

(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2005-5280

(P2005-5280A)

(43) 公開日 平成17年1月6日(2005.1.6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/318	HO 1 L 21/318	4 K O 3 O
C 2 3 C 16/42	C 2 3 C 16/42	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 20 O L 外国語出願 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2003-143908 (P2003-143908)  
 (22) 出願日 平成15年5月21日 (2003. 5. 21)  
 (31) 優先権主張番号 1020634  
 (32) 優先日 平成14年5月21日 (2002. 5. 21)  
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)

(71) 出願人 503007933  
 オーテーペー、グループ、ベスローテン、  
 フェンノートシャップ  
 O T B G R O U P B . V .  
 オランダ国 5 6 5 7、エーペー、アインド  
 ーフェン、ルクスターフェンベスク、1 0  
 (74) 代理人 100075812  
 弁理士 吉武 賢次  
 (74) 代理人 100091982  
 弁理士 永井 浩之  
 (74) 代理人 100096895  
 弁理士 岡田 淳平  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁

最終頁に続く

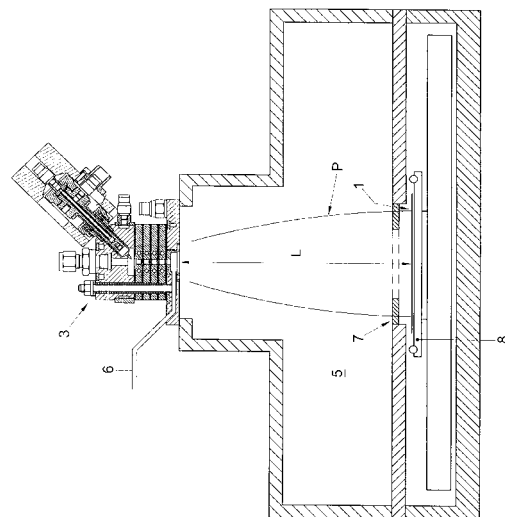
(54) 【発明の名称】 半導体基板を不動態化する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体装置を水から守り、更に、入射光の反射を低減する膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】半導体基板上に下記のステップを有する P E C V D 法により S i n x : H 層を形成する。基板 ( 1 ) を、少なくとも1つの内部の長さ、内部の幅、内部の高さ、および/または内径などの特定の内部処理室寸法を有する処理室 ( 5 ) 内に置くステップと、前記処理室内の圧力を比較的低い圧力に維持するステップと、前記基板 ( 1 ) を特定の処理温度に維持するステップと、前記処理室 ( 5 ) に取り付けられ、基板表面から特定の距離 ( L ) にある少なくとも1つのプラズマ継続源 ( 3 ) によってプラズマ ( P ) を発生するステップと、前記各プラズマ源 ( 3 ) によって生じた前記プラズマ ( P ) の少なくとも一部を前記基板表面と接触させるステップと、シランおよびアンモニアの流れをプラズマ ( P ) の前記一部に供給するステップ。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体基板を不動態化する方法であって、

$\text{SiN}_x$  : H 層が、

基板 ( 1 ) が、少なくとも 1 つの内部の長さ、内部の幅、内部の高さ、および / または内径などの特定の内部処理室寸法を有する処理室 ( 5 ) 内に置かれるステップと、

前記処理室内の圧力を比較的低い圧力に維持するステップと、

前記基板 ( 1 ) を特定の処理温度に維持するステップと、

前記処理室 ( 5 ) に取り付けられ、基板表面から特定の距離 ( L ) にある少なくとも 1 つのプラズマ継続源 ( 3 ) によってプラズマ ( P ) を発生するステップと、

前記各プラズマ源 ( 3 ) によって生じた前記プラズマ ( P ) の少なくとも一部を前記基板表面と接触させるステップと、

シランおよびアンモニアの流れをプラズマ ( P ) の前記一部に供給するステップとを含む PECVD 処理法によって前記基板 ( 1 ) の表面上に蒸着される、方法。

10

## 【請求項 2】

前記 PECVD 処理法の処理パラメータに関して、少なくとも、前記処理室の圧力、前記シラン流量および前記アンモニア流量、前記基板の温度、前記処理室 ( 5 ) の寸法、および、少なくとも 1 つの前記プラズマ源 ( 3 ) と前記基板の表面の間の前記距離 ( L ) は、 $5 \text{ nm/s}$ 、詳細には、 $15 \text{ nm/s}$  よりも高速の成長速度で  $\text{SiN}_x$  : H 層が前記基板 ( 1 ) 上に蒸着されるような値となっていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 3】

1 プラズマ継続源 ( 3 ) あたりのシラン流量が約  $0.05 \text{ s l m}$  よりも大きく、詳細には、 $0.05$  から  $1.0 \text{ s l m}$  の範囲内にあり、さらに詳細には、 $0.1$  から  $0.2 \text{ s l m}$  の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

1 プラズマ継続源 ( 3 ) あたりのアンモニア流量が約  $0.2 \text{ s l m}$  よりも大きく、詳細には、 $0.2$  から  $2.5 \text{ s l m}$  の範囲内にあり、さらに詳細には、 $0.5$  から  $1.0 \text{ s l m}$  の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

少なくとも 1 つの前記プラズマ源 ( 3 ) と前記基板の表面の間の前記距離 ( L ) が、約  $100 \text{ mm}$  から  $750 \text{ mm}$  の範囲内にあり、さらに詳細には、約  $100 \text{ mm}$  から  $300 \text{ mm}$  の範囲内にあることを特徴とする、少なくとも請求項 2 に記載の方法。

30

## 【請求項 6】

少なくとも 1 つの前記プラズマ源 ( 3 ) 近辺の前記処理室 ( 5 ) 内の前記プラズマ ( P ) に前記アンモニアを供給することを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記処理室 ( 5 ) 内の前記基板 ( 1 ) 近辺の前記プラズマ ( P ) に前記シランを供給することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記基板の温度が  $350$  から  $450$  の範囲内、さらに詳細には、 $380$  から  $420$  の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 9】

