
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8302261**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het aangroeien van een silicium bevattende foelie onder toepassing van plasma-afzetting.**

⑤1 Int. Cl.³: C30B 25/00, H01J 37/32, H01L 21/205, H01L 21/365.

⑦1 Aanvrager: Hitachi Ltd. te Tokio.

⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8302261.

②2 Ingediend 24 juni 1983.

③2 Voorrang vanaf 25 juni 1982.

③3 Land van voorrang: Japan (JP).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 108336/82.

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 16 januari 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor het aangroeien van een silicium bevattende foelie onder toepassing van plasma-afzetting.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het aangroeien van een dunne foelie onder toepassing van een plasma-afzettingsinrichting, en meer in het bijzonder op een werkwijze voor de vorming van een foelie die geschikt is voor het aangroeien van een silicium bevattende foelie, dat wil zeggen een foelie die silicium als enig samenstellend element of een van de samenstellende elementen bevat, zoals een monokristallijne siliciumfoelie, polykristallijne siliciumfoelie, amorfe siliciumfoelie, silicidefoelie, zoals siliciumoxydefoelie, siliciumnitridefoelie en siliciumcarbidefoelie, enzovoort. Onder de uitdrukking "silicide" worden de binaire verbindingen van silicium met een ander element verstaan.

De verschillende vormingswerkwijzen van foelies uit dampfase zoals de CVD-werkwijze (nl. chemische opdampwerkwijze) kathodeverstuiving, plasma CVD-werkwijze, en dergelijke zijn bekend. De plasma CVD-werkwijze in het bijzonder bezit voordelen doordat de uitvoerings-(of behandelings-)temperatuur laag en de vormingsnelheid van de foelie (namelijk de foelie-afzettingssnelheid) groot is, en daarom bij voorkeur wordt toegepast in een werkwijze voor de vervaardiging van een halfgeleideinrichting.

In de bovenstaande vervaardigingswerkwijze wordt de plasma-CVD-werkwijze voornamelijk toegepast voor de vervaardiging van een silicium bevattende foelie, en is in het bijzonder belangrijk in de volgende gevallen:

- A) Wanneer een siliciumnitride (Si-N) foelie wordt gevormd om te worden toegepast als een passiverende (of beschermende) foelie van een halfgeleideinrichting,
- B) Een amorfe silicium (α -Si) wordt gevormd ter vorming van een zonnecel.

Wanneer men een dunne foelie laat aangroeien volgens de

8302261

plasma-CVD werkwijze, is een inrichting voor het aangroeien van de foelie vereist die (1) een plasmavormend gedeelte (met inbegrip van een evacuatiesysteem), (2) een gas toevoerend gedeelte (voor het toevoeren in het plasma vormende gedeelte van een gas dat
5 silicium bevat als tenminste een samenstellend element) en (3) een substraat houdend gedeelte (namelijk een substraat trap) bevat.

In de bekende plasma-CVD inrichtingen wordt gelijkstroom, gloeiontlading of hoogfrequentie-ontlading met een frequentie- f die ligt in het gebied van tienden van kiloherz tot tienden van
10 megaherz toegepast om het plasma te vormen.

Fig. 1 is een schematisch aanzicht die de opbouw toont van een plasma-CVD inrichting van het gelijkstroomgloeiontladings-type. In fig. 1 stelt 1 een vacuümkamer, 2 elektroden, 3 een gelijkstroomvoedingsinrichting, 4 een substraattrap, 5 een substraat,
15 6 een lekklep voor het toevoeren van een ontladingsgas, en 7 een plasma voor.

In fig. 1 wordt een ontladingsgas in de vacuümkamer 1 gevoerd via de lekklep 6, en daarna leidt een spanning van de voedingsinrichting 3 tot ontlading tussen de elektroden 2. Aldus groeit een dunne
20 foelie op een oppervlak van het substraat 5 door actieve species (namelijk actieve deeltjes) die in de ontlading zijn gevormd.

Fig. 2 is een schematisch aanzicht die de opbouw van een plasma-CVD inrichting van het hoogfrequente ontladingstype toont. In fig. 2 duiden dezelfde referentiecijfers als in fig. 1 gelijke
25 of overeenkomstige delen aan. Verder duidt referentiecijfer 8 een condensator aan en 9 een hoogfrequente voedingsinrichting. De in fig. 2 weergegeven inrichting is verschillend van die welke in fig. 1 is weergegeven doordat een hoogfrequente voedingsinrichting, d.w.z. de radio frequente voedingsinrichting is gebruikt in plaats
30 van de gelijkstroomvoedingsinrichting.

De groei van een foelie onder toepassing van de bekende plasma-

8302261

CVD inrichtingen kan alleen onder beperkte uitvoeringsomstandigheden plaatsvinden, daar de inrichtingen de volgende nadelen bezitten.

(a) Een gasdruk, waarbij ontlading kan plaatsvinden ligt
5 gewoonlijk in het gebied van 10^{-2} tot 10^{-1} Torr, en het is moeilijk om een film af te zetten bij drukken lager dan 10^{-2} Torr.

