



(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **103 08 381.2**
(22) Anmeldetag: **27.02.2003**
(43) Offenlegungstag: **16.09.2004**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.08.2012**

(51) Int Cl.: **C23C 16/24 (2006.01)**
C01B 33/027 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52428, Jülich, DE

(72) Erfinder:
Roschek, Tobias, 52066, Aachen, DE; Rech, Bernd, Dr., 52070, Aachen, DE

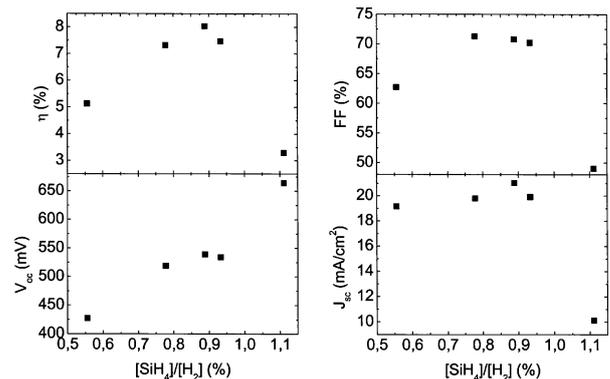
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	197 11 268	A1
US	6 488 995	B1
JP	2002 030 438	A

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Abscheidung von Silizium**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Abscheidung von Silizium auf einem Substrat in einer Plasmakammer mit den Schritten:

- der Plasmakammer wird ein reaktives, siliziumhaltiges Gas und Wasserstoff vorgelegt,
- ein Plasma wird gestartet,
- nach dem Plasmastart wird der Plasmakammer kontinuierlich ausschließlich reaktives, siliziumhaltiges Gas zugeführt, und gleichzeitig das in der Kammer vorliegende Gasgemisch wenigstens teilweise aus der Kammer abgeleitet,
- wobei der in die Plasmakammer eingeleitete Gesamtfluss an Gasen, bezogen auf die zu beschichtende Fläche des Substrates [100 cm^2] in Relation zu der Beschichtungsgeschwindigkeit [nm/s] einen Wert von $1 [\text{cm}^3 \cdot \text{s}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm} \cdot \text{min}]$ bei Standardbedingungen, insbesondere von $0,6 [\text{cm}^3 \cdot \text{s}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm} \cdot \text{min}]$ nicht überschreitet,
- in Anwesenheit von Wasserstoff wird homogen mikrokristallines Silizium auf dem Substrat abgeschieden



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Siliziumschichten, insbesondere ein Verfahren zur Abscheidung von mikrokristallinem Silizium, bei dem nur wenig Wasserstoff benötigt wird.

[0002] Verfahren zur Abscheidung von mikrokristallinem Silizium sind unter anderem aus US 6,488,995 B1, DE 197 11 268 A1 und JP 2002-030 438 A bekannt.

Weiterer Stand der Technik

[0003] Mikrokristallines Silizium ist ein Material, welches insbesondere in Solarzellen als Absorbermaterial genutzt wird. Es wird heute in vielen Labors mittels des PECVD-Verfahrens (plasma enhanced chemical vapor deposition) aus Silan und Wasserstoff hergestellt. Die Zugabe von Wasserstoff, die sogenannte Wasserstoffverdünnung, ist dabei notwendig, um kristallines Silizium bei Substrattemperaturen unter 500°C herzustellen. Diese kristallinen Siliziumschichten bestehen aus vielen mikroskopisch kleinen Kristalliten – daher der Name mikrokristallines Silizium.

