



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 715**

51 Int. Cl.:
C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01936062 .7**
86 Fecha de presentación : **08.03.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1264000**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.12.2002**

54 Título: **Procedimiento para la deposición de un sustrato con capas de silicio amorfas hidrogenadas.**

30 Prioridad: **10.03.2000 DE 100 11 857**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2008

73 Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.**
Hansastraße 27C
80686 München, DE

72 Inventor/es: **Szyszka, Bernd;**
Klages, Claus-Peter;
Jiang, Xin y
Jung, Thomas

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 306 715 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la deposición de un sustrato con capas de silicio amorfas hidrogenadas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de un sustrato con capas de silicio amorfas hidrogenadas. Las capas de silicio de este tipo se usan en particular en el campo de las células solares.

10 Para la fabricación de capas de silicio amorfas hidrogenadas, las llamadas capas de a-Si:H, se conocen distintos procedimientos que parten de un compuesto de silicio volátil o de silicio sólido [1]. Cuando se parte de compuestos de silicio volátiles, como por ejemplo silano SiH₄ o disilano Si₂H₆, que están activados por un plasma, fotones o alambres calientes, se habla de un procedimiento CVD (Chemical Vapour Deposition). Cuando se parte de silicio sólido, son adecuados los llamados procedimientos PVD (Physical Vapour Deposition), como por ejemplo la pulverización catódica reactiva (sputtering). Las propiedades estructurales y electrónicas de las capas de a-Si:H que se pueden conseguir dependen en estos casos fuertemente de las condiciones de fabricación, puesto que el a-Si:H es un material metaestable.

15 Las capas de silicio amorfas hidrogenadas, que se han fabricado mediante pulverización catódica reactiva, como por ejemplo pulverización catódica de alta frecuencia, presentan generalmente una mayor concentración de defectos y propiedades fotoeléctricas peores que las capas que se han obtenido mediante una deposición CVD activada por plasma (PACVD). Esto se ha comprobado por ejemplo con ayuda del producto de movilidad-vida útil de los portadores minoritarios y mayoritarios de carga para capas obtenidas mediante pulverización catódica o deposición activada por plasma.

20 Sólo al usar llamadas disposiciones de triodos, que están basadas en una separación de la generación de plasma y del procedimiento de pulverización catódica, se consiguieron mejores propiedades de las capas. No obstante, para conseguir propiedades de capas de alta calidad un procedimiento de este tipo queda limitado a densidades de potencia reducidas en el blanco, de modo que resultan coeficientes de deposición reducidos, que sólo son del orden de 1 A/s.

25 También para los procedimientos PACVD establecidos para la deposición de capas de silicio amorfas hidrogenadas es conocido que elevadas densidades de potencia conducen a una disociación poco favorable del gas reactivo SiH₄. Las muestras fabricadas en estas condiciones presenten una elevada parte de SiH₂, que perjudica las propiedades optoelectrónicas de las capas y que puede identificarse con ayuda de las bandas de absorción en el espectro IR con $k = 2100 \text{ cm}^{-1}$.

30 Para la fabricación de células solares, uno de los campos de aplicación más importantes para capas de silicio amorfas hidrogenadas, se usa hoy día sobre todo PACVD de alta frecuencia. No obstante, este procedimiento presenta graves inconvenientes. En primer lugar, el coeficiente de deposición que se ha conseguido hasta la fecha para capas de buena calidad sólo es de 0,3 - 0,5 nm/s, lo cual supone elevados costes de fabricación. Un segundo inconveniente del procedimiento está en que requiere fuentes especialmente volátiles y en la mayoría de los casos muy tóxicas, como diborano o fosfina para fabricar capas con dopaje tipo p o n para la fabricación de células solares. Un tercer inconveniente es que no es compatible con un procedimiento en línea como es usual, por ejemplo, para la fabricación del electrodo transparente conductor. Por lo tanto, la deposición de a-Si:H tiene habitualmente lugar en un procedimiento discontinuo (batch) separado.

