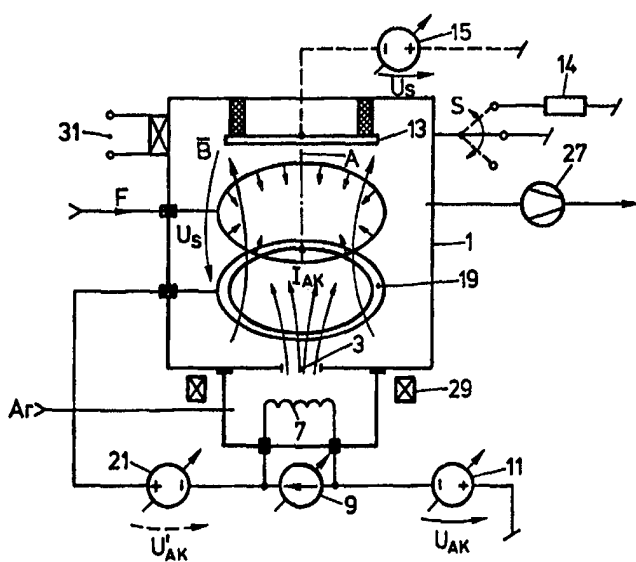


<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 16/50</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/58099 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1998 (23.12.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH98/00221 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1998 (27.05.98) (30) Prioritätsdaten: 1445/97 13. Juni 1997 (13.06.97) CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BALZERS HOCHVAKUUM AG [CH/CH]; CH-9477 Trübbach (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VON KÄNEL, Hans [CH/CH]; Eigenheimstrasse 3, CH-8304 Wallisellen (CH). ROSENBLAD, Carsten [DK/CH]; Singlistrasse 11, Ch-8049 Zütrich (CH). RAMM, Jürgen [DE/CH]; Chirchenrietstrasse 36B, CH-9475 Sevelen (CH). (74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siewerdstrasse 95, Postfach, CH-8050 Zütrich (CH).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p>

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATED WORKPIECES, USES AND INSTALLATION FOR THE METHOD
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG BESCHICHTETER WERKSTÜCKE, VERWENDUNGEN DES VERFAHRENS UND ANLAGE HIERFÜR



(57) Abstract
The method is characterized in that layers of sufficient quality for epitaxy are placed on workpieces, at a considerably increased deposition rate. To this end, instead of a UHV-CVD or ECR-CVD method, for example, a PECVD method is used by means of a DC plasma discharge.

(57) Zusammenfassung

Es wird vorgeschlagen, Schichten auf Werkstücke in für Epitaxie genügender Qualität abzulegen und dabei die Abscheiderate dadurch wesentlich zu erhöhen, dass anstelle beispielsweise von UHV-CVD oder ECR-CVD ein PECVD-Verfahren eingesetzt wird, unter Einsatz einer DC-Plasmaentladung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

- 1 -

Verfahren zur Herstellung beschichteter Werkstücke, Verwendungen des Verfahrens und Anlage hierfür

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung beschichteter Werkstücke nach dem Oberbegriff von Anspruch 1, Verwendungen hiervon nach den Ansprüchen 28 bis 35, eine Anlage zur Ausführung des genannten Verfahrens nach dem Oberbegriff von Anspruch 36 und Verwendungen hiervon nach den Ansprüchen 51 bis 54.

Dabei geht die vorliegende Erfindung von den Problemen aus, die sich bei der Herstellung dünner Schichten mit CVD- und PECVD-Verfahren ergeben. Die dabei erfindungsgemäss gemachten Erkenntnisse lassen sich insbesondere auf die Herstellung von Halbleiterschichten, wie bei der Solarzellen-Herstellung oder modulationsdotierte Fet oder heterobipolare Transistoren, übertragen.

Dünne Halbleiterfilme werden entweder in einkristalliner Form, d.h. epitaktisch, auf ein ebenfalls einkristallines Substrat, wie ein Siliziumsubstrat abgeschieden, oder aber in polykristalliner Form oder amorpher Form auf polykristalline oder amorphe Substrate, z.B. auf Glas. Obwohl im folgenden die Erfindung vor allem mit Bezug auf die Herstellung Silizium- und/oder Germanium-beschichteter Substrate beschrieben wird, kann sie, wie erwähnt, auch für die Herstellung anderer und mit anderen Materialien beschichteter Werkstücke eingesetzt werden.

Bekannte Verfahren zur Abscheidung epitaktischer Halbleiterfilme sind:

- Molekularstrahl-Epitaxie, MBE (Molecular Beam Epitaxy)

- 2 -

- Thermo-Chemische Gasphasenabscheidung, CVD (Chemical Vapour Deposition)
- Remote-Plasmaunterstützte CVD-Verfahren mit DC- oder Hf-Entladung, RPECVD (Remote-Plasma-Enhanced CVD)
- 5 - Mikrowellen-Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung und ECRCVD (Electron-Cyclotron-Resonance-Plasma-Assisted CVD)

Beim CVD-erfahren handelt es sich um einen Sammelbegriff einer grossen Anzahl von thermischen Abscheidungsmethoden, die sich entweder durch den Aufbau der zugeordneten Apparaturen unterscheiden, oder durch deren Betriebsart. So kann z.B. ein CVD-
10 Verfahren bei Normal-Atmosphärendruck durchgeführt werden, oder aber bei viel kleineren Drücken bis hinunter ins Gebiet des Ultra-Hochvakuums. Es kann hierzu auf (1) verwiesen werden, sowie auf (2).

15 In der kommerziellen Produktion von epitaktischen Si-Schichten ist ausschliesslich CVD gebräuchlich. Die verwendeten Reaktivgase sind dabei siliziumhaltige Gase, z.B. Chlorsilane, SiCl_4 , Si_2HCl und SiH_2Cl , sowie Silane, z.B. SiH_4 oder Si_2H_6 . Charakteristisch für die Standard-CVD-Verfahren sind die hohen Abscheide-
20 de-Temperaturen in der Grössenordnung von 1000°C und mehr, sowie Drücke von typischerweise 20 mbar bis 1000 mbar, d.h. bis Normal-Atmosphärendruck.

Je nach Prozessbedingungen können damit Beschichtungsraten von mehreren μm pro Minute erzielt werden, entsprechend mehreren
25 $100 \text{ \AA}/\text{sec}$, wozu wiederum auf (1) verwiesen sei.

Niederdruck-chemische Gasphasenabscheidung (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapour Deposition, gleichbedeutend mit LPVPE, Low-Pressure Vapour Phase Epitaxy) findet dagegen bei Drücken unter

- 3 -

1 mbar statt und erlaubt tiefere Prozesstemperaturen bis auf typischerweise 700°C. Diesbezüglich sei nebst auf (1) auch auf (3) und (6) verwiesen.

5 Bezüglich LPCVD und unter Verweis auf (6) wird bei einer Abscheidetemperatur von 650°C eine Wachstumsrate (growth rate) von

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

angegeben. Dies bei einem Reaktivgasfluss für Silan von

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

10 Daraus ergibt sich eine für die Gasausbeutung relevante Kennzahl, nämlich die Wachstumsrate pro Reaktivgasfluss-Einheit, GR_f zu

$$GR_f = 3,6 \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$$

Auf 5"-Wafern, entsprechend einer Fläche

15 $A_s = 123 \text{ cm}^2,$

umgerechnet von der aktuellen Fläche A_2 für 2"-Wafer ergibt sich eine Abscheidemenge (growth amount) GA zu

$$GA = 5,2 \cdot 10^{16} \text{ Si-Atome}/\text{sec.}$$

Wiederum bezogen auf eine Reaktivgasfluss-Einheit ergibt sich 20 die Kennzahl "Abscheidemenge pro Reaktivgasfluss-Einheit", im weiteren "Gasausnützungszahl" genannt, GA_p zu

$$GA_p = 8,4 \cdot 10^{-3},$$

entsprechend 8,4 0/00.

- 4 -

Bei 650°C entsteht eine epitaktische Schicht.

Wird die Abscheidetemperatur auf 600°C reduziert, so entsteht eine polykristalline Schicht. Dies mit:

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

5 $F = 28 \text{ sccm Silan}$

$$GR_p = 0,11 \text{ \AA}/(\text{sccm}/\text{min})$$

$$GA = 3,1 \cdot 10^{15} \text{ Si-Atome}/\text{sec auf } A_s$$

$$GA_p = 2,5 \cdot 10^{-4}, \text{ entsprechend } 0,25 \text{ o}/\text{o}.$$

Grundsätzlich sind folgende Kriterien für ein defektfreies epitaktisches Schichtwachstum erforderlich:

- Bei Transmissionselektronen-Mikroskopie an Querschnittspräparaten wird der Nachweis der Epitaxie durch Elektronendiffraktion und Hochauflösung erstellt.
- In dabei typischerweise durchstrahlbaren Bereich von 10 - 15 μm längs der Grenzfläche zum Substrat, dürfen keine Defekte sichtbar sein. Typische Vergrößerungen bei der Defektanalyse sind 110'000 bis 220'000.

Eine weitere Entwicklung ist die Ultrahochvakuum-chemische Gasphasenabscheidung (UHV-CVD) mit Arbeitsdrücken im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} mbar, typischerweise im Bereich von 10^{-3} mbar, wozu verwiesen sei auf (4) sowie auf (5), (7). Sie lässt sehr niedrige Werkstücktemperaturen zu, wobei allerdings die Wachstums- bzw. Beschichtungsraten extrem klein sind, so z.B. ca. 3 $\text{\AA}/\text{min}$ für reines Silizium bei 550°C gemäss (5).

- 5 -

Der Grund für die kleinen Wachstumsraten liegt darin, dass die Absorptions- und Zerfallsrate der reaktiven Moleküle, so z.B. von SiH_4 , mit zunehmender Wasserstoffbelegung der Werkstück-Oberfläche abnimmt. Das Schichtwachstum wird also durch die
5 Desorptionrate von H_2 limitiert, die aber exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Hierzu sei auf (8) verwiesen. Wegen der kleineren Bindungsenergie der Ge-H-Bindung im Vergleich zur Si-H-Bindung ist die Wasserstoffdesorption von einer Si-Ge-Legierungsoberfläche grösser, so dass bei gleicher Substrattem-
10 peratur eine höhere Wachstumsrate als bei reinem Si resultiert, z.B. bei einem Gehalt von 10% Ge um einen Faktor 25 bei 550°C (5).

Eine weitere Möglichkeit, bei niedrigen Substrattemperaturen hohe Abscheideraten mit Epitaxie-Qualität zu erzielen, besteht
15 darin, (9), die reaktiven Gase mit Hilfe eines μ -Wellen-Plasmas zu zersetzen (ECRCVD).

Durch den Einsatz von Plasmaquellen, die auf dem Prinzip der Elektronen-Zyklotron-Resonanz beruhen, soll der Einfall hochenergetischer Ionen auf das Substrat vermieden werden.