[0004] Es können in verschiedenen Abscheidungsregimen qualitativ hochwertige Schichten aus mikrokristallinem Silizium abgeschieden werden. Bei der Abscheidung mit PECVD bei der Standardindustriefrequenz 13,56 MHz beträgt die Silankonzentration (= Silanfluss/Wasserstofffluss) typischerweise ca. 1%, bei Anregungsfrequenzen im VHF-Bereich in der Regel weniger als 10%. Der Wasserstoff wird benötigt, um das Schichtwachstum zu beeinflussen. Es wird jedoch nur ein geringer Teil des eingesetzten Wasserstoffs in die hergestellte Siliziumschicht eingebaut, typischerweise weniger als 10%. Der übrige Wasserstoff wird abgepumpt. Für eine spätere industrielle Produktion ist der hohe Wasserstoffverbrauch, insbesondere bei Abscheidung bei 13,56 MHz, aufgrund der hohen Kosten ein ernsthaftes Problem^[1].

[0005] Aus dem Stand der Technik sind inzwischen die folgenden verbesserten Methoden zur Abscheidung von mikrokristallinem Silizium mittels PECVD mit geringem Wasserstoffverbrauch bekannt.

1. Das "Closed-chamber CVD Verfahren" (CC-CVD)^[2]:

[0006] Dieser untersuchte Prozess verläuft zyklisch (diskontinuierlich) und umfasst im wesentlichen zwei Prozessschritte. In einem ersten Schritt fließt eine geringe Menge des reaktiven Prozessgas (SiH₄ oder eine CH₄/SiH₄-Mischung) in einem Verhältnis von ca. 25% reaktivem Gas zu Wasserstoff durch die Kammer. Dieser Schritt dient der Auffrischung der Gasatmosphäre nach einem Prozesszyklus. Während die-

ser Zeit brennt das Plasma bei geringer Leistung (ca. 10 W), so dass eine ultradünne Siliziumschicht abgeschieden wird.

[0007] Im nachfolgenden zweiten Schritt wird sowohl die Pumpleistung aus der Kammer als auch die Gasversorgung in die Kammer unterbrochen. Durch eine Verzögerung des Abschaltens der Wasserstoffzufuhr wird der Abscheidungsdruck erhöht und die Silankonzentration auf ~5% erniedrigt. Das Plasma brennt nun bei ca. 60 W weiter. Die Prozessgase werden allmählich zersetzt und die abgeschiedene Schicht wächst weiter. Zur gleichen Zeit tritt ein gegensätzlicher Effekt auf. Die Schicht wird durch H-Radikale geätzt. Die Ätzrate nimmt aufgrund des steigenden Anteils an Wasserstoff im Plasma immer weiter zu, bis schließlich ein Gleichgewicht zwischen Schichtwachstum und Ätzen erreicht ist. Atome die schwach gebunden sind werden bevorzugt geätzt, so dass sich schließlich ein Netzwerk mit stärkeren Bindungen ausbildet.

[0008] Der gesamte Abscheidungsprozess erfolgt als ständige Abfolge dieser beiden Schritte (layer by layer) bis zur gewünschten Schichtdicke. Es wird von einem kristallinen Volumenanteil von mehr als 90% berichtet. Durch die zyklische Veränderung der Prozessbedingungen ist dieser Prozess jedoch sehr aufwendig. Er unterscheidet sich grundsätzlich von dem standardmäßig eingesetzten PECVD-Verfahren, und ist bislang noch nicht für den Einsatz in der Industrie geeignet. Mit diesem Verfahren konnte bisher auch noch keine Solarzelle realisiert werden.

2. Das "Static closed chamber Verfahren" (VHFGD)^[3]:

[0009] Dieses "very high frequency glow discharge" (VHFGD) Abscheidungsverfahren ist ein kontinuierlicher Prozess ohne jeglichen Einsatz von Wasserstoff. Die Abscheidungskammer (Plasmakammer) ist nicht vollständig isoliert. Ein geringer Silanfluss wird in die Kammer eingelassen und eine entsprechende Menge Gas wird gleichzeitig abgepumpt. Die Abscheidung erfolgt bei VHF-Anregung und bei niedrigem Druck (0,1 mbar). Bei der Abscheidung von Silizium aus Silan wird Wasserstoff frei. Der geringe Silanfluss sorgt dafür, dass eine Silanverarmung auftritt. Die anfänglich schnelle Abscheidung des Siliziums wird durch die Zunahme an dissoziiertem Wasserstoff gebremst. Nach ca. einer Minute herrschen statische Bedingungen mit einem kleinen Verhältnis von [SiH*]/[H₂] vor, bei denen ein kontinuierliches mikrokristallines Wachstum ermöglicht wird.