35 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, indicar un procedimiento para el recubrimiento de sustratos con capas de silicio amorfas hidrogenadas que evite los inconvenientes arriba indicados y que permita buenas capas de a-Si:H en un procedimiento en línea.

40 Este objetivo se consigue mediante el procedimiento según la reivindicación 1 y el uso según la reivindicación 17. En las reivindicaciones subordinadas se indican variantes ventajosas del procedimiento según la invención.

45 Según la invención, en el procedimiento propuesto se alimenta un gas de pulverización catódica y un gas reactivo a una fuente de pulverización catódica por flujo de gas. La fuente de pulverización catódica por flujo de gas presenta un blanco que contiene silicio. Dado el caso, el blanco puede estar dopado, por ejemplo con boro o fósforo.

50 Los iones generados en la fuente de pulverización catódica pulverizan ahora el blanco y provocan al mismo tiempo una descomposición de plasma y una activación en fase gaseosa del gas reactivo. Este flujo de gas fluye ahora por la fuente de pulverización catódica por flujo de gas y se calienta después de salir de la misma aún antes de llegar al sustrato.

55 Entre la fuente de pulverización catódica por flujo de gas y el sustrato puede alimentarse otro gas reactivo.

60 Sorprendentemente se ha detectado que las propiedades de capas de las capas de silicio amorfas hidrogenadas son considerablemente mejores cuando se usa una deposición combinada por pulverización catódica (sputtering)/PACVD con fuentes de cátodo hueco para la pulverización catódica reactiva de silicio y para la descomposición de plasma, p.ej. en una atmósfera Ar/H₂/SiH₄. Esto se refiere en particular a las propiedades respecto a un gap τc más elevado, un producto $\mu \times \tau$ más elevado y una relación más elevada de las conductividades en luz/oscuridad. En comparación con la PECVD convencional, el coeficiente de deposición es claramente mayor ($> 1 \text{ nm/s}$) y es posible realizar el dopaje

ES 2 306 715 T3

in situ de las capas mediante pulverización catódica por flujo de gas de un blanco Si dopado. Teniéndose en cuenta los aspectos económicos del proceso, es por lo tanto sumamente interesante depositar a-Si:H de buena calidad mediante un procedimiento combinado de CVD asistida por plasma y un procedimiento de pulverización catódica, puesto que un procedimiento combinado de este tipo permite un elevado coeficiente de crecimiento además de poderse prescindir de fuentes tóxicas para el dopaje.

Por lo tanto, según la invención se ha detectado que pueden evitarse los inconvenientes de los procedimientos PVD y de los procedimientos CVD para la fabricación de capas de silicio amorfas hidrogenadas, si la capa se deposita en gran parte mediante la descomposición de plasma mediante descarga de cátodo hueco. Para la descomposición de plasma para la deposición de a-Si:H, la descarga de cátodo hueco, que en otros casos se usa para la pulverización catódica por flujo de gas, se usa para la generación de plasma. Es decir, el cátodo hueco sirve como fuente de iones para la descomposición de plasma. De forma ventajosa aquí se generan sobre todo radicales de SiH₃ en lugar de SiH₂, como es el caso en el estado de la técnica. La pulverización catódica por flujo de gas es un procedimiento caracterizado por un transporte especial de los átomos pulverizados de la superficie del blanco o, como en la presente invención, por especies de gas activadas por plasma. Puede usarse para ello una instalación de pulverización catódica de cátodo hueco. La instalación de pulverización catódica de cátodo hueco presenta un cátodo hueco de material blanco. Los átomos pulverizados o las especies de gas activadas termalizan, por lo tanto, en el interior del cátodo hueco y son transportadas hacia fuera del cátodo hueco mediante una corriente de gas, por ejemplo una corriente de gas inerte o, como en la presente invención, una corriente mixta de gas inerte/gas reactivo depositándose en un sustrato que se encuentra delante del mismo. Debido a este transporte convectivo de los átomos pulverizados y la presión de trabajo relativamente elevada, habitualmente > 10 Pa, mientras que los procedimientos de pulverización catódica se realizan en otros casos con ≤ 1 Pa, pueden obtenerse otras propiedades de las capas que en los procedimientos de pulverización catódica habituales. Por ejemplo, prácticamente no tiene lugar ningún bombardeo de la capa con partículas neutras energéticas, reflejadas por el blanco.

