

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4906169号

(P4906169)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

C 3 0 B 25/02 (2006.01)

C 3 0 B 25/02 Z

C 2 3 C 16/505 (2006.01)

C 2 3 C 16/505

C 2 3 C 16/511 (2006.01)

C 2 3 C 16/511

C 3 0 B 29/52 (2006.01)

C 3 0 B 29/52

H 0 1 L 21/205 (2006.01)

H 0 1 L 21/205

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-503479
 (86) (22) 出願日 平成10年5月27日(1998.5.27)
 (65) 公表番号 特表2002-504061(P2002-504061A)
 (43) 公表日 平成14年2月5日(2002.2.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/CH1998/000221
 (87) 国際公開番号 WO1998/058099
 (87) 国際公開日 平成10年12月23日(1998.12.23)
 審査請求日 平成17年5月16日(2005.5.16)
 審判番号 不服2009-5600(P2009-5600/J1)
 審判請求日 平成21年3月13日(2009.3.13)
 (31) 優先権主張番号 1445/97
 (32) 優先日 平成9年6月13日(1997.6.13)
 (33) 優先権主張国 スイス(CH)

(73) 特許権者 598051691
 エリコン・トレーディング・アクチェンゲ
 ゼルシャフト、トリュープバッハ
 Oerlikon Trading AG
 , Truebbach
 スイス、ツュー・ハー9477 トリュ
 ープバッハ、ハウプトシュトラッセ、1・
 アー
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆工作物を製造するための方法、その方法の利用およびそのための装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコンおよび／またはゲルマニウムを含有する層によって被覆されている工作物を製造するための方法であって、PECVD法を用い、 10^{-3} mbar から 10^{-2} mbar (いずれの制限値も含むものとする) の全圧力領域において、被覆されるべきエピタキシャル層の位置に対して放電陰極と放電陽極として用いられるグラウンド電位におかれた真空室壁との間における最大放電電圧が80Vであり、放電電流が5Aから400A (いずれの値も含むものとする) であり、計測最小電流密度が少なくとも 0.05 A/cm^2 である直流低電圧放電を用い、工作物が放電陽極として用いられる真空室壁に関して -25 V から $+25 \text{ V}$ との間である電圧 U_s で操作され、放電経路に沿って補助陽極が設けられ、こ

10

【請求項 2】

測定された電流密度の大半が電子の流入によって得られることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

放電電流 I_{AK} として $20 \text{ A} \leq I_{AK} \leq 100 \text{ A}$

が選択され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】

20

放電電圧 U_{AK} として、
 $20\text{ V} \leq U_{AK} \leq 35\text{ V}$

が選択されることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

工作物が加熱手段によって加熱されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

半導体層を有する基板を製造するための、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の使用。

【請求項 7】

半導体／エピタキシャル層を備える基板を製造するための、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の使用。

10

【請求項 8】

周期系の第 I I I 群および／または第 V 群における少なくとも 1 つの元素によってドーピングされた層を備える基板を製造するための、請求項 6 または 7 に記載の使用。

【請求項 9】

周期系の第 I I 群、第 I V 群または第 V I 群の少なくとも 1 つの元素によってドーピングされた層を備える基板を製造するための、請求項 6 または 7 に記載の使用。

【請求項 10】

反応ガスとして反応室内に水素ガスを含むガスが注入されることを特徴とする、請求項 6 から 9 のいずれかに記載の使用。

20

【請求項 11】

太陽電池を製造するための、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の使用。

【発明の詳細な説明】

この発明は、請求項 1 のプリアンブルによる被覆工作物の製造方法と、請求項 28 から 35 によるその利用と、請求項 36 のプリアンブルによる前記方法を実施するための装置と、さらに請求項 51 から 54 によるその利用に関するものである。

この発明は、薄い層を CVD および PECVD 方法で製造する際に生じる諸問題を前提とする。この発明は特に、太陽電池の製造または変調ドーピングされた FET またはヘテロバイポーラトランジスタ等における半導体層の製造に利用される。

半導体薄膜は単結晶の形態、すなわちエピタキシャルでシリコン基板のような同様に単結晶の基板上に析出されるか、あるいは多結晶形態またはアモルファス状態で例えばガラスのような多結晶またはアモルファス基板上に析出される。以下においては特に、シリコンおよび／またはゲルマニウムで被覆された基板との関連でこの発明の説明がなされるが、上述のようにこの発明は、その他の工作物、およびその他の材料で被覆された工作物の製造にも利用され得る。

30

エピタキシャル半導体フィルムを析出するための周知の方法は以下のとおりである。

－ 分子線エピタキシ、MBE

(Molecular Beam Epitaxy)

－ 熱化学気相析出、CVD

(Chemical Vapour Deposition 化学蒸着)

40

－ DC または HF 放電を用いた遠隔プラズマ強化 CVD 法、RPECVD

(Remote-Plasma-Enhanced CVD)

－ マイクロ波プラズマ強化化学的気相析出および ECR CVD

(Electron-Cyclotron-Resonance-Plasma-Assisted CVD 電子サイクロトロン共鳴プラズマ強化 CVD)

CVD 法とは、数多くの熱析出方法の総称であり、使用される装置の構造またはその操作方法の違いによって分類される。例えば、ある CVD 法は通常の大気圧において行われ得るが、超真空領域にまで達するはるかに低い圧力下においても可能である。これについては (1) ならびに (2) を参照されたい。

エピタキシャル Si 層を商業用に生産するには一般に専ら CVD が用いられる。その際使

50

用される反応ガスは、例えばクロロシラン、 SiCl_4 、 SiHCl および SiH_2Cl_2 等のシリコンを含有するガス、ならびに、例えば SiH_4 または Si_2H_6 などのシランである。標準的なCVD法の特徴は、析出温度が 1000°C 以上の高温であり、かつ圧力が典型的には 20 mbar から 1000 mbar 、すなわち通常の大気圧までである点である。

