PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/66806
C23C 16/50, 16/52	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. November 2000 (09.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH00/00208

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2000 (11.04.00)

(30) Prioritätsdaten:
794/99 29. April 1999 (29.04.99) CH

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BALZERS AKTIENGESELLSCHAFT [LI/LI]; FL–9496 Balzers (LI).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KARNER, Johann [AT/AT]; Lehrer Frickstrasse 10a/Top 10, A–6800 Feldkirch (AT). PEDRAZZINI, Mauro [LI/LI]; Kapfstrasse 378, FL–9492 Eschen (LI). HOLLENSTEIN, Christoph [CH/CH]; Avenue William 46, CH–1095 Lutry (CH). FRANZ, David [IT/CH]; Echelettes 2, CH–1004 Lausanne (CH).

(74) Anwalt: TROESCH SCHEIDEGGER WERNER AG; Siewerdtstrasse 95, Postfach, CH–8050 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, 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.

(54) Title: USE OF A METHOD FOR THE PLASMA–SUPPORTED REACTIVE DEPOSITION OF A MATERIAL

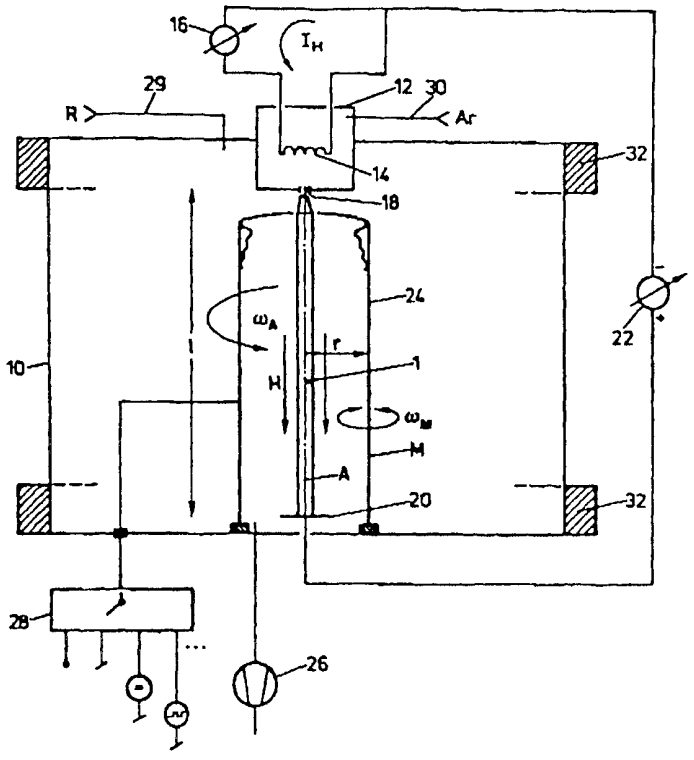
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES VERFAHRENS ZUR PLASMAUNTERSTÜTZTEN REAKTIVEN ABSCHEIDUNG VON MATERIAL

(57) Abstract

According to the invention workpieces are positioned on a workpiece holder (24) such that they are displaced in relation to the maximum plasma density zone of a plasma jet (1) and undergo a reactive coating at a deposition rate of at least 400 nm/min and a temperature of no more than 550 °C.

(57) Zusammenfassung

Werkstücke werden an einer Werkstückträgeranordnung (24), bezüglich dem Bereich höchster Plasmadichte eines Plasmastrahls (1) versetzt, angeordnet und einer reaktiven Beschichtung unterworfen bei einer Abscheidungsrate von mindestens 400 nm/min. und dabei einer Temperatur von höchstens 550 °C.



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	Aserbaidschan	**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			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verwendung eines Verfahrens zur plasmaunterstützten reaktiven Abscheidung von Material

Die vorliegende Erfindung setzt sich grundsätzlich zum Ziel, reaktiv plasmaunterstützt, d.h. durch ein PECVD-Verfahren, Materialien auf eine Abscheidungsoberfläche abzuscheiden, einerseits mit möglichst hoher Abscheidungsrate auf der Abscheidungsoberfläche, anderseits bei möglichst tiefer Temperatur dieser Oberfläche.

Wir definieren die Abscheidungsrate als die auf einer Oberfläche pro Zeiteinheit aufgetragene Materialdicke, wenn die erwähnte Oberfläche innerhalb des Vakuum-Rezipienten an einem, wie noch zu erläutern sein wird, definierten Ort angeordnet wird. Dies, weil, insbesondere in vorliegendem Zusammenhang, die pro Zeiteinheit auf eine Oberflächen-Einheit abgelegte Materialmenge vom Ort, an welchem die Oberfläche im Rezipienten angeordnet ist, abhängt.

Aus "Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition of Epitaxial Silicon from Silan", S.R. Shanfield et al., 1046 B, Extended Abstracts, Vol. 83-1 (1983), May, Pennington, New Jersey, USA; XP-002056339 ist es bekannt, mittels PECVD, mit Silan als Reaktivgas, epitaxial Siliziumschichten abzulegen. Dabei ergibt sich eine Substrattemperatur zwischen 700° und 900°C. Es werden Beschichtungsraten (Fig. 3) von maximal 40 nm/min. erreicht.

Aus "Low Temperature Deposition of Microcrystalline Silicon in a Multipolar Plasma", T.D. Mantei et al., 1046 B Extended Abstracts, (1985), Oktober, No. 2, Pennington, New Jersey, USA; XP-002056340, ist es weiter bekannte, mikrokristalline Siliziumschichten durch ein PECVD-Verfahren abzulegen, mit Beschich-

tungsraten bis zu ca. 40 nm/min. bei 100°C Oberflächentemperatur und bis ca. 25 nm/min. bei 250°C Oberflächentemperatur.