En el presente caso, en el que se pulveriza silicio en una mezcla de argón y dado el caso hidrógeno, también ha de contarse con la reacción de átomos de silicio con átomos de hidrógeno obteniéndose radicales SiH_n (n = 1...3). La pulverización catódica por flujo de gas está descrita más detalladamente en el documento DE 42 35 953 A1, que fue presentada por la presente solicitante.

Para permitir un procedimiento de pulverización catódica DC para el dopaje, el material blanco puede presentar una cierta conductividad; por lo general basta con una conductividad específica de > 0,1 S/cm. De ello resulta que basta ya con un dopaje muy reducido del silicio con boro (10¹⁵ cm⁻³) o fósforo (4x 10¹⁴ cm⁻³) para hacer que el material sea suficientemente conductivo a temperatura ambiente (300 K). En particular, para el dopaje con boro es válido que las concentraciones de este orden de magnitud aún no tienen efectos en la movilidad de los huecos en el a-Si:H [4]. Para la deposición de las capas con dopaje tipo p o n, en la mayoría de los casos se dopan blancos Si con mayores contenidos de boro o fósforo. Al usar un blanco dopado, se evita el uso de precursores de agentes de dopaje tóxicos, como por ejemplo diborano o fosfina. Como alternativa puede estar previsto un calentamiento del blanco, preferiblemente a temperaturas de aprox. 250 a 300°C, para conseguir mediante la activación térmica que también un silicio intrínseco sea suficientemente conductivo.

Los resultados descritos en el siguiente ejemplo de realización muestran que el procedimiento combinado de PECVD/pulverización catódica por flujo de gas es adecuado para la fabricación de sistemas de capas de a-Si:H de alta calidad para aplicaciones optoelectrónicas. Los sistemas de capas de a-Si:H fabricados según la invención presentan en comparación con las muestras fabricadas de forma convencional unas propiedades eléctricas superiores. Para ello son determinantes las características especiales del procedimiento combinado. El procedimiento puede entenderse como procedimiento de deposición en plasma remoto, de modo que se suprimen los daños de la capa creciente inevitables en los procedimientos de pulverización catódica convencionales por especies energéticas. Al mismo tiempo se mantiene un bombardeo iónico intenso, de baja energía de la capa creciente debido a la elevada densidad de plasma del procedimiento de pulverización catódica por flujo de gas, de modo que se favorece el crecimiento de capas de a-Si:H de alta densidad y bien reticuladas. La energía de las partículas puede ajustarse también mediante la aplicación de una tensión bias al sustrato.

En el procedimiento según la invención tampoco se observa una integración de SiH₂ como es conocido en los procedimientos PACVD del estado de la técnica. Gracias a ello, el procedimiento según la invención supera también la delimitación de la densidad de potencia y, por lo tanto, del coeficiente de deposición en la fabricación de sistemas de capas de a-Si:H, que hasta la fecha ha sido problemática.

A continuación, se indicarán unos ejemplos del procedimiento según la invención.

En la figura 1 se muestra en una representación esquemática el recubrimiento mediante el procedimiento según la invención. Se recubre un sustrato 1 mediante una fuente de pulverización catódica por flujo de gas 8. El sustrato 1 obtiene gracias al recubrimiento una capa de silicio 7 amorfa hidrogenada en la cara orientada hacia la fuente de pulverización catódica 8.

La fuente de pulverización catódica por flujo de gas propiamente dicha está formada por un cátodo hueco 2 de material blanco, por ejemplo silicio o silicio dopado con boro o fósforo. Además, en la fuente de pulverización catódica por flujo de gas 8 está dispuesto un ánodo 3, que está conectado eléctricamente con el cátodo 2 mediante una alimen-

ES 2 306 715 T3

tación de tensión. La alimentación de tensión 9 es una alimentación de potencia de corriente continua (alimentación de corriente CC). Además, la fuente de pulverización catódica por flujo de gas 8 presenta una entrada 4 para los gases reactivos, por ejemplo SiH_4 e hidrógeno H_2 y un gas de pulverización catódica, por ejemplo el gas noble argón.

