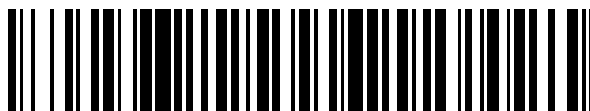


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 556**

51 Int. Cl.:

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/068 (2012.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2011** **E 11166728 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019** **EP 2388833**

54 Título: **Celda solar y método de fabricación de la misma**

30 Prioridad:

21.05.2010 US 347059 P

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

05.05.2020

73 Titular/es:

ASM INTERNATIONAL N.V. (100.0%)
Versterkerstraat 8
1322 AP Almere, NL

72 Inventor/es:

PIERREUX, DIETER

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 758 556 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

Celda solar y método de fabricación de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo del procesamiento de semiconductores, y más en particular a la fabricación de una celda solar que tiene una superficie posterior provista de una delgada capa de óxido de metal pasivante.

Antecedentes

10 En una celda solar de silicio, los portadores de carga minoritarios pueden recombinarse en defectos, impurezas, daños superficiales, etc. antes de llegar a los contactos. Tal recombinación disminuye la salida de corriente de la celda solar y, por lo tanto, su eficiencia. Para reducir la aparición de recombinaciones en la superficie posterior de una celda solar, esta superficie puede pasivarse proporcionándole una capa de pasivación de óxido metálico, por ejemplo, una capa de óxido (Al_2O_3) de aluminio. La pasivación exitosa da como resultado una mayor vida útil (T_{ef}). efectiva del portador de carga minoritaria.

15 El objetivo de Hoex¹ es proporcionar una visión general de las propiedades de las películas de Al_2O_3 sintetizadas por deposición (ALD) de capa atómica asistida por plasma para evaluar su potencial para la aplicación como película de pasivación de superficie en celdas solares. Las dosis precursoras y los tiempos de exposición se eligieron de manera que todas las películas se depositaran en condiciones saturadas autolimitantes. Los resultados muestran que el nivel de pasivación superficial de las películas de Al_2O_3 sintetizadas por ALD asistida por plasma es al menos igual al nivel de pasivación superficial de última generación obtenido por las películas térmicas de SiO_2 a alta temperatura.

20 El documento WO-A-2004/094695 busca un método para mejorar las desventajas de la práctica ALD de sobredosis, por ejemplo, el desperdicio de exceso de precursor y la deposición indeseable de este desperdicio, aumentando la necesidad de limpieza y aumentando la posibilidad de fallo de componentes. Proporciona un método para proporcionar una deposición de película sustancialmente uniforme para una alta relación de aspecto ¹ Hoex, B. et al., J. Appl. Phys., 104, 2018, pp. 044903-1 a 044903-12. estructuras que usan una primera dosis precursora químicamente reactiva insuficiente para dar como resultado una tasa de deposición de ALD saturada máxima en la oblea.

25 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método que permita la fabricación económica de celdas solares que tengan una vida útil de portador de carga minoritaria altamente efectiva (por ejemplo, $T_{\text{ef}} \geq 500 \mu\text{s}$).

30 Resumen

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se dirige al método de acuerdo con la reivindicación 1, por ejemplo, un método de fabricación de una celda solar que tiene una vida útil efectiva del portador de carga minoritaria de al menos $500 \mu\text{s}$. El método comprende proporcionar una oblea semiconductor, por ejemplo, una oblea de silicio. El método comprende además pasivar una superficie posterior de dicha oblea depositando una capa de óxido de metal en dicha superficie mediante ALD al exponer secuencial y alternativamente (i) exponer dicha superficie a un primer precursor, dando como resultado una cobertura de la superficie con el primer precursor, y (ii) exponer dicha superficie a un segundo precursor, dando como resultado una cobertura de la superficie con el segundo precursor. Al menos uno de los pasos (i) y (ii) se detiene antes de que la cobertura de la superficie alcance un nivel de saturación. Una celda solar que se fabrica al menos en parte de acuerdo con el método de acuerdo con la invención puede tener una vida útil (T_{ef}). efectiva del portador de carga minoritaria mayor que $750 \mu\text{s}$, preferiblemente mayor que $1000 \mu\text{s}$, y más preferiblemente mayor que $1250 \mu\text{s}$.

45 El método de acuerdo con la presente invención encuentra base en experimentos que se describirán con más detalle a continuación, que han revelado sorprendentemente que las capas de pasivación de óxido metálico se depositan usando ALD subsaturada, por ejemplo, ALD realizada a un crecimiento por ciclo-tasa menor que el máximo. (GPC; medida en $\text{\AA}/\text{ciclo}$), puede proporcionar excelentes propiedades de pasivación. Los experimentos se referían a las capas de óxido de aluminio que se aplicaron utilizando dos precursores gaseosos: trimetilaluminio (TMA) y ozono (O_3). Sin embargo, se conjetura que otras capas de óxido metálico de diferentes materiales y/o depositadas usando diferentes precursores pueden exhibir características similares.

50 En el marco de la ALD subsaturada, se ha observado que múltiples parámetros de proceso del proceso de deposición de la capa de pasivación de óxido de aluminio tienen una influencia pronunciada en la vida útil efectiva del portador de carga minoritaria de una celda solar. Estos parámetros incluyen la temperatura de la oblea en la que tiene lugar la deposición de la capa de pasivación, la concentración de ozono a la que se expone el sustrato durante las exposiciones/pulsos precursores de ozono y el grosor de la capa aplicada.

55 Una selección cuidadosa de los intervalos de parámetros del proceso de deposición puede producir capas de pasivación altamente efectivas capaces de aumentar la eficiencia de las celdas solares. Ventajosamente, dicha

selección de parámetros también puede reducir los costes y aumentar la eficiencia general del proceso de producción de celdas solares.

Estas y otras características y ventajas de la invención se entenderán más completamente a partir de la siguiente descripción detallada.

5 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista lateral esquemática en sección transversal de una celda solar de ejemplo de acuerdo con la presente invención en la que incide la luz solar.