前記処理室内の圧力が  $5000 \text{ Pa}$  よりも低い、詳細には、 $500 \text{ Pa}$  よりも低いことを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記処理パラメータに関し、少なくとも前記シランの流量 / 前記アンモニアの流量の比は、前記  $\text{SiN}_x$  : H 層の蒸着中に、約  $15$  から  $20$  原子 % の水素が該層に取り込まれるような値であることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

50

前記シランの流量 / 前記アンモニアの流量の比が 0.15 から 0.25 の範囲内にあることを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記処理パラメータは、前記  $\text{SiN}_x$  : H 層内の原子窒素 / シリコンの比  $x$  が 1.0 から 1.5 の範囲内にあるような値であることを特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

少なくとも、前記基板 (1) に蒸着された前記  $\text{SiN}_x$  : H 層を加熱処理し、前記層の温度を特定の加熱時間に渡って 700 から 1000 の温度に維持することを特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 14】

前記 PECVD 処理法によって前記基板 (1) に蒸着された前記  $\text{SiN}_x$  : H 層の厚さが、10 から 1000 nm の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記基板 (1) は多結晶質シリコン基板であることを特徴とする、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記各プラズマ継続源において、DC 電圧を使用して前記プラズマを発生させることを特徴とする、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法に従って、前記基板の両側面を処理することを特徴とする、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記  $\text{SiN}_x$  : H 層を形成中に、前記シランの流量と前記アンモニアの流量の間の比率が変化することを特徴とする、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

相異なるプラズマ源を連続的に使用して前記比率の変化が実現され、第 1 のプラズマ源のシラン / アンモニアの比率を一定とするが、その比率は、シラン / アンモニアの比率もまた一定である次のプラズマ源のそれとは異なることを特徴とする、請求項 18 に記載の方法。

30

【請求項 20】

単一のプラズマ源内においてシランおよびアンモニアの流量を変化させることによって、前記比率の変化が実現される、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は半導体基板を不動態化する方法に関する。

【0002】

上記のような方法は従来から知られており、刊行物、W. J. スコープら (W. J. Scope et al.) の、「 $\text{SiN}$  層を不動態化・蒸着する高効率 PECVD リアクター」(A high throughput PECVD reactor for deposition of passivating  $\text{SiN}$  layers)、第 16 回 EPVSEC (European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition)、2000 年 5 月、を参照されたい。本方法では、プラズマ助長型化学蒸着 (PECVD) 法によって、 $\text{SiN}_x$  : H 層を比較的多数の基板に同時に蒸着する。本方法では、反応ガスとして、シランおよびアンモニアを使用する。

40

【0003】

上記の既知の方法を実行するのに、処理室内に配置された Roth & Rau プ社のプラズマ源を使用する。このプラズマ源には、銅アンテナを有する 2 つの平行な石英管を備え

50

る。使用中は、処理すべき基板をこの処理室内の上記プラズマ源の下に置かれる。そして、プラズマ源によってプラズマを発生するとともに、そのプラズマに処理ガスのシランとアンモニアを供給する。とりわけプラズマと強い電磁場の影響を受けて上記処理ガスが様々なラジカルに分離し、 $\text{SiN}_x$  : H層を基板表面に成長させる。高周波交流電圧によってEM場（電磁場）を発生する。

#### 【0004】

基板に蒸着された $\text{SiN}_x$  : H層は、比較的固く、傷がつきにくい。さらに、実際に水に対し不浸透性を有する。その上、これらの $\text{SiN}_x$  : H層は、それぞれが、例えば、無反射層として機能することができるとともに、その無反射層によって、基板に入射する光の望ましくない反射が減少する。例えば、この基板を太陽電池に使用したとき、このような反射は、望ましくない。

10

#### 【0005】

さらに、 $\text{SiN}_x$  : H層は、基板に存在する位置ずれを修理するとき有利である。これらの位置ずれを $\text{SiN}_x$  : Hからの原子水素を利用する水素パッシベーションによる既知の方法で少なくとも部分的に修理することができるというのが実状である。このようにして良好な光電氣的性質を有する基板を得ることができる。

#### 【0006】

上述の水素パッシベーションには、バルク・パッシベーションと表面パッシベーションの両方を含むことができるので、基板のバルクと表面における格子欠陥がそれぞれ修理される。通常は、良好な表面パッシベーションは基板の良好な青色反応に関連する。これは、基板上に入射する、通常、基板内に短距離だけ入り込むことができる比較的多量の青色光が基板内に電荷キャリアを放出することを意味する。電荷キャリアは、伝導帯における自由電子および/または価電子帯における正孔を含む。良好な赤色応答と良好な青色反応を併せもつ基板は、例えば、効率の良い太陽電池の主要材料を形成するのに非常に適している。

20

#### 【0007】

上記既知の方法の欠点は、本方法で使用される遠隔PECVD処理法では、 $\text{SiN}_x$  : H層の成長速度に関し、比較的低い成長速度、すなわち、 $1\text{nm/s}$ だけしか達成できないことである。さらに、本方法を実行するには、銅アンテナを有する比較的長い石英管を備える、比較的大きなプラズマ源を含む1つの装置が使用されるとともに、上記石英管は、基板処理室に沿って伸びている。したがって、このことは、上記プラズマ源の修理および/または交換を困難なものにしている。その上、単一の基板だけが扱われることになっているとき、このようなプラズマ源は、エネルギー、シランおよびアンモニアが多く消費されることを考えると有利ではない。また、一定の成長速度を得るためには、上記プラズマ源が使用する高周波交流電圧は、成長している間中繰り返し調整される必要がある。とりわけプラズマ源のインピーダンスが基板上の電気絶縁層が成長するにしたがい変化するので、このように、交流電圧を繰り返し調整する必要があるといえる。