[0010] Da die Abscheidung mit einem reinen Silanplasma gestartet wird und erst später durch die Zersetzung des Silans Wasserstoff hinzukommt, weist die abgeschiedene Schicht eine ausgeprägte amorphe Inkubationsschicht (~ 10 nm) als erste Schicht

auf. Das kann bei dem Einsatz solcher Schichten in Bauelementen, insbesondere in Solarzellen, zu einer deutlichen Beeinträchtigung der Funktion führen. So konnte bei Solarzellen, deren i-Schicht mit diesem Verfahren hergestellt wurden, nur ein Wirkungsgrad von 2,5% erzielt werden.

Aufgabe und Lösung

[0011] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinen Siliziumschichten bereit zu stellen, welches einerseits in Richtung des Schichtwachstums eine nahezu homogene mikrokristalline Struktur, d. h. homogene strukturelle Eigenschaften, aufweist und bei dem andererseits nur geringe Mengen an Wasserstoff eingesetzt werden.

[0012] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von mikrokristallinen Siliziumschichten gemäß Hauptanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens finden sich in den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

[0013] Die Bildung von homogenen mikrokristallinen Siliziumschichten insbesondere als eine erste Schicht auf einem Substrat in einer Plasmaabscheidungskammer kann nur in Anwesenheit von entsprechenden Mengen an Wasserstoff erfolgen. Das bedeutet, dass schon bei Beginn einer Abscheidung Wasserstoff vorliegen muss, damit ein kristallines Wachstum vorteilhaft von Anfang an erfolgen kann. Im Rahmen der Erfindung wurde ein Verfahren entwickelt, um bei insgesamt geringem Wasserstoffverbrauch von Beginn der Abscheidung an ausreichend Wasserstoff zur Verfügung zu stellen. Bei dem kontinuierlichen Verfahren werden vorteilhaft nur geringe Wasserstoffmengen eingesetzt. Vorteilhaft werden während des Abscheidungsprozesses statische Abscheidungsbedingungen eingestellt. Dies erfolgt u. a. durch eine geregelte Zu- und Abführung der entsprechenden Gase in und aus der Plasmakammer. Zu Beginn des Abscheidvorgangs hat sich insbesondere ein Verhältnis von reaktivem, siliziumhaltigem Gas zu Wasserstoff von kleiner 0,5, insbesondere von kleiner als 0,25, herausgestellt. Als für diese Verfahren geeignetes reaktives, siliziumhaltiges Gas ist insbesondere Silan zu nennen. Höhere Silane, z. B. Disilan (Si_2H_6), Chlor- und Fluorsilane, z. B. SiCl_4 oder SiF_4 , sowie deren höhere Formen und Mischformen z. B. Dichlorsilan (SiCl_2H_2) sind ebenfalls denkbar. Die Anregungsfrequenz für das Plasma sollte vorteilhaft kleiner als 50 MHz, insbesondere kleiner als 30 MHz gewählt werden. Bei der Abscheidung mit PECVD wird beispielsweise die Standardindustriefrequenz von 13,56 MHz eingesetzt.

[0014] Das Verfahren sieht vor, zunächst eine Mischung aus Wasserstoff und einem reaktiven silizi-

umhaltigen Gas, insbesondere Silan, als Anfangsbedingung innerhalb der Abscheidungskammer vorzulegen. Dies kann beispielsweise sowohl durch a) das kontinuierliche Durchströmen der Plasmakammer mit einer entsprechenden Gasmischung aus Silan und Wasserstoff erfolgen, oder aber auch b) durch ein einmaliges Fluten der zuvor evakuierten Plasmakammer mit einer Gasmischung. Gleichzeitig mit dem Plasmastart wird dann im Fall a) die Wasserstoffzufuhr gestoppt.