La figura 2 es un gráfico de barras que ilustra la dependencia de la vida útil efectiva del portador de carga minoritaria de una celda solar en el tiempo del ciclo ALD con el que se aplica una capa pasivante de Al_2O_3 a la superficie posterior de la misma;

La Fig. 3 es un gráfico de barras que ilustra la dependencia de la vida útil efectiva del portador de carga minoritaria de una celda solar en un cambio en la concentración de ozono de los pulsos precursores de ozono durante la deposición de ALD, y el grosor total de la capa de Al_2O_3 aplicada;

La figura 4 ilustra esquemáticamente la curva de eficiencia de un proceso ALD en el que se usa TMA como precursor;

La Fig. 5 es un gráfico de barras que ilustra el consumo de TMA para cada una de las recetas enumeradas en la Tabla 1;

La figura 6 es un gráfico de barras que ilustra el crecimiento por ciclo (GPC) para cada una de las recetas enumeradas en la tabla 1;

La Fig. 7 es un gráfico que ilustra la dependencia de la uniformidad del grosor de la capa y la tasa de crecimiento de la capa con respecto al tiempo del ciclo ALD;

La figura 8 incluye dos gráficos de barras que ilustran, para las obleas procesadas con cada una de las recetas enumeradas en la Tabla 1, los valores de la uniformidad dentro de la oblea del grosor (WiW) de la película (gráfico izquierdo) y la uniformidad de la oblea del grosor (WiW) de la película (gráfico derecho); y

La figura 9 ilustra esquemáticamente las ubicaciones en la superficie de una oblea circular en la que se tomaron medidas de grosor de capa para evaluar la uniformidad dentro de la oblea del grosor (WiW) de la película y la uniformidad de la oblea del grosor (WiW) de la película .

Descripción detallada

La ALD es un método de deposición que permite la deposición de capas delgadas de una manera controlada con precisión. Típicamente, ALD usa dos o más precursores gaseosos que se aplican de manera alternativa y repetida a un sustrato. Una serie de pasos secuenciales en los que una superficie del sustrato se expone a todos los precursores se denomina ciclo de deposición. Cada ciclo de deposición típicamente crece una monocapa única de la capa deseada. Esto se debe al hecho de que en ALD el crecimiento de la capa depende de la quimisorción, un proceso mediante el cual una molécula precursora se adhiere a la superficie del sustrato a través de la formación de un enlace químico sin que se produzca una mayor descomposición térmica de la molécula precursora. La quimisorción se detiene naturalmente cuando se han cubierto todos los sitios de la superficie del sustrato disponibles para la unión química con un precursor. La exposición del sustrato al segundo precursor da como resultado una reacción química del segundo precursor con el primer precursor quimisorbido bajo la formación de una capa sólida, hasta que todo el primer precursor quimisorbido haya reaccionado y el sustrato esté cubierto con el segundo precursor quimisorbido en una de manera autolimitada. En consecuencia, ALD es un método de deposición que permite un recubrimiento altamente conforme por capas de alta calidad. Estas características lo convierten en un método de interés para diversas industrias, entre las que se encuentran, en particular, el semiconductor y, más específicamente, la industria de las celdas solares.

Una aplicación de ALD en la industria de las celdas solares es la deposición de capas de pasivación en la superficie posterior de una celda solar. La figura 1 es una vista lateral esquemática en sección transversal de una celda solar de ejemplo que presenta dicha capa de pasivación. La celda solar comprende un cuerpo de silicio cristalino, que durante la producción de la celda se denomina "oblea". La corriente eléctrica generada en el cuerpo se extrae a través de contactos eléctricos en la parte delantera y trasera de la celda. La estructura de contacto frontal está hecha en forma de una rejilla metálica ampliamente espaciada que permite el paso de la luz. Dentro de las aberturas de la rejilla, la superficie frontal de la celda está provista de un revestimiento antirreflectante para minimizar la reflexión de la luz. En la superficie posterior, el cuerpo de silicio está provisto de la capa de pasivación de óxido (Al_2O_3) de aluminio cuya función principal es evitar la recombinación no deseada de los portadores de carga minoritarios generados en la superficie posterior. En la parte superior de la capa de pasivación se proporciona un contacto posterior de metal de área completa. A través del dopaje adecuado, el cuerpo de silicio está provisto de una

unión p-n cerca de su superficie receptora de luz. Durante la operación, la luz incidente en la celda genera pares de electrones (e^-) - agujero (h^+) en ambos lados de la unión p-n, por ejemplo, tanto en el emisor de tipo n como en la base de tipo p. Los electrones generados en la base se difunden a través de la unión p-n hacia el emisor, mientras que los agujeros generados en el emisor se difunden a través de la unión hacia la base, produciendo así un voltaje eléctrico a través de la celda.

De gran importancia para la producción de corriente de la celda es la vida útil efectiva del portador de carga minoritaria T_{ef} . Sin entrar en detalles innecesarios aquí, se observa que, matemáticamente, T_{ef} se compone esencialmente de dos componentes: uno relacionado con las propiedades del cuerpo o la voluminosidad de la celda, y otro relacionado con la superficie del mismo. Es el último componente el que está determinado en gran medida por las propiedades de la capa de pasivación.

Para optimizar las propiedades de la capa de pasivación, a fin de optimizar el componente respectivo de T_{ef} , se han realizado experimentos en los que se aplicó una capa de óxido de aluminio a la superficie posterior de una oblea de silicio utilizando diferentes recetas de proceso ALD. Es común a todas las recetas la exposición alternativa y repetida de dicha superficie a dos precursores gaseosos, trimetilaluminio (TMA) y ozono (O_3). Al ejecutar múltiples ciclos de deposición, se hizo crecer una capa que tenía un grosor de hasta 30 nm. Después de la deposición de la capa, se determinó la vida útil efectiva del portador de carga minoritaria T_{ef} de la celda solar.

La configuración experimental utilizada para llevar a cabo los experimentos comprende, en la medida en que sea relevante aquí, un horno de procesamiento de semiconductores verticales convencional. El horno presenta una cámara de reacción calentable capaz de recibir un bote de obleas que acomoda un lote de obleas. Dentro del bote, las obleas están dispuestas en una relación apilada y mutuamente espaciada. Por lo tanto, las obleas múltiples se tratan simultáneamente, lo que permite una comparación mutua (oblea a oblea) después. Se proporciona un dispositivo de motor para rotar el bote de obleas durante el tratamiento de deposición de las obleas. Los gases precursores y de purga se suministran y descargan desde la cámara de reacción a través de una serie de conductos, equipados con válvulas controlables para el control del flujo de gas. El gas precursor de TMA y el gas de purga de nitrógeno (N_2) se extraen directamente de los contenedores fuente presurizados, mientras que el ozono (O_3) se sintetiza utilizando un generador de ozono que se alimenta de gas (O_2) oxígeno. El oxígeno suministrado al generador de ozono, pero no convertido en ozono sirve como gas portador para el ozono y, como tal, también se suministra a la cámara de reacción.

