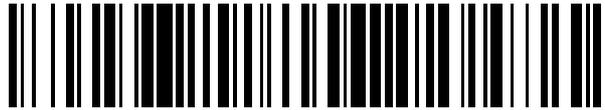


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 495**

51 Int. Cl.:

C23C 14/34 (2006.01)

C23C 14/08 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

C23C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2005 E 05706687 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 1706519**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una capa de óxido transparente y conductora**

30 Prioridad:

23.01.2004 DE 102004003760

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.12.2013

73 Titular/es:

**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH
(100.0%)
52425 Jülich , DE**

72 Inventor/es:

**RECH, BERND;
HÜPKES, JÜRGEN;
KLUTH, OLIVER y
MUELLER, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 433 495 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 producción de una capa de óxido transparente y conductora

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de producción de una capa de óxido de zinc transparente y conductora, que es particularmente adecuada para su empleo en una celda solar de capa fina.

Estado conocido de la técnica

- 10 Módulos solares a base de la tecnología de la oblea cristalina de Si han demostrado ya desde hace años su productividad y fiabilidad. Módulos de la tecnología de capa fina que se basan en semiconductores y que se aplican en una gran extensión sobre sustratos económicos tales como vidrio, láminas de metal o de plástico, no están todavía tan establecidos, pero, en virtud del menor consumo de material y de un extenso acabado, tienen un elevado potencial de reducción de costes.

- 15 En la tecnología de capa fina, el desarrollo de celdas y de módulos a base de silicio amorfo hidrogenado (α -Si:H) es la que ha avanzado en mayor medida. La base de estos conceptos de celdas de α -Si:H forma con ello, por norma general, la denominada configuración de superestructura p-i-n con la secuencia de capas sustrato (vidrio)/electrodo transparente (óxido de estaño impurificado con flúor)/carburo de silicio impurificado con p/ α -Si:H
20 no impurificado/ α -Si:H impurificado con n/metal. En el caso de esta configuración, la luz solar penetra desde la cara del sustrato a la cara absorbente no impurificada activa, la mayoría de las veces de un grosor de 0,5 μ m.

- Las celdas solares de capa fina de silicio requieren una capa de óxido transparente conductora (capa de TCO = siglas inglesas de óxido conductor transparente) con una superficie rugosa, la cual junto a la superficie límite hacia el silicio, dispersa en la celda solar la luz incidente de modo que ésta recorre allí varias veces la celda solar. En el caso óptimo, de esta manera la luz es absorbida de forma completa. Como una capa adecuada para ello se empleó a escala de laboratorio una capa de óxido de zinc impurificada con aluminio (ZnO:Al) que debía ser producida de forma económica en grandes cantidades. Junto a la elevada permeabilidad a la luz visible, estas capas de TCO deben presentar una escasa resistencia.

- 30 Para la producción de una capa de TCO rugosa son conocidos de la bibliografía, en principio, dos procedimientos distintos. En el primer caso, una capa de TCO de este tipo puede obtenerse mediante el desarrollo preestablecido de una capa rugosa mediante dispersión adecuada durante la producción. Con este método se producen actualmente capas de óxido de estaño rugosas de gran extensión con ayuda de la técnica CVD (siglas inglesas de deposición química en fase de vapor).
35

- En el caso del segundo método, se crea primeramente una capa de TCO lisa, la cual, a continuación, en un proceso de grabado ácido es posteriormente asperizada de forma correspondiente. El proceso mencionado en último lugar es actualmente investigado de forma intensa y examinado en cuanto a su transferibilidad a la producción industrial de grandes superficies. En el caso de este procedimiento se emplea óxido de zinc, en particular óxido de zinc impurificado con Al (ZnO:Al). Con ayuda de la pulverización catódica (bombardeo iónico en fase gaseosa) se crean capas correspondientes. Éstas presentan propiedades eléctricas y ópticas claramente mejoradas con respecto a las capas desarrolladas de forma rugosa. Estas propiedades se ven afectadas significativamente por los parámetros del procedimiento, en particular la presión y temperatura durante el proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa. Después del bombardeo iónico en fase gaseosa, estas capas no presentan, sin embargo, todavía regularmente la rugosidad requerida. Esto significa que son ópticamente lisas y no muestran ningún tipo de dispersión de la luz. En una etapa del proceso subsiguiente, para la asperización, estas capas son, por lo tanto, grabadas regularmente al ácido por vía química en húmedo.

- 45 Capas de ZnO altamente conductoras y transparentes pueden ser producidas tanto a través de técnicas de bombardeo iónico en fase gaseosa de Zn metálico como también a través de técnicas de bombardeo iónica en fase gaseosa no reactivas o bien parcialmente reactivas de objetivos cerámicos.
50

- Hasta ahora se han obtenido muy buenos éxitos con el bombardeo iónico en fase gaseosa por RF de objetivos cerámicos. En este caso, mediante el bombardeo con iones Ar se desprende un objetivo del material de la capa respectivo y se deposita sobre un sustrato dispuesto de manera enfrentada. En este caso, es posible la combinación con otros métodos, por ejemplo la vaporización de elementos individuales (bombardeo iónico en fase gaseosa híbrido) o la adición por mezcladura de un gas de reacción (N_2 , O_2 o también ozono) al plasma (bombardeo iónico en fase gaseosa reactivo).
55

En [1] se describe el estado conocido de la técnica para la producción de gran extensión de capas de ZnO con ayuda del bombardeo iónico en fase gaseosa reactivo mediante magnetrón. En este caso, la temperatura del sustrato se mantiene en como máximo 200°C. La optimización del punto de trabajo tiene lugar mediante el control de la potencia del generador, con lo cual se puede establecer una presión parcial de oxígeno específica. En el caso de la optimización de la capa para el subsiguiente proceso de grabado ácido, se varió como parámetro central la presión del bombardeo iónico en fase gaseosa durante la producción y en intervalos estrechos la temperatura, pero no por encima de 200°C.