(b) In de inrichting van het hoogfrequente ontladingstype
(weergegeven in fig. 2) wordt vóór het substraat een ionenomhulling gevormd, en is het substraat derhalve automatisch voorzien van een
10 eigenvoorspanning V_{sb} , gezien vanuit het plasma. Daardoor bezitten ionen die op het substraat vallen een kinetische energie die overeenkomt met de eigen-voorspanning, d.w.z. een energie van honderden elektronvolt of meer. Het is moeilijk om de energie van de invallende ionen kleiner te maken dan de bovenstaande waarde. De karakteristiek van een afgezette foelie wordt gemakkelijk aangetast
15 door de beschieting met ionen met een dergelijke grote kinetische energie, en daarom is de bekende inrichting die de kinetische energie van de invallende ionen niet gering kan maken nadelig.

(c) Wanneer men een foelie laat groeien in elk van de bekende
20 inrichtingen die zijn weergegeven in fig. 1 en 2, wordt een elektrodemateriaal (namelijk een metaal) onderworpen aan kathodeverstuving, daar het in aanraking blijft met het plasma, en het aldus aan kathodeverstuving onderworpen materiaal in een afgezette foelie blijft aanwezig als verontreinigend materiaal, wat een
25 nadelige invloed bezit op de optische eigenschappen van de afgezette foelie.

Bovendien ontstaan andere problemen dan de bovenstaande nadelen. Wanneer men bijvoorbeeld een siliciumbevattende foelie, bijvoorbeeld een silicide foelie, laat groeien met de bekende
30 inrichtingen, wordt SiH_4 dat dient als silicium leverend gas toegepast als ontladingsgas of een gedeelte daarvan. D.w.z. wanneer men een Si-N foelie laat groeien, een gasmengsel dat SiH_4 , N_2 en Ar

8302261

bevat, gewoonlijk wordt toegepast. (verwezen wordt naar het boek "Semiconductor Plasma Process Technology" uitgegeven door Takuo Sugano en gepubliceerd door Sangyo Tosho, bladzijden 238 tot 242).

5 Wanneer men verder een a-Si foelie laat groeien wordt ge-
woonlijk een gasmengsel, dat SiH_4 en Ar bevat, toegepast zoals is
beschreven in het Japanse artikel "Amorphous Silicon Solar Cell"
van Yoshihiro Hamakawa ("Kotai Butsuri" Vol. 14, No. 10, 1979,
bladzijden 641 tot 651).

10 Wanneer echter SiH_4 wordt toegepast als siliciumleverend gas,
is waterstof aanwezig in de afgezette foelie, en ontstaan derhalve
de volgende problemen.

(a) In een Si-N foelie die wordt gebruikt als een beschermen-
de foelie ontlede de verontreinigende waterstofatomen en migreren
in het halfgeleider-element, en daardoor wordt de karakteristiek van
15 het element aangetast, zoals beschreven in het artikel "Threshold-
voltage Instability in MOSFET's Due to Channel Hot-hole Emission"
van R.B. Fair en medewerkers (IEEE, ED-28, 1981, bladzijden 83 tot
94).

(b) In een a-Si foelie kunnen waterstofatomen met verzadigde,
20 los-vaste bindingen dissociëren bij verhoogde temperaturen die
hoger zijn dan 300°C , en desorberen uit de foelie. De dichtheid
van de gelocaliseerde energietoestanden is derhalve toegenomen.

Om een silicide of silicium bevattende foelie te laten groeien
die geen waterstof bevat wordt een siliciumhalogenide gas, bijvoor-
25 beeld SiF_4 , SiCl_4 , SiFCl_3 , SiF_3Cl , SiBr_4 of dergelijke als silicium
leverend gas, in plaats van SiH_4 , toegepast. Wanneer het silicium-
halogenide gas echter wordt toegepast als het silicium leverende
gas in de in figuren 1 en 2 weergegeven bekende inrichtingen wordt
een gewenste foelie niet afgezet op het oppervlak van het substraat,
30 doch wordt een als het substraat toegepaste siliciumwafel geëtst.
Twee belangrijke redenen waarom de foelie niet wordt afgezet zijn
de volgende.

8302261

(A) In deze inrichtingen wordt een gasdruk toegepast die hoger is dan 10^{-2} Torr, en daarom is de elektronen ontlaadings-temperatuur laag, dwz. ongeveer 4 eV. Anderzijds is de bindings-energie Q van een silicium-halogenide gas (bijvoorbeeld $Q_{\text{Si-F}}$ 5 gelijk aan 115 kcal/mol of $Q_{\text{Si-Cl}}$ gelijk aan 67,8 kcal/mol) groter dan die van SiH_4 (namelijk $Q_{\text{Si-H}}$ gelijk aan 53,7 kcal/mol) zie JANAF, "Thermochemical Tables", Dow Chemical Co., Midland; Mich.). Het is derhalve onmogelijk om het siliciumhalogenidegas volledig 10 te ontladen door ontlading die wordt gevormd in de bekende inrichtingen, en daarom kan men een silicium bevattende foelie niet laten groeien.