Pasando ahora a los diferentes procesos ALD. La Tabla 1 enumera los tiempos de exposición para tres recetas diferentes de ALD: RCP1, RCP2 y RCP3. Por ejemplo, como se puede deducir de la Tabla 1, RCP1 implica la exposición consecutiva de la superficie posterior de la oblea (por ejemplo, la superficie posterior de la celda solar) a un flujo de TMA durante 15 segundos, a un flujo de gas de purga durante 14 segundos, a un flujo de ozono durante 30 segundos y a otro flujo de gas de purga durante 10 segundos. La columna más a la derecha de la Tabla 1 enumera la duración en segundos de un solo ciclo de deposición de ALD, por ejemplo, 69 segundos para RCP1, que se deduce de una suma de las duraciones de los tiempos de exposición al precursor y al gas de purga.

Tabla 1

	TMA	Purga	O3	Purga	total
	(s)	(s)	(s)	(s)	(s)
RCP1	15	14	30	10	69
RCP2	8	5	5	5	23
RCP3	4	2	3	2	11

Aunque los tiempos de pulso o paso individuales podrían reducirse más allá de los valores dados en la Tabla 1, los tiempos de pulso más cortos que 1 segundo no son efectivos para exponer adecuadamente todos los sustratos en un reactor discontinuo a un reactivo o para purgar adecuadamente el reactor.

La Tabla 2 enumera los parámetros del proceso primario de las tres recetas mencionadas en la Tabla 1. Estos parámetros incluyen - de izquierda a derecha en la tabla - la tasa de flujo másico de TMA en la cámara de reacción durante un pulso o exposición de TMA (en gramos por minuto), la tasa de flujo másico de oxígeno alimentado al generador de ozono durante un pulso de ozono (en litros estándar por minuto), la concentración de ozono en el flujo de oxígeno que sale del generador de ozono (en gramos por metro cúbico), el rango de presión mantenido en la cámara de reacción durante la deposición (en mililitros), la temperatura de la oblea durante la deposición (en grados Celsius) y el grosor de la capa final de la capa de óxido de aluminio depositada (en nanómetros).

Para RCP2, la Tabla 2 enumera dos variaciones de receta ALD: RCP2 (1) y RCP2 (2). RCP2 (1) difiere de RCP2 estándar en que emplea una concentración de ozono más baja de 220 g/m^3 , en lugar de 300 g/m^3 . RCP2 (2) difiere de la receta estándar RCP2 en que afecta un grosor de capa final más pequeño de 20 nm, en lugar de 30 nm; por ejemplo, RCP2 (2) involucra solo dos tercios del número de ciclos de deposición de ALD utilizados en el RCP2 estándar.

La temperatura de la oblea mantenida durante la deposición es 175°C para todas las recetas ALD enumeradas.

Esto se debe a que los experimentos preliminares han indicado que las temperaturas en el rango de $150\text{-}200^\circ \text{C}$ son consistentes con la vida útil más alta del portador de carga minoritaria efectiva observada T_{ef} . Las temperaturas superiores a 200°C parecen promover innecesariamente la oxidación perjudicial de la superficie del sustrato.

Tabla 2

	Flujo TMA	Flujo O ₂	Conc. O ₃	Presión	Temp	Grosor
	(g/min)	(slm)	(g/m ³)	mTorr	°C	nm
RCP1	0.3	1.76	300	100-200	175	30
RCP2	0.3	1.76	300	100-200	175	30
RCP3	0.3	1.76	300	100-200	175	30
RCP2(1)	0.3	1.76	220	100-200	175	30
RCP2(2)	0.3	1.76	300	100-200	175	20

Las Figs. 2 y 3 presentan algunos resultados experimentales importantes. La figura 2 es un gráfico de barras que ilustra el efecto del tiempo del ciclo ALD sobre la vida útil efectiva del portador de carga minoritaria T_{ef} de la celda solar resultante. El gráfico muestra tres barras, respectivamente, relacionadas con celdas solares que tienen una capa pasivante fabricada con RCP1, RCP2 y RCP3, y que corresponden a tiempos de ciclo ALD de 69, 23 y 11 segundos (véase Tabla 1). El gráfico de la Fig. 2 deja en claro que el tiempo del ciclo ALD es un factor que afecta las propiedades pasivantes de la capa depositada. La relación general que se infiere de la Fig. 2 es que, partiendo de RCP1, un tiempo de ciclo ALD más pequeño puede resultar en un aumento de T_{ef} . Para cada receta, el menor tiempo del ciclo ALD es una consecuencia de exposiciones más cortas de la superficie de la oblea a los gases precursores y de purga, como se especifica en la Tabla 1. Actualmente se cree que la reducción en los tiempos de exposición a los precursores, y en particular la reducción en los tiempos de exposición al ozono es el factor que más contribuye al efecto positivo sobre T_{ef} .

En términos generales, las reacciones autolimitantes de un proceso ALD producen un crecimiento por ciclo (GPC, por ejemplo, medido en $\text{\AA}/\text{ciclo}$) que se observa que aumenta con la duración de las respectivas exposiciones precursoras hasta que se alcanza un nivel de saturación. La saturación se caracteriza por el inicio de la ausencia de un aumento adicional de la GPC con un aumento adicional de los tiempos de exposición a los precursores. Ninguna de las recetas de ALD utilizadas alcanza la saturación total o las tasas máximas de crecimiento por ciclo: todas están relacionadas con la ALD sub-saturada. Dado que es la naturaleza autolimitada de la ALD (saturada) lo que a menudo se considera responsable de la alta calidad de las películas, es sorprendente encontrar ALD sub-saturada que produce capas de pasivación tan efectivas.

La figura 3 es un gráfico de barras con datos efectivos de vida útil del portador de carga minoritaria para las diferentes variaciones de RCP2: RCP2 (estándar), RCP2 (1) y RCP2 (2). El gráfico ilustra que T_{ef} depende de las variaciones tanto en la concentración de ozono de los pulsos precursores de ozono (RCP2 (1)) como en el grosor de la capa depositada (RCP2 (2)).