Las capas de ZnO bombardeadas de forma iónica en fase gaseosa reactiva, descritas en [1], se desarrollaron con un proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa industrial y son asimismo susceptibles de grabado ácido. Las capas producidas de este modo son bien conductoras y transparentes, pero no presentan de manera desventajosa propiedades dispersantes de la luz óptimas. El grado de eficacia de celdas solares que presentan estas capas es regularmente claramente menor que el de aquellas celdas solares en las que se emplean las capas de TCO producidas mediante bombardeo iónico en fase gaseosa por RF de objetivos cerámicos.

Misión y solución

La misión de la invención es poner a disposición capas de óxido transparentes y conductoras (capas de TCO) con propiedades ópticas y eléctricas mejoradas de las capas que presenten una estructura superficial adecuada para su empleo en celdas solares de capa fina. Otra misión de la invención es habilitar un procedimiento de producción correspondientemente rápido y empleable a gran escala para la producción de gran extensión de las capas antes mencionadas.

El problema se resuelve mediante un procedimiento para la creación de una capa de TCO con la totalidad de características de acuerdo con la reivindicación principal. Formas de realización ventajosas del procedimiento se encuentran en las correspondientes reivindicaciones subordinadas.

Objeto de la invención

En el caso de procesos de bombardeo iónico en fase gaseosa reactivos, el punto de trabajo se ajusta por norma general de modo que mediante el proceso de producción resultan capas con propiedades eléctricas y ópticas óptimas. La idea en la que se fundamenta esta invención se basa en que el dimensionamiento del punto de trabajo para el proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa no se oriente exclusivamente según la capa a producir, directamente a continuación del proceso de producción, sino que incluya el proceso de grabado ácido habitualmente subsiguiente para la aplicación en celdas solares.

En el caso del presente procedimiento se trata de un procedimiento de bombardeo iónico en fase gaseosa reactivo en el que se emplea un objetivo Zn metálico. Se ajustan densidades de potencia de 5,3 W/cm² o bien de 13 W/cm² con las que se alcanzan tasas de deposición estacionarias mayores que 150 nm/min o bien mayores que 400 nm/min. Estas corresponden aproximadamente a tasas de deposición dinámicas mayores que 40 nm*m/min o bien mayores que 110 nm*m/min, en el caso de utilizar dos cátodos de magnetrón.

El objetivo Zn presenta una proporción de átomos dopantes. Sustancias dopantes adecuadas son, junto al aluminio, también B, Ga, In o F. El contenido en sustancia dopante en el objetivo asciende regularmente a menos de 2,3% at, en particular a menos de 1,5% at y, ventajosamente, entre 0,2 y 1% at. El contenido dopante se refiere en estos datos en cada caso sólo al componente metálico, es decir, el oxígeno no está incluido. De manera correspondiente, el contenido en aluminio se calcula según: Al/(Al+Zn).

El objetivo se emplea en el proceso habitualmente ya como objetivo dopado. Alternativamente, también puede tener lugar, sin embargo, una impurificación del objetivo de forma reactiva, sólo durante el proceso a través de la fase gaseosa. Esto puede realizarse, en particular, mediante la adición de diborano B₂O₆ a los gases de bombardeo iónico en fase gaseosa argón y oxígeno.

Un contenido bajo en sustancia dopante determina en la capa a producir ventajosamente una mejora de la transmisión. Los valores de transmisión se refieren, por norma general, a un cálculo del promedio del intervalo espectral de 400 a 1100 nm, es decir, en la zona espectral roja e infrarroja. Al mismo tiempo, mediante un bajo contenido de sustancia dopante se reduce la concentración de los átomos dopantes, con lo que se reduce asimismo la dispersión en zonas perturbadoras ionizadas y se aumenta regularmente la movilidad de los portadores de carga. El aluminio se ha manifestado como particularmente eficaz como sustancia dopante.

5 El sustrato se calienta hasta temperaturas por encima de 200°C. Se prefieren temperaturas por encima de 250°C, en particular por encima de 300°C. A pesar de que en la bibliografía [2] se predice con una temperatura creciente del sustrato un riesgo incrementado de una contaminación por Zn y, por lo tanto, se aconsejan temperaturas del sustrato de como máximo 150°C, las temperaturas elevadas no conducen, tampoco durante un funcionamiento durante varios meses del procedimiento de acuerdo con la invención, regularmente a perjuicio alguno por parte de una contaminación.

10 El procedimiento de producción requiere, por norma general, un control del flujo de gas reactivo o bien de la presión parcial del gas reactivo en el espacio de deposición. Como gas reactivo se emplea oxígeno y como gases para el bombardeo iónico en fase gaseosa se emplean argón y oxígeno. Alternativamente, también se puede utilizar ozono. Por norma general, para el bombardeo iónico en fase gaseosa no reactivo se utiliza Ar y para el bombardeo iónico en fase gaseosa de capas de óxido se emplean oxígeno y argón. Para la estabilización de diferentes puntos de trabajo del proceso reactivo en el modo de transición se utiliza un monitor de emisión de plasma (PEM – siglas en alemán). La intensidad de la línea de emisión de zinc atómico se evalúa con el fin de controlar la afluencia de oxígeno al volumen de la reacción. Un punto de trabajo se caracteriza por una intensidad fija de la emisión de zinc. Otra posibilidad para la estabilización consiste, por ejemplo, en el control de la presión parcial de oxígeno que puede medirse, por ejemplo, por medio de una sonda lambda.