20 Solche Quellen arbeiten in der Regel im Druckbereich von 10^{-3} bis 10^{-4} mbar, was aber zu grösseren freien Weglängen führt, als im Fall von kapazitiv eingekoppelten Hochfrequenz-Hf-Plasmen. Dies kann wiederum zu unerwünschtem Ionenbeschuss des Substrates führen und damit zur Erzeugung von Defekten, wie
25 sich aus (10) ergibt. Die Energie der auf das Substrat auftreffenden Ionen kann aber durch eine externe Kontrolle des Substratpotentials begrenzt werden, wodurch sich Ionenschäden weitgehend vermeiden lassen. Auch mit ECRCVD-Methode betragen

- 6 -

die Wachstumsraten für reines Silizium in der Regel nur einige 10 Å/min, bei tiefen Abscheidetemperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$.

Zusammengefasst ergibt sich folgendes:

Schichten, die mit einer Qualität abgelegt werden, die sich
5 auch für das Ablegen von epitaktischen Schichten eignet, können, bei Abscheidetemperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$, bis heute:

- durch UHV-CVD mit Wachstumsraten GR von ca. 3 Å/min oder
- durch ECRCVD mit einer um ca. 1 Grössenordnung (30 Å/min) höheren Wachstumsrate GR

10 abgelegt werden.

PECVD-Verfahren, deren Plasma durch DC-Entladungen erzeugt werden, konnten für die Fertigung von Schichten mit Epitaxie-Qualität - d.h. entsprechend geringer Fehlerdichte (siehe oben) - weder für den Aufbau von epitaktischen noch für den Aufbau
15 amorpher oder polykristalliner Schichten eingesetzt werden, mindestens nicht mit einer für industrielle Fertigung sicherzustellenden Wachstumsrate GR, Zuverlässigkeit und Effektivität bzw. Wirkungsgrad.

Über die Verwendung von kapazitiv eingekoppelten Hochfrequenzfeldern zur Erzeugung von Hf-Plasmen für PECVD-Verfahren wurde
20 andererseits schon sehr früh berichtet, wozu verwiesen sei auf (11). Die Schwierigkeit bei diesem Vorgehen liegt darin, dass in solchen Hf-Plasmen nicht nur die reaktiven Gase zersetzt werden. Gleichzeitig ist die Substratoberfläche einem intensiven
25 Beschuss hochenergetischer Ionen ausgesetzt, wie dies spezifisch auch bei reaktivem Zerstäuben oder Hochfrequenzätzen ausgenützt wird. Dies begünstigt einerseits die Wasserstoff-

- 7 -

Desorption, führt aber gleichzeitig zu Defekten in den wachsenden Schichten. Eine davon abgewandelte Methode, die RPCVD, Remote Plasma Chemical Vapour Deposition, berücksichtigt dies dadurch, dass die zu beschichtenden Substrate nicht direkt dem
5 Hf-Plasma ausgesetzt werden, was zu besseren Resultaten führt (12). Allerdings sind die erzielten Wachstumsraten gering, nämlich meist Bruchteile von nm pro Minute bis höchstens einige nm pro Minute gemäss (13).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein in der industriellen Fertigung einsetzbares Verfahren anzugeben, das erlaubt,
10 Schichten mit Epitaxie-Qualität aufzuwachsen mit wesentlich höheren Wachstumsraten, als bis anhin bekannt.

Dies wird durch Verfahren eingangs genannter Art erreicht, welche sich nach dem Wortlaut des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 auszeichnen, bzw. durch eine Anlage, die sich nach dem
15 kennzeichnenden Teil des Anspruches 36 auszeichnet. Bevorzugte Ausführungsformen der Verfahrens sind in den Ansprüchen 2 bis 27 spezifiziert, bevorzugte Ausführungsformen der Anlage in den Ansprüchen 37 bis 50. Das erfindungsgemässe Verfahren eignet
20 sich insbesondere für die Herstellung von Halbleiterbeschichteten Substraten mit epitaktischer, amorpher oder polykristalliner Schicht, dabei insbesondere von Si-, Ge- oder Si/Ge-Legierungs-Schichten sowie von Ga- oder Ga-Verbindungs-Schichten.

25 Dabei können insbesondere auch dotierte Halbleiterschichten abgelegt werden. Silizium und/oder Germanium enthaltende Schichten, dotiert vorzugsweise mit mindestens einem Element aus den Gruppen III oder V des Periodensystems bzw. Gallium enthaltende

Schichten mit mindestens einem Element der Gruppen II, III, IV oder VI des Periodensystems, z.B. mit Mg oder Si.

Aus den eingangs abgehandelten Beschichtungstechniken zur Erzeugung epitaktischer Schichten kann zusammenfassend folgendes
5 ausgeführt werden:

- Die CVD-Verfahren, insbesondere die UHV-CVD-Verfahren führen zu ausgezeichneten Schichtqualitäten, selbst bei Substrattemperaturen unterhalb von 500°C. Sie bieten sich deshalb an, auch epitaktische Schichten herzustellen, wo an die Schichtqualität extrem hohe Anforderungen gestellt werden. Die
10 Wachstumsrate beispielsweise für Si ist aber bei diesen Verfahren extrem tief, wie erwähnt in der Grössenordnung von 3 Å/min bei 550°C.
- Mikrowellen-Plasma-unterstützte Verfahren, ECRCVD, haben den
15 Vorteil, dass die Zersetzung der reaktiven Moleküle ohne hohe thermische Energie stattfinden kann. Der Ionenbeschuss des Substrates führt zu erhöhter Wasserstoffdesorption. Beide Effekte könnten zu einer beträchtlichen Zunahme der Wachstumsrate führen. Bei tiefen Temperaturen werden aber inakzeptabel
20 hohe Defekt-Dichten beobachtet, induziert durch Ionenbeschuss. Eine Kontrolle über die Substrat-Bias-Spannung erhöht zwar die Schichtqualität, ändert aber nichts an den vergleichsweise kleinen Raten.

Damit scheint ein inhärenter Widerspruch zu bestehen: Ionenbeschuss des Substrates führt einerseits zu erhöhter Wachstumsrate aufgrund erhöhter Wasserstoffdesorption, führt aber gleichzeitig zur Erhöhung der Defekt-Dichte.

- 9 -

Für unter Atmosphärendruck betriebene, thermische CVD-Verfahren ergibt sich laut (2) folgendes Bild:

- Si-Wachstumsrate GR: 2×10^{-3} nm/min

(bei 600°C , $3 \cdot 10^{-2}$ nm/min gemessen und auf 550°C umgerechnet)

- Gasfluss, SiCl_2H_2 , F: 100 sccm.

Daraus ergibt sich eine Wachstumsrate GR pro SiCl_2H_2 -Fluss-Einheit, $\text{GR}_p \approx 2 \times 10^{-4}$ Å/(sccm.min).

Ein Gasfluss F von 100 sccm SiCl_2H_2 entspricht $4,4 \times 10^{19}$ Molekülen/sec.

Die Wachstumsrate GR von 2×10^{-3} nm/min entspricht einer Wachstumsrate von 2×10^{-4} Silizium-Monolagen pro Sekunde auf einem 5"-Wafer, entsprechend einer Fläche A_s von 123 cm^2 . Damit ergibt sich auf der Gesamtfläche pro Sekunde eine abgelegte Menge von

$$\text{GA} = 1,7 \times 10^{13} \text{ Siliziumatome/sec.}$$

Durch Inbeziehungsetzen der pro Sekunde abgelegten Siliziummenge und der pro Sekunde eingelassenen Reaktivgasmenge ergibt sich die Gasausnutzungsziffer GA_p zu

$$\text{GA}_p = 3,9 \times 10^{-7}.$$

Dies entspricht einer Ausnutzung von ungefähr 0,0004 o/oo.

Wir halten fest, dass sich bei atmosphärischem CVD ergibt:

$$\text{GR}_p \approx 2 \times 10^{-4} \text{ Å/(sccm.min)}$$

- 10 -

$$GA_F \approx 0,0004 \text{ o/oo.}$$

Aus (5), kombiniert mit (4) und (7), ergibt sich die Abschätzung für UHV-CVD zu

$$GR_F \approx 0,1 \text{ \AA}/(\text{sccm.min}) \text{ und}$$

5 $GA_F \approx 0,0035 \text{ entsprechend ca. } 35 \text{ o/oo.}$

Dies zu den bis anhin industriell eingesetzten Verfahren für die Herstellung von Schichten in Epitaxie-Qualität.

Aus der DE-OS 36 14 384 ist nun weiter ein PECVD-Verfahren bekannt, bei welchem DC-Glimmentladung in Form einer Niederspannungs-Entladung eingesetzt wird. Damit sollen Schichten mit be-
10 sonders guten mechanischen Eigenschaften schnell, d.h. mit hoher Wachstumsrate, abgelegt werden.

Eine Kathodenkammer mit Heisskathode kommuniziert mit einem Vakuumrezipienten über eine Blende. Der Blende gegenüberliegend
15 ist eine Anode vorgesehen. Parallel zu der zwischen Blende und Anode gebildeten Entladungssachse ist eine Einlassanordnung für ein Reaktivgas vorgesehen, dieser Anordnung, bezüglich der Entladungssachse gegenüberliegend, sind die Werkstücke angeordnet. Mit Bezug auf Anodenpotential, werden Entladungsspannungen U_{AK}
20 unterhalb 150 V angelegt, und die Entladung wird mit einer Stromstärke I_{AK} von wenigstens 30 A betrieben. Für die Beschichtung werden die Werkstücke auf negative Potentiale zwischen 48 und 610 V gebracht.

Die darin gezeigten Versuche ergeben folgendes Bild:

Beispiel	$GR [\text{\AA}/\text{min}]$	$GR_F [\text{\AA}/(\text{sccm.min})]$
1	10^3	2,5

- 11 -

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

Die vorliegende Erfindung geht nun von der Erkenntnis aus, dass Werkstückbeschichtungen mit einer Schichtqualität vorgenommen werden können, welche Qualität den an Epitaxieschichten zu stellenden Anforderungen genügt, indem hierzu, entgegen den bisher gehegten Erwartungen, ein nicht-Mikrowellen-Plasma-PECVD-Verfahren eingesetzt wird - d.h. ein PECVD-Verfahren mit DC-Entladung - und im speziellen ein PECVD-Verfahren, wie es, von seinem Prinzip her, auf der DE-OS 36 14 348 bekannt ist.

Wie gezeigt werden wird, ist es dabei möglich, in Epitaxie-Qualität

a) Wachstumsraten GR von mindestens $150 \text{ \AA}/\text{min}$, gar von mindestens $600 \text{ \AA}/\text{min}$

b) GR_p von mindestens $7,5 \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$, oder gar $40 \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$, vorzugsweise gar $75 \text{ \AA}/(\text{sccm} \cdot \text{min})$ zu erzielen, und weiter

c) Gasausnützungsziffern GA_p zu erzielen mindestens im Bereich von 5%.