(B) In de bekende inrichting, weergegeven in fig. 2 is verder de energie van de ionen die vallen op het oppervlak van het substraat groot, en daarom wordt een op het substraattooppervlak af- 15 gezette foelie onderworpen aan kathodeverstuving of ontleed door de invallende ionen. De foelie kan derhalve niet groeien.

Zoals blijkt uit de bovenstaande uiteenzetting is voor het aangroeien van een silicium bevattende foelie, die vrij is van waterstof, een plasma-CVD inrichting vereist die ontlading met 20 een hoge elektronentemperatuur kan opwekken en de energie van de ionen die op het substraat oppervlak vallen kan verminderen. Verder is een plasma-CVD inrichting, waarin zowel de toegepaste gasdruk, de elektronen-ontladingstemperatuur en de energie van de op het substraat oppervlak vallende ionen in ruime mate kan worden ver- 25 anderd, zeer nuttig voor de vorming van de bovenstaande foelie.

De uitvinding beoogt derhalve een werkwijze te verschaffen voor het aangroeien van een silicium bevattende foelie die vrij is van waterstof.

Om dit oogmerk volgens de uitvinding te bereiken wordt een 30 werkwijze verschaft voor het aangroeien van een foelie volgens een plasma afzettingstechniek, waarbij men een foelie die silicium als tenminste één samenstellend element van de foelie bevat laat aan-

groeien op een substraat onder toepassing van een siliciumhalogenidegas of een gasmengsel dat een siliciumhalogenidegas bevat als ontladingsgas in een plasma-afzettingsinrichting die een vacuüm-
kamer, middelen voor het toevoeren van micro-golfvermogen aan de
5 vacuümkamer, middelen voor het vormen van een magnetisch veld in
tenminste een gedeelte van de vacuümkamer, middelen voor het
toevoeren van ontladingsgas in de vacuümkamer, en middelen voor
het vasthouden van het substraat in de vacuümkamer omvat.

Volgens de bovenstaande werkwijze der uitvinding kan men een
10 silicium bevattende foelie, die geen waterstof bevat, laten
groeien, en kan derhalve een foelie die geschikt is voor een zonne-
cel en een foelie die geschikt is om te worden toegepast als een
beschermende foelie van een halfgeleiderinrichting worden verkregen.

Fig. 1 is een schematisch aanzicht dat de opbouw toont van een
15 plasma-CVD inrichting van het gelijkstroomgloeiontladingsstype;

Fig. 2 een schematisch aanzicht dat de opbouw van een plasma-
CVD inrichting van het hoogfrequente ontladingsstype toont;

Fig. 3 een schematisch aanzicht dat de opbouw toont van een
plasma afzettingsinrichting van het microgfontladingstype, toe-
20 gepast in de werkwijze ter vorming van een foelie volgens de
onderhavige uitvinding;

Fig. 4 een grafiek die een reël voorbeeld weergeeft van de
verdeling van de dichtheid van de magnetische flux in de in fig. 3
weergegeven inrichting;

25 Fig. 5 een grafiek die het verband weergeeft tussen de
ontladingsgasdruk en de afzettingssnelheid wanneer men een Si-N
foelie laat groeien volgens de foelievormingswerkwijze volgens de
uitvinding.

Fig. 3 is een schematisch aanzicht dat de opbouw toont van
30 een plasma afzettingsinrichting van het microgfontladingstype,
toegepast in een foelievormingswerkwijze volgens de onderhavige
uitvinding. In fig. 3 stellen dezelfde referentiecijfers als in

8302261

fig. 1 en 2 gelijke of soortgelijke delen voor. Verder stelt referentiecijfer 10 een ronde golfgeleider voor die dient als middel voor het toevoeren van microgolven, 11 een ontladingsbuis, 12 een solenoidespoel voor het vormen van een magnetisch veld in een vacuümkamer 1, 13 een permanente magneet, 14 een microgolf-opwekkend gedeelte, en 15 een substraatkamer. Een vacuümkamer 1 omvat een substraatkamer 15 en het inwendige van de ontladingsbuis 11.

Een microgolf (gewoonlijk met een frequentie van 0,1 tot 10 GHz) wordt bijvoorbeeld opgewekt met een magnetron, en naar de ontladingsbuis 11 via de ronde golfgeleider 10 geleid. De golfgeleider 10 kan zijn vervangen door een coaxiale golfgeleider of een Lisitano spoel die bijvoorbeeld is beschreven in J. Vac. Sci, Technol., 17(6), bladzijden 1247 tot 1251, sept./okt. 1980.

De ontladingsbuis 11 is vervaardigd uit een isolator die de microgolf kan overdragen (bijvoorbeeld kwarts, aluminiumoxyde of dergelijke). Een aantal gastoevoeropeningen (namelijk lekkleppen 6) zijn aanwezig om een gelijkmatige afzettingssnelheid over een substraatooppervlak te verkrijgen. In tenminste een gedeelte van de vacuümkamer (bijvoorbeeld in de ontladingsbuis) is een magnetisch veld gevormd door een elektromagneet, permanente magneet of een combinatie daarvan zodat een gewenste verdeling van het magnetisch veld een gewenste sterkte van het magnetisch veld (namelijk een gewenste dichtheid van de magnetische flux) wordt verkregen.