20 Cada uno de los puntos de trabajo puede conducir a una propiedad distinta del material de la capa de ZnO:Al, en particular a una rugosidad superficial distinta después de la etapa de grabado ácido subsiguiente. Por lo tanto, de partida se producen primeramente capas de ZnO en diferentes puntos de trabajo bajo condiciones del proceso por lo demás idénticas. Esto significa que bajo condiciones por lo demás idénticas tales como la presión de deposición, la temperatura del sustrato, la potencia y el grosor de la capa se ajustan diferentes puntos de trabajo establecidos a lo largo de la histéresis o bien en la zona inestable de la histéresis, y de esta forma se producen correspondientes capas.

30 Para la estabilización de diferentes puntos de trabajo del proceso reactivo en el modo de transmisión puede utilizarse un monitor de emisión de plasma (PEM). La intensidad de la línea de emisión del zinc atómico se evalúa con el fin de controlar la afluencia de oxígeno al volumen de reacción. Un punto de trabajo se caracteriza por una intensidad fija de la emisión de zinc.

35 En el caso de parámetros del proceso predeterminados, tales como potencia, presión de deposición y temperatura, los puntos de trabajo posibles establecidos muestran, dentro del intervalo del proceso inestable, un transcurso en forma de S. El punto de trabajo de acuerdo con la invención se elige entonces según los siguientes criterios.

- Se encuentra en la zona inestable de la histéresis y requiere de un control del proceso y
- se encuentra al mismo tiempo en la zona superior, es decir en la zona metálica, de la zona de la histéresis.

40 Las capas producidas de este modo deben cumplir, sin embargo, todas ellas determinados requisitos mínimos de transparencia y conductividad. La resistencia específica debería ser en este caso menor que $1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, y la transmisión mayor que 80%. Cuanto más oxídicas sean las condiciones, tanto mayor es, por norma general, la resistencia específica de la capa.

45 Las capas de ZnO producidas con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, antes de un tratamiento posterior, en particular las siguientes propiedades:

- ◆ El contenido en sustancia dopante, en particular de aluminio, en la capa producida, asciende a menos de 3,5% at, ventajosamente incluso a menos de 3% at, en particular a menos de 2,5% at y a más de 1,5% at.
- ◆ La resistencia específica es menor que $1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, en particular menor que $5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.
- ◆ La movilidad del portador de carga es mayor que $25 \text{ cm}^2/\text{V s}$, en particular mayor que $35 \text{ cm}^2/\text{V s}$.
- ◆ La transmisión es mayor que 80%, ventajosamente mayor que 82%. Los valores de transmisión son válidos en cada caso para el sistema sustrato de vidrio con capa y se calcula la media a través del intervalo aprovechable para los módulos solares de silicio entre 400 nm y 1100 nm.

55 Después de la producción de la capa de ZnO tiene lugar el tratamiento posterior en forma de un grabado ácido químico en húmedo o grabado ácido en seco. Mediante esta etapa de grabado ácido, se texturiza la superficie de la capa de ZnO y adquiere la rugosidad superficial que, en el caso de emplear celdas solares de capa fina de silicio, posibilita regularmente entonces las elevadas densidades de corriente. En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se desarrolla una rugosidad superficial uniforme de la capa de ZnO, por ejemplo con una

5 rugosidad RMS de al menos 30 nm y a lo sumo 300 nm. Con el tiempo de grabado ácido aumenta la rugosidad, por norma general hasta un determinado punto. Se puede ajustar un límite inferior de la rugosidad mediante la variación de los tiempos de grabado ácido de casi arbitrariamente pequeño hasta un límite superior. Como límite inferior, puede asumirse al menos más de 1 nm, dado que ya está presente una determinada rugosidad después del bombardeo iónico en fase gaseosa. El límite superior depende la estructura de la superficie que se desarrolla.

10 La rugosidad RMS del procedimiento (σ_{RMS}) después del proceso de grabado ácido se encuentra, por norma general, entre 30 nm y 300 nm. Por la rugosidad RMS (siglas inglesas de rugosidad cuadrática media) se ha de entender la rugosidad media. Para α : Si se ha manifestado favorable una rugosidad media de 50 a 100 nm, para celdas solares microcristalinas de silicio de 50 a 300 nm. Para celdas solares apiladas que contienen los dos tipos de celdas solares son ventajosas rugosidades medias entre 50 y 200 nm.

15 Sólo después de esta etapa de tratamiento posterior se examina de la manera más fiable mediante el empleo en una celda solar la calidad de la capa de ZnO y la idoneidad como contacto frontal para celdas solares. En este caso se determinan entonces, en particular, los parámetros fotovoltaicos. Este modo de proceder es necesario dado que hasta ahora no existen trabajos teóricos fiables que describan de modo fiable las propiedades de la capa necesarias para su empleo en una celda solar.

20 Las condiciones de grabado ácido para el grabado ácido que ha tenido lugar para la producción de las capas de ZnO:Al pueden variarse independientemente de las propiedades de la capa. Por lo tanto, no pertenecen a los parámetros de producción de las capas que se basan en la invención. Esencialmente, la estructura de la superficie puede determinarse después del grabado ácido por las propiedades de las capas propiamente dichas. Una optimización precisa tiene lugar mediante la variación del tiempo de grabado ácido. También la elección del medio de grabado ácido, por ejemplo ácido o lejía, puede tener influencia sobre el resultado final. Por norma general, para la asperización de las capas se utiliza ácido clorhídrico (HCl) diluido.