En lo que respecta a la concentración de ozono durante los pulsos precursores de ozono, la conclusión provisional extraída de los experimentos es que las altas concentraciones de ozono afectan negativamente a T_{ef} . Parece así que preferiblemente la concentración de ozono está en un rango de 0.1 a 500 g/m^3 , más preferiblemente la concentración de ozono está en un rango entre 100 y 300 g/m^3 y lo más preferiblemente la concentración de ozono es de aproximadamente 220 g/m^3 para lograr T_{ef} óptimo.

Con respecto al grosor de la capa de pasivación depositada, la conclusión provisional extraída de los experimentos es que las capas que tienen un grosor superior a 30 nm afectan negativamente a T_{ef} . A partir de experimentos adicionales no presentados aquí en detalle, se deduce además que las capas que tienen un grosor inferior a 10 nm pueden no proporcionar la pasivación adecuada. En consecuencia, el grosor de la capa varía de 10 a 30 nm, y más

particularmente el intervalo de grosor de la capa de 15-25 nm se conjetura para mantener un valor óptimo de grosor de la capa.

En lo que respecta a la purga, los intervalos de tiempo durante los cuales se purga la cámara de reacción generalmente pueden estar en el rango de 1-15 segundos, preferiblemente en el rango de 1-10 segundos, y más preferiblemente en el rango de 1-5 segundos.

El uso de ALD subsaturada no solo permite la deposición de capas de pasivación altamente efectivas, sino que también reduce los costes del proceso de producción. Más específicamente, la ALD sub-saturada permite un uso más eficiente de los precursores y al mismo tiempo permite un mayor rendimiento de la oblea. En el lado negativo, el uso de ALD subsaturada se acompaña de una disminución en la uniformidad del grosor de la capa. Sin embargo, como se mostrará, dicho deterioro de la uniformidad del grosor puede equilibrarse con las ventajas mencionadas anteriormente para optimizar el proceso de deposición. Estos puntos se ilustrarán con referencia a las Figs. 4-8.

La figura 4 ilustra esquemáticamente la curva de eficiencia de un proceso de ALD en el que se usa TMA, un precursor relativamente costoso. La línea etiquetada "consumo de TMA" indica la cantidad de TMA que se alimenta a la cámara de reacción en función del tiempo del ciclo ALD. Estará claro que el consumo de TMA aumenta linealmente con el tiempo del ciclo ALD. La curva etiquetada "GPC" ilustra el crecimiento por ciclo, que aumenta con el tiempo del ciclo ALD hasta que se alcanza un nivel de saturación. En ese punto, el crecimiento por curva de ciclo se nivela. La curva de eficiencia, obtenida dividiendo el GPC por el consumo de TMA, ilustra el incremento del grosor de la película por unidad de TMA consumida. El óptimo de la curva de eficiencia se encuentra mucho antes del tiempo del ciclo ALD en el que se alcanza un nivel de saturación. Esto significa que cuando el objetivo es hacer crecer eficientemente una película de cierto espesor, esto se hace mejor usando ALD sub-saturada.

La figura 5 es un gráfico de barras que ilustra el consumo de TMA para cada una de las recetas ALD RCP1, RCP2 y RCP3. Para cada receta, el consumo de TMA se da en el número de microgramos de TMA requeridos para cubrir un metro cuadrado de superficie de la oblea con una capa de óxido de aluminio de un grosor de un nanómetro. Para RCP1, RCP2 y RCP3, el consumo de TMA es, respectivamente, 98 mg/(nm·m²), 20 mg/(nm·m²) y 14 mg/(nm·m²).

Los valores de consumo de TMA en la Fig. 5 se basan en la cantidad de TMA que se extrajo del recipiente fuente durante los experimentos. No todo el TMA extraído del recipiente fuente fue enviado a través de la cámara de reacción. En particular, durante la deposición de acuerdo con RCP1, se permitió que se desarrollara un flujo de TMA desde el recipiente fuente para lograr la tasa de flujo másico deseado de 0,3 g/min (véase Tabla 2) antes de que se enrutara a la cámara de reacción. Prácticamente, esto significa que para RCP1 solo aproximadamente el 40% del TMA extraído o consumido se entregó realmente a la cámara de reacción. Durante la deposición según RCP2 y RCP3, se permitió que el flujo de TMA tuviera menos tiempo para desarrollarse completamente; en consecuencia, el flujo de TMA suministrado a la cámara de reacción no alcanzó la tasa de flujo máximo durante los tiempos de exposición completos enumerados en la Tabla 1. Para RCP2 y RCP3, el porcentaje del TMA consumido que realmente se entregó a la cámara de reacción es del 90%. Este efecto debe combinarse con la reducción de las longitudes de pulso. La Figura 5 refleja la cantidad total de TMA extraída de la fuente por receta. Se puede observar que RCP1 es, con mucho, la receta que consume más TMA, mientras que RCP3 es la que menos consume.

La figura 6 es un gráfico de barras que ilustra el crecimiento por ciclo (GPC), por ejemplo, el incremento del grosor de la capa resultante de un ciclo ALD, para cada una de las recetas de ALD. El incremento de grosor se da en Ångström (Å), por ejemplo, 0.1 nm. Para RCP1, RCP2 y RCP3, el GPC es aproximadamente 0.90 Å, 0.87 Å y 0.78 Å, respectivamente.

De las Figs. 5 y 6, quedará claro que la eficiencia de TMA del proceso de deposición, definida como el GPC dividido por el consumo de TMA, es menor para RCP1 y mayor para RCP3. Además, como puede deducirse de la Tabla 1 y la Fig. 6, RCP3 proporciona un método relativamente rápido para depositar una capa. Por ejemplo, el uso de RCP3 para depositar una capa de 30 nm requiere (30 nm/0.78 Å =) 385 ciclos ALD, y cada ciclo requiere 11 segundos, de modo que el tiempo total de deposición de ALD asciende a (385.11 =) 4235 segundos, por ejemplo, 1 hora y 11 minutos. En contraste, depositar una capa de 30 nm usando RCP1 requiere (30 nm/0.90 Å =) 333 ciclos ALD, con cada ciclo de 69 segundos, de modo que el tiempo total de deposición de ALD asciende a (333.69 =) 22977 segundos, por ejemplo, 6 horas y 23 minutos. RCP3 es, en otras palabras, más de 5 veces más rápido que RCP1.