[0015] Im weiteren Verlauf wird nach dem Plasmastart das durch das Plasma dissoziierte und durch den Abscheidvorgang verbrauchte Silan durch kontinuierliche Zugabe in die Kammer ersetzt. Zur Aufrechterhaltung von statischen Druckbedingungen (Abscheidungsdruck) innerhalb der Plasmakammer wird dementsprechend jeweils eine entsprechende Menge der dort vorliegenden Gasmischung aus der Kammer abgeführt. In Anwesenheit von Wasserstoff erfolgt das mikrokristalline Wachstum der Siliziumschichten auf dem Substrat von Anfang an.

[0016] Da die einzustellenden, absoluten Gasflüsse von der jeweiligen Größe der Plasmakammer abhängen, werden im Rahmen dieser Erfindung die Gasflüsse jeweils auf die zu beschichtende Substratfläche bezogen. Die nach dem Plasmastart eingestellten Gasflüsse für das reaktive, siliziumhaltige Gas liegen vorteilhaft in dem Bereich zwischen $0,5$ und $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} / 100 \text{ cm}^2$ Beschichtungsfläche, insbesondere in dem Bereich zwischen $0,5$ und $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} / 100 \text{ cm}^2$ Beschichtungsfläche jeweils bei Standardbedingungen.

[0017] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, auf einfache Weise homogene, mikrokristalline Siliziumschichten herzustellen, die sich insbesondere für den Einsatz als Absorberschichten in Solarzellen als hervorragend geeignet herausgestellt haben. Dabei liegt das besondere Augenmerk auf der Möglichkeit mit diesem Verfahren auch in dem engen Prozessfenster, das für Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad notwendig ist, geeignete Schichten abzuscheiden.

Spezieller Beschreibungsteil

[0018] Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von drei Figuren sowie einem Ausführungsbeispiel näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

[0019] Es zeigen die **Fig. 1**: Die Solarzellenkenngrößen

- Wirkungsgrad η ,
- Füllfaktor FF,
- Leerlaufspannung V_{OC} und
- Kurzschlussstromdichte J_{SC} jeweils in Abhängigkeit von der Silankonzentration $[\text{SiH}_4]/[\text{H}_2]$.

Die Solarzellen wurden bei einem Abscheidungsdruck $p_{\text{dep}} = 11$ mbar und einer Plasmaleistung von $P_{\text{HF}} = 0,26$ W/cm² hergestellt und haben eine Absorberschichtdicke von ca. 1,1 μm (nach Repmann^[4])

[0020] **Fig. 2:** Silanfluss (Quadrate) und Silankonzentration (offene Dreiecke) für die Herstellung optimierter Solarzellen (entsprechend **Fig. 1**) bei verschiedenen Wasserstoffflüssen. Die Schichten wurden bei 27 mbar und 0,7 W/cm² abgeschieden.

[0021] **Fig. 3:** Quanteneffizienz einer Solarzelle mit 7,3% Wirkungsgrad, deren i-Schicht ohne Zufuhr von Wasserstoff hergestellt wurde (Ausführungsbeispiel A).

[0022] Die **Fig. 1** erläutert das Verhalten der Solarzellenparameter bei Variation der Silankonzentration während des i-Schichtwachstums. Bei einer bestimmten Silankonzentration (hier: $\sim 0,9\%$) wird ein maximaler Wirkungsgrad erzielt. Diese Silankonzentration ist nicht nur für Solarzellen von Bedeutung, sondern ist gleichzeitig die höchste Silankonzentration bei der unter den gegebenen Bedingungen mikrokristallines Silizium mit hohem kristallinen Volumenanteil hergestellt werden kann.