Es wird erkannt, dass am erfindungsgemäss eingesetzten DC-PECVD-Verfahren die Plasmaentladung zu tiefstenergetischen Ionen führt, ebenso zu tiefstenergetischen Elektronen, dass aber die Ladungsträgerdichte, insbesondere die Elektronendichte an der ausgenützten Entladung sehr gross ist.

Die Erfindung wird anschliessend anhand von Figuren beispielsweise erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1: schematisch eine erste bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemässen Anlage zur Durchführung der erfindungsgemässen Verfahren,
- Fig. 2: schematisch eine zweite bevorzugte Ausführungsform einer Anlage gemäss Fig. 1 mit mehreren Betriebsvarianten,
- Fig. 3: bei Betrieb einer Anlage gemäss Fig. 2 für eine Siliziumbeschichtung, die Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Wafer-Temperatur,
- Fig. 4: in Funktion des Entladungsstromes, die Zunahme der Wachstumsrate bezogen auf den Reaktivgasfluss, GR_r ,
- Fig. 5: in Funktion des Reaktivgasflusses, die Wachstumsrate bei unterschiedlichen Plasmadichten im Bereich der Werkstücke,
- Fig. 6: in Funktion der Germanium-Konzentration an der abgetrennten Schicht, die Wachstumsrate und
- Fig. 7: Im Feld Wachstumsrate/Gasausnützungsziffer die Resultate gemäss Stand der Technik und gemäss Erfindung.

- 13 -

Vorab, eine Anlage gemäss z.B. der DE-OS 36 14 384 kann durchaus für die Durchführung der erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden, sofern sie so betrieben wird, dass die erfindungsgemässen Bedingungen eingehalten werden.

5 Gemäss Fig. 1 weist eine heute bevorzugte erste Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens einen Vakuumrezipienten 1 auf, an welchen, über eine Blende 3, eine Kathodenkammer 5 angeflanscht ist. In bekannter Art und Weise kann die Kathodenkammer 5 auf das elektrische Potential des Rezipienten
10 1 gelegt sein, oder die Kathodenkammer 5 kann bezüglich des Rezipienten 1 isoliert und auf davon abweichendes Potential gelegt sein (nicht dargestellt).

In der Kathodenkammer 5 ist eine Heisskathode 7, ein Filament, vorgesehen, vorzugsweise direkt beheizt mittels eines Heizstromgenerators 9.
15

In der Blenden-Achse A, der Blende 3 im Rezipienten 1 gegenüberliegend, ist ein isoliert montierter Werkstückträger 13 vorgesehen. Im Bereich des Werkstückträgers 13 kann eine Werkstückheizung 17 vorgesehen sein. Der Rezipient 1 wird mit einer
20 Vakuumpumpe 27, vorzugsweise einer Turbovakuumpumpe, dabei vorzugsweise einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Sensoren, wie z.B. ein Plasmamonitor etc., können, zu Beobachtungs- und ggf. Steuerzwecken, an einem Anschluss 31 vorgesehen werden.

Konzentrisch zur Achse A der Entladung mit dem Entladungs-Strom
25 I_{AK} ist ein Gaseindüsring 23 vorgesehen als Reaktivgaseindüsanordnung, verbunden mit einer Gastankanordnung 25 für Reaktivgas, welches, mit steuerbarem Fluss F (sccm), in den Rezipienten eingelassen wird.

- 14 -

In die Kathodenkammer 5 mündet ein Anschluss 6 zu einem Arbeitsgastank, beispielsweise mit Ar. Mittels einer Elektro- und/oder Permanent-Magnetanordnung 29 wird im wesentlich konzentrisch zur Achse A im Rezipienten, ein Magnetfeld B erzeugt, insbesondere auch wirksam im Bereich der Blende 3. Das Feld kann dabei vorzugsweise aus der Konzentrizität verschoben werden.

Die Anlage in ihrer Ausführungsform gemäss Fig. 1 wird wie folgt betrieben:

- 10 - Die Rezipientenwand entsprechend 1 wird als Anode der Entladung eingesetzt und ist hierzu auf ein Bezugspotential, wie dargestellt vorzugsweise auf Masse, geschaltet. Entsprechend ist mittels eines vorzugsweise einstellbaren DC-Generators 11 die Kathode 7 auf (negatives) Potential gelegt. Über dem Generator 11 liegt die Entladespannung U_{AK} , der Entladestrom I_{AK} fließt zwischen Kathode 7 und Rezipienten 1.
- In einer zweiten Betriebsvariante der in Fig. 1 dargestellten Anlage wird der Werkstückträger 13 mittels eines DC-Bias-Generators 15 auf die Spannung U_s gelegt.
- 20 In Fig. 2 ist eine weitere bevorzugte, erfindungsgemässe Anlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens dargestellt. Es sind für gleiche Teile die selben Bezugszeichen wie in Fig. 1 verwendet. Die Anlage nach Fig. 2 unterscheidet sich wie folgt von der in Fig. 1 dargestellten und beschriebenen:
 - 25 Es ist eine ringförmige Hilfsanode 19 vorgesehen, welche konzentrisch zur Entladungssachse A angeordnet ist.

Folgende Betriebsarten sind hier möglich:

- 15 -

- Wie mit dem Variationsschalter S schematisch dargestellt, wird die Rezipientenwandung des Rezipienten 1, wie bereits in Fig. 1, auf Bezugs- vorzugsweise Massepotential gelegt oder, über ein Impedanzelement 14, vorzugsweise ein Widerstandselement, an ein Potential, vorzugsweise das Bezugspotential, gefesselt oder aber potential-schwebend betrieben. Die Hilfsanode 19 wird dann, wenn der Rezipient 1 auf Bezugspotential gelegt ist entweder auf das Potential des Rezipienten gelegt oder mittels eines vorzugsweise einstellbaren DC-Generators 21 an Spannung gelegt.

- Wenn der Rezipient 1 über Impedanzelement 14 an ein Bezugspotential gefesselt wird, dann wird die Hilfsanode mittels des DC-Generators 21 betrieben, es erscheint die Entladespannung U_{AK} wie gestrichelt dargestellt zwischen Kathode 7 und Hilfsanode 19. Dies ist auch dann der Fall, wenn die Rezipientenwandung 1 potential-schwebend betrieben wird.

Heute wird der Betrieb der Anlage nach Fig. 2 mit auf Masse gelegter Rezipientenwand und Hilfselektrode 19 sowie potential-kontrolliert betriebenem Werkstückträger 13 bevorzugt. In allen Anlagen-Varianten sind folgende Einstellungen wesentlich:

- Totaldruck P_T im Rezipienten:

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

vorzugsweise $10^{-3} \text{ mbar} \leq P_T \leq 10^{-2} \text{ mbar}$

typischerweise im Bereich von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Dieser Druck wird vornehmlich sichergestellt durch den Partialdruck des Arbeitsgases, vorzugsweise Argon. Die Vakuumpumpe 27 ist des-

- 16 -

halb, wie erwähnt, vorzugsweise als Turbovakuumpumpe ausgebildet, insbesondere als Turbomolekularpumpe.

- Arbeitsgasdruck P_A :

Dieser wird wie folgt gewählt:

5
$$10^{-4} \text{ mbar} \leq P_A \leq 10^{-1} \text{ mbar}$$

vorzugsweise zu

$$10^{-3} \text{ mbar} \leq P_A \leq 10^{-2} \text{ mbar}$$

- Reaktivgaspartialdruck P_R :

Dieser wird vorzugsweise wie folgt gewählt:

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

vorzugsweise zu

$$10^{-4} \text{ mbar} \leq P_R \leq 10^{-2} \text{ mbar}.$$

Insbesondere für Silizium- und/oder Germanium-haltige Gase werden Partialdrücke zwischen 10^{-4} mbar und $25 \cdot 10^{-3}$ mbar an-

15 geraten. Zur Unterstützung der Planarität (Oberflächenrauigkeit), vor allem für Mehrfachsicht-Abscheidungen und Schichten mit Dotierung wird weiter angeraten, zusätzlich einen Wasserstoff-Partialdruck in der Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-2} mbar, vorzugsweise von ca. 10^{-3}

20 mbar vorzusehen.

- Gasströme:

- 17 -

Argon: weitestgehend abhängig von Rezipienten- und Kathodenkammer-Volumen, zur Einstellung des erforderlichen Partialdruckes P_A bzw. P_T .

5 Reaktivgasfluss: 1 bis 100 sccm, insbesondere für Silizium- und/oder Germanium-haltige Gase:

H_2 : 1 bis 100 sccm.

- Entladespannung U_{AK} :

10 Die Entladespannung, sei dies zwischen Kathode 7 und Rezipienten 1 gemäss Fig. 1 oder zwischen Kathode 7, Rezipienten 1 und Hilfsanode 19 bzw. zwischen Kathode 7 und Hilfsanode 19, wird wie folgt eingestellt:

$$10 \text{ V} \leq U_{AK} \leq 80 \text{ V, vorzugsweise}$$

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

- Entladeströme, I_{AK} :

15 Diese werden wie folgt gewählt:

$$5 \text{ A} \leq I_{AK} \leq 400 \text{ A, vorzugsweise}$$

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

- Werkstückspannung U_s :

20 In jedem Fall wird diese Spannung unterhalb der Sputterschwelle der Entladung gewählt. Sie wird in allen Fällen wie folgt eingestellt:

$$-25 \text{ V} \leq U_s \leq +25 \text{ V,}$$

- 18 -

vorzugsweise für Ga-Verbindungen, vorzugsweise für Si, Ge und deren Verbindungen

$$-20 \text{ V} \leq U_s \leq +20 \text{ V},$$

vorzugsweise negativ, und dabei vorzugsweise zu

5
$$-15 \text{ V} \leq U_s \leq -3 \text{ V}.$$

• Stromdichte am Ort der zu beschichtenden Werkstückoberfläche:

10 Diese wird vorab mittels einer Sonde am Ort, wo nachmals die zu beschichtende Oberfläche positioniert wird, gemessen. Sie wird eingestellt bezogen auf die Sondenoberfläche zu mindestens 0,05 A/cm², vorzugsweise zu mindestens 0,1 A/cm² bis maximal Entladungsstrom/Substratfläche.

Diese Stromdichte wird wie folgt gemessen und eingestellt:

15 Eine oder mehrere Sonden werden am Ort der nachmals zu beschichtenden Fläche positioniert und bezüglich Masse bzw. Anodenpotential auf variable positive Spannung gelegt. Diese wird solange erhöht, bis der gemessene Strom nicht mehr weiter ansteigt. Der gemessene Stromwert ergibt, bezogen auf die Sondenfläche, die gesamte Stromdichte. Diese wird nun durch Einstellung der Entladung auf den geforderten Wert gestellt.

20 Die Einstellung der erwähnten Stromdichtewerte ist mit den bevorzugt eingestellten Entladeströmen I_{AK} zwischen 5 und 400 A, bzw. und bevorzugt zwischen 20 und 100 A ohne weiteres möglich.

25 Der hohe Fluss niederenergetischer Ionen und Elektronen, die auf das Werkstück auftreten, ist ein charakteristisches Merk-

- 19 -

mal des erfindungsgemässen Verfahrens, welches mithin als LE-PECVD abgekürzt wird für "Low Energy Plasma Enhanced CVD".