30

#### 【0008】

本発明の目的は、上記の欠点を取り除く方法である。特に、本発明の目的とする方法によれば、基板の上に $\text{SiN}_x$  : H層を簡単な方法で蒸着できる。

40

#### 【0009】

この目的のために、本発明による方法は、請求項1によって特徴付けられる。

#### 【0010】

このように、 $\text{SiN}_x$  : H層を比較的速く基板上に形成することができる。基板は、圧力が比較的低い処理室に置かれるので、層がほとんど汚染されないように、蒸着を比較的塵のない条件のもとで実施できる。上記のプラズマ継続源は、比較的高い内部動作圧力でプラズマを発生することができる。処理室の比較的低い圧力には、プラズマ継続源からのプラズマは、基板処理のために、比較的高速度で、詳細には、実質的に超音速で処理室上に配置されたプラズマ継続源を離れるというさらなる利点がある。このように、プラズマをうまく束ねて基板に当てることができ、したがって、層成長速度が所望の比較的高い成長

50

速度になる。上記の束ねる方法によって、 $\text{SiN}_x$  : H層を基板に形成するインライン方法が可能になる。その上、プラズマ継続源は、比較的簡単に維持できるプラズマ源である。本方法が、特に、単一の基板を扱うのに適しているのは、プラズマ継続源が、基板表面の寸法に適応したプラズマ束を発生させることができるからである。

【0011】

PECVD処理法の処理パラメータに関しては、少なくとも、処理室の圧力、シラン流量およびアンモニア流量、基板温度、処理室の寸法、および、少なくとも1つのプラズマ源と基板表面の間の距離は、 $5\text{ nm/s}$ 、詳細には、 $15\text{ nm/s}$ よりも高速の成長速度で $\text{SiN}_x$  : H層が基板上に蒸着されるような値となっているのが好ましい。この目的のために処理パラメータは以下の値であることが望ましい。

10

【0012】

1プラズマ源あたりのシラン流量が $0.05\text{ slm}$  (1分あたりの標準リットル)よりも大きく、詳細には、 $0.005$ から $1.0\text{ slm}$ の範囲内にあること。

【0013】

1プラズマ源あたりのアンモニアの流量が約 $0.2\text{ slm}$ よりも大きく、詳細には、 $0.2$ から $2.5\text{ slm}$ の範囲内にあること。

【0014】

少なくとも1つのプラズマ源のプラズマ出口開口と基板の間の距離が $100\text{ mm}$ から $750\text{ mm}$ の範囲内にあること。および、基板温度が $350$ から $450$  の範囲内にあること。

20

【0015】

本発明による方法を用いて得られた $\text{SiN}_x$  : H層によれば、基板のバルク・パッシベーションおよび/または表面パッシベーションが良好に行われて、良好な青色反応が観測されるようになることが分かる。本方法では、開放末端電圧が約 $610\text{ mV}$ である基板が得られ、本基板によって赤色反応と青色反応の双方が可能となる。

【0016】

本発明のさらに詳細な態様によれば、基板の両側面を本発明による処理法にしたがって処理することができる。これによって、本発明による方法の利点がさらに増す。

【0017】

本発明のさらに詳細な態様によれば、この $\text{SiN}_x$  : H層を形成すると、シラン流量とアンモニア流量の間の比率を変えることができる。この結果、形成されるべき層の屈折率が変わる。このことは、特に太陽電池を生産するとき、非常に重要になることがある。というのは、これによって、太陽電池の効率を向上させることが可能となるからである。ここで考慮すべきは、顕著な改良である $0.2\%$ の効率向上が得られることである。周知のように、太陽電池は、EVAフィルムが形成されているガラス板から構成されている。このEVAフィルム上には、 $\text{SiN}_x$  : H層を有する基板が存在している。ガラスの屈折率は、約 $1.5$ であり、EVAのそれは、 $1.7$ 、また、シリコンのそれは、 $3.44$ である。この $\text{SiN}_x$  : H層の屈折率については、層の厚みの方向に、例えば、 $1.9$ から $2.2$ から段階的に増加することもあり得る。単一のプラズマ源を使用しているときでもシランとアンモニアの比率を変えることができる。しかしながら、本発明のさらに詳細な態様によれば、相異なるプラズマ源を利用することも可能であって、第1のプラズマ源のシラン/アンモニアの比率を一定とするが、その比率は、シラン/アンモニアの比率もまた一定である次の第2のプラズマ源のそれとは異なるものとすることができる。このようにして、いわば、相異なる屈折率を有する相異なる $\text{SiN}_x$  : H層が、相次ぐプラズマ源によって連続的に形成される。本発明のさらなる詳細態様は、従属請求項に記載されている。

30

40

【0018】

次に、1つの例示的な実施形態と図面を参照して本発明を説明する。

【0019】

図1と2に示す装置は、PECVD処理室5を備え、その処理室5の上には、DC (直流) プラズマ継続源3が設けられている。DCプラズマ継続源3は、DC電圧によってプラ

50

ズマを発生するように構成される。この装置には、処理室 5 内において、プラズマ源 3 の出口開口 4 と対向する側に 1 つの基板 1 を保持する基板ホルダ 8 が備えられる。この装置は、処理中基板 1 を加熱する加熱手段（図示せず）をさらに含んでいる。