Wanneer een ontladingsgas wordt toegevoerd in de vacuümkamer tot een tevoren bepaalde druk en microgolfvermogen aan de ontladingsbuis, wordt een microgolfontlading opgewekt onder invloed van zowel het magnetische veld als het microgolf-elektrische veld. Microgolfvermogen wordt voornamelijk door elektronen geadsorbeerd.

In het hierna volgende wordt een toelichting gegeven op de wijze waarop het magnetische veld wordt gevormd.

Een elektron verricht een cyclotronbeweging rond een magnetische krachtlijn, en een cyclotronfrequentie f_{ce} van het elektron wordt weergegeven door de volgende vergelijking:

$$f_{ce} \text{ (in Hz)} = \frac{Be}{2\pi m}$$

5 waarin B een magnetische flux-dichtheid (in T), m de massa van een elektron (in kg), en e de ladings van een elektron (in Coulomb) weergeeft.

Wanneer de cyclotronfrequentie f_{ce} gelijk wordt aan de microgolffrequentie f_{mw} , dan is de cyclotronbeweging van het
10 elektron in resonantie met het microgolf-elektrische veld. Microgolfvermogen kan doelmatig worden overgedragen aan een plasma onder toepassing van de bovenstaande resonantie. Om het adsorptievermogen van microgolfvermogen door plasma echter te verbeteren en de plasmadichtheid rond het substraatoppervlak te vergroten is
15 het noodzakelijk dat de volgende punten in beschouwing worden genomen.

(1) Wanneer de cyclotronfrequentie f_{ce} precies gelijk is aan de microgolffrequentie f_{mw} , d.w.z. een elektron cyclotron resonantie conditie (namelijk ECR-conditie) aanwezig is, kan de microgolf
20 niet diep in het plasma doordringen, doch wordt onderworpen aan volledige terugkaatsing. Om derhalve microgolfvermogen doelmatig over te dragen aan het plasma is het noodzakelijk om een niet-resonantie conditie te nemen, d.w.z. het is vereist dat de cyclotronfrequentie f_{ce} niet exact gelijk is aan de microgolffrequentie
25 f_{mw} , doch bijna gelijk aan f_{mw} .

(2) De onder invloed van het microgolf-elektrische veld en het magnetische veld gevormde plasma strekt zich uit van een gebied waar de sterkte van het magnetische veld hoog is tot een gebied waar de sterkte van het magnetische veld laag is, op basis
30 van de Lorentz kracht. Het is derhalve gewenst dat in de ontladings-

buis de sterkte van het magnetische veld een neiging bezit om in de richting naar het substraatooppervlak af te nemen (namelijk een richting van het bovenste gedeelte van de ontladingsbuis 11 naar het substraat 5 in fig. 3).

- 5 (3) Om het plasma dat in de ontladingsbuis is gevormd en daarna langs de magnetische krachtlijnen wordt verplaatst, op het substraatooppervlak te focuseren, is het vereist dat de magnetische krachtlijnen samenbundelen op het substraatooppervlak, d.w.z. het is vereist dat de sterkte van het magnetische veld toeneemt op het
10 substraatooppervlak. De permanente magneet 13 dient om de magnetische krachtlijnen samen te bundelen op het substraatooppervlak.

Uit de bovenstaande punten (1), (2) en (3) is het bekend dat een verdeling van de dichtheid van de magnetische flux, zoals is weergegeven in fig. 4, gewenst is. Fig. 4 toont een reëel voorbeeld
15 van de verdeling van de dichtheid van de magnetische flux, tezamen met de overeenkomende plaatsen van de ontladingsbuis 11 en substraat 5. In fig. 4 is de dichtheid van de magnetische flux groter dan de waarde B_{ce} die voldoet aan de ECR conditie, bij de bovenste plaats I van de ontladingsbuis, en neemt geleidelijk, naar het substraat
20 toe, af om op een tussengelegen plaats II te voldoen aan de ECR conditie. De dichtheid van de magnetische flux die is afgenomen zoals hierboven is aangegeven, neemt verder af tot een minimum en neemt daarna toe. De dichtheid van de flux neemt derhalve opnieuw de waarde B_{ce} aan op de plaats III nabij het substraatooppervlak.
25 De bovenstaande verdeling van de dichtheid van het magnetische flux vormt het zogenaamde spiegelbeeld magnetische veld. Een dergelijk spiegelbeeld magnetische veld kan bijvoorbeeld worden verkregen door de sterkte van het magnetische veld te verdelen in een gebied van 5×10^{-2} tot 5×10^{-1} Torr door het gebruik van een
30 aantal magnetische veld vormende middelen, wanneer een microgolffrequentie f_{mw} van 2,45 GHz wordt toegepast.