[0023] In der **Fig. 2** sind die maximalen Silanflüsse bei denen bei bestimmten Wasserstoffflüssen in einem kontinuierlichen Prozess mikrokristallines Wachstum erfolgen kann und die resultierenden Silankonzentrationen aufgetragen werden. Die Optimierung erfolgte gemäß **Fig. 1**. Bei diesen Kombinationen aus Silan- und Wasserstoffflüssen ist bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Leistung jeweils das homogene Wachstum mikrokristalliner Siliziumschichten (mit hohem kristallinen Volumenanteil) möglich.

[0024] Die **Fig. 3** zeigt die Quanteneffizienz einer Solarzelle bei der während der Abscheidung kein Wasserstoff mehr zugegeben wurde. Die hohe Quanteneffizienz im langwelligen (> 800 nm) Spektralbereich zeigt, dass die i-Schicht einen hohen kristallinen Volumenanteil hat.

[0025] Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren näher beschrieben. Das Ausführungsbeispiel bezieht sich auf eine Substratfläche von 100 cm².

A) In der Ausführungsform des Verfahrens wird eine Mischung aus Wasserstoff und Silan (entsprechend Standardprozessbedingungen, d. h. einem Silan-Wasserstoffgemisch gemäß **Fig. 2**) eingesetzt, um vor dem Start der Abscheidung für definierte Anfangsbedingungen zu sorgen. Da von Anfang an Wasserstoff vorhanden ist, kann auch von Anfang an mikrokristallines Wachstum erfolgen. Nach dem Plasmastart wird der Wasserstofffluss abgeschaltet. Das verbrauchte Silan wird

durch einen geringen Silanfluss ersetzt. Es ist die ganze Zeit Wasserstoff vorhanden, da einerseits der Wasserstoff der zu Beginn in der Kammer war nur zu einem geringen Teil verbraucht und abgepumpt wird, und andererseits durch die Abscheidung von Silizium aus Silan ständig neuer Wasserstoff entsteht ($\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}(\text{Schicht}) + 2\text{H}_2$). Dabei wird das Abpumpen die ganze Zeit so geregelt, dass der Abscheidungsdruck konstant bleibt. Eine Optimierung des Prozesses erfolgt dabei über die Wahl geeigneter Anfangsbedingungen und über die Wahl des Silanflusses während der Abscheidung.

[0026] Der Prozess besteht also aus zwei Schritten:

1. Aufbau des Abscheidungsdrucks bei hohem Wasserstofffluss und geringem Silanfluss (ohne Plasma).
2. Abscheidung unter ausschließlichem Fluss von Silan.

[0027] In dem gewählten Ausführungsbeispiel wurde bei $p = 27$ mbar eine Gasmischung mit dem Verhältnis $[\text{SiH}_4]/[\text{H}_2]$ von $2,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}/360 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ bei Standardbedingungen in die Kammer eingeleitet. Mit dem Plasmastart (13,56 MHz Plasma) wurde die Zufuhr von Wasserstoff gestoppt. Der nach dem Plasmastart eingestellte Silanfluss betrug $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ bei Standardbedingungen. Es erfolgte die Siliziumabscheidung auf dem Substrat bei einer Leistung von 0,7 W/cm². Die Dicke der abgeschiedenen Schicht betrug 1,8 μm bei einer Abscheidungsgeschwindigkeit von 0,17 nm/s.

[0028] Die mit diesem Verfahren hergestellte, vollständig mikrokristalline Schicht wurde erfolgreich in einer Solarzelle eingesetzt. Die so hergestellte Solarzelle hatte einen Wirkungsgrad von 7,3% (FF = 62,6%, $V_{\text{OC}} = 490$ mV, $J_{\text{SC}} = 23,9$ mA/cm²). In der **Fig. 3** ist die Quanteneffizienz der hergestellten Solarzelle gezeigt. Der hohe Kurzschlussstrom und die hohe Quanteneffizienz für Wellenlängen größer als 800 nm sind ein Hinweis auf den hohen kristallinen Volumenanteil über die ganze i-Schichtdicke hinweg. Setzt man für diese Zelle das verbrauchte Silan in Relation zu dem zum Druckaufbau verwendeten Wasserstoff, so kommt man auf ein Verhältnis von 4:3.