したがって工程の条件に応じて毎分数 μm 、すなわち数 $100\text{ \AA}/\text{sec}$ の被覆率を達成することが可能であり、これについては同様に(1)を参照されたい。

一方、低圧化学気相析出法(LPCVD低圧化学蒸着、LPVPEすなわち低圧気相エピタキシと同義)は 1 mbar よりも低い圧力下において行われ、かつ典型的には 700°C までの低い工程温度を可能にする。これについては(1)の他に、(3)および(6)も参照されたい。

10

LPCVDに関し(6)を参照すると、 650°C の析出温度では以下の成長率(growth rate)が示される。

$$GR = 50\text{ \AA}/\text{min}$$

これはシランのための反応ガス流が以下の場合のものである。すなわち、

$$F = 14\text{ sccm}$$

ここから、ガス収量にとって重要な指数、すなわち反応ガス流単位あたりの成長率 GR_F が以下のとおり得られる。

$$GR_F = 3.6\text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$$

以下の表面、すなわち

20

$$A_5 = 123\text{ cm}^2$$

に相当する5"ウェハについて、2"ウェハの実際の表面 A_2 から換算すると以下の析出量(成長量 growth amount)GAが得られる。

$$GA = 5.2 \times 10^{16}\text{ Si原子}/\text{sec}$$

さらに反応ガス流単位に関連して、「反応ガス流単位あたりの析出量」の指数が得られるが、これは「ガス利用数」 GA_F と呼ばれ、以下のとおりである。

$$GA_F = 8.4 \times 10^{-3}$$

すなわち、8.4‰である。

650°C でエピタキシャル層が生成する。

析出温度が 600°C に下げられると、多結晶層が生じる。この場合、以下のとおりである。

30

$$GR = 3\text{ \AA}/\text{min}$$

$$F = 28\text{ sccmシラン}$$

$$GR_F = 0.11\text{ \AA}/(\text{sccm}/\text{min})$$

$$GA = 3.1 \times 10^{15}\text{ Si原子}/\text{sec} (A_5\text{の場合})$$

$$GA_F = 2.5 \times 10^{-4}、すなわち、0.25\text{ ‰}$$

欠陥のないエピタキシャル層の成長には基本的には以下の基準が要求される。

— 透過電子顕微鏡を断面プレパレートに用いると、電子回折および高溶解によってエピタキシが検出される。

— その際、基板との境界表面に沿って典型的には透過可能な $10 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の領域に欠陥があってはならない。欠陥分析における典型的倍率は $110'000$ から $220'000$ である。

40

さらに開発されたのが、 10^{-4} から 10^{-2} mbar 、典型的には 10^{-3} mbar の領域の動作圧力が用いられる超真空化学気相析出(UHV-CVD)法である。これに関しては(4)、ならびに(5)、(7)を参照されたい。この方法によると、極めて低い工作物温度が可能であり、その場合いずれにせよ成長率ないし被覆率が極めて小さく、例えば(5)によると純粋なシリコンの場合 550°C で約 $3\text{ \AA}/\text{min}$ である。

成長率が小さい理由は、工作物の表面が水素で覆われてゆくにたがって、反応分子、例えば SiH_4 の吸収率および崩壊率が下がるからである。層の成長はしたがって H_2 の脱着率によって制限されるが、この脱着率は温度とともに加速度的に増加する。これについて

50

は(8)を参照されたい。Si-H結合に比してGe-H結合の結合エネルギーがより小さいために、Si-Ge合金表面の水素脱着率はより大きく、したがって基板温度が同じであれば純粋なSiにおけるよりも高い成長率が、例えば10%のGeを含有する場合550℃で係数25だけ大きな成長率が得られる(5)。

低い基板温度でエピタキシ品質を有する高い析出率を達成するもう一つの可能性としては、μ波プラズマを援用して反応ガスを分解する(ECRCVD)という方法がある(9)。

電子サイクロトロン共鳴の原理に基づくプラズマ供給源を利用することによって、高エネルギーのイオンの基板への照射が妨げられる。

そのような供給源は一般に 10^{-3} から 10^{-4} mba rの圧力領域において作動するが、これによると容量結合された高周波Hfプラズマの場合よりも自由飛程が長くなる。これはまた、基板の望ましくないイオン照射につながって、(10)からわかるように欠陥が生じることもあり得る。基板上に現れるイオンのエネルギーはしかしながら、基板電位を外部から制御することによって制限可能であり、これによってイオン焼けがほぼ避けられる。またECRCVD法によると純粋なシリコンにおける成長率は一般に、600℃以下の低い析出温度で、2、30Å/minである。

要約すると以下のとおりである。

今日までエピタキシャル層にも適した品質を備える層の布設が600℃以下の析出温度で可能であったのは、以下の方法による。すなわち、

- ・成長率GRが約3Å/minのUHV-CVD法、または
- ・成長率GRの大きさが約1(30Å/min)だけ大きいECRCVD法。

DC放電によってプラズマを発生させるPECVD法は、エピタキシ品質を備える、すなわち誤差密度(上記参照)が小さい層の製造には、エピタキシャル層を得るにも、アモルファスまたは多結晶層を得るにも、少なくとも工業製造用に保障さるべき成長率GR、信頼性および効果ないし効率をもってしては、利用不可能であった。

一方、PECVD法のHfプラズマを発生させるための、容量結合された高周波フィールドの利用については既に極めて早い時期から報告があった。これについては(11)を参照されたい。この方法の難点は、このようなHfプラズマにおいて分解されるのは反応ガスのみではないという点である。同時に基板表面が、特に反応スパッタリングまたは高周波エッチングにおいても利用されるような高エネルギーイオンの集中照射に曝される。これは水素脱着を促進する一方、同時に成長する層に欠陥を生じさせる。これから派生した方法であるRPCVD、すなわち遠隔プラズマ化学蒸着法ではこれを考慮して、被覆されるべき基板がHfプラズマに直接さらされず、したがってより良好な結果が得られる(12)。いずれにせよ個々の成長率はわずか、すなわち(13)によると大抵は毎分1nmのほんの一部からせいぜい2、3nmまでである。