La figura 7 es un gráfico que ilustra tanto la variación en el grosor de la capa depositada a través de la superficie tratada (curva inferior) como la tasa de crecimiento de la capa (curva superior) en función del tiempo del ciclo ALD. Los puntos en el gráfico correspondientes a las recetas enumeradas en la Tabla 1 han sido provistos con una etiqueta de identificación. por ejemplo, la etiqueta "RCP1" se refiere a puntos en el tiempo de ciclo ALD de 69 segundos, etc.

Las variaciones de grosor en una capa depositada se especifican en términos de la uniformidad dentro de la oblea ("WiW"). El WiW es la desviación estándar de la muestra relativa de una población de cuarenta y nueve medidas de grosor de capa muestreadas en las ubicaciones de la superficie de la oblea indicadas en la Fig. 9. La Fig. 7 muestra que RCP1, RCP2 y RCP3 respectivamente producen un WiW de aproximadamente 1.3%, 3% y 5%. Por lo tanto, se observa que la disminución del tiempo del ciclo ALD de 69 segundos a 11 segundos, de acuerdo con el esquema de

la Tabla 1, da como resultado una degradación significativa de WiW de aproximadamente el 3,5%. Para aplicaciones prácticas de celdas solares, se evitan preferiblemente las obleas recubiertas con una capa pasivante que tiene un valor de WiW superior a aproximadamente 10%. Por lo tanto, en las condiciones de procesamiento de la Tabla 2, parece preferible usar tiempos de ciclo ALD superiores a 10 segundos, indicados por la línea discontinua vertical, a la izquierda de la cual parece explotar el WiW.

Las tasas de crecimiento de la capa proporcionadas por la curva superior en la Fig. 7 se han calculado utilizando los datos de la Tabla 1 y la Fig. 6. Para RCP3, por ejemplo, (60 segundos/11 segundos =) 5.5 ciclos ALD se pueden ejecutar en un minuto. Cada ciclo ALD proporciona un incremento de grosor de capa de 0,78 Å, de modo que la tasa de crecimiento total para RCP3 asciende a $(5,5 \cdot 0,78 \text{ Å}) = 4,3 \text{ Å por minuto}$.

La figura 7 deja en claro que, partiendo de RCP1, el tiempo del ciclo ALD puede disminuirse sin repercusiones excesivas para el valor de WiW de la capa depositada, al menos hasta aproximadamente el tiempo del ciclo ALD de RCP3. Esta última receta parece permitir una tasa de crecimiento relativamente alta, si no óptima, con un valor aceptable de WiW de aproximadamente 5%.

Debe notarse aquí que los experimentos se llevaron a cabo utilizando la rotación del bote, por ejemplo, la rotación del bote de oblea en relación con las salidas del inyector de gas del horno vertical, para garantizar una aplicación sustancialmente homogénea de los gases de proceso a la superficie de la oblea tratada. Las simulaciones computacionales de dinámica de fluidos han indicado que, en particular para los tiempos de ciclo ALD pequeños en el orden de RCP3, la ausencia de rotación del bote daría como resultado una deposición química de vapor (CVD) en las salidas del inyector y un grave agotamiento de los gases del proceso al costado de la superficie de la oblea distal a las salidas del inyector. Tal agotamiento a su vez equivaldría a valores inaceptables de WiW.

La figura 8 incluye dos gráficos de barras. El gráfico de la izquierda reproduce los datos de WiW para RCP1-3 que ya se muestran en la Fig. 7, en particular para la comparación con los datos del gráfico de la derecha. Este último gráfico ilustra la variación en el grosor promedio de la capa entre las obleas que se procesaron como parte del mismo lote. Esta variación se denomina uniformidad de la oblea a la oblea ("WtW"), que es la desviación estándar de la muestra relativa de las mediciones de grosor de capa promedio en obleas que se procesaron simultáneamente en diferentes posiciones en el mismo lote. Como se puede deducir de la Fig. 8 al comparar el WtW obtenido para RCP3 con los obtenidos para RCP1 y RCP2, reducir el tiempo del ciclo ALD y, por lo tanto, acortar los pulsos de precursor y purga, en algún momento va acompañado de un aumento en el WtW. Mientras que el WtW para RCP1 y RCP2 se encuentra alrededor del 1.5%, se observa que el WtW para RCP3 se duplica con creces y se degrada a aproximadamente el 4%.

La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a "una realización" o "una cierta realización" significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las frases "en una realización" o "en una cierta realización" en varios lugares a lo largo de esta especificación no se refieren necesariamente a la misma realización. Además, se observa que los rasgos, estructuras o características particulares de una o más realizaciones se pueden combinar de cualquier manera adecuada para formar realizaciones nuevas, no descritas explícitamente

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de una celda solar que tiene una vida útil (Tef). efectiva del portador de carga minoritaria de al menos 500 ms, comprendiendo dicho método:
 - proporcionar una oblea semiconductora; y
- 5 - pasivar una superficie posterior de dicha oblea depositando una capa de óxido de metal en dicha superficie mediante ALD secuencial y alternativamente:
 - (i) exponer dicha superficie a un primer precursor, dando como resultado una cobertura de la superficie con el primer precursor, y
 - (ii) exponer dicha superficie a un segundo precursor, dando como resultado una cobertura de la superficie con el
- 10 segundo precursor, caracterizada porque al menos uno de los pasos (i) y (ii) se detiene antes de que la cobertura de la superficie alcance un nivel de saturación .
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer precursor es un precursor metálico y/o el segundo precursor es un oxidante.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la capa de óxido metálico es una capa
- 15 de óxido (Al_2O_3) de aluminio.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el primer precursor comprende trimetilaluminio (TMA).
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el segundo precursor comprende ozono (O_3).
- 20 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la cámara de reacción se purga con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno (N_2), entre exposiciones de la superficie de la oblea a diferentes precursores.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la superficie de la oblea se expone primero al primer precursor que es un precursor metálico, en el que el segundo precursor es un oxidante.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la duración del paso (i) es el intervalo
- 25 de 1-15 segundos, preferiblemente en el intervalo de 1-10 segundos, y más preferiblemente en el intervalo de 1-5 segundos.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la duración del paso (ii) está en el rango de 1-20 segundos, preferiblemente en el rango de 1-10 segundos, y más preferiblemente en el rango de 1-5 segundos .
- 30 10. El método de acuerdo con al menos la reivindicación 5, en el que el segundo precursor, al que se expone la superficie de la oblea durante la etapa (ii), tiene una concentración de ozono en el intervalo de $0,1-500\text{ g/m}^3$, preferiblemente en el intervalo de $100-300\text{ g/m}^3$, y más preferiblemente aproximadamente 220 g/m^3 .
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el tiempo del ciclo ALD está en el
- 35 rango de 10-70 segundos, preferiblemente en el rango de 10-25 segundos, y más preferiblemente en el rango de 10-15 segundos .
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que la oblea se mantiene a una temperatura en el intervalo de $150-200^\circ\text{ C}$ durante la deposición.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la oblea se encuentra en un entorno a una presión en el intervalo de 100-200 mTorr.
- 40 14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que la capa de óxido metálico tiene un grosor en el rango de 10-30 nm, y preferiblemente en el rango de 15-25 nm.