Silizium- und/oder Germaniumschichten können während der Beschichtung durch Zugabe eines Dotierungsgases mit einem Element aus der Gruppe III oder V des periodischen Systems, wie mit Phosphin, Diboran, Arsin etc. zu n- oder p-leitenden Schichten dotiert werden. Somit sind p/n-Halbleiterübergänge in situ herstellbar, z.B. besonders wirtschaftlich für die Solarzellenherstellung.

10 Werden Galliumschichten oder Galliumverbindungs-Schichten abgelegt, so können diese durch Verwendung eines Dotierungsgases mit einem Element aus den Gruppen II oder III oder IV oder VI des Periodensystems dotiert werden, z.B. mit Mg oder Si.

Mit Hilfe der Anode 19 und/oder des Magnetfeldes B kann die Niederspannungsentladung komprimiert und/oder vom Werkstückträger 13 abgelenkt werden. Damit kann die Plasmadichte am Werkstückträger erhöht (Rate) und/oder über einen grossen Bereich variiert (Einstellung der Verteilung) oder auch gesteuert gewobbelt bzw. abgelenkt werden. Mit Hilfe der Heizung 17 können die Werkstücke bzw. Substrate unabhängig vom Ionen- und/oder Elektronenanfall bis auf ca. 800°C aufgeheizt werden. Die Magnetanordnung 29 erzeugt mittels Permanent- und/oder Elektromagneten das Feld B, vorzugsweise mit einer Flussdichte von einigen 10 bis einigen 100 Gauss im Entladungsraum.

25 Aufgrund der unüblich tiefen Entladespannungen, wie erwähnt bevorzugt im Bereich von 20 bis 35 V, ergibt sich ein Plasmapotential der Entladung entsprechend (15) nahe am Anodenpotential. Das Werkstück- bzw. Substratpotential kann potentialmässig leicht so verstellt werden, dass die Ionenenergien unterhalb 15

- 20 -

eV liegen, womit sich Ionenschäden während des Schichtwachstums am Werkstück vollständig vermeiden lassen.

Wie erwähnt wurde, ist eine möglichst hohe Plasmadichte am Werkstück anzustreben. Vorliegendenfalls wird die Plasmadichte
5 durch die Stromdichte an der Werkstückoberfläche gegeben. Sie wird wie vorgängig angegeben mittels Sonden in einem Kalibrier-Arbeitsgang gemessen und eingestellt.

Die Anlagen, wie sie schematisch in den Fig. 1 und 2 dargestellt sind, sind wohl heute bevorzugte Ausführungsformen, wo-
10 bei die erfindungsgemässen Verfahren sich durchaus auch an Anlagen realisieren lassen, die beispielsweise in der DE-OS 36 14 384 dargestellt sind, wenn sie entsprechend bestückt und geführt werden. Wesentlich erscheint bis heute der potential-kontrollierte Betrieb des Werkstückes.

15 Mittels einer Anlage, wie sie in Fig. 2 schematisch dargestellt ist, wurden 3"-Silizium-Einkristallsubstrate mit Silizium bzw. einer Silizium/Germanium-Legierung epitaktisch beschichtet. Das Volumen des Rezipienten 1 betrug 60 l.

Die Anlage wurde wie folgt betrieben:

20 Hilfsanode 19 auf Potential des Rezipienten 1; Werkstückträger 13 auf kontrolliertes Biaspotential. Rezipient als Anode auf Masse.

Folgende Arbeitspunkteinstellungen wurden vorgenommen:

- Werkstücktemperaturen T_s

25 Plasmainduziert ergeben sich Werkstücktemperaturen von nur wenigen 100°C, so z.B. von ca. 150°C.

- 21 -

Dies ist ausserordentlich vorteilhaft zum Beschichten thermisch kritischer Substrate, wie z.B. organischer Substrate.

Höhere, erwünschte Temperaturen werden durch separates Heizen erreicht. Für die Herstellung von Si- und/oder Ge-Schichten und Schichten mit Ge-Si-Verbindungen werden Werkstücktemperaturen T_s

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

angeraten, für Ga-Schichten oder Ga-Verbindungsschichten:

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

10 Weil das Verfahren "kalt" ist, ist man höchst flexibel in der Temperatur-Wahl, je nach Schichtmaterial und Substratmaterial.

	Fluss [sccm]	Partialdruck [mbar]
Ar	50	$6,8 \times 10^{-3}$
H ₂	5	7×10^{-4}
SiH ₄	10	10^{-3}

15 Entladestrom I_{AK} : 70 A.

Entladespannungen U_{AK} : 25 V.

Substrat-Temperatur: 550°C (mit Heizung geheizt)

In einem ersten Versuch wurde mit Hilfe der Heizung 17 die Substrattemperatur variiert. Dabei wurden die übrigen Arbeitspunkt-Parameter konstant gelassen. In Fig. 3 ist das Resultat dargestellt. Aus dieser Figur ist ersichtlich, dass die

- 22 -

Wachstumsrate GR nur sehr wenig von der Werkstück- bzw. Substrattemperatur T_{11} abhängt. Die grosse Streuung der Messwerte rührt davon her, dass bei der Versuchsanlage vor jeder Abscheidung Betriebsparameter jeweils von Hand wieder eingestellt werden mussten.

Ausgehend von den erwähnten Arbeitspunktwerten wurde nun der Entladestrom I_{AK} variiert, durch Einstellung der Entladespannung U_{AK} und gegebenenfalls Variation des Kathoden-Heizstromes. Alle übrigen Parameter wurden wieder konstant gehalten. Wenn auch der Entladestrom I_{AK} nicht direkt der Ladungsträgerdichte bzw. Plasmadichte an der zu beschichtenden Oberfläche entspricht, so ist doch, bei sonst konstant belassenen Parametern, die Plasmadichte, entsprechend der Stromdichte an der zu beschichtenden Werkstückoberfläche, im wesentlichen proportional zum Entladestrom. Deshalb zeigt das in Fig. 4 dargestellte Resultat durchaus die Proportionalität und den Proportionalitätsfaktor zwischen der Wachstumsrate GR und der Plasmadichte. Diese Proportionalität dürfte anhalten, solange die Gasausnützung nicht ca. 60 % übersteigt und Sättigungseffekte auftreten. Wie erwähnt kann die Plasmadichte nebst z.B. durch Verstellung des Entladestromes auch durch Fokussierung bzw. Defokussierung der Niederspannungsentladung bzw. durch deren Umlenken beeinflusst werden. Auch hier erklärt sich die relative grosse Streuung durch das Vorgehen bei der Einstellung der Entladebedingungen.

Höchst aufschlussreich ist schliesslich Fig. 5. Diese ist das Ergebnis von Versuchen, bei welchen, bei sonst konstant gehaltenen Parametern, der Reaktivgasfluss F variiert wurde, ausgehend vom Arbeitspunkt 10 sccm. Die Gerade (a) ergab sich bei bezüglich der Achse A von Fig. 1 durch Magnetfeldeinstellung örtlich leicht versetzter Niederspannungsentladung, was am

- 23 -

Substrat zu einer Plasmadichtereduktion führte bzw. geringerer Rate, bei einem Entladestrom I_{AK} von 20 A.

Kurve (b) zeigt die Rate bei nicht abgelenkter Entladung und bei $I_{AK} = 20$ A. Schliesslich zeigt (c) die erhöhte Rate bei nicht abgelenkter Entladung mit $I_{AK} = 70$ A.

Bei einem Reaktivgasfluss von 10 sccm ergibt sich bei einer Temperatur des Substrates von 550°C und 70 A Entladestrom I_{AK} , wie Fig. 3 bestätigt, eine GR von ca. 15 Å/sec.

Bei einem Entladestrom von 70 A bei einem Reaktivgasfluss von 10 sccm wird dieses Resultat auch durch Fig. 4 bestätigt. Die GR fällt bei einem Entladestrom von 20 A auf ca. 6 Å/sec ab.

Es seien nun die erfindungsgemässen Resultate mit den Resultaten vorbekannter Techniken verglichen.

a) Vergleich mit APCVD (2)

Aus Fig. 5 ergibt sich beispielsweise für den Punkt P1:

$GR \approx 1200 \text{ Å/min}$, verglichen mit

$GR \approx 2 \times 10^{-2} \text{ Å/min}$ bei APCVD.

Aus Fig. 5 ergibt sich für den Punkt P1 ein Wert

GR_p von 80 Å/(sccm.min)

Der entsprechende Werte bei APCVD beträgt

$GR_p \approx 2 \times 10^{-4} \text{ Å/(sccm.min)}$

Berechnet man bei LEPECVD gemäss Erfindung die Gasausnützungsziffer für ein 3"-Substrat, so ergibt sich

- 24 -

$GA_p \approx 6,8 \times 10^{-2}$, entsprechend ca. 6,8 %.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Ziffer mit grösser werdenden Substratfläche, z.B. auf 5", noch wesentlich besser wird.

5 In Fig. 7 sind folgende Resultate dargestellt:

- Im Feld I: für APCVD, LPCVD, RPECVD;
- Im Feld II: für UHVCVD
- Im Feld III: für ECRCVD
- Im Feld IV: gemäss vorliegender Erfindung.

10 Sie gelten für Temperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$.

In diesem Zusammenhang muss nochmals betont werden, dass es das erfindungsgemässe Vorgehen erlaubt, relativ grosse Flächen zu beschichten, womit die Gasausnützungsziffer GA_p zusätzlich steigt.

15 Werden, analog, die Grössen Wachstumsrate GR, Wachstumsrate pro Reaktivgasflusseinheit GR_p und die Gasausnützungsziffer GA_p mit den entsprechenden Zahlen für CVD unter atmosphärischen Druckbedingungen verglichen, so ergeben sich erfindungsgemäss in jeder Beziehung drastische Verbesserungen. Vergleicht man
20 schliesslich die Resultate gemäss vorliegender Erfindung mit denjenigen, die erhalten werden, wenn ein PECVD-Verfahren mit Niederspannungsentladung gemäss der DE-OS 36 14 384 betrieben wird, so zeigt sich, dass erstaunlicherweise die erfindungsgemäss erzielte Wachstumsrate von 1200 Å/min wesentlich grösser
25 ist, als die höchsten, mit dem vorbekannten Vorgehen erzielten Wachstumsraten und dass zusätzlich die erfindungsgemäss erziel-

- 25 -

te Wachstumsrate pro Reaktivgasflusseinheit GR_r praktisch um zwei 10er-Potenzen höherliegt.

Es ist somit höchst erstaunlich, dass durch ganz bestimmte Betriebsbedingungen an der Anlage, prinzipiell wie sie aus der
5 DE-OS 36 14 384 vorbekannt war, derartige Verbesserungen erzielbar sind, unter Berücksichtigung, dass die erfindungsgemäss abgelegten Schichten, bezüglich Defektdichte, Epitaxie-Bedingungen gehorchen.