この発明の課題は、エピタキシ品質を備える層を従来よりはるかに高い成長率で成長させることができる、工業生産に利用可能な方法を提供することである。

この課題は、請求項1の特徴において優れた始めに述べられたような方法によって、ないし請求項36の特徴において優れた装置によって達成される。この方法の好ましい実施形態は請求項2から27に、この装置の好ましい実施形態は請求項37から50に特定される。この発明の方法は特に、エピタキシャル層、アモルファスまたは多結晶層、特にSi層、Ge層、またはSi/Ge合金層ならびにGa層またはGa接合層を備える半導体被覆基板の製造に適している。

ここではまた特にドーピングされた半導体層が布設され得る。好ましくは周期系の第IIIまたは第V群から少なくとも一つの元素がドーピングされた、シリコンおよび/またはゲルマニウムを含有する層、ないし周期系の第III、III、IVまたはVI群から少なくとも一つの元素、例えばMgまたはSiを含む、ガリウム含有層が挙げられる。

始めに論じられた、エピタキシャル層を生成させるための被覆技術を統合して、以下が実施され得る。

— CVD法、特にUHV-CVD法によると500℃以下の基板温度においても優れた

10

20

30

40

50

品質の層が得られる。したがってこれらの方法は、層の品質について極めて高い要求がなされるエピタキシャル層の製造においても考慮に値する。しかしながら、例えばSiの場合の成長率はこれらの方法によると極めて低く、上述のように 550°C で $3\text{ \AA}/\text{min}$ の範囲である。

— マイクロ波プラズマ強化方法、ECRCVDの利点は、高い熱エネルギーを用いずに反応分子の分解が可能である、という点である。基板のイオン照射は水素脱着を促進する。双方の効果によって、成長率が大幅に増加し得る。しかしながら低温においては、イオン照射に起因する、許容し得ない高欠陥密度が観察される。基板バイアス電圧を制御することによって層の品質を高めることはできるが、比較的小さい成長率を変えることはできない。

10

したがってここ独自の相反が生じるようである。すなわち、基板のイオン照射は、水素脱着の促進によって成長率を引き上げる一方、同時に欠陥密度も高める。

大気圧下で行われる熱CVD法では、(2)によると以下ようになる。

・ Si 成長率 $GR: 2 \times 10^{-3} \text{ nm}/\text{min}$

(600°C で $3 \times 10^{-2} \text{ nm}/\text{min}$ が測定され、 550°C に換算された)

・ ガス流、 SiCl_2H_2 、F: 100 sccm

これより得られる SiCl_2H_2 の流量単位あたりの成長率 GR は、 $GR_F = 2 \times 10^{-4} \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$ である。

100 sccm の SiCl_2H_2 ガス流 F は 4.4×10^{19} 分子/ sec に相当する。

2×10^{-3} の成長率 GR は、 123 cm^2 の表面 A_5 に相当する5"ウェハ上において一秒あたり 2×10^{-4} シリコン単一層の成長率に相当する。したがって、全表面上には一秒あたり以下の量が布設される。すなわち、

20

$GA = 1.7 \times 10^{13}$ シリコン原子/ sec

一秒あたりに布設されるシリコン量および一秒あたりに注入される反応ガス量との関連で、以下のガス利用率 GA_F が得られる。

$GA_F = 3.9 \times 10^{-7}$

これは約0.0004%の利用率に相当する。

大気圧下におけるCVDでは以下のとおりとなることに留意されたい。

$GR_F = 2 \times 10^{-4} \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$

$GA_F = 0.0004\%$

30

(4)および(7)と組み合わせると(5)より、UHV-CVD法について以下の値が見積もられる。

$GR_F = 0.1 \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$ および

$GA_F = 0.0035$ すなわち約3.5%に相当

これは従来、エピタキシ品質の層を製造するために工業上用いられてきた方法によって得られたものである。

DEOS 36 14 384からさらに周知のものとなったPECVD法では、低電圧放電の形でDCコロナ放電が利用される。これによって、極めて優れた機械的特性を備える層が迅速に、すなわち高成長率で布設されるという。

熱陰極を備える陰極室がオリフィスを介して真空室と連絡する。オリフィスに相対して陽極が設けられる。オリフィスと陽極との間に形成される放電軸に平行して反応ガスのための注入配置が設けられ、この配置に放電軸を挟んで向き合うように工作物が配置される。陽極電位に関しては、 150 V より低い放電電圧 U_{AK} がかけられ、少なくとも 30 A の電流値 I_{AK} で放電が行われる。工作物は被覆のために 48 から 610 V の間の負の電位にされる。

40

そこに記載された実験では次の表が得られる。

例	$GR[\text{\AA}/\text{min}]$	$GR_F[\text{\AA}/\text{sccm}\cdot\text{min}]$
1	10^3	2.5
2	380	1.2
3	2×10^3	2.5
4 (Si)	166	0.7
5	466	1.2
6	750	0.7
7	250	0.5
8	500	0.75
9	316	0.38
10	344	0.18
11	62	0.18
12	58	0.14

この発明は、これまでの期待に相反して、非マイクロ波プラズマPECVD法、すなわちDC放電を用いたPECVD法、特にその原理についてはDEOS 36 14 34 8によって周知のものとなったPECVD法が用いられることによって、エピタキシャル層に求められる要求を満たす品質を備える工作物の被覆が可能であるという前提に立つ。図示されるように、この場合のエピタキシャル品質に関しては以下が可能である。

- a) 少なくとも $150 \text{\AA}/\text{min}$ 、さらに少なくとも $600 \text{\AA}/\text{min}$ の成長率 GR
- b) 少なくとも $7.5 \text{\AA}/(\text{sccm}\cdot\text{min})$ 、あるいはさらに $40 \text{\AA}/(\text{sccm}\cdot\text{min})$ 、好ましくはさらに $75 \text{\AA}/(\text{sccm}\cdot\text{min})$ の GR_F の達成、および
- c) 少なくとも5%の範囲のガス利用指数 GA_F の達成。