#### 【0020】

図 2 に示すように、プラズマ継続源 3 の予室 11 には、陰極 10 が、また、プラズマ継続源 3 の、処理室 5 に近い 1 つの側面には、陽極 12 が設けられている。予室 11 は、比較的細いチャンネル 13 とプラズマ出口開口 4 を経由して、処理室 5 に通じている。この装置の寸法は、基板 1 とプラズマ出口開口 4 の距離が約 200 mm から 300 mm である。このようにして、この装置は、比較的小型に設計できる。チャンネル 13 は、互いに電気的に絶縁されたカスケード板 14 と陽極 12 に囲まれている。基板を処理している間に、処理室 5 の圧力は、比較的低く、特に 500 Pa よりも低く、好ましくは、500 Pa よりも低く保たれる。とりわけ処理時圧力および処理室の寸法は、成長処理をこれまでどおり実施できるものであることは当然である。実際には、本例示的な実施形態の処理室の処理圧力は、この目的のためには、少なくとも約 0.1 mbar であることが分かっている。上記処理圧力を得るのに必要なポンプ手段は図示されていない。プラズマは、例えば、プラズマ源 3 の陰極 10 と陽極 12 の間にあるアルゴンなどの不活性ガスを点火することによってそれら陰極と陽極の間に発生する。プラズマがプラズマ源 3 内に発生すると、予室 11 内の圧力は、処理室 5 内の圧力よりも高くなる。この圧力は、例えば、およそ大気圧であり、0.5 から 1.5 bar の範囲内にある。処理室 5 内の圧力は、予室 11 における圧力よりもかなり低いので、発生するプラズマ P の一部が、比較的細いチャンネル 13 を経由して、出口開口 4 から処理室 5 に広がり、基板 1 の表面に接触する。

10

20

#### 【0021】

この装置には、プラズマ源 3 の陽極板 12 と処理室 5、それぞれの中のプラズマ P にアンモニアとシランの流れを供給するガス供給手段 6、7 が備えられている。このアンモニア供給手段は、プラズマ P の中にプラズマ源 3 近辺にあるアンモニアを導入するよう構成されているアンモニア注入器 6 を有する。シラン供給手段 7 には、基板 1 近辺においてプラズマ出口開口 4 から下流に向かってシランをプラズマ P に供給するシャワーヘッド 7 が設けられている。この装置には、ガス流量調整手段を経由してガス供給手段 6、7 に連結されるアンモニア・ガス・ソースおよびシラン・ガス・ソース（図示せず）が備えられている。本例示的な実施形態では、プラズマ源 3 がシラン、アンモニア、水素、および / または、窒素などのいかなる反応ガスにも影響されることがあり得ないように、使用中に、そのような反応ガスがプラズマ源 3 内のプラズマに供給されることはない。

30

#### 【0022】

基板 1 の不動態化には、プラズマ P が基板 1 の基板表面に接触するように、上述のような方法でプラズマ継続源 3 がプラズマ P を発生する。シランおよびアンモニアの流れが、特定のシラン / アンモニア流量比率でガス供給手段 6、7 を経由してプラズマ P に供給される。このとき、PECVD 処理法の処理パラメータ、少なくとも処理室内の圧力、基板温度、プラズマ源 3 と基板 1 の間の距離 L、シラン流量およびアンモニア流量は、 $SiN_x$  : H 層が 5 nm / s を上回る好条件の成長速度で基板 1 上に蒸着されるような数値を有している。

40

#### 【0023】

プラズマ継続源は、プラズマを発生できる DC 電圧の下で動作するので、 $SiN_x$  : H 層は、蒸着中、簡単に、実質的に調整なしに一定の成長速度で成長する。このことは、高周波プラズマ源を使用するとき有利である。さらに、DC プラズマ継続源によって比較的大きな成長速度を達成することができる。

#### 【0024】

（実施例）

本発明による方法によって、 $SiN_x$  : H のパッシベーション層が、約 20 nm / s の成長速度で多結晶質シリコン基板の基板表面の上に蒸着した。このとき、処理パラメータは、表 1 に示す値に設定された。蒸着後、およそ 15 から 20 原子 % の水素が  $SiN_x$  : H

50

層に取り込まれ、一方、 $\text{SiN}_x$  : H層内の原子窒素/シリコン比  $x$  が 1.0 から 1.5 の範囲にあることが分かった。その後、基板の加熱処理が行われて、 $\text{SiN}_x$  : H層の温度が、比較的短い加熱時間に渡って 700 から 1000 の温度に維持された。上記加熱処理の後、基板に関し、バルク・パッシベーションと表面パッシベーションの両方が良好に実施されて赤色反応および青色反応双方を示した結果が得られた。さらに、このようにして得られた基板の開放端子電圧は、約 610 mV であった。このような基板は、上記端子電圧によって太陽電池の効率が高くなるので、例えば、太陽電池に使用するのに非常に適している。このとき、 $\text{SiN}_x$  : H層は、単に、無反射層として機能することができる。

#### 表 1 処理パラメータ

シラン流量

アンモニア流量

基板処理温度

距離 L (プラズマ源から基板)

10

【0025】

添付の請求項目において述べられているように、本発明の範囲内で、種々な変更が可能であることは当然である。

【0026】

PECVD 処理法によって基板上に蒸着された  $\text{SiN}_x$  : H層の厚さは、例えば、10 から 1000 nm の範囲内にあり得る。

20

【0027】

その上、本発明による方法を利用して不動態化するのに様々な半導体材料の基板を使用することができる。

【0028】

さらに、例えば、処理室上に取り付けられた 1 つ以上のプラズマ源を使用して本方法を実行できる。

【0029】

その上、基板を、例えば、処理室に取り付けられた真空になったロード・ロックのような真空環境から処理室 5 内に装荷することができる。その場合、装荷中の処理室 5 内の圧力を所望の低い値に維持することができる。さらに、処理室 5 内の圧力が大気圧下にあるとき、基板を、例えば、処理室 5 内に持ち込み、その後、処理室 5 を密閉して、ポンプ手段によって処理室 5 を所望の圧力に真空排気できる。