Aus der DE-OS 36 14 384 derselben Anmelderin wie vorliegende Anmeldung ist es bekannt, mittels eines PECVD-Verfahrens unter Einsatz einer Niederspannungs-Hochbogenentladung, Beschichtungsraten von 200 nm/min. bei der Beschichtung mit Nickel auf $Ni(CO)_4$-Gas zu erreichen, als höchste dort angegebene Abscheidungsrate. Si wird dabei lediglich mit einer Beschichtungsrate von ca. 17 nm/min. abgelegt. Mit Hilfe der Niederspannungsentladung wird im Vakuumrezipienten ein homogen dichtes Plasma erzeugt.

Gemäss "Plasma-assisted CVD of Diamond Films by Hollow Cathode Arc Discharge", J. Stiegler et al., Diamond and Related Materials, 2 (1993), 413 - 416, ist es bekannt, durch ein PECVD-Verfahren Diamantschichten abzuscheiden mit einer Abscheidungsrate von bis zu ca. 35 nm/min bei Oberflächentemperaturen von mindestens 700°C.

Aus "Low Temperature Plasma-Enhanced Epitaxy of GaAs", K.P. Pande, 1046 Journal of the Electrochemical Society, 131 (1984), June, No. 6, Manchester, New Hampshire, USA, ist es weiter bekannt, GaAs-Epitaxieschichten abzulegen bei tiefen Temperaturen unterhalb 400°C, jedoch mit Abscheidungsraten von 80 nm/min, allerdings erst bei Temperaturen um 500°C.

Aus der US-A 5 554 222 ist es bekannt, diamantähnliche Schichten bei relativ kühlen Abscheidungsflächen-Temperaturen von 250°C wenn gekühlt, und 400°C ungekühlt, abzuscheiden. Es wird von Abscheidungsraten von 20 nm/sec berichtet.

Aus der PCT/CH98/00221 derselben Anmelderin wie vorliegende Anmeldung, ist es weiter bekannt, mittels PECVD-Verfahren Abscheidungsraten von ca. zwischen 100 und 200 nm/min. zu erzielen, bei Oberflächentemperaturen je nach Abscheidungsmaterial zwischen 300° und 800°C.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur reaktiven plasmaunterstützten Abscheidung von Material auf eine Abscheidungsoberfläche vorzuschlagen, mittels welchem bei tiefen Temperaturen der Abscheidungsoberfläche, ohne deren Kühlung, gegenüber vorbekannten derartigen PECVD-Verfahren wesentlich höhere Abscheidungsraten erreicht werden.

Dies wird durch die Verwendung eines Verfahrens zur reaktiven plasmaunterstützten Behandlung von Werkstücken erreicht, bei dem ein Plasmastrahl in einem evakuierten Rezipienten erzeugt wird und bezüglich des Bereiches höchster Plasmadichte, entlang der Strahlachse, radial versetzt, Werkstücke angeordnet werden, wobei frisches Reaktivgas in den Rezipienten eingelassen und verbrauchtes aus dem Rezipienten abgesaugt wird und gleichzubehandelnde Oberflächen bezüglich der Strahlachse gleich beabstandet angeordnet werden, für die Abscheidung von Material auf eine Abscheidungsoberfläche mit einer Materialerzeugungsrate von mindestens 400 nm/min und bei einer Temperatur von höchstens 550°C. Dabei sind aber wesentlich tiefere Temperaturen möglich.

Aus der EP 0 724 026 derselben Anmelderin wie vorliegende Erfindung ist nämlich ein Verfahren zur reaktiven Behandlung von Werkstücken, bei dem ein Plasmastrahl in einem evakuierten Rezipienten erzeugt wird und, bezüglich des Bereiches höchster Plasmadichte entlang der Strahlachse radial versetzt, Werkstük-

ke angeordnet werden, wobei frisches Reaktivgas in den Rezipienten eingelassen und verbrauchtes aus dem Rezipienten ausgesaugt wird und bei dem weiter gleichzubehandelnde Werkstückoberflächen entlang einer längsausgedehnten Rotationsfläche verteilt um den Plasmastrahl angeordnet werden, und zwar derart, dass die Plasmadichte an den Oberflächen höchstens 20% der maximalen Strahlplasmadichte beträgt, jeweils in Ebenen senkrecht zur Strahlachse betrachtet, bekannt, welches sich zur Abscheidung von schwierig herstellbaren, metastabilen Schichten insbesondere von Diamant-, cBN-, α-Al_2O_3- oder C_3N_4-Schichten eignet. Dabei wurde in dieser Schrift erkannt, dass sich der Diffusionsbereich von Hochstrombogenentladungen, d.h. der Bereich mit einer Plasmadichte $\leq$ 20% der Strahlzentrums-Plasmadichte, ausserordentlich gut für die Abscheidung von extrem harten Schichten eignet, insbesondere für die Abscheidung von Schichten aus unter Normalbedingungen schwierig herstellbaren, metastabilen Phasen, wie der obgenannten.

Es wurde nun gemäss vorliegender Erfindung erkannt, dass sich dieses Vorgehen nicht nur für die Abscheidung schwierig herstellbarer Schichten eignet, sondern erstaunlicherweise für das Abscheiden grundsätzlich mit sehr hohen Abscheidungsraten und, wie erwähnt, unter Einhalt tiefer Temperaturen.