この発明で用いられたDC-PECVD法においてはプラズマ放電によって極めて低エネルギーのイオンが、そして同様に極めて低エネルギーの電子が発生するが、キャリア密度、特に利用された放電における電子密度は極めて高いことがわかるであろう。

次に例として図面を参考にこの発明の説明がなされる。

図1は、この発明の方法を実施するためのこの発明の装置の第一の好ましい実施形態の概略図である。

図2は、複数の操作バリエーションを有する、図1の装置の第二の好ましい実施形態の概略図である。

図3は、図2の装置をシリコン被覆のために操作する際の、成長率のウェハ温度への依存を示す。

図4は、反応ガス流 GR_F に関連した成長率の増加を放電電流の関数で示す。

図5は、工作物領域の様々なプラズマ密度における成長率を反応ガス流の関数で示す。

図6は、析出した層におけるゲルマニウム濃度の関数で成長率を示す。

図7は、成長率/ガス利用指数の表における、現行技術およびこの発明による結果を示す。

まず、例えばDEOS 36 14 384による装置は、この発明の条件にしたがって操作されるかぎり、この発明の方法を実施するために十分利用可能である。

図1によると、この発明の方法を実施するために現在好ましい第一の装置は真空室1を有し、これにオリフィス3を介して陰極室5がフランジによって接続される。陰極室5は周知の方法で室1の電位におかれるか、あるいは陰極室5は室1から絶縁され、それとは異

10

20

30

40

50

なる電位に置かれ得る（図示されず）。

陰極室 5 には熱陰極 7、すなわちフィラメントが設けられ、好ましくはヒータ電流発生器 9 によって直接加熱される。

オリフィス軸 A 内には、室 1 内のオリフィスに相対して、絶縁装着された工作物キャリア 13 が設けられる。工作物キャリア 13 の領域には工作物加熱器 17 が設けられ得る。室 1 は真空ポンプ 27、好ましくはターボ真空ポンプによって、ここでは好ましくはターボ分子ポンプによって排気される。例えばプラズマモニタ等のセンサが、観察および、場合によっては制御目的で、接続部 31 に設けられ得る。

放電電流 I_{AK} を有する放電の軸 A と同心で、ガス噴射リング 23 が反応ガス噴射配置として設けられ、反応ガスのためのガスタンク配置 25 と接続され、反応ガスは制御可能なガス流 F (sccm) として室 1 内に注入される。

10

陰極室 5 内には、例えば Ar の処理ガスタンクにつながる接続部 6 が合流する。電磁および／または永久磁石配置 29 によって、基本的には室内の軸 A と同心で磁場 B が発生するが、特にオリフィス 3 の領域においても作用する。この磁場は、好ましくは同心から変位され得る。

図 1 の実施形態における装置は以下のように操作される。

— 1 に相当する室壁は放電の陽極として利用され、さらに基準電位に、図示されたように好ましくはグラウンド電位に接続される。同様に、好ましくは調整可能な DC 発生器 11 によって陰極 7 は（負の）電位に置かれる。発生器 11 を介して放電電圧 U_{AK} がかかり、放電電流 I_{AK} が陰極 7 と室 1 との間を流れる。

20

— 図 1 に示された装置の第二の操作バリエーションにおいては、工作物キャリア 13 には DC バイアス発生器 15 によって電圧 U_s がかけられる。

図 2 には、この発明の方法を実施するためのこの発明のさらなる好ましい装置が示される。同じ部材には図 1 と同様の参照記号が付される。図 2 の装置が図 1 の装置と異なるのは以下の点である。すなわち、

放電軸 A と同心で配置されるリング形状の補助陽極 19 が設けられる。

ここでは以下の操作方法が可能である。

— 切替スイッチ S によって概略的に示されたように、室 1 の室内壁は、既に図 1 で示されたように基準電位に、好ましくはグラウンド電位におかれ、あるいはインピーダンスエレメント 14、好ましくは抵抗エレメントを介してある電位に、好ましくは基準電位に固定されるか、あるいは浮遊電位で操作される。補助陽極 19 は、室 1 が基準電位におかれると、室の電位におかれるか、あるいは好ましくは調整可能な DC 発生器 21 を介して電圧がかけられる。

30

— 室 1 がインピーダンスエレメント 14 を介して基準電位に固定されると、補助陽極は DC 発生器 21 によって操作され、破線で示されたように放電電圧 U_{AK} が陰極 7 と補助陽極 19 との間に現れる。これはまた、室内壁 1 が浮遊電位で操作される場合も同様である。

今日では、図 2 の装置の操作は、グラウンド電位の室壁と補助電極 19、ならびに電位制御されて操作される工作物キャリア 13 を備えるのが好ましい。全ての装置バリエーションにおいて重要なのは以下の調整である。

40

・室内の全圧 P_T ：

$$10^{-4} \text{ mbar} \leq P_T \leq 10^{-1} \text{ mbar}$$

$$\text{好ましくは} \quad 10^{-3} \text{ mbar} \leq P_T \leq 10^{-2} \text{ mbar}$$

典型的には $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ の領域。この圧力は主に処理ガス、好ましくはアルゴンの分圧によって確保される。真空ポンプ 27 はしたがって、上述のように、好ましくはターボ真空ポンプとして、特にターボ分子ポンプとして形成される。

・処理ガス圧 P_A ：

この圧力は以下のように選択される。

$$10^{-4} \text{ mbar} \leq P_A \leq 10^{-1} \text{ mbar}$$

$$\text{好ましくは} \quad 10^{-3} \text{ mbar} \leq P_A \leq 10^{-2} \text{ mbar}$$

50

・ 反応ガス分圧 P_R :