30

【0030】

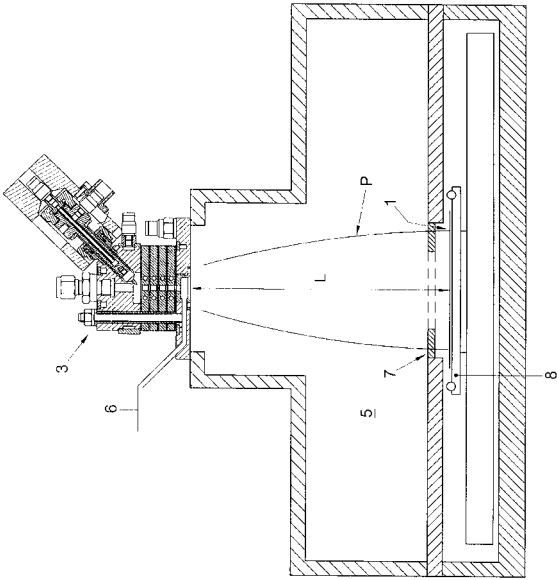
その上、プラズマ継続源は、例えば、排他的にアルゴンを含むプラズマを発生させることができる。

【図面の簡単な説明】

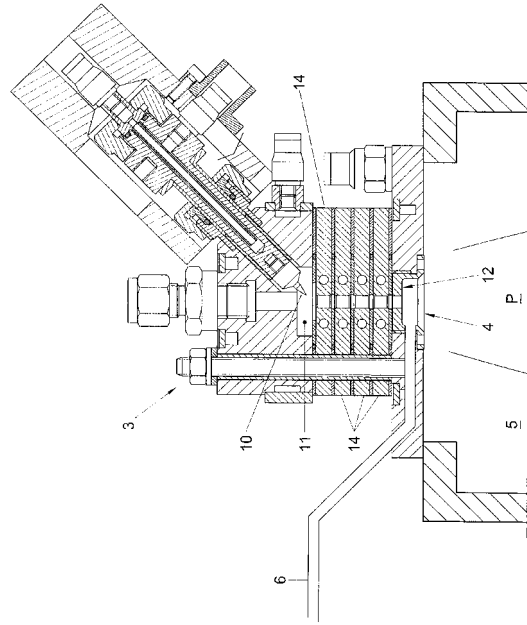
【図 1】基板を扱う装置の概略横断面図を示す。

【図 2】プラズマ継続源を示す図 1 の横断面図の詳細を示す。

【図 1】



【図 2】





## フロントページの続き

- (72)発明者 マルチン、ディナント、ピーカー  
オランダ国5709、ケーアール、ヘルモンド、ベトゥベホフ、64
- (72)発明者 フランシスカス、コルネリウス、ディングス  
オランダ国5502、シーシー、ベルドホーベン、カペルストラートノルド、129
- (72)発明者 マウリティウス、コルネリス、マリア、バン、デ、サンデン  
オランダ国5017、ジェイシー、ティルブルグ、ヤン、バン、ベベルピークストラート、39
- (72)発明者 ミカエル、アドリアヌス、テオドルス、ホムプス  
オランダ国5701、エイジェイ、ヘルモンド、ディークセストラート、33
- (72)発明者 ウイルヘルムス、マティース、マリエ、ケセルス  
オランダ国5045、ズィーズィー、ティルブルグ、ピーステルベルデンラーン、13

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA13 BA40 CA04 CA12 FA01 JA03 JA05 JA06 JA09  
JA10 JA12 LA02  
5F051 AA03 BA14 CB12 CB14 CB24 CB30 GA04 GA13 HA03  
5F058 BA07 BA08 BC08 BD10 BF07 BF23 BF30 BH01 BJ01

## 【 外国語明細書 】

## 1. Title of Invention

**Method for passivating a semiconductor substrate**

## 2. Claims

1. A method for the passivation of a semiconductor substrate, wherein a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer is deposited on a surface of the substrate (1) by means of a PECVD process comprising the following steps:

- the substrate (1) is placed in a processing chamber (5) which has specific internal processing chamber dimensions, such as at least one internal length, width, height and/or diameter;
- the pressure in the processing chamber is maintained at a relatively low value;
- the substrate (1) is maintained at a specific treatment temperature;
- a plasma (P) is generated by at least one plasma cascade source (3) mounted on the processing chamber (5) at a specific distance (L) from the substrate surface
- at least a part of the plasma (P) generated by each source (3) is brought into contact with the substrate surface; and
- flows of silane and ammonia are supplied to said part of the plasma (P).

2. A method according to claim 1, characterized in that process parameters of the PECVD process, at least said processing chamber pressure, the flows of silane and ammonia, the substrate temperature, the dimensions of the processing chamber (5) and the distance (L) between the at least one plasma source (3) and the substrate surface, are such that a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer is deposited on the substrate (1) at a growth rate higher than 5 nm/s, in particular higher than 15 nm/s.

3. A method according to claim 1 or 2, characterized in that the flow of silane per cascade source (3) is higher than approximately 0.05 slm and is in particular within the range of 0.05-1.0 slm, more in particular in the range of 0.1-0.2 slm.

4. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the flow of ammonia per cascade source (3) is higher than approximately 0.2 slm and is in particular in the range of 0.2-2.5 slm, more in particular in the range of 0.5-1.0 slm.

5. A method according to at least claim 2, characterized in that the distance (L) between the at least one plasma source (3) and the substrate surface is in the range of approximately 100 mm – 750 mm, more in particular in the range of approximately 100 mm – 300 mm.

6. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the ammonia is supplied to the plasma (P) in the processing chamber (5) near the at least one plasma source (3).

7. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the silane is supplied to the plasma (P) near the substrate (1) in the processing chamber (5).

8. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that said substrate temperature is in the range of 350-450°C, more in particular in the range of 380-420°C.

9. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the processing chamber pressure is lower than 5000 Pa, in particular lower than 500 Pa.

10. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the process parameters, at least the silane flow/ammonia flow ratio, are such that approximately 15-20 atom% hydrogen is incorporated in the SiN<sub>x</sub>:H layer during the deposition of this layer.

11. A method according to claim 10, characterized in that said silane flow/ammonia flow ratio is in the range of 0.15-0.25.

12. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the process parameters are such that the atomic nitrogen/silicon ratio x in the SiN<sub>x</sub>:H layer is in the range of 1.0-1.5.

13. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that at least the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer deposited on the substrate (1) is subjected to a temperature treatment wherein the layer is maintained at a temperature in the range of 700-1000°C for a specific heating period.
14. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the thickness of the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer deposited on the substrate (1) by the PECVD process is in the range of 10-1000 nm.
15. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that the substrate (1) is a polycrystalline silicon substrate.
16. A method according to any one of the preceding claims, characterized in that in each plasma cascade source a DC voltage is used to generate the plasma.
17. A method according to any one of the preceding claims, wherein the substrate is subjected on both sides to a treatment according to a method according to any one of the preceding claims.
18. A method according to any one of the preceding claims, wherein the ratio between the flow of the silane and the flow of the ammonia is varied during application of the  $\text{SiN}_x\text{:H}$ .
19. A method according to claim 18, wherein the variation of the ratio is realized by successively using different sources, wherein in a first source, the silane/ammonia ratio is constant, but differs from a next source in which the silane/ammonia ratio is also constant.
20. A method according to claim 18, wherein the variation of the ratio is realized by varying the flows of silane and ammonia in a single source.

### 3. Detailed Description of Invention

The invention relates to a method for passivating a semiconductor substrate.

Such a method is known from practice, see the publication "A high throughput PECVD reactor for deposition of passivating SiN layers", presented at the 16<sup>th</sup> EPVSEC (European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition) in May 2000 in Glasgow by W.J. Soppe *et al.* In this method, a SiN<sub>x</sub>:H layer is deposited on a relatively large number of substrates simultaneously by means of a plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process. In this, silane and ammonia are used as reaction gases.

For carrying out the known method, a Roth&Rau plasma source arranged in a processing chamber is used. This source is provided with two parallel quartz tubes with a copper antenna. During use, the substrates to be treated are placed under the plasma source in this processing chamber. Then a plasma is generated by the source, with the process gases silane and ammonia being supplied to that plasma. Under the influence of *inter alia* the plasma and strong electromagnetic fields, the process gases dissociate into various radicals that effect the growth of the SiN<sub>x</sub>:H layer on the substrate surface. The EM fields are generated by RF alternating voltages.

The SiN<sub>x</sub>:H layers deposited on the substrates are relatively hard and scratch-resistant and, in addition, virtually impermeable to water. Furthermore, these SiN<sub>x</sub>:H layers can each serve as, for instance, an anti-reflection layer, with the layer reducing an undesired reflection of light incident on the substrate. Such reflection is undesired when, for instance, the substrate is used in a solar cell.

Furthermore, the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layers are advantageous with regard to repair of dislocations present in the substrates. The fact is that these dislocations can be repaired, at least partly, in a known manner by means of hydrogen passivation using atomic hydrogen from the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer. In this manner, a substrate with good photoelectrical properties can be obtained.

The hydrogen passivation mentioned can comprise both bulk and surface passivation, whereby lattice defects in the bulk and surface of the substrate respectively are repaired. A good surface passivation is usually related to a good blue response of the substrate. This means that a relatively large amount of blue light incident on the substrate, which can usually penetrate into the substrate over a short distance only, releases charge carriers in the substrate. The charge carriers can comprise free electrons in the conduction band and/or holes in the valence band. A substrate showing both a good red response and a good blue response is, for instance, very suitable to form the basic material for an efficient solar cell.

A disadvantage of the known method is that, with the remote PECVD process used in this method, only a relatively low growth rate, 1 nm/s, of the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer can be achieved. Furthermore, for carrying out this method, an apparatus is used which comprises a relatively large plasma source which is provided with a relatively long quartz tube with a copper antenna, with the tube extending along the substrate processing chamber. This makes repair and/or replacement of that plasma source more difficult. Moreover, such a source is not advantageous when only one single substrate is to be treated, in view of an attendant high consumption of energy, silane and ammonia. In addition, the HF alternating voltage used by the source needs to be repeatedly adjusted during growth in order to obtain a constant growth rate. This repeated adjustment of the alternating voltage can be attributed to *inter alia* a change of the source impedance due to the growth of the electrically insulating layer on the substrate.

The present invention has as its object a method which removes the disadvantages mentioned. In particular, the invention has as its object a method by which a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer can be deposited on a substrate in a simple manner.

For this purpose, the method according to the invention is characterized by the measures of claim 1.

In this manner, a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer can be applied to the substrate relatively fast. Because the substrate is placed in a processing chamber of which the pressure is relatively low, the deposition can take place under relatively clean conditions, so that relatively little pollution is incorporated in the layer. The plasma cascade source mentioned can generate the plasma at a relatively high, internal working pressure. The relatively low pressure of the processing chamber has the further advantage that the plasma from the plasma cascade source can leave the plasma source arranged on the processing chamber at a relatively high speed, in particular virtually supersonic, for the treatment of the substrate. In this manner, the plasma can be well bundled and aimed at the substrate, which further leads to the desired, relatively high growth rate of the layer. This bundling method makes an in-line method for applying the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer to the substrate possible. In addition, the plasma cascade source is a source that is relatively easily to maintain. This method is particularly well suitable to treat a single substrate, because the cascade source can generate a plasma bundle that is well attuned to the dimensions of the substrate surface.