In fig. 3 kan het substraat 5 worden voorzien van een uitwen-

8302261

dige spanning met behulp van een gelijkstroomvoedingsbron 3 of een hoogfrequente voedingsbron 9. In de plasma afzettingsinrichting, toegepast volgens de onderhavige uitvinding, is de energie van de ionen die vallen op het substraatooppervlak laag, (d.w.z. ongeveer 5 20 eV) wanneer geen uitwendige spanning op het substraat is aangebracht. Een uitwendige spanning wordt derhalve indien nodig op het substraat aangebracht., en de kinetische energie van de invallende ionen kan derhalve aanzienlijk worden veranderd in een gebied dat groter is dan 20 eV. De karakteristiek van de afgezette 10 foelie kan derhalve worden veranderd door de kinetische energie van de ionen die vallen op het substraatooppervlak te regelen. Anderzijds is het in de bekende plasma-CVD inrichting van het hoogfrequente ontladingsstype onmogelijk om de kinetische energie van de invallende ionen kleiner te maken dan honderden elektron volt.

15 In het hierna volgende wordt een werkwijze voor het aangroeien van een silicium bevattende foelie volgens de onderhavige uitvinding, waarbij de bovenstaande plasma afzettingsinrichting wordt toegepast, nader toegelicht aan de hand van de uitvoeringsvormen.

Vorming van een Si-N foelie.

20 Men gebruikt een gasmengsel dat SiF_4 en N_2 in een mol verhouding 1 : 1 bevat als ontladingsgas. In dit geval dient SiF_4 als silicium leverend gas en N_2 als stikstof leverend gas. Men past een microgolf toe met een frequentie van 2,45 GHz en brengt een microgolfvermogen van 200 W aan op de ontladingsbuis. Men voert 25 het bovenstaande ontladingsgas aan de vacuümkamer 1 toe tot een druk van 8×10^{-4} Torr. In de vacuümkamer wordt een dichtheidsverdeling van de magnetische flux, zoals is weergegeven in fig. 4, gevormd. Onder deze omstandigheden vindt microgolfontlading plaats, en laat men een Si-N foelie aangroeien in de toestand waarbij geen 30 uitwendige spanning op het substraat is aangebracht. In dit geval groeit de foelie met een afzettingssnelheid van ongeveer 100 nm/min, en bezit de aldus aangegroeide foelie een brekingsindex van 2,0 bij

8302261

een golflengte van 5416Å. Deze waarde voldoet aan de brekingsindex van een zuivere Si_3N_4 foelie. Verder is de bovenstaande foelie vanzelfsprekend vrij van waterstof. Aldus verkrijgt men een beschermende foelie die een uitstekende weerstand tegen corrosie, 5 hardheid en dichtgestapelde dichtheid bezit, voor een halfgeleider-element. Verder is het stikstofleverende gas niet beperkt tot N_2 , doch kan een stikstof bevattend gas (bijvoorbeeld een NF_3 of dergelijke) zijn.

Fig. 5 is een grafiek die het verband tussen de ontladings- 10 gasdruk en de afzettingssnelheid toont wanneer een Si-N foelie groeit volgens de onderhavige uitvinding. De experimentele omstandigheden zijn dezelfde als die in de bovenstaande uitvoeringsvorm. D.w.z. dat in de experimenten voor het verkrijgen van het in fig. 5 weergegeven verband het gasmengsel dat SiF_4 en N_2 bevat in een 15 verhouding 1 : 1 als ontladingsgas is toegepast, een microgolffermogen van 200 W op de ontladingsbuis is aangebracht, en het substraat niet is voorzien van een uitwendige spanning.

Zoals blijkt uit fig. 5 is de afzettingssnelheid groot in het gebied met lage gasdruk, waar de elektronenontladingstemperatuur 20 hoog is, en neemt aanzienlijk af wanneer de gasdruk hoger wordt en de elektronentemperatuur lager is. Het is daarom uit praktisch oogpunt gewenst om de ontladingsgasdruk kleiner te maken dan 3×10^{-2} Torr.

Verder zijn andere experimenten uitgevoerd waarin de ontla- 25 dingsdruk zeer klein is gemaakt, het is ^{overigens} bekend dat de microgolfontlading moeilijk plaats vindt in een drukgebied dat kleiner is dan 5×10^{-5} Torr en een dergelijk drukgebied is ^{derhalve} niet praktisch.

Vorming van een Si foelie.

In dit geval gebruikt men SiF_4 als ontladingsgas en de micro- 30 golffrequentie, toegepast microgolffermogen, ontladingsgasdruk en een dichtheidsverdeling van de magnetische flux zijn dezelfde als die welke zijn toegepast bij het aangroeien van de Si-N foelie.

8302261

De aldus aangegroeide foelie bezit een gering aantal gelocaliseerde toestanden, en vertoont derhalve een uitstekende karakteristiek, wanneer deze wordt toegepast als zonnecel.

5 Zoals hierboven is vermeld kan men een silicium bevattende foelie, die vrij is van waterstof, laten aangroeien onder toepassing van SiF_4 als siliciumleverend gas.

Hoewel de groei van een siliciumbevattende foelie onder toepassing van SiF_4 of een gasmengsel dat SiF_4 bevat niet kan plaatsvinden met de bekende plasma-CVD inrichtingen, is het volgens 10 de onderhavige uitvinding om de volgende redenen mogelijk geworden.