Dabei eignet sich die erfindungsgemässe Verwendung ganz besonders für das Ablegen von mikrokristallinem Silizium, dabei ganz besonders von µc-Si:H.

Insbesondere bei dieser Verwendung wurde erkannt, dass mit dem Gehalt an Wasserstoff in der Prozessatmosphäre die Temperaturen der behandelten Werkstücke in einem weiten Bereich, so zwischen Temperaturen über 400°C bis zu Temperaturen über 250°C einge-

stellt werden können. Je geringer der Wasserstoffanteil ist, desto tiefer die erwähnte Temperatur. Weil nun dieser H_2-Gehalt bei der Bildung von µc-Si:H nicht besonders kritisch ist, ist diese Grösse besonders beim Ablegen dieses Materials höchst geeignet, als Temperatur-Stellgrösse eingesetzt zu werden.

Es ist dabei zu betonen, dass sich aus dem vorbekannten Verfahren für sehr harte Schichten und insbesondere für die erwähnten, schwierig herstellbaren metastabilen Phasen keinesfalls ergibt, dass sich dieses Verfahren für die Hochraten-Abscheidung eignet, im Gegenteil.

Dabei wird der Plasmastrahl in weitaus bevorzugter Art und Weise und wie in der EP 0 724 026 beschrieben als Niedervolt-Bogenentladung, vorzugsweise als Hochstrom-Bogenentladung, ausgebildet.

In der erfindungsgemässen Verwendung wird die Abscheidung als Beschichtungsabscheidung oder als Abscheidung des Materials in Pulver- oder Clusterform eingesetzt, d.h., in letzterwähntem Fall, zur Gewinnung der erwähnten Materialpulver bzw. -Cluster. Um im weiteren die erwähnte Abscheidung mit möglichst grossem Wirkungsgrad vorzunehmen, d.h. genutzte abgeschiedene Materialmengen pro eingelassene Reaktivgasmenge, wird weiter vorgeschlagen, dass man die Abscheidungsoberfläche entlang Rotationsflächen um die Strahlachse anordnet.

Zum Erzielen eines möglichst hohen Wirkungsgrades bezüglich abgeschiedener Materialmengen und eingelassenem Reaktivgas wird weiter vorgeschlagen, die Abscheidungsoberfläche, sei dies gebildet durch eine Auffangfläche für abgeschiedenes Pulver oder Cluster, sei dies gebildet durch zu beschichtende Werkstück-

oberflächen, ringförmig um die Achse des Plasmastrahles anzuordnen.

Insbesondere, wenn, wie beim Einsatz der erfindungsgemässen Verwendung für Oberflächenbeschichtung, die Abscheidungsdicken-Homogenität ein wesentliches Kriterium ist, wird weiter vorgeschlagen, die Abscheidungsoberfläche um die Strahlachse und/oder jeweils um eine von der Strahlachse versetzte, vorzugsweise hierzu parallele Rotationsachse während der Abscheidung zu drehen.

Eine Homogenisierung der Abscheidungsverteilung wird auch durch eine zur Strahlachse im wesentlichen parallel erstellte Reaktivgasströmung im Rezipienten erreicht.

In einer weiteren, weitaus bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemässen Verwendung wird die Plasmadichteverteilung mittels eines im wesentlichen parallel zur Strahlachse erzeugten Magnetfeldes gesteuert. Wenn ein solches Feld angelegt wird, so bevorzugt von höchstens 250 Gauss, vorzugsweise von 100 Gauss, insbesondere bevorzugt von 60 Gauss.

Dabei kann, je nach Einsatzzweck, die Abscheidungsoberfläche potential-fliegend oder auf ein vorzugsweise einstellbares elektrisches Potential gelegt werden, dabei auf ein DC-, ein AC- oder ein AC+DC-Potential.

Der Plasmastrahl wird weiter in einer bevorzugten Ausführungsform mittels einer Niederspannungsbogenentladung mit Heisskathode oder mit Kaltkathode erzeugt, vorzugsweise als Hochstrombogenentladung. Weitaus bevorzugt und für die Ausbildung insbesondere der Niederspannungs/Hochstrom-Bogenentladung wesentlich

ist es, den Gesamtdruck im Rezipienten auf mindestens 1 mbar zu halten.

Die erfindungsgemässe Verwendung zielt in weitaus bevorzugter Ausführungsform auf die Abscheidung mikrokristallinen Siliziums ab, insbesondere von µC-Si:H, wobei bevorzugt Silan als reaktives Gas eingesetzt wird. Insbesondere wesentlich ist dabei auch, dass erfindungsgemäss mikrokristallines Silizium in nm- bis µm-Pulver- bzw. Clusterform abgelegt werden kann. Im weiteren lassen sich mit der erwähnten hohen Abscheidungsrate, als Schicht oder Pulver, weiter Siliziumverbindungen abscheiden, wie SiC, SiN, weiter aber auch Metallverbindungsschichten, wie insbesondere Hartstoffschicht-Materialien, wie beispielsweise TiN-, TiAlN-, SiAlON-Schichten oder Schichten mit geringem Reibungskoeffizient, wie CrC-, FeC-, WCC-Schichten etc. Es ergibt sich bei der Abscheidung als Beschichtung trotz der hohen Abscheidungsraten eine sich für Epitaxie-Schichtbildung eignende hohe Beschichtungsqualität.

Im weiteren werden bevorzugterweise mit der erfindungsgemässen Verwendung industriell weit verbreitete Silizium- oder Glassubstrate beschichtet.