5 En el presente ejemplo se depositaron sistemas de capas de a-Si:H mediante descomposición de plasma y pulverización catódica por flujo de gas a una temperatura del sustrato de 250°C en sustratos de vidrio. En una primera serie, se usaron blancos de silicio de un dopaje reducido con boro con una concentración de boro de $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En una segunda serie se usaron blancos de silicio de gran pureza. Éstos se calentaron térmicamente a aprox. 250°C , por lo que se consiguió una conductividad eléctrica suficiente del material blanco.

10 Los experimentos se realizaron con una pequeña fuente de laboratorio como se ha descrito anteriormente y con una distancia de los blancos de 2 cm. La profundidad y longitud de los blancos eran de 5 a 10 cm. Adicionalmente a la alimentación del gas reactivo a través de la entrada 4 como mezcla de $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{SiH}_4$, también se alimentaron SiH_4 e hidrógeno en el exterior de la fuente de pulverización catódica por flujo de gas mediante entradas 5 a la zona
15 entre la fuente de pulverización catódica por flujo de gas 8 y el sustrato 1. Las otras condiciones del procedimiento correspondían a condiciones de procedimiento típicas, específicas para la pulverización catódica por flujo de gas con una presión parcial de argón de 0,5 mbar, un flujo de argón de 1,5 ls/min. (litro estándar por minuto), un flujo de H_2 entre 0 y 100 centímetros cúbicos por minuto, así como un flujo de SiH_4 entre 0 y 200 centímetros cúbicos estándar por minuto. La descarga se realizó con una potencia constante de 1,0 kW.

20 Para la caracterización de las propiedades de las capas se realizaron mediciones de la conductividad en la oscuridad y la fotoconductividad así como mediciones de la absorción IR. Además, se determinó la separación energética óptica mediante una espectrofotometría.

25 Mediante el procedimiento descrito se obtuvo como resultado un coeficiente de deposición de 2,1 nm/s independientemente del flujo de gas reactivo. Con un grosor de aprox. 750 nm, las muestras así pulverizadas presentaron con un flujo optimizado de gas reactivo (SiH_4) de 75 centímetros cúbicos estándar por minuto y una entrada de gas en el exterior de la fuente una conductividad en oscuridad de al menos 10^{-10} S/cm o de menos de 10^{-13} S/cm al usarse blancos no dopados. Las mediciones de la fotoconductividad mostraron que la relación entre la conductividad en luz y en oscuridad era de 5×10^5 para los blancos dopados con boro o de 7×10^5 para los blancos de silicio no
30 dopados. El examen de la absorción IR mostró que las muestras sólo presentaron bandas de absorción a 2000 cm^{-1} y 640 cm^{-1} , que pueden asignarse a las vibraciones SiH. Además, se determinó una separación energética de las muestras entre 1,5 y 1,7 eV. El producto de movilidad - vida útil $\mu \times \tau$ era tanto para los huecos como para los electrones $> 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 306 715 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato (1) con capas de silicio amorfas hidrogenadas (capas de a-Si:H, 7), **caracterizado** porque se alimenta un gas de pulverización catódica así como un gas reactivo que contiene Si o un compuesto de Si a una fuente de pulverización catódica por flujo de gas de cátodo hueco (8) con un blanco que contiene silicio.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque el gas reactivo es SiH₄ o Si₂H₆, que dado el caso puede mezclarse con un gas reactivo adicional.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque entre la fuente de pulverización catódica (8) y el sustrato (1) se alimentan gases reactivos adicionales.
- 15 4. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el gas reactivo contiene hidrógeno (H₂) o está formado por éste.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como gas de pulverización catódica se alimenta un gas noble a la fuente de pulverización catódica (8).
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque como gas noble se usa argón (Ar).
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como material de cátodo se usa un metal o un material blanco de silicio (2), que está dopado de tal forma que presente una conductividad de > 0,01 S/cm.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como material blanco (2) se usa un material blanco (2) dopado con boro.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque se usa un material blanco (2) dopado con al menos 10¹⁴ cm⁻³ de boro.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como material blanco (2) se usa un material blanco (2) dopado con fósforo.
- 35 11. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque se usa un material blanco (2) dopado con al menos 10¹⁴ cm⁻³ de fósforo.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el gas reactivo contiene adicionalmente fosfina y/o diborano.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material blanco (2) se activa térmicamente.
- 45 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material blanco (2) se calienta.
15. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material blanco (2) se calienta a una temperatura superior a 250°C.
- 50 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la presión de trabajo del gas reactivo es > 10 Pa.
17. Uso de un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de células solares.