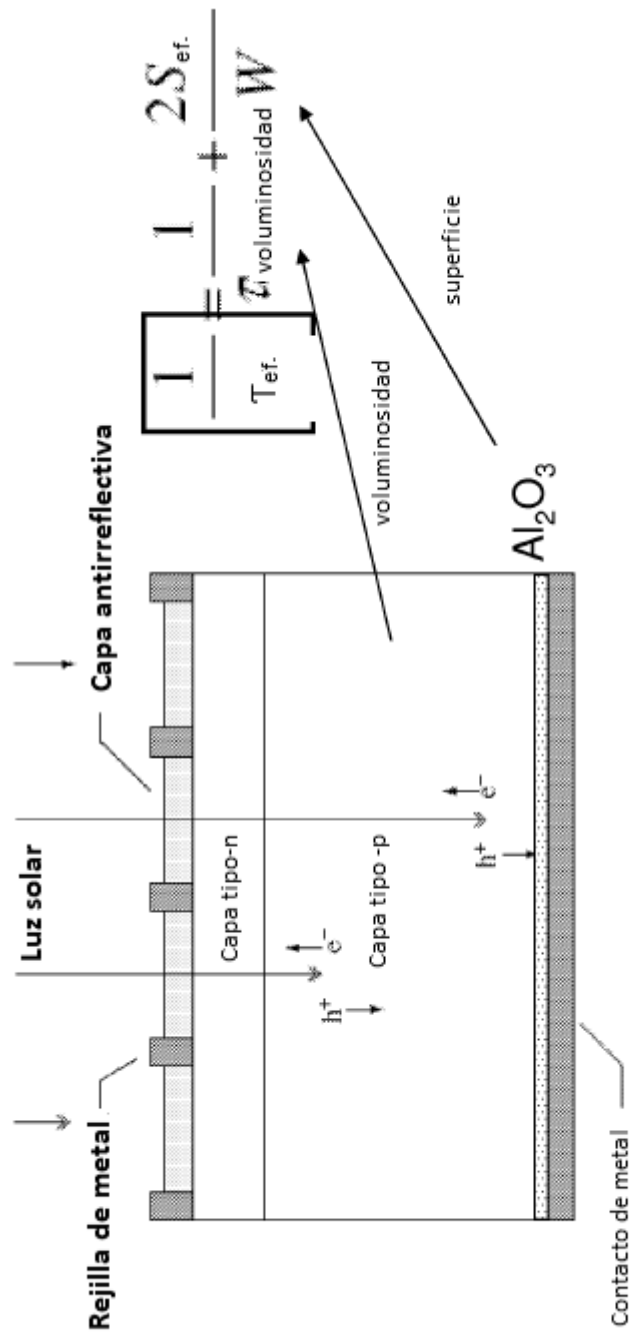


Fig. 1

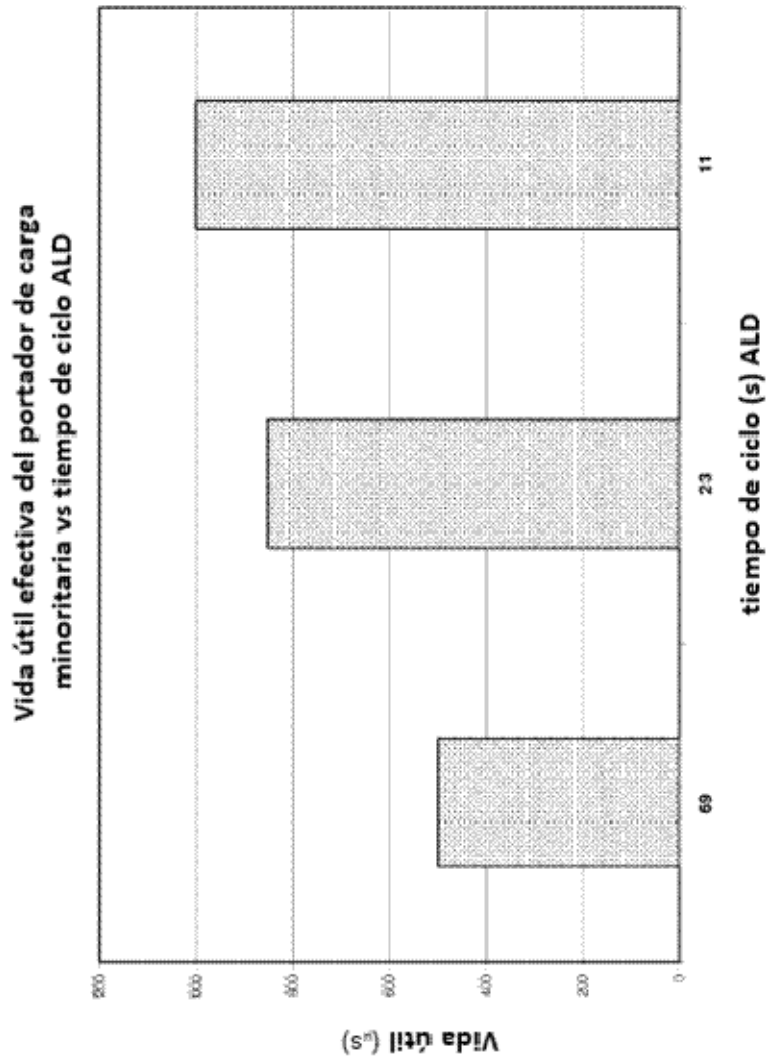


Fig. 2

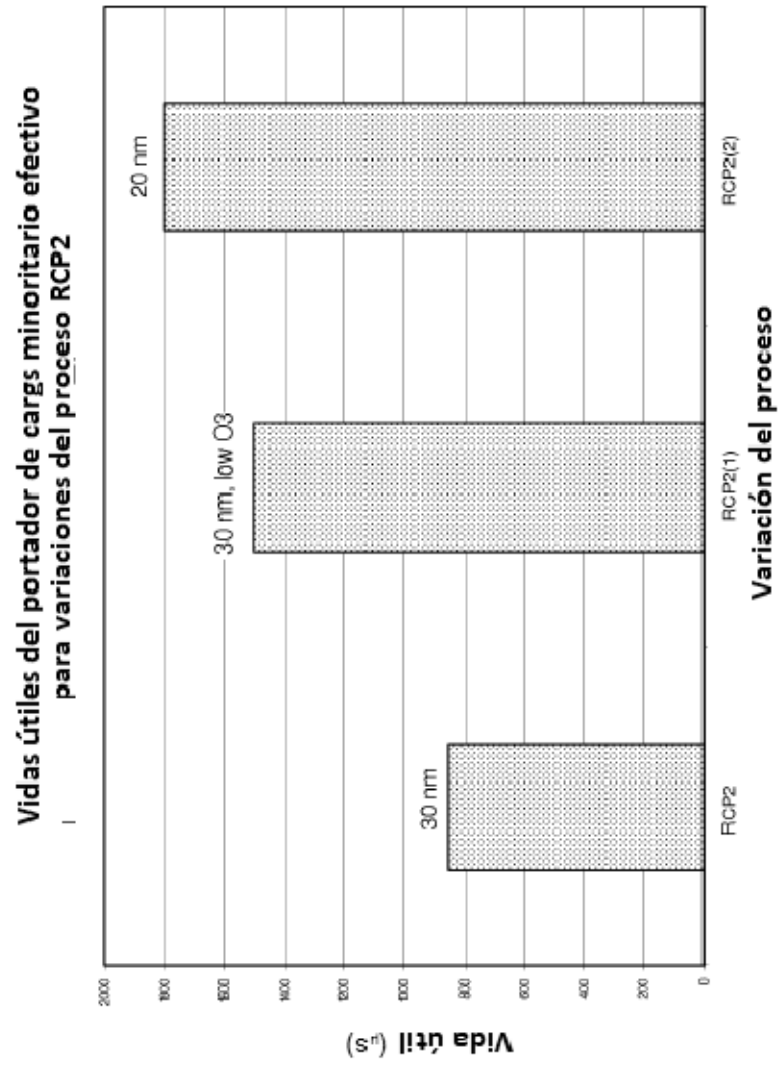


Fig. 3