Dies wurde höchst einfach dadurch überprüft, dass beim beschriebenen Betrieb der Anlage nach Fig. 2 mit den angegebenen
10 Arbeitspunktparametern, bei Einlegen eines monokristallinen Substrates eine hochwertige Epitaxie-Beschichtung erzielt wurde, bei Einlegen eines amorphen Substrates hingegen, bei weiterhin festgehaltenen Arbeitspunktparametern, eine amorphe Beschichtung.
15

In Fig. 5 ist im weiteren bei P2 der Messpunkt eingetragen, wenn anstelle einer reinen Si-Schicht eine SiGe-Epitaxieschicht abgelegt wird, die 4 % Ge enthält.

Wie bereits daraus ersichtlich, ändern sich entgegen den vorerläuterten Erkenntnissen beim erfindungsgemässen Vorgehen die
20 Verhältnisse nicht, wenn eine Ge/Si-Legierung abgelegt wird. Dies bestätigt Fig. 6, wo in Funktion des Ge-Gehaltes in % bei den angegebenen Arbeitspunkten die Wachstumsrate GR angegeben ist. Daraus ist ersichtlich, dass sich die Wachstumsrate in einem sehr grossen Bereich des Ge- zu Si-Verhältnisses im wesentlichen nicht ändert.
25

Das erfindungsgemässe Vorgehen wurde primär anhand von Versuchen, Si-, Ge- oder Si/Ge-Legierungsschichten bzw. Ga- und Ga-

- 26 -

Verbindungsschichten, alle dotiert und nicht dotiert, abzulegen, erhärtet.

Mit dem erfindungsgemässen Vorgehen werden, kombiniert, höchste Schichtqualität bei sehr hohen Abscheidungsraten und gleichzeitig bei sehr hohem Wirkungsgrad, was abgelegtes Schichtmaterial pro eingelassener Reaktivgasmenge anbelangt, und bei tiefen Temperaturen $\leq 600^{\circ}\text{C}$, erreicht. Damit eignet sich das vorgeschlagene Vorgehen ausserordentlich gut für die industrielle Fertigung, seien dies epitaxialer Schichten oder seien dies anderer Schichten in höchster Qualität.

Literaturangaben:

- (1) Handbook of thin-film deposition processes and techniques, ed. Klaus K. Schuegraf, Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., 1988, ISBN 0-8155-1153-1
- 5 (2) Atmospheric pressure chemical vapor deposition of Si and SiGe at low temperatures, T.O. Sedgwick and P.D. Agnello, J. Vac.Sci.Technol. A10, 1913 (1992)
- (3) Submicron highly doped Si layers grown by LPVPE, L. Vescan, H. Beneking and O. Meyer, J. Cryst. Growth 76, 63 (1986)
- 10 (4) Low-temperature silicon epitaxy by ultrahigh vacuum/chemical vapor deposition, B.S. Meyerson, Appl. Phys. Lett. 48, 797 (1986),
- (5) Cooperative growth phenomena in silicon/germanium low-temperature epitaxy, B.S. Meyerson, K.J. Uram, and F.K. 15 LeGoues, Appl. Phys. Lett. 53, 2555 (1988),
- (6) Silicon epitaxy at 650 - 800°C using low-pressure chemical vapor deposition both with and without plasma enhancement, T.J. Donahue and R. Reif. J. Appl. Phys. 57, 2757 (1985)
- (7) Low temperature silicon epitaxy by hot wall ultrahigh vacuum 20 low pressure chemical vapor deposition techniques: Surface optimization, B.S. Meyerson, E. Ganin, D.A. Smith, and T.N. Nguyen, J. Electrochem. Soc. 133, 1232 (1986)
- (8) Kinetics of surface reactions in very low-pressure chemical vapor deposition of Si from SiH₄, S.M. Gates and S.K. 25 Kulkarni, Appl. Phys. Lett. 58, 2963 (1991)

- 28 -

- (9) Electron cyclotron resonance assisted low temperature ultrahigh vacuum chemical vapor deposition of Si using silane, D.S. Mui, S.F. Fang, and H. Morkoç, Appl. Phys. Lett. 59, 1887 (1991)
- 5 (10) Low-temperature silicon homoepitaxy by ultrahigh vacuum electron cyclotron resonance chemical vapor deposition, H-S. Tae, S-H. Hwang, S-J. Park, E. Yoon, and K-W. Whang, Appl. Phys. Lett. 64, 1021 (1994),
- 10 (11) Epitaxial growth of Silicon from SiH₄ in the temperature range 800° - 1150°C, W.G. Townsend and M.E. Uddin, Solid State Electron 16, 39 (1973)
- 15 (12) Homoepitaxial films grown on Si(100) at 150°C by remote plasma-enhanced chemical vapor deposition, L. Breaux, B. Anthony, T. Hsu, B. Banerjee, and A. Tasch. Appl. Phys. Lett. 55, 1885 (1989).
- 20 (13) Growth of Ge_xSi_{1-x}/Si heteroepitaxial films by remote plasma chemical vapour deposition, R. Qian, D. Kinosky, T. Hsu, J. Irby, A. Mahajan, S. Thomas, B. Anthony, S. Banerjee, A. Tasch, L. Rabenberg and C. Magee, J. Vac. Sci. Technol. A 10, 1920 (1992)
- (14) Low temperature epitaxial silicon film growth using high vacuum electron-cyclotron-resonance plasma deposition, S.J. DeBoer, V.L. Dalal, G. Chumanov, and R. Bartels, Appl. Phys. Lett. 66, 2528 (1995).
- 25 (15) Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and Silicon wafers; W. Korner et al., Balzers Ltd., Liechtenstein, Surface and coatings technology, 76 - 77 (1995) 731 - 737.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung beschichteter Werkstücke, mit
für die Epitaxie genügender Qualität, dadurch gekennzeichnet,
dass man das Werkstück mittels PECVD beschichtet unter Einsatz
5 einer DC-Entladung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
die Beschichtung mit einer Wachstumsrate

$$GR \geq 150 \text{ \AA}/\text{min}$$

und mit einer Gasausnützungsziffer

10 $1 \% \leq GA_f \leq 90 \%$

erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass
die Wachstumsrate

$$GR \geq 300 \text{ \AA}/\text{min} \quad \text{beträgt, vorzugsweise}$$

15 $GR \geq 600 \text{ \AA}/\text{min}, \quad \text{besonders bevorzugt}$

$$GR \geq 1'000 \text{ \AA}/\text{min}.$$

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass
die Gasausnützungsziffer

$$GA_f \geq 5 \% \text{ ist.}$$

20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch ge-
kennzeichnet, dass man die Entladung so stellt, dass sich bei
Sondenmessung am Ort, wo nachmals die zu beschichtende Werk-
stückfläche positioniert wird, und auf gleichem Potential eine

- 30 -

Stromdichte von mindestens $0,05 \text{ A/cm}^2$ Sondenfläche einstellt, vorzugsweise von mindestens $0,1 \text{ A/cm}^2$ bis zu einer Dichte von höchstens Entladestrom/Substratfläche.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die gemessene Stromdichte überwiegend durch Elektronen-Einfall erzeugt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Entladestrom I_{AK} zu

$$5 \text{ A} \leq I_{AK} \leq 400 \text{ A}$$

10 wählt, vorzugsweise zu

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

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladungsspannung U_{AK} zu

$$10 \text{ V} \leq U_{AK} \leq 80 \text{ V}$$

15 vorzugsweise zu

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

wählt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Reaktivgas-Partialdruck P_R im Prozessraum zu

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

wählt, vorzugsweise zu

- 31 -

$$10^{-4} \text{ mbar} \leq P_r \leq 10^{-2} \text{ mbar}.$$

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladung vornehmlich als Elektronenquelle für die Reaktivgas-Dissoziation einsetzt.

5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als DC-Entladung eine Niederspannungs-Entladung, vorzugsweise eine Heisskathoden-Niederspannungs-Entladung, einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man im Prozessraum einen Totaldruck P_T wie folgt einstellt:

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

vorzugsweise

$$10^{-3} \text{ mbar} \leq P_T \leq 10^{-2} \text{ mbar}.$$

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man im Rezipienten einen Arbeitsgaspartialdruck P_A wie folgt einstellt:

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

20

$$10^{-3} \text{ mbar} \leq P_A \leq 10^{-2} \text{ mbar}.$$

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man die Entladespannung zwischen Entladungskathode und auf ein Bezugspotential, vorzugsweise Masse-Potential, gelegte Vakuum Rezipientenwand anlegt.

- 32 -

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück im Prozessraum

- auf Schwebepotential betreibt oder
- auf ein aufgeschaltetes Biaspotential legt.

5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück auf einer Spannung U_s bezüglich Entladungsanode betreibt, die negativ ist, vorzugsweise $U_s \geq -25$ V beträgt, vorzugsweise zwischen -15 V bis -3 V beträgt.

10 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man entlang der Entladungs-Strecke eine Hilfsanode vorsieht, vorzugsweise in Form einer die Entladung umschlingenden Ringanode, und diese auf eine vorzugsweise einstellbare Spannung bezüglich Entladungskathode betreibt, die vorzugsweise nicht grösser ist als die Entladungs-Spannung.

15 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Vakuum-Rezipienten eine diesbezüglich isoliert montierte Anode für die Entladung vorgesehen wird, vorzugsweise in Form einer Ringanode.

20 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück im Prozessraum

- auf Schwebepotential oder
- auf ein aufgeschaltetes Biaspotential

legt.

- 33 -

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück bezüglich Entladungskathode höchstens auf Entladungsspannung betreibt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass man die Vakuum-Rezipientenwand

- auf Schwebepotential oder
- über ein Impedanzelement an ein Bezugspotential gefesselt

betreibt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück bezüglich Anode der Entladung auf einer Spannung zwischen -25 V und +25 V betreibt, vorzugsweise für Ga-Verbindungen, vorzugsweise für Si-, Ge- oder deren Verbindungen, vorzugsweise

$$-20 \text{ V} \leq U_s \leq +20\text{V},$$

dabei vorzugsweise auf einer negativen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man die Werkstücktemperatur auf höchstens 600°C hält, vorzugsweise zwischen 300°C und 600°C, vorzugsweise für Si-, Ge- oder deren Verbindungen und vorzugsweise für Ga-Verbindungen zwischen 300° und 800°C.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man die Beschichtung mit einer Beschichtungsrate pro Reaktivgasfluss-Einheit GR_f vornimmt, welche mindestens 7,5 Å/(sccm.min) beträgt, vorzugsweise mindestens 40

- 34 -

Å/(sccm.min), besonders vorzugsweise mindestens 75 Å/(sccm.min) beträgt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man erwünschte Beschichtungsratenänderungen durch im wesentlichen hierzu proportionales Verstellen des Reaktivgasflusses in den Vakuumrezipienten vornimmt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man erwünschte Beschichtungsratenänderungen durch im wesentlichen hierzu proportionales Verstellen der Entladungs-Stromdichte vornimmt, vorzugsweise durch Verstellung des Entladestromes und/oder der Entladespannung und/oder durch Umlenkung und/oder durch Bündelungsvariation der Entladung bezüglich des Werkstückes, letztere vorzugsweise elektrostatisch und/oder magnetisch.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man das Werkstück unabhängig von der Entladung heizt.