Die Erfindung wird anschliessend beispielsweise anhand von Figuren und Beispielen erläutert, wobei bezüglich des erfindungsgemäss verwendeten, vorbekannten Vorgehens auf die integrierter Bestandteil der vorliegenden Beschreibung bildende EP-A-0 724 026 verwiesen sei. In den Fig. zeigen:

Fig. 1 schematisch, einen Hochstrombogen und die diesbezügliche erfindungsgemässe Anordnung von Abscheidungsoberflächen,

Fig. 2 schematisch, eine erfindungsgemäss verwendete Anlage für die bevorzugte erfindungsgemässe Abscheidung mikrokristallinen Siliziums,

Anhand von Fig. 1 soll vorerst das grundsätzliche Vorgehen gemäss der vorliegenden Erfindung erläutert werden. Der bevorzugt als Hochstrombogen 1 ausgebildete Plasmastrahl divergiert nach einer Blendenöffnung 2 einer Kathodenkammer 3 rasch, innerhalb einiger cm, auf eine bestimmte Ausdehnung, um dann eine weitgehend konstante Ausbildung bis knapp vor die Anode, bis einige cm davor, beizubehalten. Die Ausdehnung des Bogens vor der Anode ist von der geometrischen Form der Anode abhängig. Damit ergibt sich bis auf einen kleinen Bereich nach der Blendenöffnung 2 und über der Anode 4, ein weitgehend homogener, langer Bereich l des Hochstrombogens. Entlang der Achse A ergeben sich, in diametralen Schnittebenen E, wie beispielsweise eingetragen, Glockenkurven-förmige Verteilungen der Plasmadichte. In jeder Ebene E weist die Plasmadichteverteilung eine Maximalstelle Max. auf.

Für die erfindungsgemässe Verwendung beträgt die Bogenlänge bevorzugterweise zwischen 50 und 120 cm, insbesondere bevorzugt ca. 90cm.

Es wird weiter für die erfindungsgemässe Verwendung der Totaldruck im Rezipienten zu mehr als 1 mbar gewählt. Die erfindungsgemäss vorzusehenden Oberflächen zur Abscheidung von Materialien werden bevorzugt in einem Radius r von der Strahlachse A angeordnet, woran noch höchstens eine Plasmadichte von 20% vorherrscht.

Die Breite des Plasmastrahls und damit auch die Plasmadichteverteilung wird über Stellen des Bogenstromes und/oder insbe-

sondere über ein axiales Magnetfeld H, wie in Fig. 1 dargestellt, gemäss den jeweiligen Bedürfnissen eingestellt.

Dabei wird ein die Feldstärke bevorzugt zu höchstens 250 Gauss, aber insbesondere zu höchstens 100 Gauss, ganz besonders bevorzugt aber zwischen 0 Gauss (ohne Feld) und 60 Gauss eingestellt.

Durch die Anordnung der Abscheidungsoberflächen im Bereich geringer Plasmadichte ergibt sich auch der Vorteil, dass diese entlang paralleler Geraden zu der Strahlachse und im homogenen Bereich 1 nur geringfügig variiert.

Hierzu wird der Abstand r der zu behandelnden Werkstückoberflächen von der Strahlachse A bevorzugt gewählt zu

$$6\ cm \leq r \leq 20\ cm,$$

insbesondere zu

$$9\ cm \leq r \leq 13\ cm.$$

Wie weiter in Fig. 1 dargestellt, werden grössere einzusetzende Abscheidungsflächen und insbesondere derartige Flächen, woran eine Beschichtung zu erzeugen ist, bevorzugterweise zu Achsen parallel zur Strahlachse, wie mit ω_M dargestellt ist, pendelnd oder umlaufend bewegt und/oder ggf. um die Strahlachse A, wie mit ω_A dargestellt, gedreht. Im weiteren wird bevorzugt der Reaktivgasfluss, wie mit G dargestellt, im wesentlichen parallel zur Strahlachse A erzeugt.

In Fig. 2 ist eine erfindungsgemässe Anlage schematisch dargestellt. In einem Vakuumrezipienten 10 wird der Plasmastrahl 1 vorzugsweise als Hochstrombogenentladung erzeugt, vorzugsweise

in Form einer Heisskathoden-Niederspannungs-Hochstrombogenentladung, wobei aber auch eine Kaltkathoden-Bogenentladung eingesetzt werden kann.

Am Vakuumrezipienten 10 ist eine Kathodenkammer 12 angeflanscht mit einer elektronenemittierenden Heisskathode 14, die in einen Heizstromkreis für den Heizstrom I_H mit vorzugsweise einstellbarem Heizstromgenerator 16 geschaltet ist.

Gegenüber einer an der Kathodenkammer 12 vorgesehenen Strahlaustrittsblende 18 ist die Anode 20 angeordnet. Zwischen Heisskathode 14 bzw. Heizstromkreis und Anode ist der vorzugsweise einstellbare Entladungsgenerator 22 geschaltet. Bezüglich Details dieser bekannten Anordnung kann nebst auf die EP-0 724 026 auch auf die CH 664 768 verwiesen werden.

Es ist eine zylindrische Fläche definierende Werkstückträgeranordnung 24 vorgesehen für mit der erfindungsgemässen Verwendung zu beschichtende Abscheidungsoberflächen oder als Auffangfläche für die Abscheidung von Materialpulver bzw. -Cluster. Der Radius r ist, wie aus obigen Erläuterungen erkenntlich wurde, Strahlleistungs-abhängig.