25 Hasta ahora, el punto de trabajo para el proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa se ajusta de modo que las propiedades ópticas y eléctricas de la capa de ZnO sean óptimas. Frente a ello, el punto de trabajo en el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza como parámetro decisivo para el control del comportamiento de grabado ácido de las capas. En este caso, se tienen en cuenta los requisitos mínimos exigidos a las propiedades eléctricas y ópticas.

30 Una ejecución ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención prevé utilizar una disposición de magnetrón doble con excitación mf (frecuencia media). Además, se ha manifestado ventajoso llevar a cabo el procedimiento como un proceso continuo dinámico, en el que el sustrato es movido en vaivén durante el bombardeo iónico en fase gaseosa por debajo del portador.

Parte descriptiva especial

40 Seguidamente, se explica con mayor detalle el objeto de la invención con ayuda de figuras y ejemplos de realización, sin que se limite con ello al objeto de la invención. Muestran

Figura 1: transmisión de capas de ZnO:Al.

Figura 2: tensión de descarga (U) e intensidad de la emisión de plasma (PEM) como función del flujo de oxígeno (esquemático).

45 Figura 3: tensión del generador e intensidad de la emisión de plasma (PEM) como función del flujo de oxígeno con caracterización del punto de trabajo de acuerdo con la invención.

Figura 4: fotografías de la superficie por microscopía de barrido electrónico (SEM) de diferentes capas de ZnO después del grabado ácido en ácido clorhídrico diluido:

a) capa producida mediante un punto de trabajo de acuerdo con la invención;

50 b) capa producida mediante un punto de trabajo no óptimo en la zona metálica.

La Figura 1 muestra la transmisión de capas de ZnO:Al que fueron sometidas a bombardeo iónico en fase gaseosa por objetivos con diferente contenido en aluminio. En la zona roja e infrarroja del espectro la transmisión disminuye con el contenido creciente en aluminio. Para la aplicación en módulos microcristalinos de silicio se requiere una transparencia elevada de aprox. 1100 nm, de modo que es ventajoso un bajo contenido en aluminio.

La Figura 2 muestra esquemáticamente la zona de histéresis (entre las líneas discontinuas) del proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa reactivo. En el caso de pequeños flujos de oxígeno y elevadas tensiones de descarga, la ventana del proceso M estable se encuentra en la zona metálica, en el caso de grandes flujos de

oxígeno y bajas tensiones de descarga, la ventana del proceso estable se encuentra en la zona oxidica **O**. U_M designa la tensión de descarga en procesos de bombardeo iónico en fase gaseosa en la zona totalmente metálica, U_{ox} designa la tensión de descarga en el caso de procesos totalmente oxidicos. Además, en la parte superior de la Figura 2, significan:

- 5 Zona **I**: zona inestable del proceso en el que es necesario un control del proceso,
- Zona **A**: ventana del proceso para los puntos de trabajo elegidos de acuerdo con la invención con propiedades deseadas,
- Zona **O**: ventana del proceso estable en la zona oxidica y
- Zona **M**: zona del proceso estable en la zona metálica.
- 10 Punto **U1**: punto de inversión del proceso metálico estable en el proceso inestable.
- Punto **U2**: punto de inversión del proceso oxidico estable en el proceso inestable.
- Punto **W**: punto de inflexión de la curva del proceso estabilizada.

En la parte inferior de la Figura están representados distintos puntos de trabajo **A₁** a **A₁₆** en una curva del proceso de la intensidad de la emisión de plasma (PEM) de zinc atómico frente al flujo de oxígeno. Los puntos de trabajo se establecieron como magnitud de regulación mediante una intensidad constante PEM con el flujo de oxígeno. En este caso, los puntos **A₅** - **A₇** designan aquellos puntos de trabajo en la zona inestable que se eligen como particularmente adecuados en el marco de esta invención, mientras que los puntos de trabajo **A₂** a **A₆** determinan propiedades eléctricas óptimas en las capas producidas.

Diferentes puntos de trabajo repercuten de manera similar sobre la transmisión de las capas, al igual que con distinto contenido en aluminio.

Cuanto más oxidico se elija el punto de trabajo (baja intensidad PEM), tanto más alta será la transmisión en la zona roja e infrarroja.

La zona elegida en el marco de esta invención para puntos de trabajo adecuados se puede distinguir en la parte superior de la Figura 2 como la zona sobre la curva del proceso entre **U₁** y **W**. Esto significa que deberían ajustarse puntos de trabajo controlados por el proceso que se encuentren en la zona metálica inestable.

La Figura 3 explica este principio. En este caso, se representan tres series, en cada caso con parámetros del proceso diferentes tales como presión de deposición, potencia y temperatura frente al flujo de oxígeno. La parte superior muestra la representación frente a la tensión del generador que es proporcional a la tensión de descarga. Las tres curvas representadas muestran un transcurso de la curva desplazado con respecto al eje X, que procede de las diferentes potencias de 4, 8 y 10 kW. En cada una de estas series se marca la zona del proceso inestable mediante líneas discontinuas. En el caso de la curva central están representados tres puntos de trabajo, **D**, **E** y **F** elegidos.

En la representación mostrada en la parte inferior de la Figura 4 de las tres series frente a la intensidad de PEM están representados, además, otros dos puntos de trabajo **A_a** y **A_b**.