28. Verwendung eines PECVD-Verfahrens mit DC-Entladung zur Herstellung von Epitaxie-Schichten.

29. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 bzw. Verwendung nach Anspruch 28 für die Herstellung von Substraten mit einer Halbleiterschicht.

30. Verwendung nach Anspruch 29 für die Herstellung von Substraten mit einer Halbleiter-Epitaxieschicht oder einer polykristallinen oder einer amorphen Halbleiterschicht, vorzugsweise gesteuert durch das unbeschichtete Substrat, insbesondere dessen Oberflächeneigenschaften.

31. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 30 für die Herstellung von Substraten mit einer Silizium- und/oder Germaniumschicht oder einer Si/Ge-Legierungsschicht, vorzugsweise dotiert mit mindestens einem Element aus den Gruppen III und/oder V des Periodensystems.
32. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 30 für die Herstellung von Substraten mit einer Ga-Schicht oder einer Ga-Verbindungs-Schicht, vorzugsweise dotiert mit mindestens einem Element der Gruppen II, III, IV oder VI des Periodensystems, z.B. mit Mg oder Si.
33. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivgas mindestens ein Si- und/oder Ge-haltiges Gas einsetzt und vorzugsweise zusätzlich Wasserstoffgas in den Reaktionsraum einbringt.
34. Verwendung nach einem der Ansprüche 28 bis 33 für die Werkstückbeschichtung mit Beschichtungsraten pro Reaktivgasfluss-Einheit, GR_F , von mindestens $7,5 \text{ \AA}/(\text{sccm}\cdot\text{min})$, vorzugsweise von mindestens $40 \text{ \AA}/(\text{sccm}\cdot\text{min})$, vorzugsweise gar von mindestens $75 \text{ \AA}/(\text{sccm}\cdot\text{min})$.
35. Verwendung nach Anspruch 34 für die Beschichtung von Substraten bei Substrattemperaturen unterhalb 600°C , vorzugsweise zwischen 300° und 600°C für Si- Ge- und deren Verbindungen, vorzugsweise zwischen 300° und 800° für vorzugsweise Ga-Verbindungen.
36. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 26 mit einem Vakuumrezipienten, über eine Blende daran angekoppelt, einer Kathodenkammer mit mindestens einer Heisskathode und einem im Rezipienten angeordneten Werkstück-

- 36 -

träger sowie einer Anodenanordnung, wobei der Werkstückträger elektrisch isoliert im Rezipienten montiert ist.

37. Anlage nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger bezüglich der Anode auf einstellbare Spannung
5 legbar ist oder potential-schwebend ist, dabei das Rezipientengehäuse auf Anodenpotential liegt und die Kathode mit Bezug auf Anodenpotential auf kathodisches Potential, vorzugsweise zwischen 10 und 80 V, dabei besonders bevorzugterweise zwischen 20 und 35 V, legbar ist, wobei vorzugsweise der Werkstückträger
10 bezogen auf das Anodenpotential höchstens um ± 25 V verstellbar ist.

38. Anlage nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Anodenanordnung für die Entladung die Vakuum-Rezipientenwand umfasst oder die Anodenanordnung im Rezipienten
15 isoliert montiert ist.

39. Anlage nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger potential-schwebend ist und so angeordnet ist, dass seine Spannung bezüglich der Anodenanordnung sich nicht negativer als -25 V einstellt, vorzugsweise auf -3 V bis -15 V.

20 40. Anlage nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger mittels einer vorzugsweise einstellbaren Bias-Quelle bezüglich der Anodenanordnung auf eine Spannung von -25 V bis +25 V legbar ist, vorzugsweise auf eine negative, vorzugsweise von -15 V bis -3 V.

25 41. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass eine Hilfsanode vorgesehen ist, vorzugsweise in Form einer konzentrisch zur Achse der Blende angeordneten Rin-

ganode, die bezüglich Rezipientenwandung auf gleiches oder unterschiedliches Potential legbar ist bzw. gelegt ist.

42. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Rezipientenwand potential schwebend oder
5 über ein Impedanzelement, vorzugsweise ein Widerstandselement, an ein Bezugspotential gefesselt ist.

43. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Heisskathode und mindestens einem Teil der Anodenanordnung eine Spannung U_{AK} von

10 $10 \text{ V} \leq U_{AK} \leq 80 \text{ V}$, vorzugsweise

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

eingestellt ist.

44. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Werkstückträger und höchstem Potential
15 an der Anodenanordnung eine Spannung U_s von

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

eingestellt ist, vorzugsweise eine negative, vorzugsweise von

$-15 \text{ V} \leq U_s \leq -3 \text{ V}$.

45. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass in die Kathodenkammer eine mit einem Arbeits-
20 gastank, vorzugsweise einem Argongastank, verbundene Gaszuführung einmündet.

46. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 45, dadurch gekennzeichnet, dass im wesentlichen konzentrisch zur Blendenachse
25 eine Magnetanordnung vorgesehen ist zur Erzeugung eines zur

Blendenachse koaxialen oder diesbezüglich versetzten Magnetfeldes im Rezipienten, wobei die Magnetanordnung Permanentmagnete und/oder mindestens eine Spulenanordnung umfasst.

47. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 46, dadurch gekennzeichnet, dass der Rezipient an eine Turbovakuumpumpe, vorzugsweise eine Turbomolekularpumpe, angeschlossen ist.

48. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass die Heisskathode einen Elektronenstrom von 5 bis 400 A liefert, vorzugsweise zwischen 20 und 100 A.

49. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 48, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstückträger am Ort höchster Elektronendichte der Entladung, vorzugsweise im wesentlichen konzentrisch zur Blendenachse im Rezipienten angeordnet ist.

50. Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 49, dadurch gekennzeichnet, dass der Rezipient mit einer Gastankanordnung verbunden ist, die ein Si- und/oder Ge-haltiges Gas enthält oder ein Ga-haltiges Gas, vorzugsweise zusätzlich mit H₂.

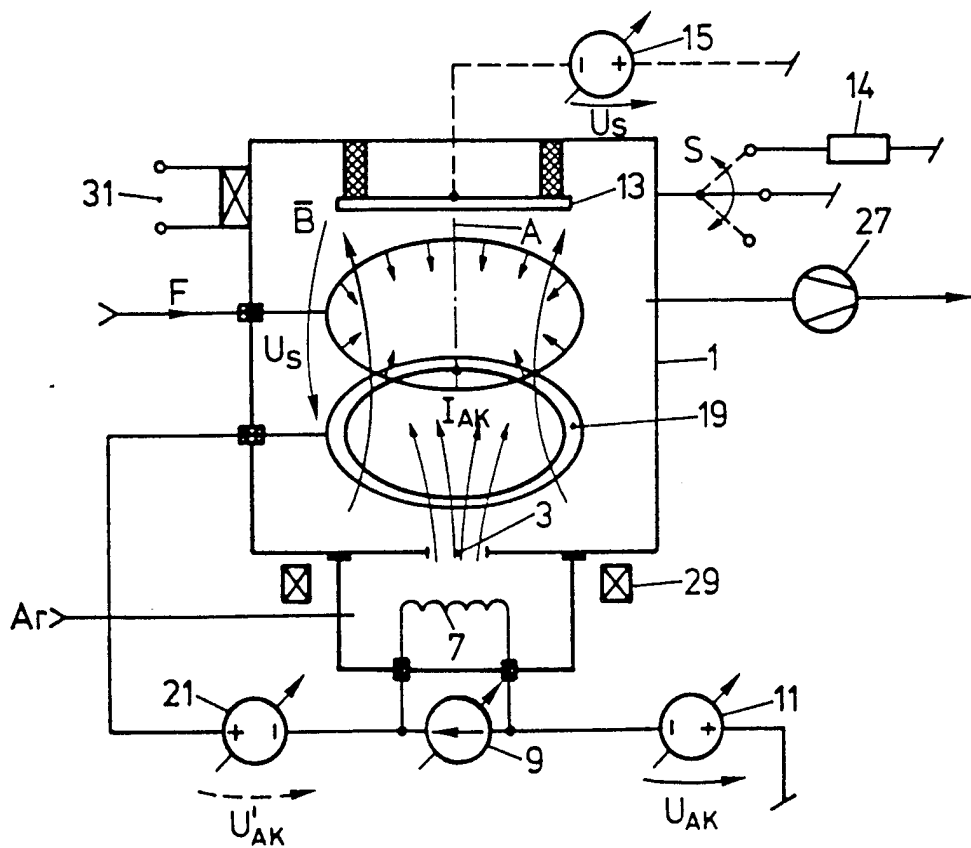
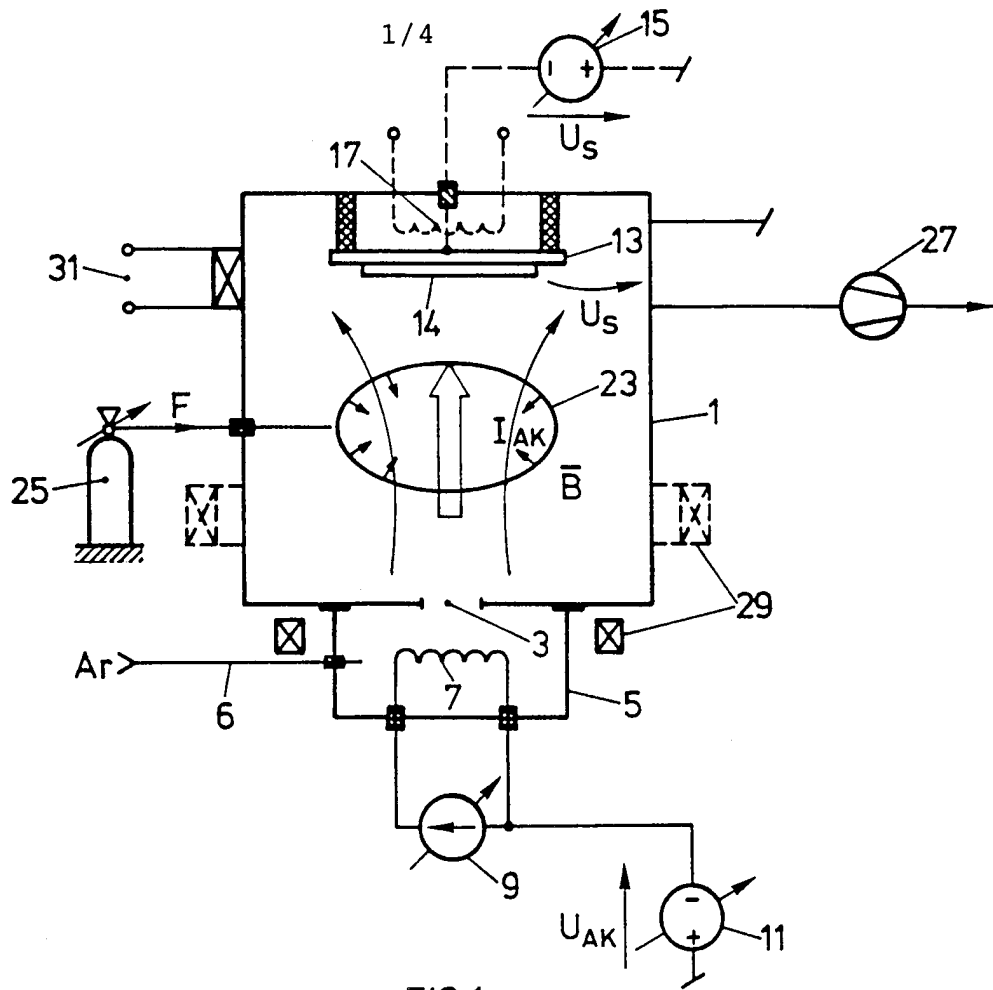
51. Verwendung der Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 50 nach den Ansprüchen 28 bis 35.