In dieser Anmeldung zitierte Literatur:

- [1] A. V. Shah et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 78 (1–4) (2003) 469–491.
- [2] S. Koynov et al., Thin Solid Films 383 (2001) 206–208.
S. Koynov et al., Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 4534–4539

[3] L. Feitknecht et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 74 (2002) 539–545

[4] T. Repmann et al., Proc. of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., S. 912–915 (2000)

5 cm³·min⁻¹/100 cm² Beschichtungsfläche bei Standardbedingungen, zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem Absorberschichten für Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von mehr als 5% hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Silizium auf einem Substrat in einer Plasmakammer mit den Schritten:

- a) der Plasmakammer wird ein reaktives, siliziumhaltiges Gas und Wasserstoff vorgelegt,
- b) ein Plasma wird gestartet,
- c) nach dem Plasmastart wird der Plasmakammer kontinuierlich ausschließlich reaktives, siliziumhaltiges Gas zugeführt, und gleichzeitig das in der Kammer vorliegende Gasgemisch wenigstens teilweise aus der Kammer abgeleitet,
- d) wobei der in die Plasmakammer eingeleitete Gesamtfluss an Gasen, bezogen auf die zu beschichtende Fläche des Substrates [100 cm²] in Relation zu der Beschichtungsgeschwindigkeit [nm/s] einen Wert von 1 [cm³·s/cm²·nm·min bei Standardbedingungen], insbesondere von 0,6 [cm³·s/cm²·nm·min bei Standardbedingungen] nicht überschreitet,
- e) in Anwesenheit von Wasserstoff wird homogen mikrokristallines Silizium auf dem Substrat abgeschieden

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Flüsse der der Kammer zugeführten und aus der Kammer abgeleiteten Gase bzw. Gasmischungen derart geregelt werden, dass sich während des Verfahrens ein konstanter Abscheidungsdruck ausbildet.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei dem das reaktive, siliziumhaltige Gas und der Wasserstoff vor dem Plasmastart in einem Verhältnis kleiner 0,5, insbesondere kleiner als 0,25 vorgelegt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem als reaktives, siliziumhaltiges Gas Silan eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem eine Anregungsfrequenz für das Plasma kleiner 50 MHz, insbesondere kleiner 30 MHz gewählt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem ein Abscheidungsdruck größer als 3 mbar, insbesondere größer als 6 mbar eingestellt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Kammer nach dem Plasmastart kontinuierlich ausschließlich reaktives, siliziumhaltiges Gas in einem Volumenstrom von 0,5 cm³·min⁻¹ bis zu 20 cm³·min⁻¹/100 cm² Beschichtungsfläche, insbesondere von 0,5 cm³·min⁻¹ bis zu