Process parameters of the PECVD process, at least the processing chamber pressure, the flows of silane and ammonia, the substrate temperature, the dimensions of the processing chamber and the distance between the at least one plasma source and the substrate surface are preferably such that a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer is deposited on the substrate with a growth rate that is higher than 5 nm/s, in particular higher than 15 nm/s.

For this purpose, the process parameters preferably have the following values:

- the flow of silane per source is higher than 0.05 slm (standard liter per minute) and is in particular in the range of 0.005-1.0 slm
- the flow of ammonia per source is higher than approximately 0.2 slm and is in particular in the range of 0.2-2.5 slm
- the distance between the plasma outlet opening of the at least one source and the substrate is in the range of 100 mm – 750 mm
- the substrate temperature is in the range of 350-450°C.

The SiN<sub>x</sub>:H layer obtained using the method according to the invention is found to lead to good bulk and/or surface passivation of the substrate, such that a good blue response is observed. In this method, a substrate with an open terminal voltage of approximately 610 mV is obtained, which substrate gives both a red and a blue response.

According to a further elaboration of the invention, both sides of the substrate can be subjected to a treatment according to the invention. This further enhances the advantages of the method according to the invention.

Furthermore, according to a further elaboration of the invention, the ratio between the flow of the silane and the flow of the ammonia can be varied when applying the SiN<sub>x</sub>:H. The result of this is that the refractive index of the layer to be applied is varied. Especially for the production of solar cells, this can be highly important because this can result in an improved efficiency of the solar cells. To be considered here is an efficiency improvement of 0.2%, which is a significant improvement. As is well-known, a solar panel is usually built up from a glass plate on which an EVA film is placed. On this EVA film, the substrates are present that are provided with the SiN<sub>x</sub>:H layer. The refractive index of glass is approximately 1.5, that of EVA is approximately 1.7, and that of silicon is 3.44. The SiN<sub>x</sub>:H layer can have a graded refractive index increasing from, for instance, 1.9-2.2 across the thickness of the layer. The variation in the ratios of silane and ammonia



can be varied during use of a single source. According to an alternative elaboration of the invention, however, it is also possible that use is made of different sources, the silane/ammonia ratio of a first source being constant but different from a next source which also has a constant silane/ammonia ratio. In this manner, as it were, different  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layers with different refractive indices are successively applied by successive sources.

Further elaborations of the invention are described in the subclaims.

The invention will now be explained with reference to an exemplary embodiment and the drawing, wherein:

The apparatus shown in the Figures 1 and 2 is provided with a PECVD processing chamber 5 on which a DC (direct current) plasma cascade source 3 is provided. The DC plasma cascade source 3 is arranged to generate a plasma with DC voltage. The apparatus is provided with a substrate holder 8 to hold one substrate 1 opposite an outlet opening 4 of the plasma source 3 in the processing chamber 5. The apparatus further comprises heating means (not shown) to heat the substrate 1 during the treatment.

As is shown in Fig. 2, the plasma cascade source 3 is provided with a cathode 10 that is present in a pre-chamber 11 and an anode 12 that is present at a side of the source 3 proximal to the processing chamber 5. Via a relatively narrow channel 13 and the plasma outlet opening 4, the pre-chamber 11 opens into the processing chamber 5. The apparatus is dimensioned such that the distance L between the substrate 1 and the plasma outlet opening 4 is approximately 200 mm – 300 mm. In this manner, the apparatus can have a relatively compact design. The channel 13 is bounded by the mutually electrically insulated cascade plates

14 and the anode 12. During the treatment of a substrate, the processing chamber 5 is maintained at a relatively low pressure, in particular lower than 5000 Pa, and preferably lower than 500 Pa. Naturally, *inter alia* the treatment pressure and the dimensions of the processing chamber should be such that the growth process can still take place. In practice, the treatment pressure for a processing chamber of the present exemplary embodiment has been found to be at least approximately 0.1 mbar for this purpose. The pumping means needed to obtain the treatment pressure are not shown in the drawing. Between the cathode 10 and anode 12 of the source 3, a plasma is generated, for instance by ignition of an inert gas, such as argon, which is present therebetween. When the plasma has been generated in the source 3, the pressure in the pre-chamber 11 is higher than the pressure in the processing chamber 5. This pressure can be, for instance, substantially atmospheric and be in the range of 0.5-1.5 bar. Because the pressure in the processing chamber 5 is considerably lower than the pressure in the pre-chamber 11, a part of the generated plasma P expands such that it extends through the relatively narrow channel 13, from the outlet opening 4, into the processing chamber 5 to make contact with the surface of the substrate 1.

The apparatus is provided with gas supply means 6, 7 to supply flows of ammonia and silane respectively to the plasma P in the anode plate 12 of the source 3 and in the processing chamber 5 respectively. The ammonia supply means comprise an ammonia injector 6 that is arranged to introduce ammonia near the plasma source 3 in the plasma P. The silane supply means 7 are provided with a shower head 7 to supply silane downstream from the plasma outlet opening 4 near the substrate 1 to the plasma P. The apparatus is provided with ammonia and silane gas sources (not shown) that are connected via gas flow regulation means to the gas supply means 6, 7. In the present exemplary embodiment, during use, no reactive gases such

as silane, ammonia, hydrogen and/or nitrogen are supplied to the plasma in the source 3, so that the source 3 cannot be affected by such gases.

For the passivation of the substrate 1, a plasma P is generated by the cascade source 3 in the manner described, such that the plasma P makes contact with the substrate surface of the substrate 1. Flows of silane and ammonia are supplied in a specific silane/ammonia ratio to the plasma P via the gas supply means 6, 7. In this, the process parameters of the PECVD process, at least the processing chamber pressure, the substrate temperature, the distance L between the plasma source 3 and the substrate 1, and the silane and ammonia flows are such that the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer is deposited on the substrate 1 with an advantageous speed of more than 5 nm/s.