52. Verwendung eines PECVD-Beschichtungsverfahrens mit DC-Entladung für das Aufwachsen von Epitaxie-Schichten.

53. Verfahren zum Betrieb einer PECVD-Anlage nach einem der Ansprüche 36 bis 50, derart, dass durch Vorgabe der Werkstückoberflächen-Eigenschaften, wie der Kristallstruktur, gesteuert wird, ob eine polykristalline, amorphe oder epitaktische Schicht entsteht.

- 39 -

54. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 27 bzw. einer Anlage nach einer der Ansprüche 36 bis 50 für die Herstellung von Solarzellen.



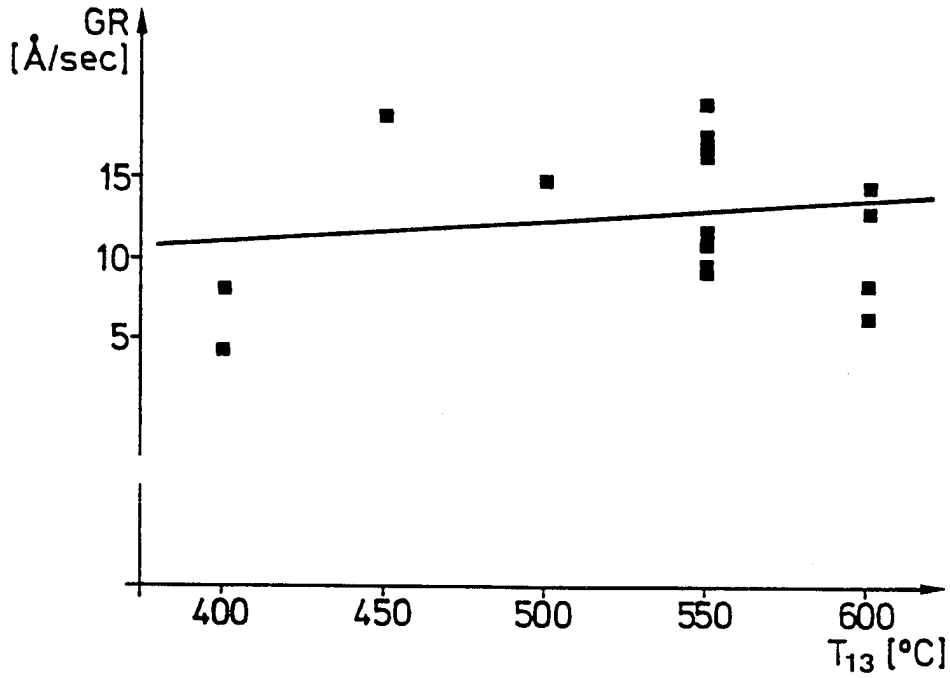


FIG.3

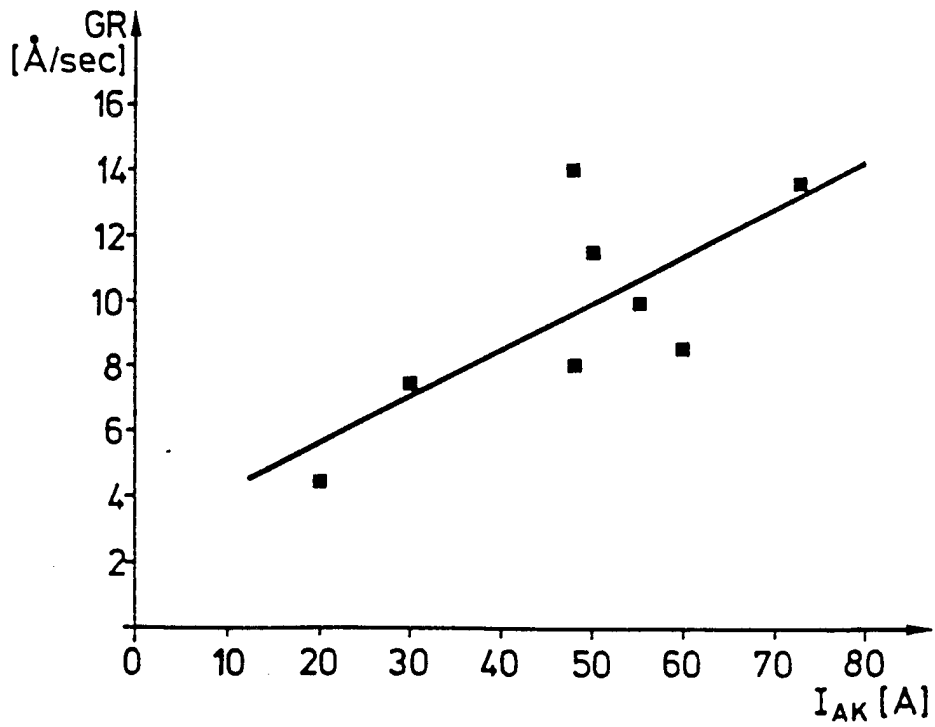


FIG.4

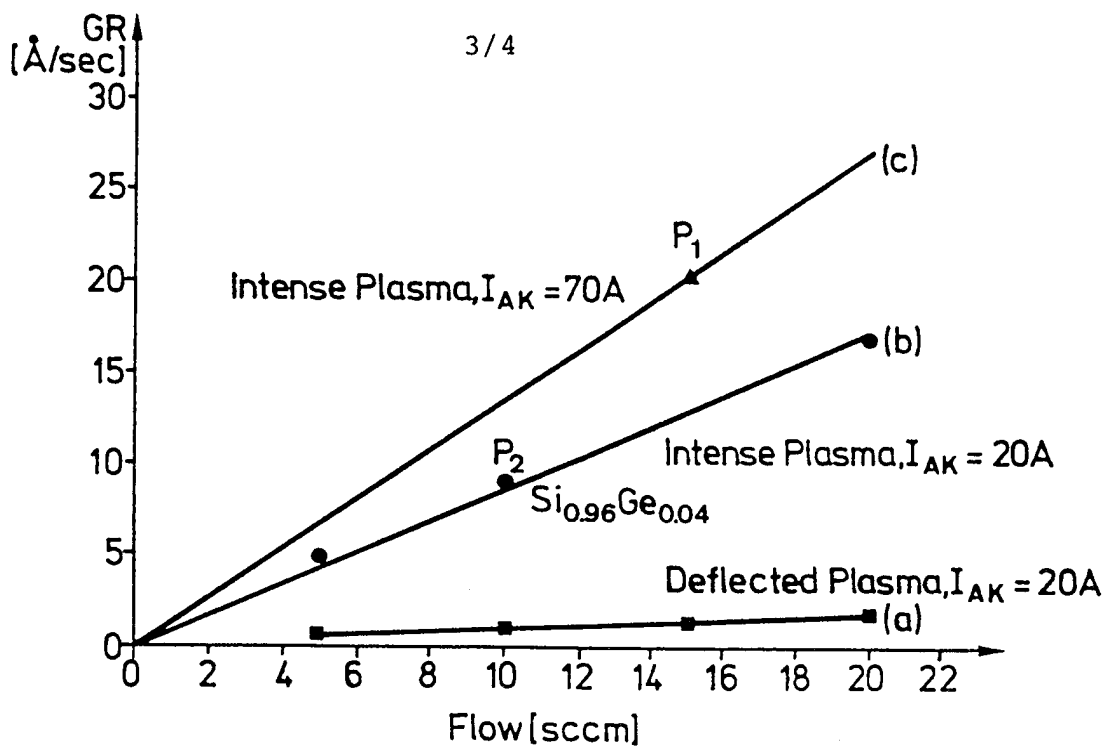


FIG.5

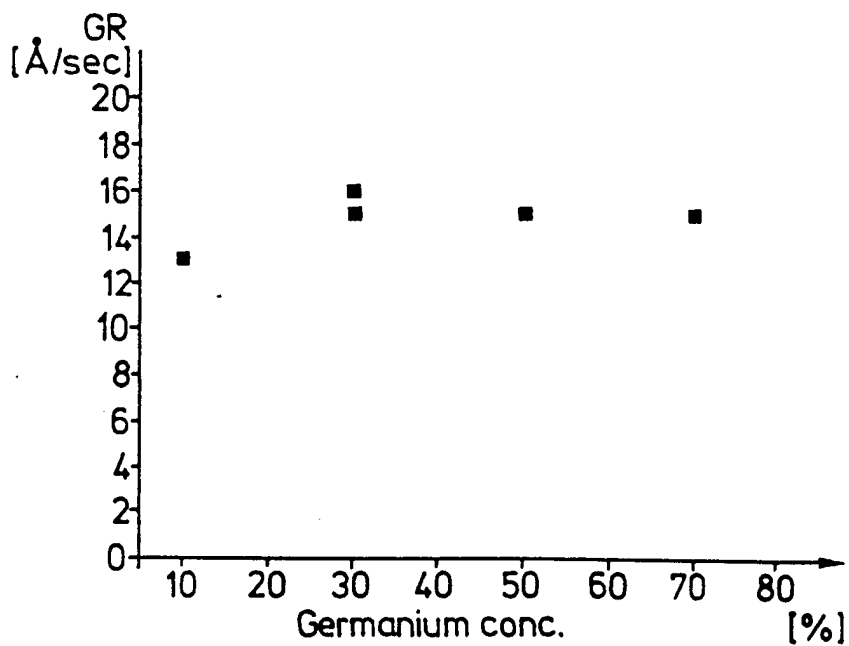


FIG.6

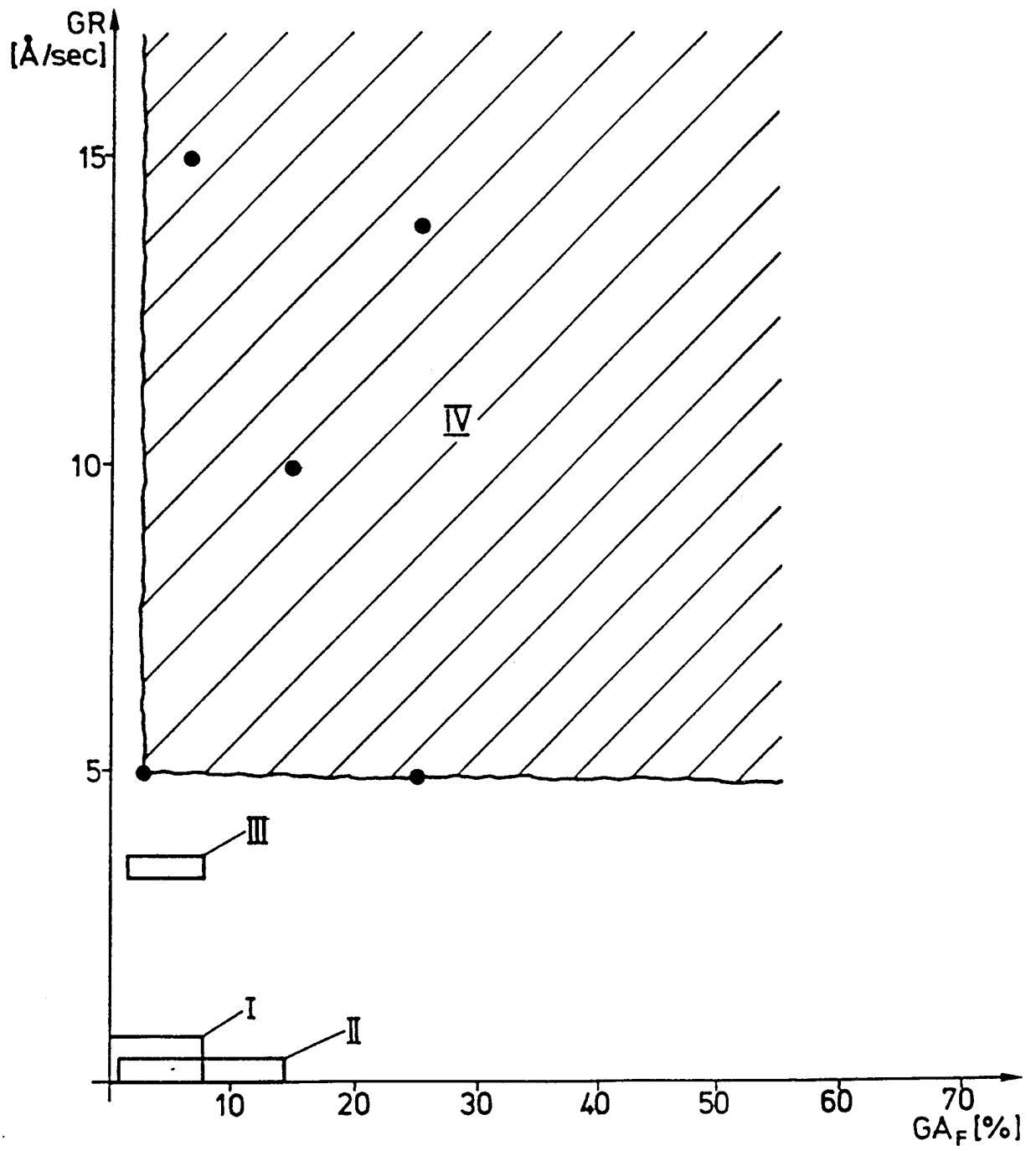


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 98/00221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C16/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHANFIELD S.R.: "PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF EPITAXIAL SILICON FROM SILANE" EXTENDED ABSTRACTS, vol. 83-1, 1983, pages 230-231, XP002056339 US	1, 8, 9, 11, 14, 15, 24, 25, 27-34, 52
Y	see the whole document	16, 37, 40, 49
X	--- DE 36 14 384 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 2 January 1987 cited in the application	36, 38, 43, 45, 46, 48, 50, 51, 54
Y	see page 3, line 19 - page 5, line 3 --- -/--	37, 44, 49

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 1998

Date of mailing of the international search report

01/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhult, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/CH 98/00221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>MANTEI T.D ET AL: "LOW TEMPERATURE DEPOSITION OF MICROCRYSTALLINE SILICON IN A MULTIPOLAR PLASMA" EXTENDED ABSTRACTS, vol. 85, no. 2, 1985, pages 396-397, XP002056340 US see the whole document</p>	16,40,44
A	<p>STIEGLER J ET AL: "PLASMA-ASSISTED CVD OF DIAMOND FILMS BY HOLLOW CATHODE ARC DISCHARGE" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, vol. 2, no. 2 / 04, 31 March 1993, pages 413-416, XP000360820 see figure 1; table 1</p>	1-54
A	<p>SOLOMON S J: "Silicon from silane through plasma deposition" FIFTEENTH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE - 1981, KISSIMMEE, FL, USA, 12-15 MAY 1981, pages 569-571, XP002056341 1981, NEW YORK, NY, USA, IEEE, USA see the whole document</p>	1-54
X	<p>KORNER N ET AL: "Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and silicon wafers" 22ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATING AND THIN FILMS, SAN DIEGO, CA, USA, 24-28 APRIL 1995, vol. 77, no. 1-3, pages 731-737, XP002056342 ISSN 0257-8972, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, DEC. 1995, ELSEVIER, SWITZERLAND see paragraph 2</p>	36-40, 45,47-49
A	<p>US 5 554 222 A (NISHIHARA MUNEKAZU ET AL) 10 September 1996 see column 3, line 34 - column 4, line 49</p>	1-54
A	<p>SINGH B ET AL: "HOLLOW CATHODE PLASMA ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF DIAMOND" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 52, no. 20, 16 May 1988, pages 1658-1660, XP000119536 see page 1658, right-hand column, line 3 - page 1659, right-hand column, line 32</p>	1-54
A	<p>US 4 443 488 A (LITTLE ROGER G ET AL) 17 April 1984 see column 2, line 24 - column 3, line 58</p>	1-54

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 98/00221

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PANDE K.P ET AL: "LOW TEMPERATURE PLASMA-ENHANCED EPITAXY OF GAAS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 131, no. 6, June 1984, pages 1357-1359, XP002056343 US see page 1357, left-hand column, line 32 - page 1358, left-hand column, line 17 -----	1-54
A	GB 2 219 578 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 13 December 1989 see page 8, line 21 - page 9, line 15 -----	1-54

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/CH 98/00221