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

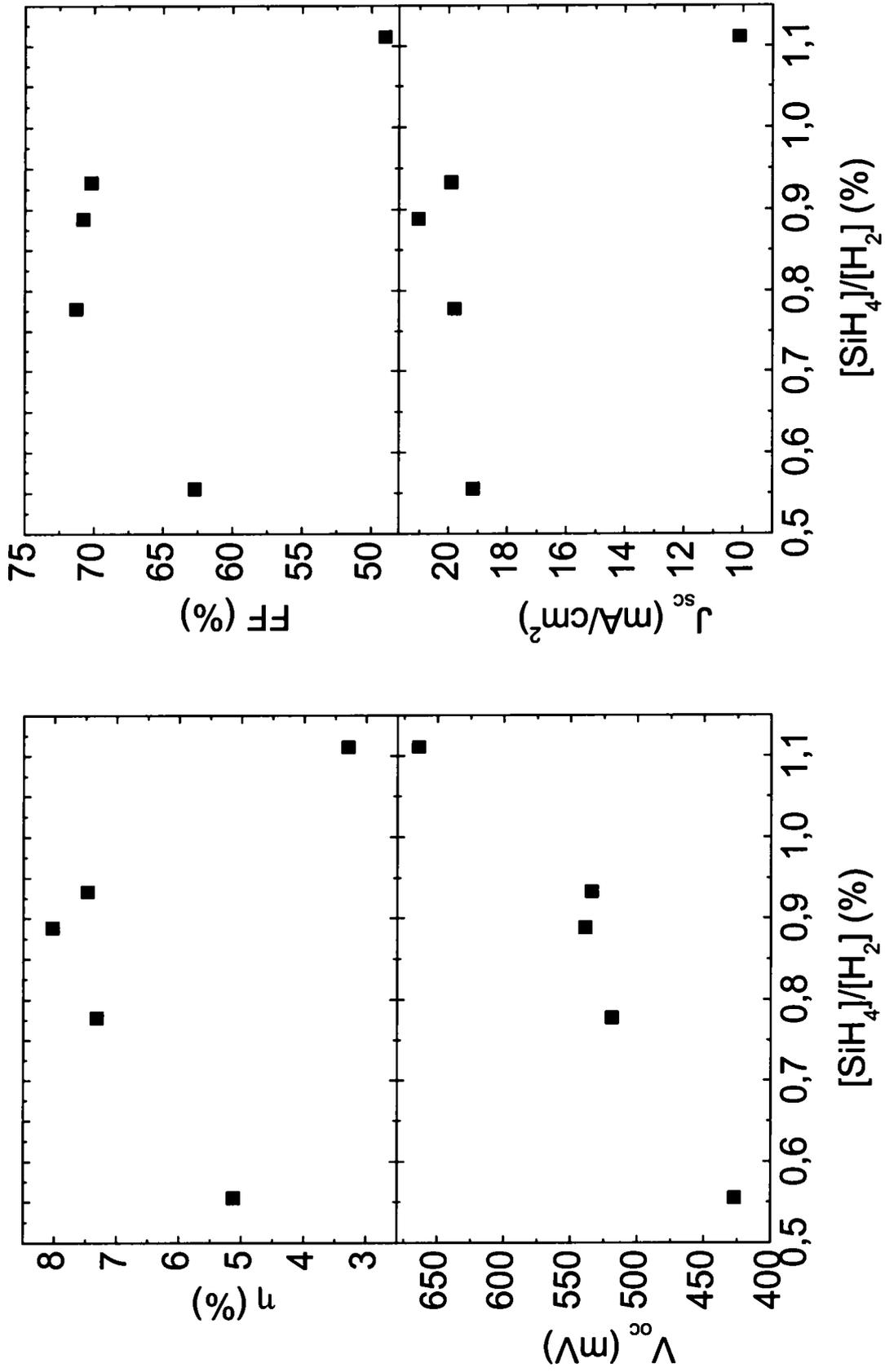


Fig 1 aus [4]

