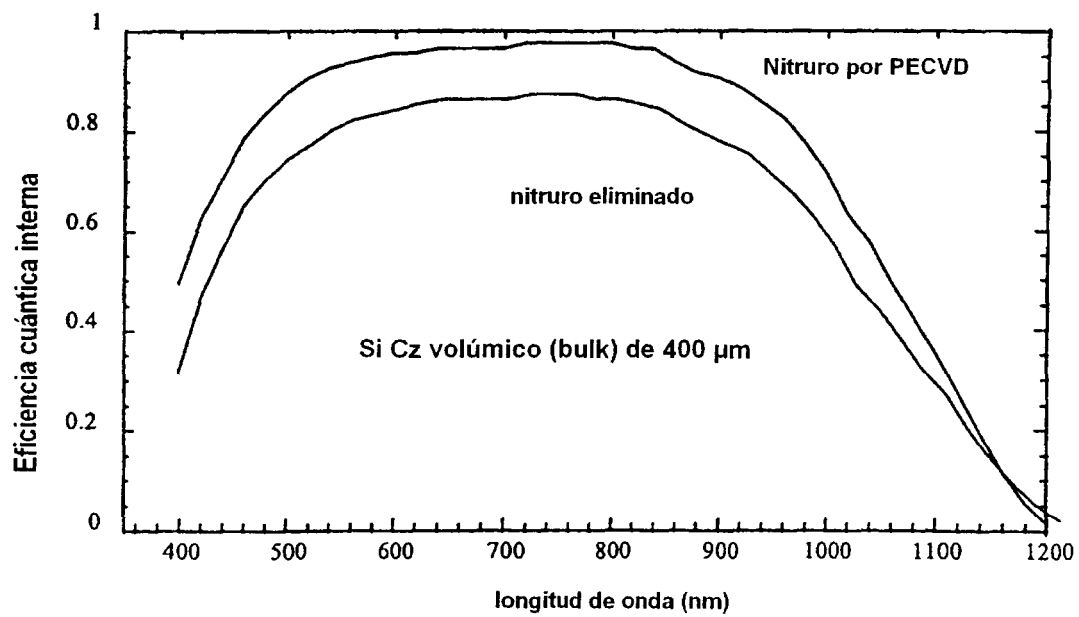


Figura 10