この圧力は以下のように選択される。

$$10^{-5} \text{ mbar} \leq P_R \leq 10^{-1} \text{ mbar}$$

$$\text{好ましくは} \quad 10^{-4} \text{ mbar} \leq P_R \leq 10^{-2} \text{ mbar}$$

特にシリコンおよび／またはゲルマニウムを含有するガスの分圧については 10^{-4} mbar と $25 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ の間が望ましい。平面性（表面粗さ）を改善するために、特に多層析出およびドーピング層についてはさらに、 10^{-4} mbar から 10^{-2} mbar の、好ましくは約 10^{-3} mbar の大きさの水素分圧を設けるのがよい。

・ ガス流 :

アルゴン：必要な分圧 P_A ないし P_T の調整には、室および陰極室の容量にほぼ完全に依存する。

反応ガス流：1 から 100 sccm 、特にシリコンおよび／またはゲルマニウムを含有するガスについては、

$$\text{H}_2: \quad 1 \text{ から } 100 \text{ sccm}$$

・ 放電電圧 U_{AK} :

放電電圧は、それが図1のように陰極7と室1との間であっても、あるいは陰極7と室1と補助陽極19との間ないし、陰極7と補助陽極19との間であっても、以下のように調整される。

$$10 \text{ V} \leq U_{AK} \leq 80 \text{ V}、\text{好ましくは}$$

$$20 \text{ V} \leq U_{AK} \leq 35 \text{ V}$$

・ 放電電流 I_{AK} :

これは以下のように選択される。

$$5 \text{ A} \leq I_{AK} \leq 400 \text{ A}、\text{好ましくは}$$

$$20 \text{ A} \leq I_{AK} \leq 100 \text{ A}$$

・ 工作物電圧 U_S :

いずれの場合においてもこの電圧は放電のスパッタ閾値より低く選択される。これは全ての場合において以下のように調整される。

$$-25 \text{ V} \leq U_S \leq +25 \text{ V}$$

Ga 接合にとって好ましく、Si、Ge およびそれらの接合にとって好ましくは、

$$-20 \text{ V} \leq U_S < +20 \text{ V}$$

好ましくは負の電圧であり、その場合好ましくは、

$$-15 \text{ V} \leq U_S < -3 \text{ V}$$

・ 被覆されるべき工作物表面のその場所における電流密度 :

これはまず、被覆されるべき表面が後に位置決めされる場所において、ゾンデによって測定される。ゾンデ表面の電流密度は少なくとも 0.05 A/cm^2 に、好ましくは少なくとも 0.1 A/cm^2 から最大、放電電流／基板表面までで調整される。

この電流密度は以下のように測定され調整される。

単数または複数のゾンデが、後に被覆されるべき表面に位置決めされ、かつそのグラウンドないし陽極電位は正の可変電圧におかれる。この電圧は、測定された電流がもはや上昇しなくなるまで高められる。ゾンデ表面において測定された電流の値から、全電流密度が得られる。この密度は次に放電の調整によって所望の値に合わせられる。前記電流密度の値の調整は、好ましく調整された5から400 A、ないし好ましくは20から100 Aの放電電流 I_{AK} によって容易に可能である。

工作物にあたる低エネルギーイオンおよび電子の高流量は、「低エネルギープラズマ強化 CVD (Low Energy Plasma Enhanced CVD)」を略して LEPECVD と記されるこの発明の方法の特徴である。

シリコンおよび／またはゲルマニウム層は、周期系の III 群または V 群からの元素、例えばホスフィン、ジボラン、アルシン等のドーピングガスが被覆の際に加えられることによって n または p 伝導層にドーピングされる。したがって、p/n 半導体接合部がその場で製造可能であって、例えば太陽電池の製造には極めて経済的である。

10

20

30

40

50

ガリウム層またはガリウム接合層が布設される場合、これらは周期系のⅠⅠまたはⅠⅠⅠまたはⅠⅤまたはⅤⅠ群からの元素、例えばMgまたはSiのドーピングガスを使用することによってドーピングされ得る。

陽極19および／または磁場Bを援用することによって、低電圧放電が圧縮され得、かつ／または工作物キャリア13によって偏向され得る。それによって工作物キャリアにおけるプラズマ密度が高められ（率）および／または広い領域に渡って変化がつけられ（分布の調整）、または制御されて変動、ないし偏向され得る。加熱器17を援用することによって工作物ないし基板がイオンおよび／または電子群にかかわりなく約800℃まで加熱され得る。磁石配置29は永久磁石および／または電子磁石によって、好ましくは2、30から2、300ガウスの磁束密度の磁場Bを放電室内に発生させる。

10

上述のように好ましくは20から35Vの領域の異例の低さの放電電圧によって、（15）によると陽極電位に近い放電プラズマ電位が生じる。工作物ないし基板電位は、イオンエネルギーが15eVより低くなるようにその電位を微調整することが可能であり、したがって工作物における層成長中のイオン焼けは完全に避けられる。

上記のように、工作物においてできるだけ高いプラズマ密度が得られるよう努力されるべきである。上記の例ではプラズマ密度は工作物表面における電流密度で定められる。この電流密度は先に述べられたようにゾンデによる較正作業において測定され、調整される。図1および図2に概略的に示された装置は現時点において望ましい実施形態であろうが、この発明の方法は、例えばDE-O S 36 14 384に示された装置であっても、それらが同様に装備かつ実施される限り、全く問題なく実現可能である。現時点で重要に

20

思われるのは、工作物の電位制御操作である。図2に概略的に示されたような装置によって、3"シリコン単結晶基板がシリコンないしシリコン／ゲルマニウム合金によってエピタキシャル被覆された。室1の容積は60リットルであった。

この装置は以下のように操作された。

補助陽極19は室1の電位に、工作物キャリア13は制御されたバイアス電位に、陽極としての室はグラウンド電位に設定。

以下の動作点調整が行われた。

・ 工作物温度 T_s :