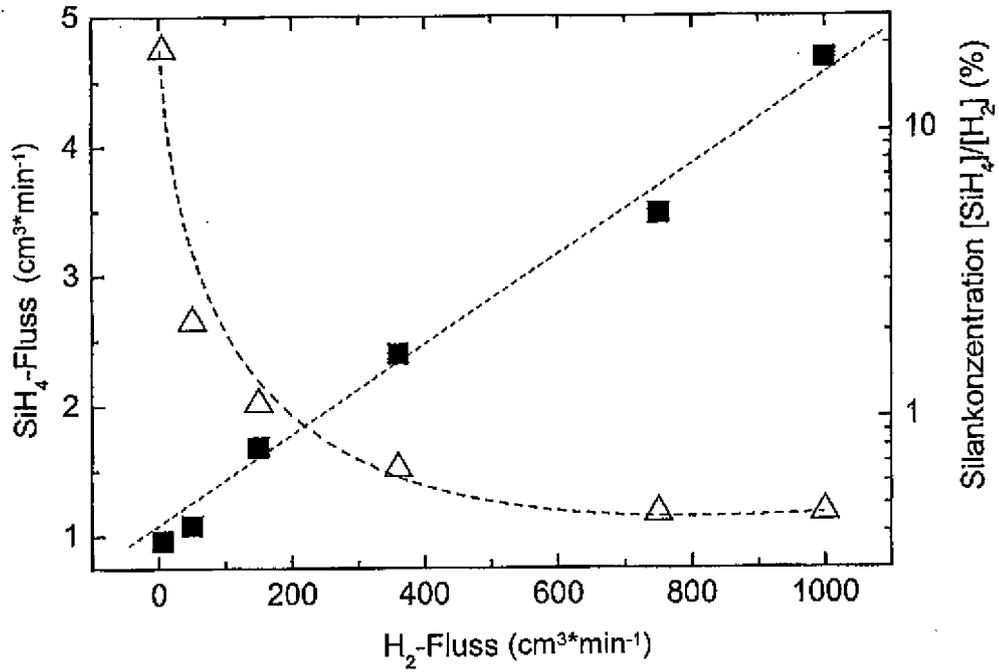


Fig. 2

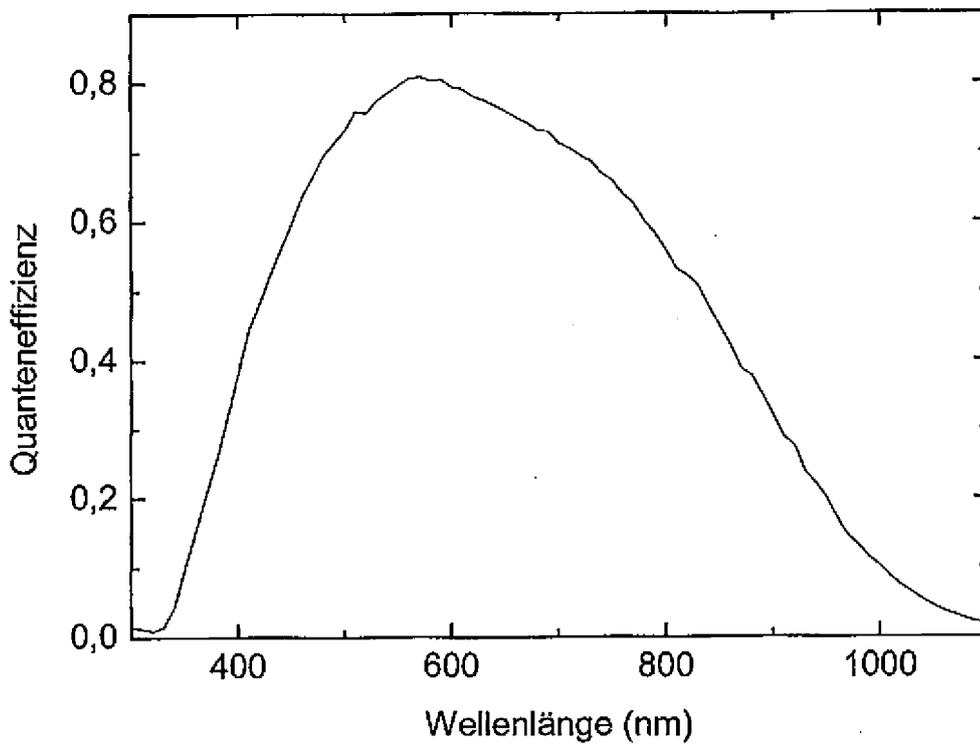


Fig. 3