55

60

65

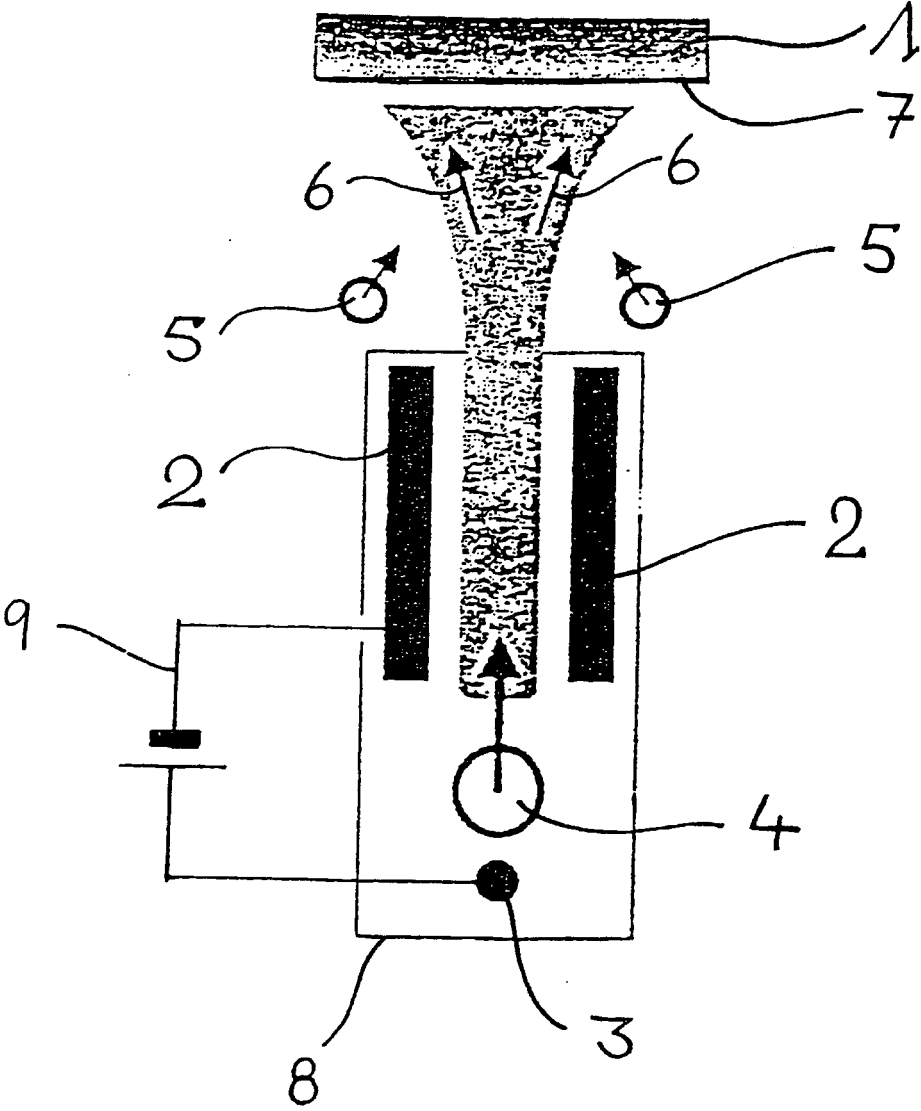


Fig. 1