Entlang der zylindrischen Werkstückträgeranordnung, unter Einhalt der erwähnten Plasmadichtebedingungen, werden zu beschichtende Werkstücke, wie in bevorzugter Ausführungsform Glas- oder Silizium-Substrate, vorgesehen. Dies insbesondere für die Hochratenabscheidung von mikrokristallinem Silizium. Es können aber auch andere Werkstücke, wie Werkzeuge, beispielsweise Bohrer, Wendeschneidplatten, Fräser etc. daran angeordnet werden, um sie mit Hartstoffschichten, wie Schichten aus TiN, TiAlN, Si-Al-ON, SiC, SiN etc. zu beschichten, oder mit Schichten mit geringem Reibungskoeffizienten, wie mit Schichten aus CrC, FeC,

WCC, also z.B. Metall-Kohlenstoff-Schichten. Um die Reaktivgase möglichst effizient auszunützen, werden ggf. vorgesehene Substratträger möglichst transparent gebaut, so dass die Hauptfläche durch die Werkstücke bzw. Substrate selbst und nicht durch deren Halterungen gebildet wird.

Wie aus Fig. 2 weiter ersichtlich, wird Reaktivgas R, für die bevorzugte Ausführung, nämlich die Abscheidung von mikrokristallinem Silizium, bevorzugterweise Silan, kathodenseitig bei 29 in den Rezipienten 10 eingelassen, anodenseitig ist die Pumpenanordung 26 vorgesehen. Dadurch wird eine im wesentlichen parallel zur Achse A gerichtete Gasströmung durch den Rezipienten und entlang der auf einer Zylinderfläche liegenden Abscheidungsoberfläche 24 erstellt. Über eine Trägeranordnung werden Werkstücke oder generell Abscheidungsoberflächen potentialfliegend betrieben oder auf ein Bezugspotential, beispielsweise Massepotential, gelegt, oder auf ein DC-Biaspotential, ein AC- oder ein gemischtes AC+DC-Potential gelegt, wie beispielsweise auf ein gepulstes DC-Potential. Diese und weitere Potentiallegungs-Möglichkeiten für die Abscheidungsflächen sind in Fig. 2 schematisch mit der Umschalteinheit 28 dargestellt. Die Anlage gemäss Fig. 2 wurde für die Beispiele 1 bis 6 gemäss nachfolgender Tabelle beschichtet.

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Verfahrensparameter				
Bogenstrom	[A]	100	160	400
Magnetfeld	[Gauss]	50	80	60
Gesamtdruck	[mbar]	1,5	1,5	2,0
Gasflüsse	[sccm]			
Ar		1.800	1.800	1.800
H_2		20	50	40
SiH_4		60	100	100
Abstand v. Bogenachse	[cm]	16	10	16
Substrattemperatur	[°C]	250	350	450
Beschichtungszeit	[min]	40	80	20
Wachstumsrate	[nm/min.]	450	600	600
Bogenlänge	[cm]	90	90	90
Schichteigenschaften				
Schichtdicke	[µm]	18	48	12
Kristallstruktur		µc-Si:H	µc-Si:H	µc-Si:H

		Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
Verfahrensparameter				
Bogenstrom	[A]	120	120	120
Magnetfeld	[Gauss]	0	0	30
Gesamtdruck	[mbar]	1,5	1,5	1,5
Gasflüsse	[sccm]			
Ar		2.700	2.700	2.700
H_2		50	40	0
SiH_4		75	80	100
Abstand v. Bogenachse	[cm]	7	10	9
Substrattemperatur	[°C]	450	400	420
Beschichtungszeit	[min]	16	25	24
Wachstumsrate	[nm/min.]	630	400	500
Bogenlänge	[cm]	50	50	50
Schichteigenschaften				
Schichtdicke	[µm]	10	10	10
Kristallstruktur		µc-Si:H	µc-Si:H	µc-Si:H

Bei allen Beispielen wurden µc-Si:H-Strukturen abgeschieden, direkt auf die eingesetzten Glas- oder Siliziumsubstrate. Die Schichten wiesen teilweise epitaktische Qualität auf. Zu bemerken ist, dass bei keiner der Schichten eine amorphe Zwischenschicht direkt auf dem Substrat entstand. Dies ist ungewöhnlich, da doch bei herkömmlichen Beschichtungsverfahren normalerweise immer erst eine amorphe Siliziumzwischenschicht, die dann ein Aufwachsen epitaktischer Schichten verhindert, entsteht. Damit zeigt sich, dass das erfindungsgemäss eingesetzte Verfahren sich auch für die Abscheidung epitaktischer Schichten eignet. Auffällig ist weiter die extrem hohe Wachstumsrate, die auch bei tiefen Abscheidungstemperaturen erzielt wird.

Generell können für die erfindungsgemässe Verwendung folgende Betriebsgrössen angegeben werden:

Bogenstrom:	80 - 170 A
Totaldruck:	1 mbar $\leq P_{tot} \leq$ 3 mbar
Axiales Magnetfeld H:	0 - 250 Gauss, vorzugsweise 0 - 100 Gauss, besonders angeraten 0 - 60 Gauss.
Abstand Strahlachse zu Werkstückoberfläche r:	
	6 cm $\leq$ r $\leq$ 20 cm,
bevorzugt	9 cm $\leq$ r $\leq$ 13 cm.

Für die bevorzugte Anwendung, nämlich die Abscheidung von mikrokristallinem Silizium, wurden weiter, bei einer Rezipientengrösse von ca. 80 l und einer wie angegeben bemessenen Bogenlänge von 90 cm gemäss obigen Beispielen, folgende Gasflüsse eingesetzt:

Argon: 1800 sccm

H_2: 0 - 100 sccm

Silan, SiH_4: 5 - 100 sccm

Substrattemperaturen werden erreicht, die nicht höher als 450°C liegen, üblicherweise zwischen 250 und 500°C.