プラズマによって工作物の温度はわずか100℃あまり、例えば約150℃となる。

30

これは、例えば有機基板のように熱に弱い基板を被覆するのに極めて有利である。

より高温が所望される場合は、分離加熱される。Siおよび／またはGe層およびGe-Si接合の層を製造する際に望ましい工作物温度 T_s は、

$$300^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 600^{\circ}\text{C}$$

であり、Ga層またはGa接合層の場合は

$$300^{\circ}\text{C} \leq T_s \leq 800^{\circ}\text{C}$$

である。この方法は「低温」であるので、層材料および基板材料にしたがって極めて柔軟に温度を選択することができる。

	流量 [sccm]	分圧 [mbar]
Ar	50	6.8×10^{-3}
H ₂	5	7×10^{-4}
SiH ₄	10	10^{-3}

40

放電電流 I_{AK} : 70 A

放電電圧 U_{AK} : 25 V

基板温度 : 550℃（加熱器によって加熱）

第一の実験においては、加熱器17を援用し基板温度に変化がつけられた。その際、その

50

他の動作点パラメータは一定に保たれた。図3にその結果が示される。この図からわかるのは、成長率GRは工作物ないし基板温度 T_{13} にごくわずかしき依存しないということである。測定値の大きなばらつきは、この実験装置においてはそれぞれの析出の前に操作パラメータをそのつど手で調整し直さなければならなかったことに起因する。

前記の動作点の諸々の値を前提として次に、放電電圧 U_{AK} の調整および場合によっては陰極ヒータ電流を変えることによって、放電電流 I_{AK} に変化がつけられた。その他全てのパラメータはまた一定に保たれた。放電電流 I_{AK} が被覆されるべき表面におけるキャリア密度ないしプラズマ密度に直接対応せずとも、その他のパラメータが一定であるので、プラズマ密度は被覆されるべき工作物表面の電流密度に対応して基本的には放電電流に比例する。したがって図4に示された結果は一貫して、成長率GRとプラズマ密度との間の比例および比例係数を示す。この比例は、ガスの利用率が約60%を越えて飽和効果が現れない限り、持続し得る。上述のように、プラズマ密度は例えば放電電流の調整の他に、低電圧放電の焦点合わせないし焦点外しによって、あるいはその方向転換によっても影響を受け得る。ここでも、比較的大きなばらつきは放電条件を調整する際に生じるものである。最後に図5より極めて多くの情報が得られる。この図は、その他のパラメータは一定のまま、反応ガス流Fに動作点10 s c c mから始めて変化をつけた実験の結果である。直線(a)は、図1の軸Aに対して磁場の調整によってわずかに変位された低電圧放電について得られたものであり、この場合、放電電圧 I_{AK} が20 Aで、基板におけるプラズマ密度が下がり、成長率が下がった。

曲線(b)は、非偏向放電において $I_{AK}=20$ Aの場合の率を示す。最後に、(c)は非偏向放電で $I_{AK}=70$ Aの場合に増加した成長率を示す。

10 s c c mの反応ガス流で基板温度が550℃、放電電流 I_{AK} が70 Aの場合、図3で確認されるように、GRは約 $15 \text{ \AA} / \text{s c c m}$ となる。

放電電流が70 Aで反応ガス流が10 s c c mの場合、この結果はまた図4でも確認される。放電電流が20 AではGRは約 $6 \text{ \AA} / \text{s c c m}$ に下がる。

次に、この発明の結果が従来技術による結果と比較される。

a) APCVD(2)との比較

図5から、例えば点P1について次の結果が得られる。

GR $1200 \text{ \AA} / \text{min}$ 、これに対し

APCVDの場合は以下のとおり、

GR $2 \times 10^{-2} \text{ \AA} / \text{min}$ 。

図5から点P1については以下の値が得られる。

GR_F は $80 \text{ \AA} / (\text{s c c m} \cdot \text{min})$

APCVDではこれに対して、

GR_F $2 \times 10^{-4} \text{ \AA} / (\text{s c c m} \cdot \text{min})$ 。

この発明のLEPECVDにおいて基板3"についてのガス利用率を計算すると、以下の結果が得られる。

GA_F 6.8×10^{-2} 、これは約6.8%に相当。

ここで留意すべきは、基板表面がより大きく例えば5"になると、この係数はさらに大幅に改善されるという点である。

図7には以下の結果が示される。

- フィールドI: APCVD、LPCVD、RPECVDの場合
- フィールドII: UHVCVDの場合
- フィールドIII: ECRCDの場合
- フィールドIV: この発明の場合

これらは温度が600℃以下の場合のものである。

この関連においても一度強調されるべきは、この発明の方法によって、比較的大きな表面を被覆することが可能となり、したがってガス利用率 GA_F がさらに上昇するという点である。

成長率GRと、反応ガス流単位あたりの成長率 GR_F と、ガス利用係数 GA_F とをそれぞれ

10

20

30

40

50

、大気圧条件下におけるCVDの場合の数字とアナログ式に比較すると、この発明ではあらゆる関係において劇的な改善が見られる。最後にこの発明の結果を、DEOS 36 14 384にしたがって低電圧放電で行われるPECVD法の場合に得られる結果と比較すると、この発明によって得られる1200 Å/minの成長率は驚くべきことに、従来の方法によって得られる最大の成長率よりもはるかに大きく、さらにこの発明によって得られる反応ガス流単位あたりの成長率 GR_F は実際10の2乗分高いことがわかる。したがって驚くべきことに、原則的にはDEOS 36 14 384によって周知となったような装置において、この発明によって布設される層が欠陥密度に関してエピタキシ条件に従うよう配慮されれば、一定の操作条件下においてそのような改善が達成可能である。

10

これは、図2の装置を所定の動作点パラメータで上記のとおり操作すれば、単結晶基板を挿入すると優れたエピタキシ被覆を得ることができ、一方アモルファス基板を挿入すれば、さらに同じ動作点パラメータにおいて、アモルファス被覆が得られることから、極めて容易に検査された。