Since the plasma cascade source works under DC voltage to generate the plasma, the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer can simply, substantially without adjustment during deposition, be grown at a constant growth rate. This is advantageous over use of a HF plasma source. Furthermore, with a DC plasma cascade source a relatively high growth rate can be achieved.

#### Example

By means of a method according to the invention, a passivating  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer was deposited on a substrate surface of a polycrystalline silicon substrate with a growth rate of approximately 20 nm/s. In this, the process parameters were set at the values shown in Table 1. After deposition, approximately 15-20 atom% hydrogen was found to be incorporated in the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer, while the atomic nitrogen/silicon ratio x in the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer was in the range of 1.0-1.5. Then the substrate was subjected to a temperature treatment, with the  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer being held at a temperature in the range of 700-1000 °C for a relatively short heating period. After this temperature treatment, the substrate was found to have undergone both a good bulk and a good surface passivation and to show both a red and a blue

response. In addition, the substrate obtained in this manner had an open terminal voltage of approximately 610 mV. Such a substrate is, for instance, very suitable to be used in a solar cell because of the high solar cell efficiency related to the terminal voltage. In this, the SiN<sub>x</sub>:H layer can simply serve as an anti-reflection layer.

flow of silane	0.15 slm
flow of ammonia	0.8 slm
substrate treatment temperature	400°C
distance L (source-substrate)	230 mm

Table 1. Process parameters

Naturally, various modifications are possible within the scope of the invention as it is set forth in the following claims.

The thickness of the SiN<sub>x</sub>:H layer deposited on the substrate by the PECVD process, for instance, can be in the range of 10-1000 nm.

Furthermore, substrates of various semiconductor materials can be used to be passivated using the method according to the invention.

In addition, the method can, for example, be carried out using more than one plasma source mounted on the processing chamber.

Furthermore, the substrate can, for instance, be loaded into the processing chamber 5 from a vacuum environment, such as a vacuumized load-lock mounted to the processing chamber. In that case, the pressure in the processing chamber 5 during the loading can be maintained at its desired low value. In addition, the substrate can, for instance, be brought into the processing chamber 5 when that chamber 5 is under atmospheric pressure, with chamber 5 then being closed and being evacuated by the pumping means to the desired pressure.

In addition, the cascade source can, for instance, generate a plasma that exclusively contains argon.

#### 4. Brief Description of Drawings

Fig. 1 diagrammatically shows, in cross-sectional view, an apparatus for treating a substrate; and

Fig. 2 shows a detail of the cross-sectional view of Fig. 1, in which the plasma cascade source is shown.

#### 1. Abstract

A method for the passivation of a semiconductor substrate, wherein a  $\text{SiN}_x\text{:H}$  layer is deposited on the surface of the substrate (1) by means of a PECVD process comprising the following steps:

- the substrate (1) is placed in a processing chamber (5) which has specific internal processing chamber dimensions;
- the pressure in the processing chamber is maintained at a relatively low value;
- the substrate (1) is maintained at a specific treatment temperature;
- a plasma (P) is generated by at least one plasma cascade source (3) mounted on the processing chamber (5) at a specific distance (L) from the substrate surface;
- at least a part of the plasma (P) generated by each source (3) is brought into contact with the substrate surface; and
- flows of silane and ammonia are supplied to said part of the plasma (P).

#### 2. Representative Drawing

FIG.1

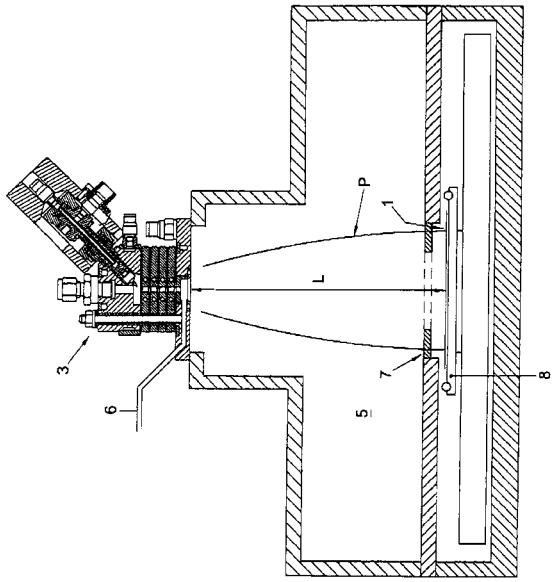


Fig. 1

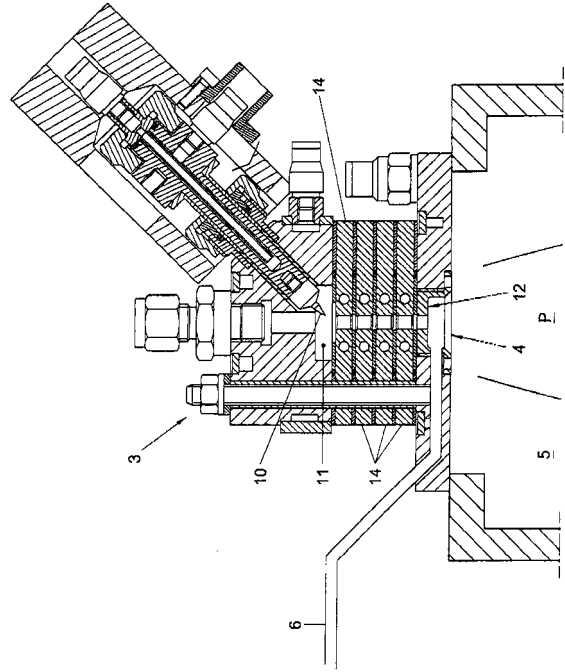


Fig. 2