Je nach eingestelltem Bogenstrom ergeben sich zum Einhalt der Plasmadichte-Bedingungen, bevorzugt von höchstens 20 % der Maximaldichte an der Strahlachse, radiale Abstände von der Strahlachse zwischen 6 und 20 cm, bevorzugt, wie erwähnt wurde von 9 bis 13 cm.

Je nach Einstellung der Betriebsparameter ergeben sich insbesondere auch beim Abscheiden mikrokristallinen Siliziums die erwähnten Schichten als Beschichtungen oder aber Abscheidungen in Form von Pulver bzw. Clustern in nm- bis µm-Grösse.

In Funktion des Wasserstoffgehaltes der Behandlungsatmosphären wurde weiter bei einem Totaldruck von 1,5 mbar, ohne angelegtes Magnetfeld, weiter mit r = 10 cm, einem Bogenstrom von 120 A sowie einem konstanten Argonfluss von 1'800 sccm folgende Abhängigkeit gemessen:

H_2-Fluss (sccm)	**Temperatur an Ascheidungsoberfläche (°C)**
10	220
30	270
50	310
70	350
100	390
150	450

Daraus ist ersichtlich, dass sich der Wasserstoffgehalt in der Behandlungsatmosphäre ausgezeichnet dazu eignet, die Abscheidungstemperatur an den Werkstückoberflächen einzustellen.

Patentansprüche:

1. Verwendung eines Verfahrens zur reaktiven Behandlung von Werkstücken, bei dem ein Plasmastrahl in einem evakuierten Rezipienten erzeugt wird und bezüglich des Bereiches höchster Plasmadichte entlang der Strahlachse radial versetzt, Werkstücke angeordnet werden, wobei frisches Reaktivgas in den Rezipienten eingelassen und verbrauchtes aus dem Rezipienten abgesaugt wird, für die Materialabscheidung mit einer Abscheidungsrate von mindestens 400 nm/min. und bei einer Abscheidungsoberflächen-Temperatur von höchstens 550°C.

2. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 für die Oberflächenbeschichtung oder für das Abscheiden des Materials in Pulver- bzw. Clusterform.

3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der der Plasmastrahl als Niedervolt-Bogenentladung, vorzugsweise als Hochstrom-Bogenentladung realisiert wird.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der die Abscheidungsoberfläche um die Strahlachse gedreht und/oder um eine bezüglich der Strahlachse versetzte, vorzugsweise diesbezüglich parallele Achse gedreht oder pendelnd geschwenkt wird.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der die Reaktivgasströmung im wesentlichen parallel zur Strahlachse erstellt wird.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der man die Plasmadichteverteilung mittels eines im wesentlichen achsparallelen Magnetfeldes einstellt, dabei bevorzugt zwischen 0 (kein Feld) und 250 Gauss, insbesondere bevorzugt von höch-

stens 100 Gauss, ganz besonders bevorzugt zwischen 0 (kein Feld) und 60 Gauss.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der man den Plasmastrahl als Hochstrombogen vorzugsweise mittels einer Heisskathodenentladung, mit Kathodenkammer mit Austrittsblende erzeugt oder mit einer Kaltkathode.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der man die Abscheidungsoberfläche potential-fliegend oder auf einem vorzugsweise einstellbaren elektrischen Potential, dabei auf einem DC-, einem AC- oder einem AC+DC-Potential betreibt.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der man die Plasmastrahllänge zu mehr als 50 cm wählt.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 für die Abscheidung von Siliziumverbindungen, insbesondere bevorzugt von mikrokristallinem Silizium μc-Si:H, bevorzugt unter Verwendung von Silan als Reaktivgas.

11. Verwendung nach Anspruch 10, bei der man die Werkstücktemperatur während der Behandlung mittels des Wasserstoffgehaltes in der Behandlungsatmosphäre einstellt.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Beschichtung mit Hartstoffschichten oder reibungsmindernden Schichten.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 für die Materialabscheidung auf Glas- oder Siliziumwafern.

14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, bei der man einen Bogenstrom von 80 bis 170 A einstellt und dabei bevorzugt

eine zu behandelnde Werkstückoberfläche in einem Abstand r von der Plasmastrahlachse anordnet, für den gilt:

$$6 \text{ cm} \leq r \leq 20 \text{ cm},$$

bevorzugt $9 \text{ cm} \leq r \leq 13 \text{ cm}$.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, bei der man im Rezipienten einen Totaldruck P_{tot} von

$$1 \text{ mbar} \leq P_{tot} \leq 3 \text{ mbar}$$

erstellt.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei der die Abscheidungsoberfläche in einem Plasmadichtebereich von höchstens 20 % der maximalen Plasmadichte in der Strahlachse angeordnet wird.

