

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-277181

(P2005-277181A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/318	HO 1 L 21/318	5 F O 5 1
HO 1 L 31/04	HO 1 L 31/04	5 F O 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-89598 (P2004-89598)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成16年3月25日 (2004.3.25)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
		(72) 発明者	安彦 義哉 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内
		Fターム(参考)	5F051 AA02 BA16 CB12 CB14 CB20 FA06 FA10 FA15 GA04 HA03 5F058 BA20 BC08 BD01 BD02 BF07 BF23 BF30 BF37 BJ03

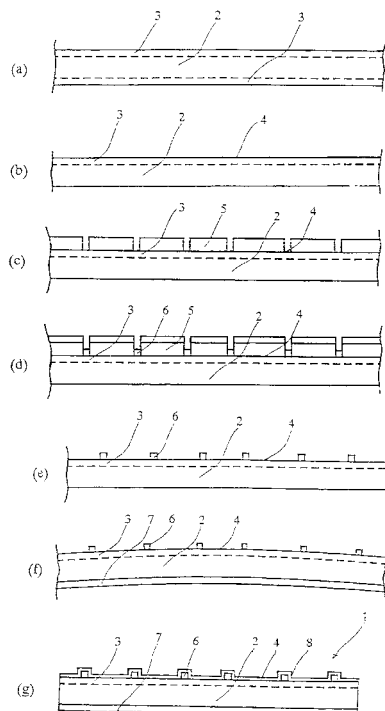
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、広範囲の光波長域の光を受光または発光することを可能にし、かつ光の反射による受光または発光可能な光の損失を低減させる反射防止膜を有する半導体装置を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明は、プラズマCVD法により、半導体素子上に、原料ガスの組成比を変化させながら、膜厚方向で屈折率が変化する反射防止膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法を提供することで、上記課題を解決した。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマ CVD 法により、半導体素子上に、原料ガスの組成比を変化させながら、膜厚方向で屈折率が変化する反射防止膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

原料ガスが少なくとも 2 成分系であり、一方の原料ガスの流量を固定して、他方の原料ガスの流量を変化させることで、原料ガスの組成比を変化させる請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

反射防止膜の屈折率が、半導体素子の表面から反射防止膜の受光面または発光面に向かって低くなるように製造する請求項 1 または 2 に記載の半導体素子の製造方法。

10

【請求項 4】

反射防止膜の膜厚が、光の入射または放射設計波長 λ に対し、 $\lambda/4$ [nm] に相当するように製造する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

反射防止膜が、窒化ケイ素化合物、酸化ケイ素化合物、酸窒化ケイ素化合物、酸化チタン化合物、酸化アルミニウム化合物、フッ化マグネシウム、酸化タンタル、硫化亜鉛、酸化セリウムおよびフッ化セリウムの少なくとも 1 つを含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 6】

反射防止膜の表面をプラズマ処理することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の半導体装置の製造方法。

20

【請求項 7】

半導体装置が太陽電池である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光の反射を低減させることを目的とした反射防止膜を有する半導体装置の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、太陽電池などの受光素子、LED および半導体レーザーなどの発光素子ならびにレンズなどの光学部品では、表面での光の反射を抑えるために、光が入射または放射する面に防眩膜や反射防止膜を施すことがある。そして、該反射防止膜では、単層からなるもの以外に、二層以上の層を積層させて光の干渉作用を利用して光の反射率を低減させる技術が知られている。一般に、多層からなる反射防止膜は、CVD 法（化学気相成長法）、真空蒸着法、スパッタリング法などを用いて、屈折率の異なる層を積層させることにより、単層の場合よりも広い光波長領域での光の反射を低減させることができる。しかし、その場合、各層で材料の異なるものを使用するか、または各層で材料の混合比が異なるものを使用する。

40

【0003】

特許文献 1 では、プラズマ CVD 法を用いて、層毎で面方向および厚み方向に屈折率が一定な窒化ケイ素からなる層、酸窒化ケイ素からなる層および酸化ケイ素からなる層などの各層を積層させて形成した反射防止膜の製造方法が開示されている。該公報では、酸窒化ケイ素からなる層を製膜する際の CVD 法の条件（成形方法および原料ガスのガス流量など）を調節して元素組成を制御することで、窒化ケイ素からなる層と酸化ケイ素からなる層の界面での屈折率を任意に制御する方法を開示している。しかし上記方法では、各層の界面および反射防止膜と基体の界面で屈折率に差があるため、それら界面で反射が起こり、入射光の反射が残留してしまうことがある。