(A) De in de onderhavige uitvinding toegepaste microgolfontlading is hoger ten aanzien van de elektronen temperatuur dan gelijkstroomgloeiontlading en hoogfrequente ontlading die in de bekende plasma CVD inrichtingen wordt opgewekt. De microgolfont- 15 lading bezit namelijk een hoge elektronen temperatuur (ongeveer 8 eV) in een drukgebied dat lager is dan 10^{-2} Torr. SiF_4 dat een grotere bindingsenergie bezit dan SiH_4 kan daarom gemakkelijk worden ontleed door de microgolfontlading en een siliciumbevattende foelie kan derhalve aangroeien.

20 (B) Wanneer het substraat ^{wordt} toegepast zonder uitwendige spanning, is de energie van de ionen die vallen op het substraattoepervlak laag, d.w.z. ongeveer 20 eV. De invallende ionen zijn derhalve moeilijk te onderwerpen aan kathodeverstuving of ontleden ^{nauwelijks} een op het substraattoepervlak afgezette foelie, en daarom kan een 25 foelie gemakkelijk aangroeien.

In de bovenstaande uitvoeringsvorm is het geval weergegeven waarin een ontladingsgas SiF_4 bevat. Het is onnodig te vermelden dat men volgens de onderhavige uitvinding een siliciumbevattende foelie die vrij is van waterstof kan laten groeien onder toepassing 30 van een ander silicium halogenide gas, bijvoorbeeld SiCl_4 , SiF_nCl_m (waarbij $n + m = 4$) of $\text{Si}_x\text{F}_y\text{Cl}_z$ ($x \geq 2$), in plaats van SiF_4 .

8302261

Fundamentele kenmerken van de plasma-afzettingeninrichting van het microgolfontladingstype, toegepast in de onderhavige uitvinding worden hierna opgesomd.

5 a) men kan de bovenstaande foelie laten aangroeien in een gebied van de ontladingsdruk van 5×10^{-5} tot 10 Torr, en de elektronenontladingstemperatuur wordt veranderd van ongeveer 8 eV in een gebied van lage gasdruk, minder dan 10^{-2} Torr, tot ongeveer 4 eV in een hoge gasdrukgebied, meer dan 10^{-2} Torr.

10 b) de spanning V_{sb} van het substraat, waargenomen vanuit het plasma, is zeer gering, d.w.z. ongeveer - 20 V. De kinetische energie van de ionen die op het substraat vallen kan daarom in een gebied van 20 tot honderden elektronvolts worden gevarieerd door tevens een uitwendige spanning van de gelijkstroomvoedingsinrichting of hoog-frequente voedingsinrichting op de bovenstaande
15 voorspanning aan te brengen.

c) de microgolfontlading is hoofdzakelijk een soort ontlading zonder elektroden. Alle delen die derhalve in aanraking blijven met het plasma zoals de ontladingsbuis, de binnenzijde van de inrichting en de substraattrap kunnen zijn vervaardigd uit of bekleed
20 met een materiaal dat geen nadelige invloed bezit op de eigenschappen van de afgezette foelie.

Zoals in het voorgaande is toegelicht kan men volgens de onderhavige uitvinding een foelie met een uitstekende karakteristiek , die niet kan worden verkregen met de bekende inrichtingen, laten groeien onder toepassing van de plasma-afzettingeninrichting van het microgolfontladingstype. In het bijzonder kan men een siliciumbevattende foelie die vrij is van waterstof laten groeien door als ontladingsgas een siliciumhalogenidegas, zoals SiF_4 of SiCl_4 of een gasmengsel dat het siliciumhalogenidegas bevat,
25 toe te passen. Aldus kan een siliciumbevattende foelie die geschikt is voor een zonnecel of een beschermende foelie voor een halfgeleider inrichting worden verkregen.
30

- conclusies -

8302261

- CONCLUSIES -

1. Werkwijze voor het aangroeien van een siliciumbevattende foelie volgens een plasmaafzettingstechniek, met het kenmerk, dat men een foelie die silicium als tenminste één samenstellend element van de foelie bevat, laat aangroeien op een oppervlak van een substraat dat een halogenidegas bevat als ontladingsgas in een plasma afzettingsinrichting, omvattende een vacuümkamer, middelen voor het toevoeren van microgolfvermogen aan de vacuümkamer, middelen voor het vormen van een magnetisch veld in tenminste een gedeelte van de vacuümkamer, middelen voor het toevoeren van het ontladingsgas in de vacuümkamer en middelen voor het vasthouden van het substraat in de vacuümkamer.

2. Werkwijze voor het aangroeien van een siliciumbevattende foelie volgens een plasma afzettingstechniek, volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het silicium-halogenide gas SiF_4 of SiCl_4 is.

3. Werkwijze voor het aangroeien van een siliciumbevattende foelie volgens een plasma afzettingstechniek volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de druk van het ontladingsgas ligt tussen 5×10^{-5} en 3×10^{-2} Torr wanneer de microgolf-ontlading wordt opgewekt.