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3614384	A	02-01-1987	CH 664768 A FR 2583780 A GB 2176808 A,B JP 2055807 C JP 7091654 B JP 61295377 A SE 463461 B US 4749587 A	31-03-1988 26-12-1986 07-01-1987 23-05-1996 04-10-1995 26-12-1986 26-11-1990 07-06-1988
US 5554222	A	10-09-1996	JP 5331640 A	14-12-1993
US 4443488	A	17-04-1984	NONE	
GB 2219578	A	13-12-1989	JP 2088497 A US 5110405 A	28-03-1990 05-05-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 98/00221

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C23C16/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C23C C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	SHANFIELD S.R.: "PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF EPITAXIAL SILICON FROM SILANE" EXTENDED ABSTRACTS, Bd. 83-1, 1983, Seiten 230-231, XP002056339 US	1,8,9, 11,14, 15,24, 25, 27-34,52
Y	siehe das ganze Dokument ---	16,37, 40,49
X	DE 36 14 384 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 2. Januar 1987 in der Anmeldung erwähnt	36,38, 43,45, 46,48, 50,51,54
Y	siehe Seite 3, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 3 ---	37,44,49
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. August 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ekhult, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>MANTEI T.D ET AL: "LOW TEMPERATURE DEPOSITION OF MICROCRYSTALLINE SILICON IN A MULTIPOLAR PLASMA" EXTENDED ABSTRACTS, Bd. 85, Nr. 2, 1985, Seiten 396-397, XP002056340 US siehe das ganze Dokument</p>	16,40,44
A	<p>STIEGLER J ET AL: "PLASMA-ASSISTED CVD OF DIAMOND FILMS BY HOLLOW CATHODE ARC DISCHARGE" DIAMOND AND RELATED MATERIALS, Bd. 2, Nr. 2 / 04, 31. März 1993, Seiten 413-416, XP000360820 siehe Abbildung 1; Tabelle 1</p>	1-54
A	<p>SOLOMON S J: "Silicon from silane through plasma deposition" FIFTEENTH IEEE PHOTOVOLTAIC SPECIALISTS CONFERENCE - 1981, KISSIMMEE, FL, USA, 12-15 MAY 1981, Seiten 569-571, XP002056341 1981, NEW YORK, NY, USA, IEEE, USA siehe das ganze Dokument</p>	1-54
X	<p>KORNER N ET AL: "Hydrogen plasma chemical cleaning of metallic substrates and silicon wafers" 22ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATING AND THIN FILMS, SAN DIEGO, CA, USA, 24-28 APRIL 1995, Bd. 77, Nr. 1-3, Seiten 731-737, XP002056342 ISSN 0257-8972, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, DEC. 1995, ELSEVIER, SWITZERLAND siehe Absatz 2</p>	36-40, 45,47-49
A	<p>US 5 554 222 A (NISHIHARA MUNEKAZU ET AL) 10. September 1996 siehe Spalte 3, Zeile 34 - Spalte 4, Zeile 49</p>	1-54
A	<p>SINGH B ET AL: "HOLLOW CATHODE PLASMA ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF DIAMOND" APPLIED PHYSICS LETTERS, Bd. 52, Nr. 20, 16. Mai 1988, Seiten 1658-1660, XP000119536 siehe Seite 1658, rechte Spalte, Zeile 3 - Seite 1659, rechte Spalte, Zeile 32</p>	1-54
	-/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 443 488 A (LITTLE ROGER G ET AL) 17. April 1984 siehe Spalte 2, Zeile 24 - Spalte 3, Zeile 58 ---	1-54
A	PANDE K.P ET AL: "LOW TEMPERATURE PLASMA-ENHANCED EPITAXY OF GAAS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Bd. 131, Nr. 6, Juni 1984, Seiten 1357-1359, XP002056343 US siehe Seite 1357, linke Spalte, Zeile 32 - Seite 1358, linke Spalte, Zeile 17 ---	1-54
A	GB 2 219 578 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 13. Dezember 1989 siehe Seite 8, Zeile 21 - Seite 9, Zeile 15 -----	1-54

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intr. Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 98/00221

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3614384 A	02-01-1987	CH 664768 A	31-03-1988
		FR 2583780 A	26-12-1986
		GB 2176808 A, B	07-01-1987
		JP 2055807 C	23-05-1996
		JP 7091654 B	04-10-1995
		JP 61295377 A	26-12-1986
		SE 463461 B	26-11-1990
		US 4749587 A	07-06-1988

US 5554222 A	10-09-1996	JP 5331640 A	14-12-1993

US 4443488 A	17-04-1984	KEINE	

GB 2219578 A	13-12-1989	JP 2088497 A	28-03-1990
		US 5110405 A	05-05-1992