50

【0004】

さらに、多層からなる反射防止膜では、各層の厚みが、数10nm程度必要とするため、屈折率の高い反射防止膜を製膜する場合、自然と反射防止膜全体の厚みも厚くなる。そして、そのことは、膜内での光の吸収を伴うことが多い。さらに、該反射防止膜を連続的に製膜する場合、単一の層からなる反射防止膜を製造するときと比べて、製造時間や製造コストが余分に必要となる。そして、これらのことを考慮して反射防止膜を製造したとしても、ごく限られた波長領域の光でしか反射防止効果を得られないことが多かった。

【0005】

特に、太陽電池の分野においては、半導体基板の表面で起こる光の反射を低減させ、半導体基板内に取り込まれる光の量を増大させることで、電気エネルギーへの変換効率を高めることを目的として、反射防止膜について盛んに研究がなされてきた。例えば、特許文献2では、TiO₂からなる層とSiONからなる層などで形成される各層で、屈折率が異なる反射防止膜を、スパッタリング法を用いて製造する方法が開示されている。該公報では、TiO₂を製膜する際にArとO₂の混合ガスでのO₂の分圧を変化させることで、層内での屈折率を3.3~2.4まで変化させ、SiON層を製膜する際に、ArとN₂の混合ガスを、ArとO₂の混合ガスへ連続的に移行させることによって層内での屈折率を2.3~1.4まで変化させた反射防止膜を形成することで、各層内での屈折率の差を0.1、半導体層とTiO₂の界面での屈折率の差を0.2、SiON層と入射側の媒質である空気との界面での屈折率の差を0.4に抑えることを可能にし、広い波長域での光の反射を大幅に低減させ、光エネルギーへの変換効率を大幅に向上させることができた

10

20

【0006】

また、レンズなどの光学部品では、反射防止膜を用いてレンズ表面で起こる光の反射を少なくして光の透過率を向上させることが重要な課題となっている。特に、太陽電池などの受光素子の場合、広範囲にわたる光波長域において受光素子の表面で起こる光の反射による損失を抑えることで、光の受光率を高め、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換効率を向上させることが重要な課題として挙げられている。

【0007】

【特許文献1】特開平5-129277号公報

【特許文献1】特開平7-235684号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、前述のように屈折率の異なる層を積層させた反射防止膜では、最適設計時には85%以上の表面反射を低減させることができるものの、依然として、基板と反射防止膜、あるいは各層の界面、反射防止膜と入射側の媒質である空気などとの界面で光の反射が起こるため、利用可能な光の損失が生じる。

【0009】

そこで本発明は、広範囲の波長域の光を受光または発光でき、かつ光の反射によって起こる光の損失を低減させることを目的とした反射防止膜を有する半導体装置の製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、プラズマCVD法により、半導体素子上に、原料ガスの組成比を変化させながら、膜厚方向で屈折率が変化する反射防止膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法を提供することで、上記課題を解決した。

【発明の効果】

【0011】

本発明の半導体装置の製造方法に従って反射防止膜を有する半導体装置を製造することで、空気などの媒質と反射防止膜の界面、反射防止膜内部、および反射防止膜と半導体素

50

子との界面で起こる反射による光の損失を低減させることができる半導体装置を提供することができた。

そして、このようにプラズマCVD法で反射防止膜を形成することで、水素パッシベーション効果を得ることができた。つまり、半導体基板が多結晶シリコンからなる場合、粒界中に多数存在するシリコンの未結合手を、成膜中に生じる水素ラジカルによって終端させることができ、他の形成法と比べて、本願発明の製造方法で得られた半導体装置の方が、半導体装置の特性を大きく向上させることができた。

また熱酸化膜のパッシベーションと比べて、低温で形成できるため、基板へのダメージを小さくすることができた。

そして、本製造方法を用いて太陽電池を製造した場合、太陽電池の短絡電流値の向上による変換効率を上昇させ、さらに受光素子の透過光増大による感度の上昇をもたらすことができた。さらに本発明の製造方法を用いてレーザーやLEDなどを製造した場合、発光素子の輝度を向上させることができた。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の製造方法で得られる半導体装置は、半導体素子上に、膜厚方向で屈折率が異なる反射防止膜が形成されている半導体装置である。