4. Werkwijze voor het aangroeien van een siliciumbevattende foelie volgens een plasmaafzettingstechniek volgens een der conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat de sterkte van het magnetische veld gevormd in de vacuümkamer gezien langs de voortplantingsrichting van de microgolf, groter is dan een waarde die voldoet aan de elektronen-cyclotron-resonantie-conditie, bij dat gedeelte van een plasma waarbij een microgolfvermogen wordt * onder toepassing van een siliciumhalogenide gas of een gasmengsel

8302261

voortgeplant van het gebied van atmosferische druk naar vacuüm en geleidelijk langs de voortplantingsweg afneemt om te voldoen aan de elektronen ~~cyclotron~~ resonantie ~~conditie~~ in de loop van de voortplantingsbaan.

- 5 5. Gevormd voortbrengsel, verkregen onder toepassing van een siliciumbevattende foelie, aldan niet in aanwezigheid van een substraat, verkregen onder toepassing van de werkwijzen volgens conclusies 1 - 4.

FIG. 1

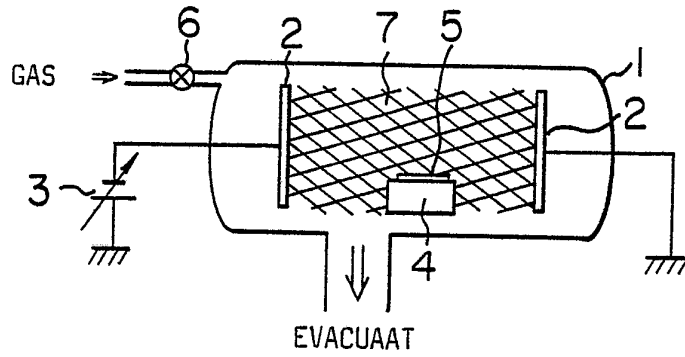


FIG. 2

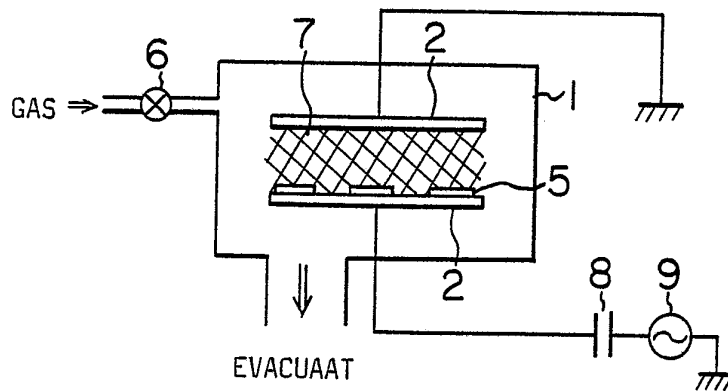
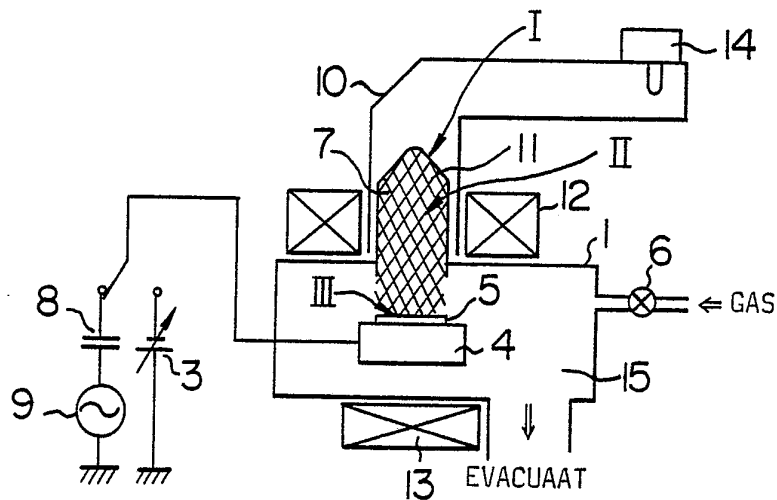