La Figura 4 muestra las fotografías de superficie por microscopía electrónica (SEM) de capas de ZnO:Al que se produjeron en los puntos de trabajo **A_a** y **A_b** arriba mencionados. Después de la producción, las capas fueron grabadas al ácido en ácido clorhídrico (HCl) diluido. La Figura 4a) muestra una fotografía de la capa en el punto de trabajo **A_a** que fue elegida de la zona de acuerdo con la invención. La rugosidad media asciende a aprox. 70 nm. Frente a ello, la capa en el punto de trabajo **A_b** presenta una rugosidad claramente menor, lo cual, en el caso del empleo en una celda solar, se plasma en un grado de eficacia claramente menor.

La invención crea un procedimiento para la producción de capas de óxido de zinc conductoras y transparentes sobre un sustrato por medio de un proceso de bombardeo iónico en fase gaseosa reactivo en el que, de manera consciente, el punto de trabajo para propiedades eléctricas óptimas se deja dentro de una serie y frente a ella se elige un punto de trabajo en la zona inestable metálica de la curva del proceso.

La siguiente Tabla muestra los parámetros de celdas solares producidas en el marco de la invención que fueron preparadas sobre diferentes sustratos de ZnO. Como parámetros se representan la intensidad del plasma PEM, la tasa de deposición, la resistencia específica p en la capa antes del grabado ácido, el grado de eficacia η , el factor de llenado FF, la tensión de marcha en vacío V_{oc} y la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} .

Zona	Capa	PEM a.u.	Tasa de deposición nm*m/min	Rho 10^{-4} Ohm cm	R _{cuadrado} Ohm	Eta %	FF %	Voc mV	Jsc mA/cm ²
A	A	35	95	3,4	3,9	8,2	70,8	516	22,4
A	B	30	92	5,6	6,6	8,0	71,8	497	22,7
A	C	40	41	4,5	10	8,1	71,0	523	21,9
A	D	25	96	9,1	16,6	7,9	69,6	504	22,5
A	E	27,5	92	5,6	11,9	7,8	67,4	507	22,7
A	F	30	91	4,0	6,6	8,0	71,7	497	22,5
M	G	50	42	2,8	4,5	6,4	73,0	504	17,5
M	H	46	42	3,4	5,0	7,2	72,9	515	19,1
M	I	42	43	3,2	4,8	6,9	71,1	492	19,8
O	J	20	41	40000					
K	K	46	44	8,1	7,0	5,9	62,3	488	19,5
K	L	50	42	3,9	4,7	6,3	66,8	492	19,3
K	M	54	33	3,3	4,9	6,4	71,1	521	17,4
Referencia	N	-	6	2,5	3,0	8,3	71,1	505	23,0

Las capas se producen en diferentes zonas de la histéresis representada en la Figura 2 y de su estabilización. Las distintas capas se explican en lo que sigue.

- 5 Las capas grabadas al ácido rugosas se emplearon como sustratos en celdas solares. Los parámetros de algunas capas y de las celdas solares sobre estas capas de sustrato están listados en la Tabla. La zona A caracteriza a las capas producidas de acuerdo con la invención. Las capas D-F muestran una optimización precisa de los parámetros de producción en esta zona. Las capas G-I se produjeron en la zona metálica del proceso reactivo en la rama superior de la curva de histéresis que corresponde al estado actual conocido de la técnica y que
- 10 proporciona las mejores capas eléctricas.

El comportamiento al grabado ácido modificado y la rugosidad superficial resultante de ello pueden aumentar claramente el rendimiento de corriente en las celdas solares (compárense las zonas A y M). Por el contrario, pérdidas por parte de la resistencia incrementada delimitan, en el caso de capas sometidas a bombardeo iónico en fase gaseosa oxidado el grado de eficacia de las celdas solares. El caso extremo lo representa la capa J (zona O) la cual, en virtud de la elevada resistencia, no es adecuada como capa de contacto. El rendimiento de corriente modificado por parte del punto de trabajo se ha de considerar independientemente de los demás parámetros de producción tales como temperatura del sustrato y presión de deposición. La tensión de marcha en vacío de las celdas solares se ve fácilmente influenciada por el sustrato utilizado. Sin embargo, este efecto es

15 comparativamente escaso. Las capas K-M con la identificación K se produjeron a temperaturas del sustrato $T_s < 220^\circ\text{C}$ y demuestran claramente que es necesaria una elevada temperatura del sustrato con el fin de producir buenas capas de sustrato de ZnO:Al para celdas solares de silicio. Todos los parámetros de las celdas solares sobre un sustrato al que se ha sometido a bombardeo iónico en fase gaseosa en frío muestran déficits que se reflejan en un mal grado de eficacia. Como capa comparativa se indica una capa N sometida a bombardeo iónico

20 en fase gaseosa RF no reactiva. La capa N muestra en las celdas solares las propiedades mejores, pero, en virtud de la baja tasa de deposición (factor 10), no es aprovechable desde un punto de vista de costes para el acabado industrial de módulos solares. Esta última y las capas procedentes de la zona A de acuerdo con la invención muestran en las celdas solares buenos grados de eficacia de 8% y mayores.

30 Estado conocido de la técnica citado en esta solicitud:

- [1] J. Müller et al, *State-of-the-art mid-frequency sputtered ZnO films for thin film silicon solar cells and modules*, Thin Solid Films 442 (2003) 158-162.
- [2] B. Szyzka et al., *Transparent and conductive ZnO:Al films deposited by large area reactive magnetron sputtering*, Thin Solid Films 442 (2003) 179-183.