本発明の反射防止膜を有する半導体素子には、公知の太陽電池などの受光素子、レーザーおよびLEDなどの発光素子が含まれる。中でも、太陽電池が好ましく、特にPN接合型結晶シリコン太陽電池セルが好ましい。

20

また、本発明で述べる「膜厚方向」とは、半導体素子の表面から反射防止膜の受光面または発光面に向かう方向を意味している。

反射防止膜は、半導体素子の受光部または発光部の前面に渡って形成していてもよいし、光の反射半導体素子の性能に影響を与える部分にのみ形成していてもよい。

また、本発明の反射防止膜は形成する反射防止膜全体にわたって膜厚方向に屈折率が変化している必要はなく、少なくとも光の反射が半導体素子の性能に影響を与える部分が変化していればよい。

具体的な実施の形態として、以下に、PN接合型結晶シリコン太陽電池を1例として用い、本願発明の反射防止膜を有する半導体装置の製造方法によって得られる半導体装置について説明する。

30

図3(g)は、本願発明の半導体装置の製造方法で得られる半導体装置の1例を示したものである。この半導体装置は、P型のドーパントが注入された半導体基板(2)の受光表面(4)にN型の不純物を熱拡散させて形成させたPN接合層(3)を形成しており、該接合層の表面には表面電極(6)が配されている。さらにその上に反射防止膜(8)が配されている。さらに、受光面の反対側には、ほぼ全面にわたって裏面電極(7)が配された構造となっている。

【0013】

そして、本願発明の半導体装置の製造方法では、半導体素子上に、プラズマCVD法を用いて膜厚方向で屈折率が異なる反射防止膜を形成することに特徴がある。

そして図4は、プラズマCVD法を用いて窒化ケイ素からなる膜を形成する場合のシラン(SiH_4)ガスとアンモニア(NH_3)ガスの流量比が、製膜される膜(窒化ケイ素)の屈折率の関係を調べたものである。その結果、製膜時に使用するガス(この場合、 SiH_4/NH_3)の流量比を段階的に変化させることで、製膜される膜の屈折率を段階的に変化させることができることが判明した。

40

【0014】

そして、この特徴を利用して、半導体素子上に、膜を形成するための複数の原料のガス(以下、原料ガスと称する)の組成比を変化させながらプラズマCVD法を用いて、反射防止膜を形成することで、膜厚方向に屈折率が異なる反射防止膜を形成することができる。

組成比を変化させる方法としては、各々の原料ガスの流量比を変化させながらプラズマ

50

CVD法を用いることを行うことが挙げられる。

さらに好ましくは、原料ガスが少なくとも2成分系である場合には、一方の原料ガスの流量を固定して、他方の原料ガスの流量を変化させることで、原料ガスの組成比を変化させることである。

さらに反射防止膜の屈折率は、半導体素子の表面から反射防止膜の受光面または発光面に向かって低くなるよう製造することである。

用いる原料ガスは、製造する半導体装置の特性に応じて、所望の屈折率および形成する膜の組成に従って適宜選択すればよい。そのため、原料ガスの成分としては、具体的には窒化ケイ素、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、フッ化マグネシウム、酸化タンタル、硫化亜鉛、酸化セリウムおよびフッ化セリウムなどが挙げられる。中でも、太陽電池の反射防止膜を形成する場合には、窒化ケイ素などを用いることが好ましい。

【0015】

また、反射防止膜を形成する際に用いる原料ガスの流速は、所望する反射防止膜の特性に応じて適宜選択すればよい。

【0016】

また、反射防止膜を形成する際の原料ガスの流量比を変化させる速度は、所望する屈折率に応じて適宜選択すればよい。

また、単層構造の反射防止膜の場合、ガラス基体表面の屈折率を n_s とし、反射防止膜の屈折率を n_1 とし、光の入射または放射面に接する媒質の屈折率を n_0 とし、反射防止膜の厚みを d_1 とし、光の波長を λ とした場合、 $n_1^2 = n_0 \times n_2$ および $n_1 \times d_1 = \lambda / 4$ の関係が成り立つ際に、波長 λ の光に対する反射率が最小となるとされている。