FIG. 3



8302261

FIG. 4

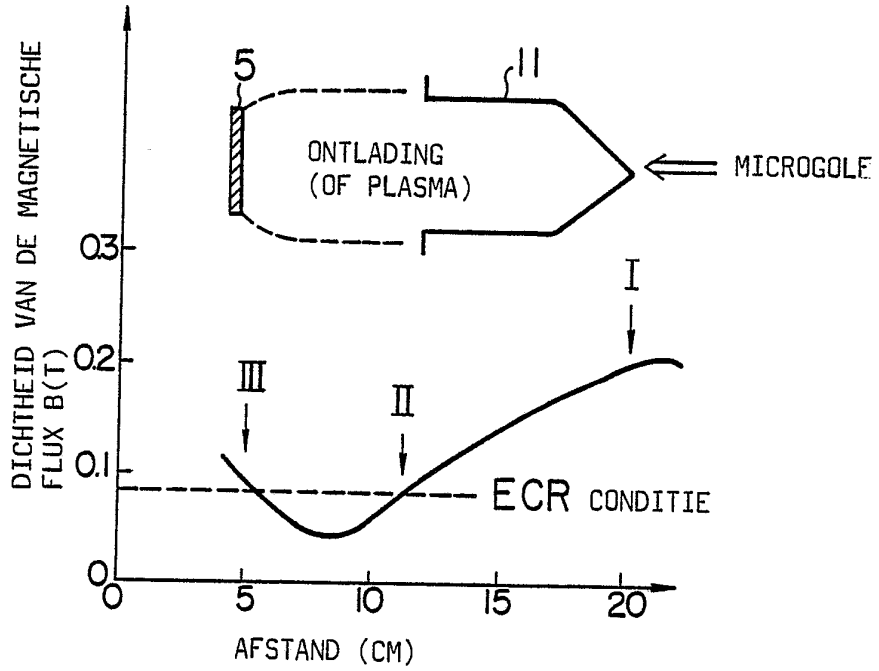


FIG. 5

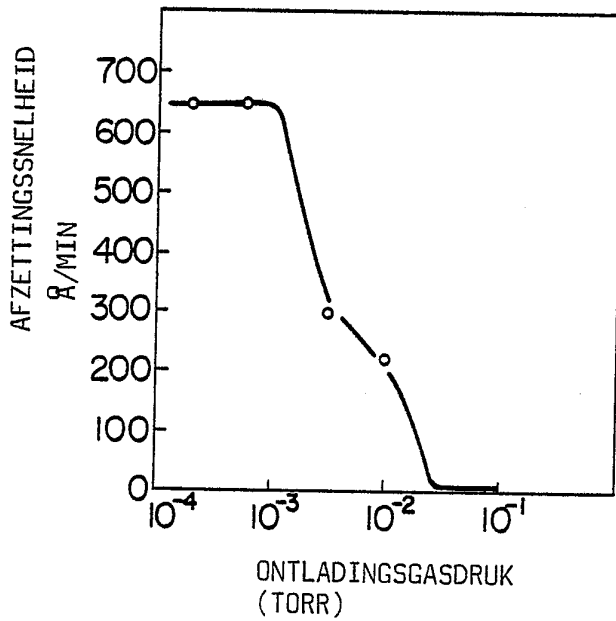


fig. 6.

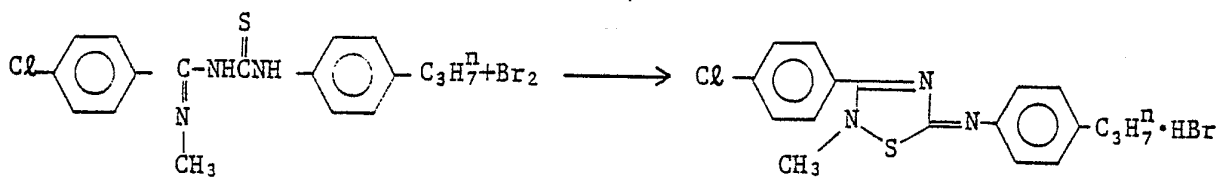


fig. 7.

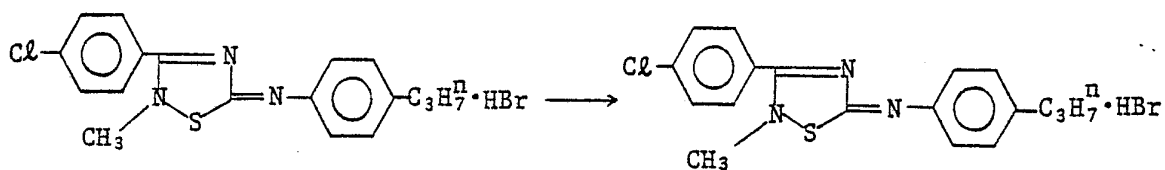


fig. 8.

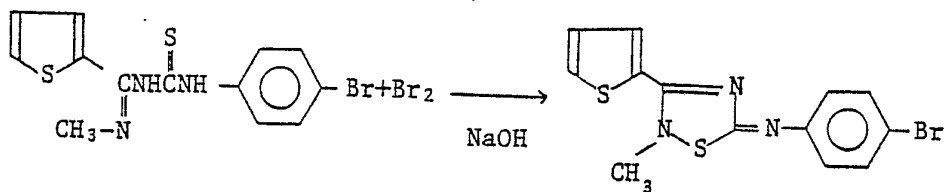
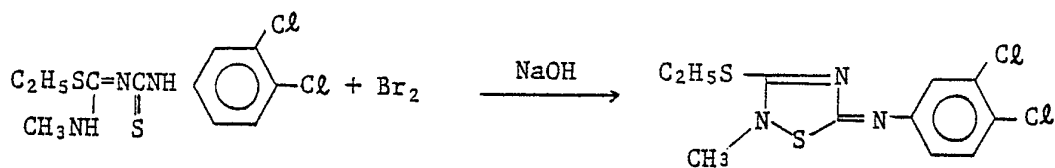
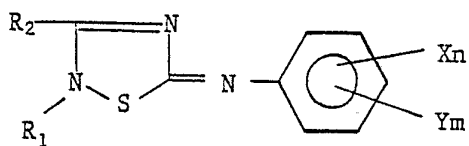


fig. 9.



1.



2.