35

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de una capa de óxido de zinc conductora y transparente sobre un sustrato mediante bombardeo iónico en fase gaseosa reactivo, en donde el proceso presenta una zona de histéresis y,
- 5 - el calentador para el sustrato se ajusta de manera se ajusta una temperatura del sustrato por encima de 200°C, y
- se ajusta una tasa de deposición dinámica mayor que 50 nm*m/min, la cual corresponde a una tasa de deposición estática mayor que 190 nm/min, caracterizado por las etapas:
- 10 - se utiliza un objetivo de Zn metálico con una sustancia dopante, ascendiendo el contenido en la sustancia dopante del objetivo a menos de 2,3% at,
- para el control del comportamiento en el grabado ácido y de una rugosidad de la superficie resultante del mismo de la capa de ZnO se elige un punto de trabajo estabilizado dentro de la zona del proceso inestable que se encuentra entre el punto de inversión entre el proceso estable, metálico y el proceso inestable y el punto de inflexión de la curva del proceso estabilizada,
- 15 - tiene lugar un tratamiento posterior de la capa de ZnO en forma de un grabado ácido por vía química en húmedo o grabado ácido seco para el desarrollo de una rugosidad RMS de 30 a 300 nanómetros.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 anterior, en el que se emplea un objetivo con un contenido en sustancia dopante menor que 1,5% at, en particular menor que 1% at.
- 20
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que se emplea un objetivo con aluminio como sustancia dopante.
- 25
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato se calienta hasta temperaturas por encima de 250°C, en particular hasta temperaturas por encima de 300°C.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se ajusta una tasa de deposición dinámica mayor que 80 nm*m/min, en particular mayor que 100 nm/min, que corresponde a una tasa de deposición estática de más de 300, en particular de más de 380 nm/min.
- 30
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se utiliza una disposición de magnetrón doble con excitación mf (frecuencia media).
- 35
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, el cual se lleva a cabo como proceso continuo dinámico en el que el sustrato es movido durante el bombardeo iónico en fase gaseosa.