そのため、膜厚(d_1)は、例えば最も必要とする光の波長などに応じて適宜選択すればよく、一般には50~100、好ましくは上記最も必要とする光の波長(λ)に対して $\lambda / 4$ [nm]に相当する厚みに設定することが好ましい。

【0017】

また図5では、Applied Surface Science 113/4 1997 p610-613に記載されているX線分光分析(XPS)を用いて、アンモニアプラズマ処理を施す時間が膜の表面の結合力と張力に与える影響について示したものである。このことは、分光強度がアンモニアプラズマ処理を施す時間に依存して高まることを示している。つまり、膜の表面付近のSi-H結合濃度がプラズマ処理する時間に依存していることを示している。

そのため、反射防止膜、特に表面部分をアンモニアプラズマ処理して屈折率を制御させることも好ましい。

その際、アンモニアプラズマ処理する時間は、所望する屈折率に応じて適宜選択すればよい。

【0018】

以下に、本発明の反射防止膜を有する半導体装置の製造方法にて、PN接合型結晶太陽電池を製造した場合の1例を示す。

その製造方法として、以下の主に4工程からなる製造方法を挙げることができる。

- (I) P型のドーパントが注入された半導体基板上にN型の不純物拡散層を形成する工程
- (II) 不純物拡散層に電極を形成する工程
- (III) 受光面上に反射防止膜を形成する工程
- (IV) ダイシング工程

具体的には、

(I)のP型のドーパントが注入された半導体基板上にN型の不純物拡散層を形成する工程とは、図3(a)および(b)に示すように、P型基板((a)2)の表面に、リンなどの不純物を熱拡散させてN型の不純物拡散層を形成し、(a)に示すようなP/N接合を形成する。そして、受光面((b)4)と逆面に存在する不純物拡散層をエッチングにより取り除く(b)工程であり、公知の方法を利用して行うことができる。

半導体基板(2)としてはシリコンだけでなく、例えばゲルマニウム、GaAsやInGaAsな

10

20

30

40

50

どの化合物等を用いることもでき、その厚さについては、特に限定されるものではない。

(II)の不純物拡散層に電極を形成する工程とは、図3(c)、(d)、(e)および(f)に示すように、上記不純物拡散層を形成した受光面((c)4)に、ネガ型フォトリソ液を用いて電極パターンを有するマスクを形成し(c)、電極材料((c)6)を受光面上に部分的に蒸着させる(d)。そしてレジストマスクを剥離し、電極部分以外に蒸着した電極材料をはがし、受光面上に(e)に示す電極パターンを形成する。そして、受光面とは逆面の全面に、電極材料を形成する(f)からなる工程であり、公知の方法を利用して行うことができる。

【0019】

電極材料には、銀、アルミニウム、銅、金、亜鉛、スズ、チタン、タングステン、タンタルニウム、モリブデンといった金属、ZnO、SnO₂、ITOなどの透明導電性酸化物、更にこれらを積層させたものが含まれる。

電極形成方法については、公知の方法、例えば蒸着法を始め、スクリーン印刷法、スパッタリング法、CVD法、レーザー堆積法などいずれの方法を用いても良い。

そして、裏面側にはほぼ全面に銀またはアルミニウムからなる電極を形成する方法は、具体的には、電極材料である銀を受光面4側に部分的に蒸着して厚さ約5 μ mの表面電極6を成膜し(図3(d))、その後電極パターン5を剥離し不要な電極材料を取り除く(図3(e))。次にパターンニングしたシリコン基板2の裏側に前面に電極材料である銀あるいはアルミニウムを約5 μ m成膜する

またパターンニング及び電極形成を同時に行うことができるスクリーン印刷法を用いることで電極を形成することもできる。電極材料の厚さについては特に限定されるものではない。

【0020】

(III)受光面上に反射防止膜を形成する工程は、上記で示したような工程である。

その一例として、原料ガスとしてSiH₄(シラン)ガスとNH₃(アンモニア)ガスを用い、大きさ1000×1500mmの基板間距離10cmの対向型平行平板電極に、周波数250kHzのRF交流電圧を印加させてグロー放電を発生させ、NH₃の流量を1000[sccm]としたままで、SiH₄の初期流量を順次下げていくことにより、屈折率が半導体素子の表面から反射防止膜の受光面に向かって低くなる反射防止膜を半導体素子上に形成することができる。