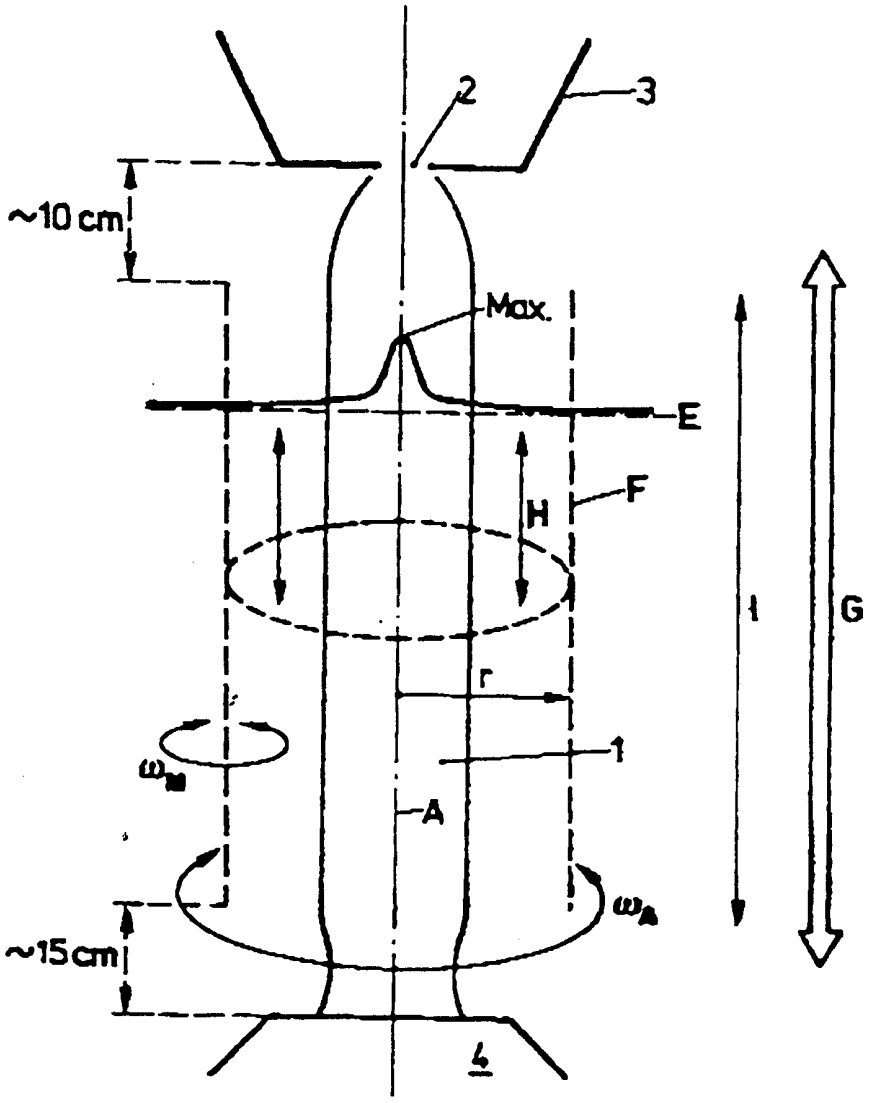


FIG.1

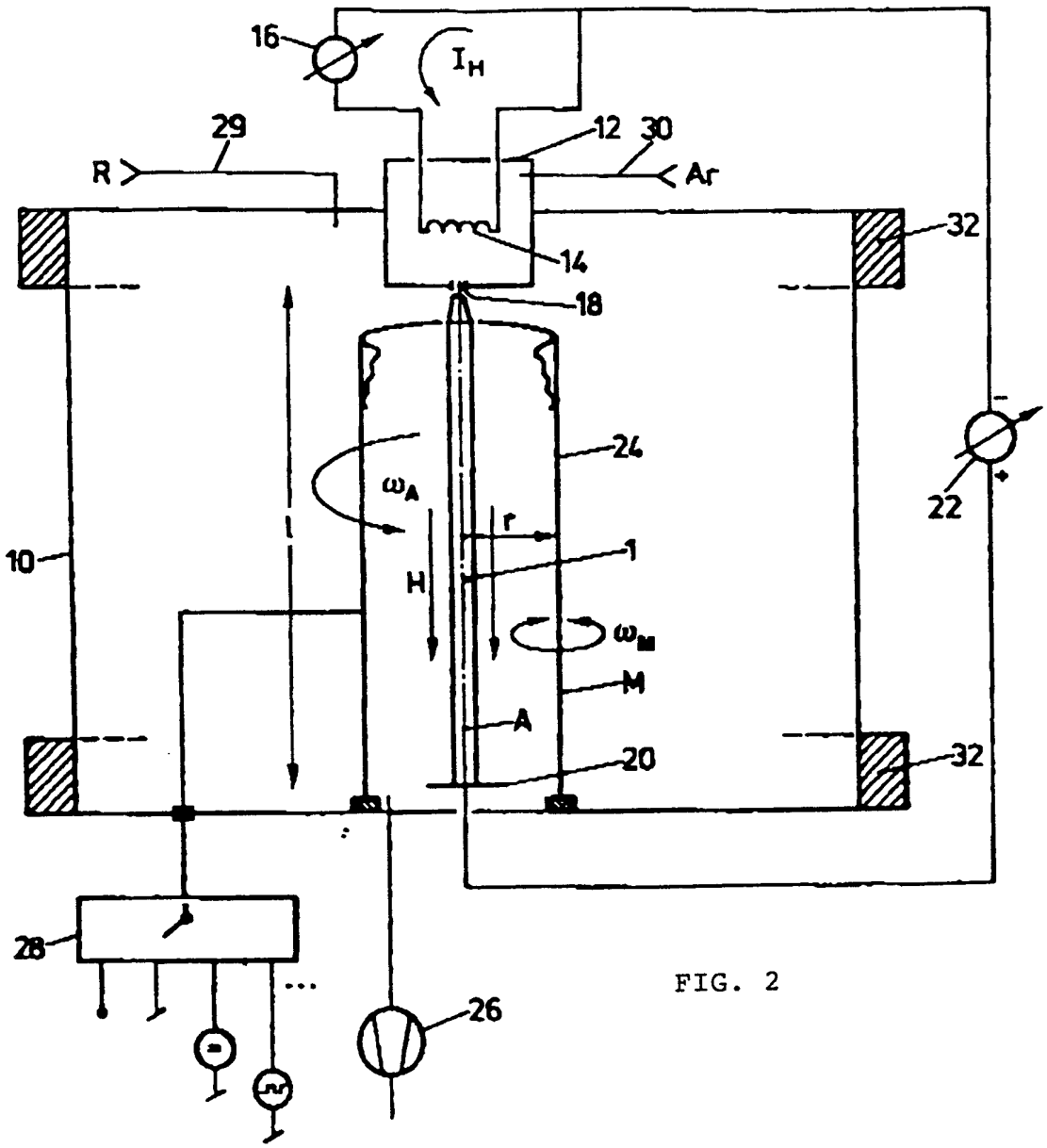

16
I_H
29
R
12
30
Ar
32
14
18
24
ω_A
r
1
10
H
ω_M
M
A
20
32
22
28
26

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/CH 00/00208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C16/50 C23C16/52

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 7 C23C

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)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 724 026 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 31 July 1996 (1996-07-31) cited in the application	1-9,12, 15
A	the whole document	10,11, 13,14,16

Y	SEVERENS R J ET AL: "On the effect of substrate temperature on a-Si:H deposition using an expanding thermal plasma" AMORPHOUS SILICON TECHNOLOGY - 1996. SYMPOSIUM, AMORPHOUS SILICON TECHNOLOGY - 1996. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 8-12 APRIL 1996, pages 341-346, XP000863191 1996, Pittsburgh, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA abstract; figure 3	1-9,12, 15

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
25 July 2000	31/07/2000
Name and mailing address of the ISA	**Authorized officer**
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	Ekhult, H

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte ional Application No
PCT/CH 00/00208

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ATAMANOV V M ET AL: "REDUCTION OF METALS IN A STEADY BEAM-PLASMA DISCHARGE" SOVIET PHYSICS TECHNICAL PHYSICS,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, vol. 49, no. 11, page 1287-1292 XP002031330 page 1288, left-hand column, line 26 -right-hand column, line 2 ---	1-9,12, 15
A	DE 36 14 384 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 2 January 1987 (1987-01-02) cited in the application table 1 ---	10,13,14
A	US 4 486 462 A (ASAHI NAOTATSU ET AL) 4 December 1984 (1984-12-04) example 4 -----	11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte ional Application No
PCT/CH 00/00208

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0724026 A	31-07-1996	DE 59603312 D	18-11-1999
		JP 8253857 A	01-10-1996
		US 5753045 A	19-05-1998
		US 5902649 A	11-05-1999
DE 3614384 A	02-01-1987	CH 664768 A	31-03-1988
		ES 554902 D	16-07-1987
		ES 8707311 A	01-10-1987
		FR 2583780 A	26-12-1986
		GB 2176808 A,B	07-01-1987
		IT 1189560 B	04-02-1988