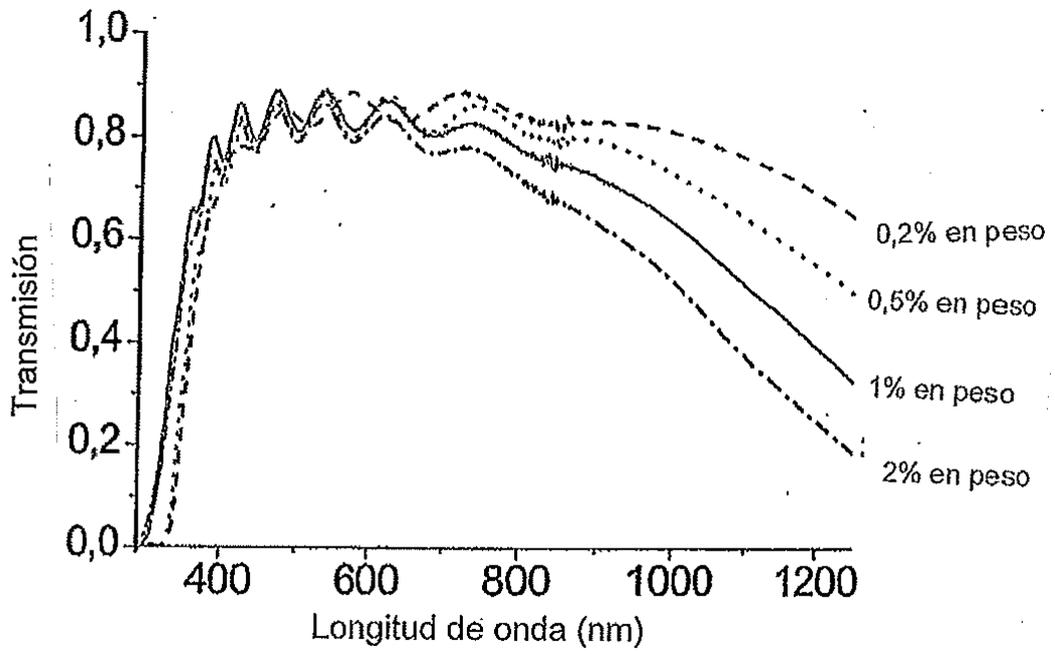


Figura 1

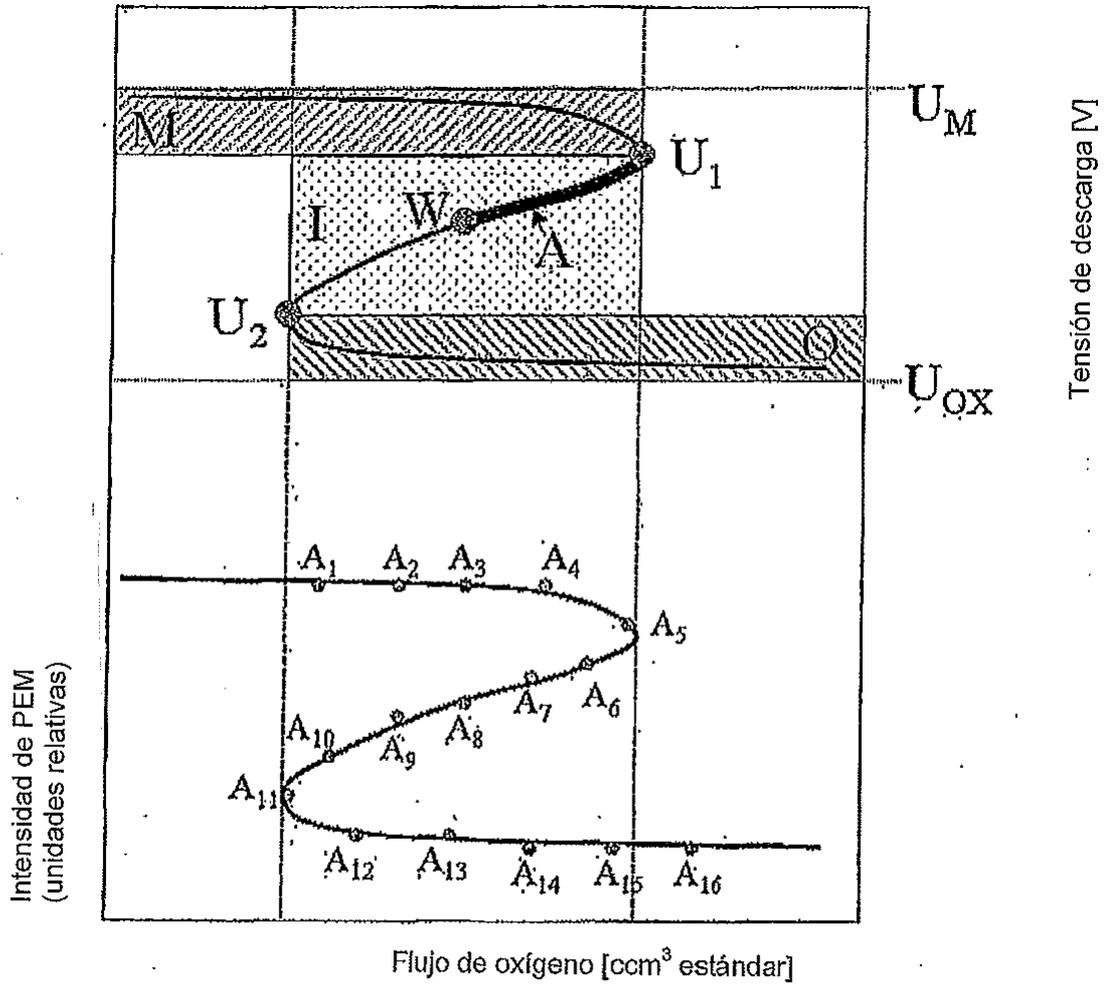
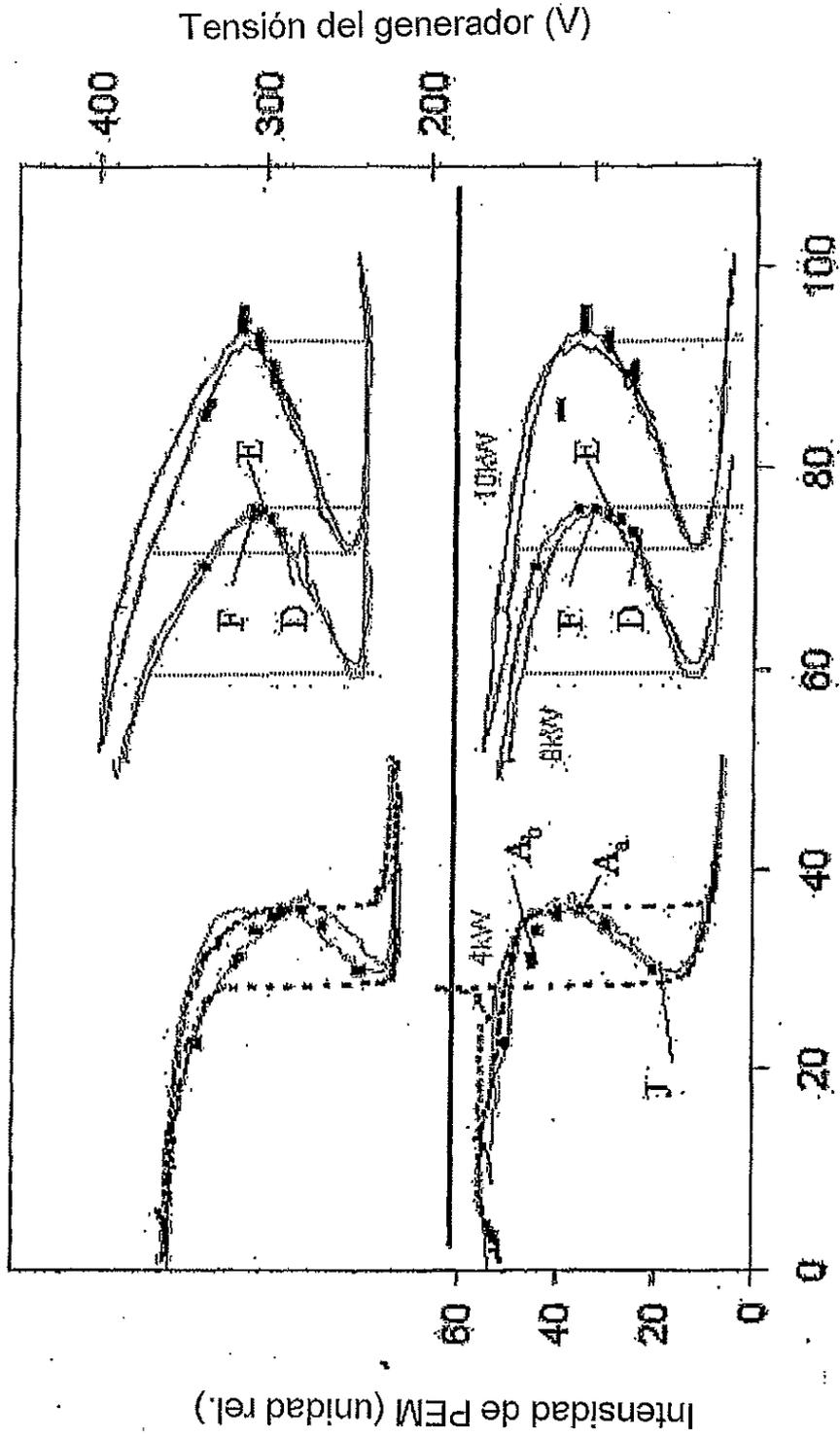