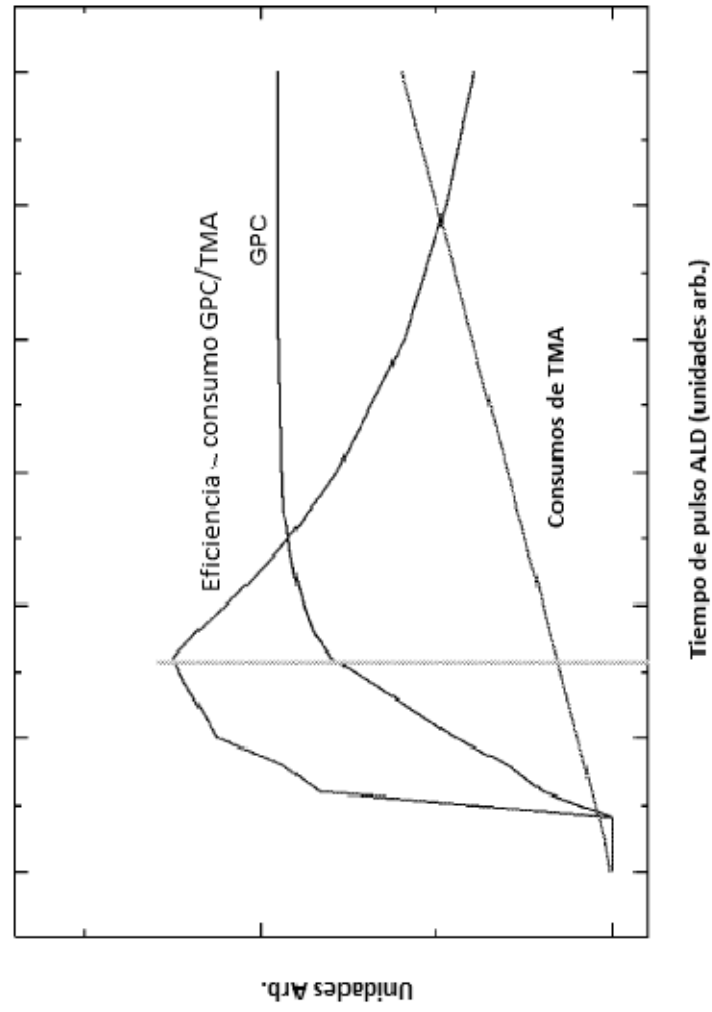


Fig. 4

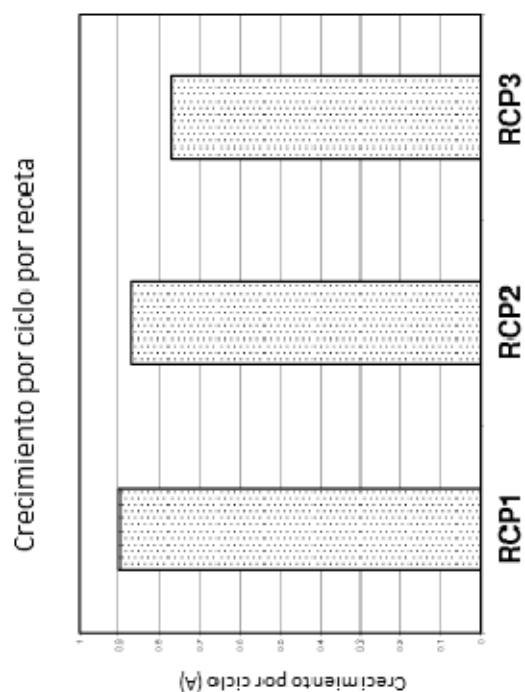


Fig. 6

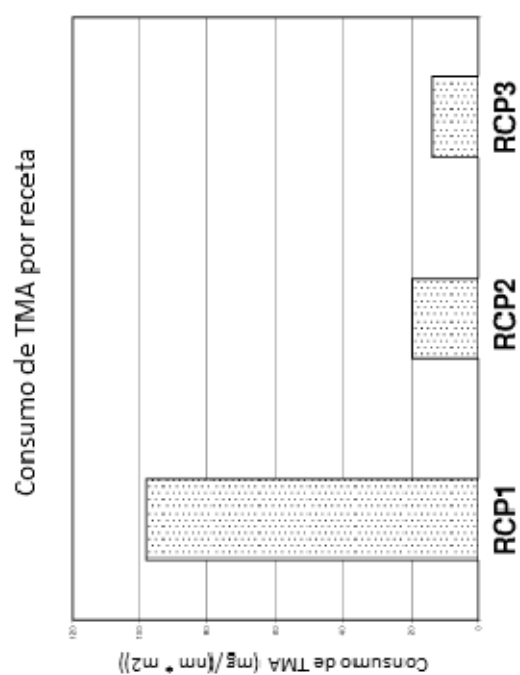


Fig. 5