		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 4486462 A	04-12-1984	JP 1345474 C	29-10-1986
		JP 57188670 A	19-11-1982
		JP 61011319 B	02-04-1986
		DE 3275470 D	02-04-1987
		EP 0064884 A	17-11-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00208

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C16/50 C23C16/52

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C23C

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)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 724 026 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 31. Juli 1996 (1996-07-31) in der Anmeldung erwähnt	1-9,12, 15
A	das ganze Dokument	10,11, 13,14,16

Y	SEVERENS R J ET AL: "On the effect of substrate temperature on a-Si:H deposition using an expanding thermal plasma" AMORPHOUS SILICON TECHNOLOGY - 1996. SYMPOSIUM, AMORPHOUS SILICON TECHNOLOGY - 1996. SYMPOSIUM, SAN FRANCISCO, CA, USA, 8-12 APRIL 1996, Seiten 341-346, XP000863191 1996, Pittsburgh, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA Zusammenfassung; Abbildung 3	1-9,12, 15

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Juli 2000	31/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Ekhult, H

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00208

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ATAMANOV V M ET AL: "REDUCTION OF METALS IN A STEADY BEAM-PLASMA DISCHARGE" SOVIET PHYSICS TECHNICAL PHYSICS,US,AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, Bd. 49, Nr. 11, Seite 1287-1292 XP002031330 Seite 1288, linke Spalte, Zeile 26 -rechte Spalte, Zeile 2 ---	1-9,12, 15
A	DE 36 14 384 A (BALZERS HOCHVAKUUM) 2. Januar 1987 (1987-01-02) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1 ---	10,13,14
A	US 4 486 462 A (ASAHI NAOTATSU ET AL) 4. Dezember 1984 (1984-12-04) Beispiel 4 -----	11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte onales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0724026 A	31-07-1996	DE 59603312 D	18-11-1999
		JP 8253857 A	01-10-1996
		US 5753045 A	19-05-1998
		US 5902649 A	11-05-1999
DE 3614384 A	02-01-1987	CH 664768 A	31-03-1988
		ES 554902 D	16-07-1987
		ES 8707311 A	01-10-1987
		FR 2583780 A	26-12-1986
		GB 2176808 A,B	07-01-1987
		IT 1189560 B	04-02-1988
		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 4486462 A	04-12-1984	JP 1345474 C	29-10-1986
		JP 57188670 A	19-11-1982
		JP 61011319 B	02-04-1986
		DE 3275470 D	02-04-1987
		EP 0064884 A	17-11-1982