Figura 2



Flujo de oxígeno [ccm³ estándar]

Figura 3

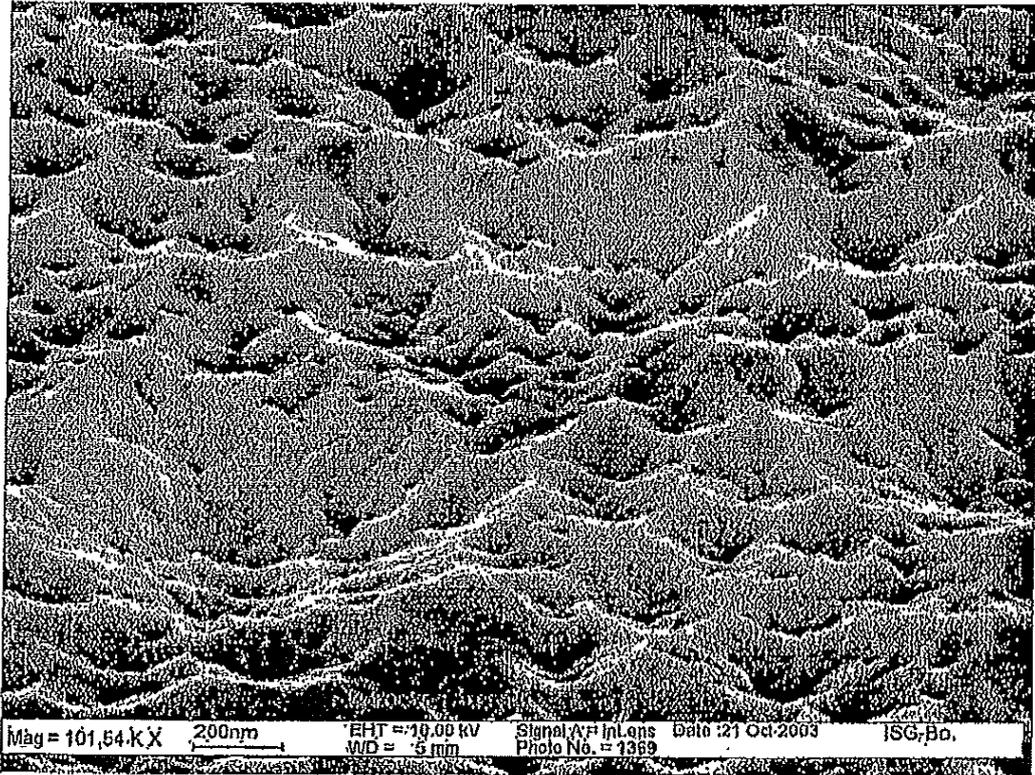


Figura 4a)

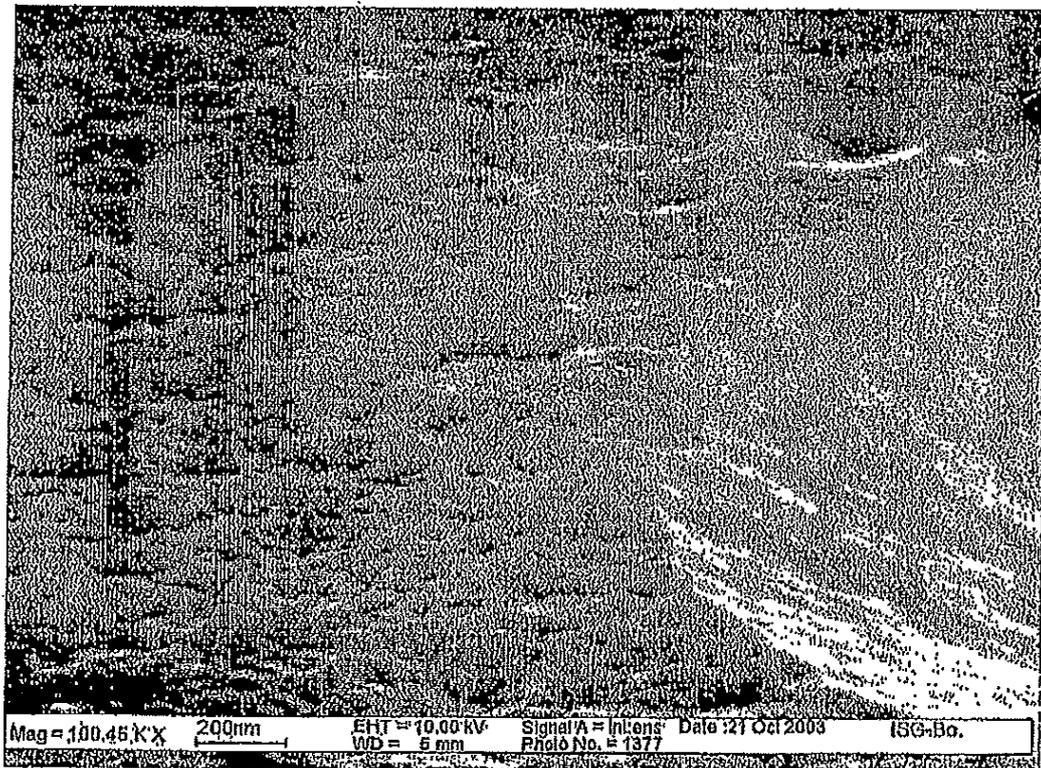


Figura 4b)