図5ではさらに、測定点P2が記入されるが、これは純粋なSi層の代わりに、4%のGeを含有するSiGeエピタキシ層が布設される場合である。

すでにそこから明らかなように、Ge/Si合金が布設される場合、先に説明された認識とは異なり、この発明の方法においては諸々の状況は変化しない。これは、%で示されるGe含有量の関数で所定の動作点における成長率GRが示される図6において確認される。ここから、Ge対Siの比率に関してはその極めて大きな範囲において基本的に成長率が変化しない、ということがわかる。

20

この発明の方法はまず、Si層、Ge層、またはSi/Ge合金層ないしGa層およびGa接合層を、全てドーピングあり、およびなしで、布設する実験によってその有効性が証明された。

この発明の方法を組み合わせると、極めて高い析出率と同時に、注入される反応ガス量あたりに布設される層材料に関して極めて高い効率で、さらに600℃以下の低温で、極めて高品質の層が得られる。したがってここに提案される方法は、エピタキシャル層であろうと、高品質のその他の層であろうと、工業製造用に極めて適している。

文献目録

(1) 薄膜溶着プロセスおよび技術に関するハンドブック, Klaus K. Schuegraf編, Noyes出版, New Jersey, USA, 1988, ISBN 0-8155-1153-1

30

(2) 低温におけるSiおよびSiGeの大気圧化学蒸着, T.O. SedgwickおよびP.D. Agnello, J. Vac. Sci. Technol. A 10版, 1913 (1992)

(3) LPVPEによって成長したサブミクロン高ドーピングSi層, L. Vescan, H. BenekingおよびO. Meyer, J. Cryst. Growth 76版, 63 (1986)

(4) 超真空/化学蒸着による低温シリコンエピタキシ, B.S. Meyerson, Appl. Phys. Lett. 48版, 797 (1986)

(5) シリコン/ゲルマニウム低温エピタキシにおける協同成長現象, B.S. Meyerson, K.J. UramおよびF.K. LeGoues, Appl. Phys. Lett. 53版, 2555 (1988)

(6) プラズマ強化を用いた場合と用いない場合の低压化学蒸着による、650℃から800℃におけるシリコンエピタキシ, T.J. DonahueおよびR. Reif, J. Appl. Phys. 57版, 2757 (1985)

40

(7) 高温壁超真空低压化学蒸着技術による低温シリコンエピタキシ, B.S. Meyerson, E. Ganin, D.A. SmithおよびT.N. Nguyen, J. Electrochem. Soc. 133版, 1232 (1986)

(8) SiH₄からのSiの超低压化学蒸着における表面反応の動力学, S.M. GatesおよびS.K. Kulkarni, Appl. Phys. Lett. 58版, 2963 (1991)

(9) シランを用いたSiの、電子サイクロトロン共鳴強化低温超真空化学蒸着, D.S. Mui, S.F. FangおよびH. Morkoç,

50

Appl. Phys. Lett. 59 版, 1887 (1991)

(10) 超真空電子サイクロトロン共鳴化学蒸着による低温シリコンホモエピタキシ, H-S. Tae, S-H. Hwang, S-J. Park, E. Yoon および K-W. Whang, Appl. Phys. Lett. 64 版, 1021 (1994)

(11) 800℃から1150℃の温度範囲における SiH_4 からのシリコンのエピタキシャル成長, W.G. Townsend および M.E. Uddin, Solid State Electron 16 版, 39 (1973)

(12) 遠隔プラズマ強化化学蒸着によって150℃で $\text{Si}(100)$ 上に成長したホモエピタキシャルフィルム, L. Breaux, B. Anthony, T. Hsu, B. Banerjee および A. Tasch, Appl. Phys. Lett. 55 版, 1885 (1989)

(13) 遠隔プラズマ化学蒸着による Ge_xSi_1 / Si ヘテロエピタキシャルフィルムの成長, R. Qian, D. Kinosky, T. Hsu, J. Irby, A. Mahajan, S. Thomas, B. Anthony, S. Banerjee, A. Tasch, L. Rabenberg および C. Magee, J. Vac. Sci. Technol. A 10 版, 1920 (1992)

(14) 超真空電子サイクロトロン共鳴プラズマ蒸着を用いた低温エピタキシャルシリコンフィルムの成長, S.J. DeBoer, V.L. Dalal, G. Chumanov および R. Bartels, Appl. Phys. Lett. 66 版, 2528 (1995)

(15) 金属基板およびシリコンウェハの水素プラズマ化学洗浄, W. Korner ほか, Balzers Ltd., Liechtestein, Surface and coatings technology, 76~77 (1995) 731~737.