具体的には、基板温度が400の場合に、NH₃の流量を1000[sccm]としたままで、SiH₄の初期流量を420[sccm]とし、SiH₄の流量だけを順次360、320、240[sccm]と下げていくことにより、屈折率が半導体素子の表面から反射防止膜の受光面に向かって2.3、2.2、2.1、2.0へと低くなる窒化ケイ素からなる反射防止膜を半導体素子上に形成することができる。

【0021】

そして、個々の太陽電池を切り出す(IV)のダイシング工程を行い太陽電池を製造する。

【産業上の利用可能性】

【0022】

本製造方法を用いて太陽電池を製造した場合、太陽電池の短絡電流値の向上による変換効率を上昇させ、さらに受光素子の透過光増大による感度の上昇をもたらすことができた。さらに本発明の製造方法を用いてレーザーやLEDなどを製造した場合、発光素子の輝度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本願発明の製造方法で得られる半導体層地の断面図の概略図。

【図2】多層反射防止膜を有する従来の半導体装置の概略図。

【図3】本願発明の製造方法を用いたPN接合型結晶シリコン太陽電池セルの製造工程。

【図4】プラズマCVD法を用いた窒化ケイ素膜の屈折率と、原料ガス(NH₃/SiH₄)

10

20

30

40

50

流量比との関係を示した図。

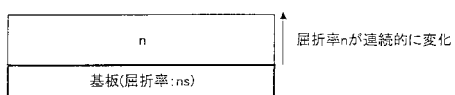
【図5】 Applied Surface Science 113/4 1997 p610-613に記載されているアンモニアプラズマ処理によるXPS (X線分光分析)の測定結果を示した図。

【符号の説明】

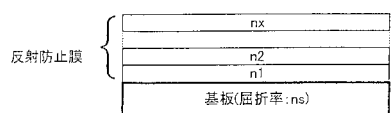
【0024】

- 1 : 太陽電池セル本体
- 2 : 半導体基板
- 3 : 不純物拡散層
- 4 : 受光面
- 5 : 電極パターン
- 6 : 表面電極
- 7 : 裏面電極
- 8 : 反射防止膜

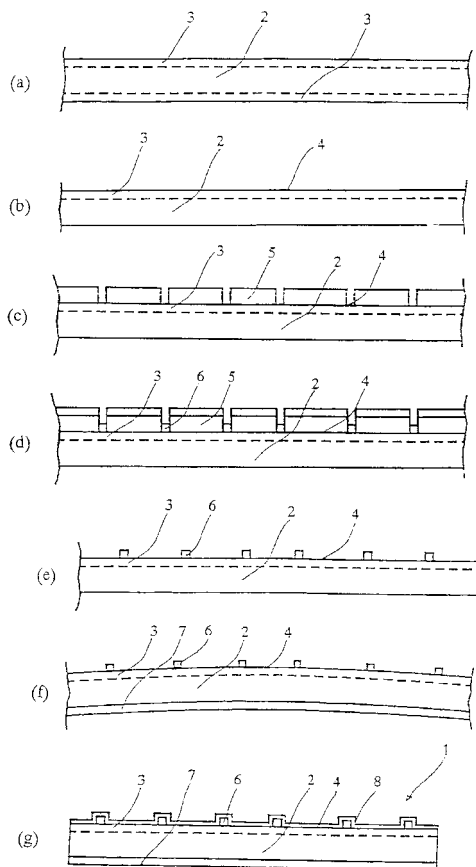
【図1】



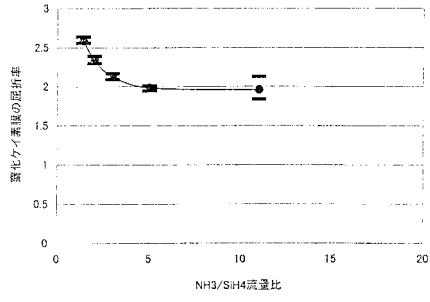
【図2】



【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】