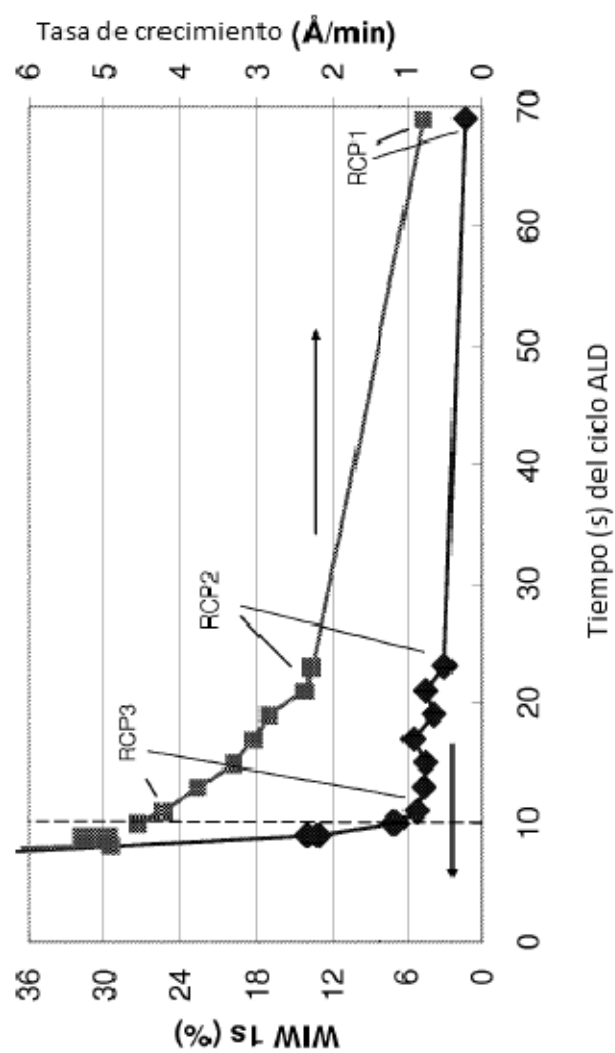


Fig. 7

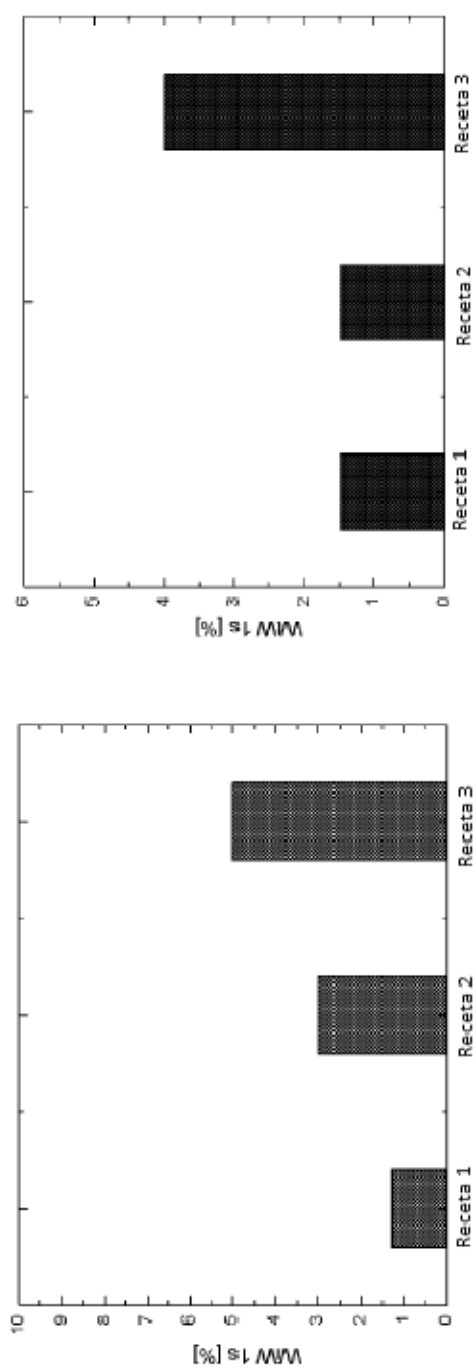


Fig. 8

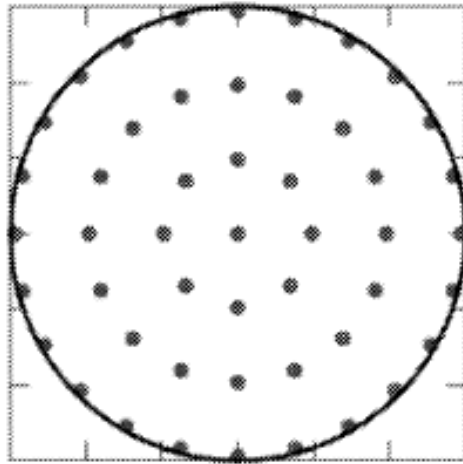


Fig. 9