10

20

【図1】

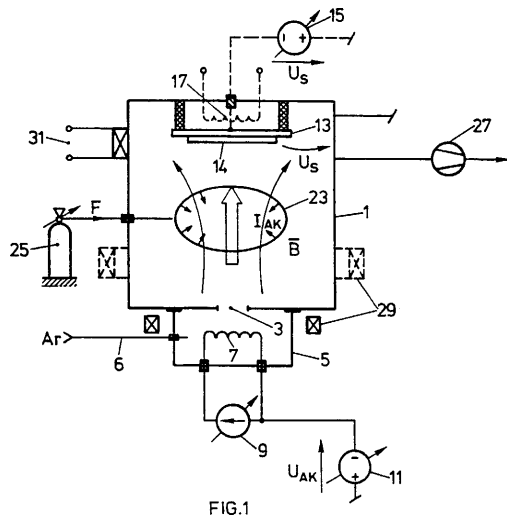


FIG.1

【図2】

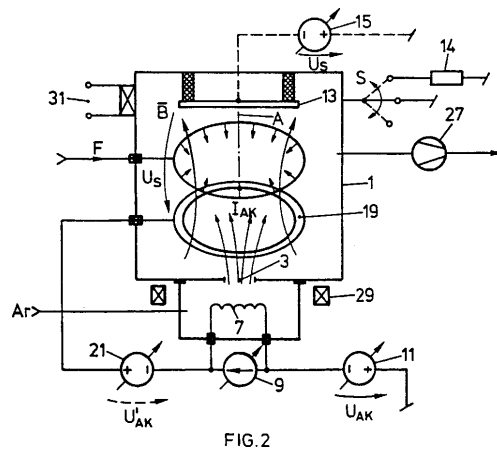


FIG.2

【図3】

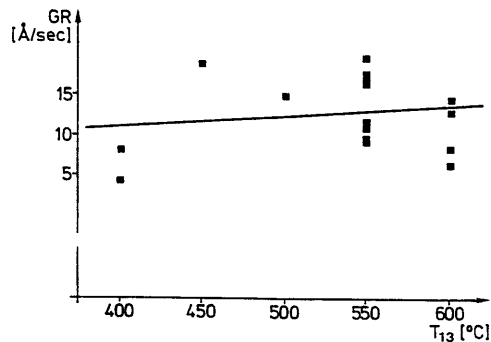


FIG.3

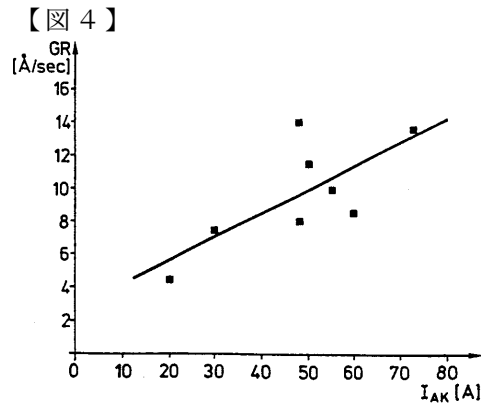


FIG.4

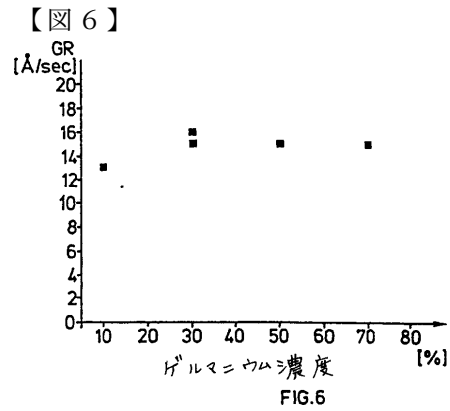


FIG.6

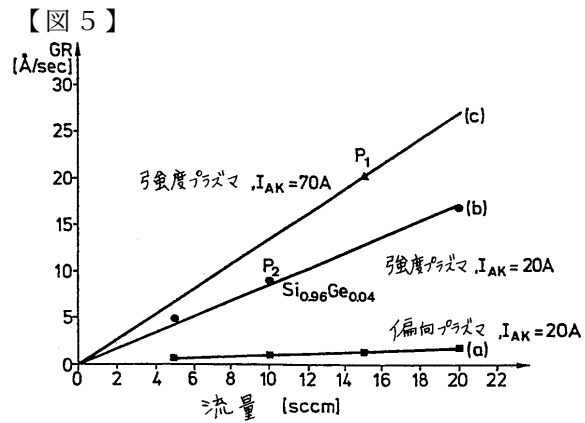


FIG.5

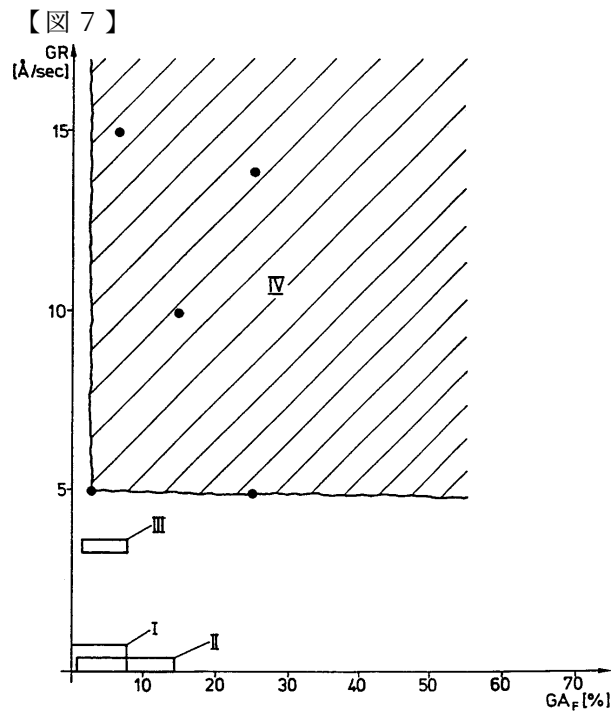


FIG.7

フロントページの続き

(74)代理人 100096781

弁理士 堀井 豊

(72)発明者 フォン・ケネル, ハンス

スイス、ツェー・ハー—8 3 0 4 バルリゼレン、アイゲンハイムシュトラッセ、3

(72)発明者 ローゼンブラト, カルステン

スイス、ツェー・ハー—8 0 4 9 チューリヒ、ズィングリシュトラッセ、1 1

(72)発明者 ラム, ユルゲン

スイス、ツェー・ハー—9 4 7 5 ゼベレン、ヒルヒェンリートシュトラッセ、3 6・ベー

合議体

審判長 松本 貢

審判官 小川 将之

審判官 中澤 登

(56)参考文献 特開昭6 1－2 9 5 3 7 7 (J P, A)

特開平4－2 3 6 7 7 4 (J P, A)

特開平4－2 9 8 0 2 3 (J P, A)

特開昭6 3－4 8 8 1 7 (J P, A)

特開平8－2 6 4 5 1 9 (J P, A)

特開平2－1 1 5 3 7 9 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C23C 16/00-16/56

C30B 25/02

H01L 21/205