



PATENTCHRIFT 140 945

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 140 945 (44) 02.04.80 Int. Cl.³ 3(51) H 01 L 31/06
(21) WP H 01 L / 209 902 (22) 19.12.78

-
- (71) siehe (72)
(72) Keiler, Detlev, Dipl.-Chem.; Lucht, Hartmut, Dr. Dipl.-Phys.; Preschel, Günter, Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Werk für Fernsehelektronik, 116 Berlin, Ostendstraße 1-5
-

(54) Silizium-Fotoempfänger

(57) Die Erfindung betrifft eine reflexionsvermindernde, passivierende Beschichtung für Silizium-Fotoempfänger, die die Reflexionsverluste in einem gewünschten Spektralbereich senkt, in einem unerwünschten Spektralbereich erhöht, eine gute Schutzschicht gegen Verunreinigungen darstellt und gute Grenzschichteigenschaften an der Siliziumoberfläche besitzt. Erfindungsgemäß wird dies durch die Anordnung einer ersten Silizium-Dioxidschicht mit kleinem Brechungsindex $n_2 = 1,46$ auf dem Silizium und darüber die Anordnung einer zweiten Schicht mit einem Brechungsindex n_1 von ca. 2 erzielt. Für Fotoempfänger mit a) breitbandiger, b) schmalbandiger spektraler Empfindlichkeit bestimmen sich die Schichtstärken in grober Näherung nach den Beziehungen

$$\text{a) } n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{1}{4} \lambda_0 \quad \text{b) } n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{3}{4} \lambda_0$$

wobei vorteilhaft a) die Dicke d_2 des Siliziumdioxids wesentlich kleiner als die Dicke d_1 der zweiten Schicht ist, b) die Schichtstärken zusätzlich annähernd die Beziehung

$$n_1 d_1 = \frac{\lambda_0}{4}, \quad n_2 d_2 = \frac{\lambda_0}{2}$$

erfüllen. λ_0 ist die Wellenlänge, bei der die Reflexion ein Minimum haben soll. Vorteilhaft besteht die zweite Schicht aus Siliziumnitrid. - Fig.1 -



Titel der Erfindung

Silizium-Fotoempfänger

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft den Aufbau einer reflexionsvermindernden, passivierenden Beschichtung für Silizium-Fotoempfänger.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der spektrale Empfindlichkeitsverlauf eines Silizium-Fotoempfängers wird durch die Lage des PN-Überganges unter der Halbleiteroberfläche, die Größe der Diffusionslänge der durch inneren Fotoeffekt erzeugten Ladungsträger und durch die Abhängigkeit der Lichteindringtiefe von der Wellenlänge bestimmt. Ein wesentlicher Verlust bei der Wirkungsweise von Silizium-Fotoempfängern entsteht durch die Reflexion am Halbleiterkristall. Sie beträgt etwa 35 %. Zur Erhöhung der Ausgangsleistung der Fotoempfänger werden auf der dem Lichteinfall zugewandten Oberfläche des Siliziums reflexionsvermindernde Schichten, genannt Antireflexionsschichten, angeordnet. Aus der optischen Industrie sind solche Schichten aus Siliziumdioxyd und Siliziumoxyd bekannt. Geeignetes reflexionsverminderndes Material besitzt einen Brechungsindex gleich der Quadratwurzel des Brechungsindex von Silizium und sollte ca. 2 betragen. Siliziumdioxid ist folglich trotz seiner günstigen Grenzschichteigenschaften zwischen Silizium und Siliziumdioxyd mit einem

- Brechungsindex von 1,46 ungeeignet. Siliziumoxyd ist mit einem Brechungsindex von 1,7 - 1,9 besser als Antireflexionsschicht geeignet, zeigt jedoch schlechte passivierende Eigenschaften, so daß bei seiner Verwendung als
- 5 reflexionsvermindernde Schicht mit guten optischen Eigenschaften Nachteile in den elektrischen Eigenschaften vorliegen. Die DT-AS 20 22 896 beschreibt eine reflexionsvermindernde Passivierungsschicht aus Siliziumnitrid, deren Dicke für weißes Licht ca. 100 nm beträgt. Siliziumnitrid besitzt einen Brechungsindex von ca. 1,95 und ist für Fremdatome wie z. B. Natriumkationen eine unüberwindliche Barriere. Es ist somit ein guter Schutz der Siliziumoberfläche vor nachträglicher Verunreinigung. Aus der Zeitschrift "J. Electrochem. Soc.: Solid State Science"
- 10 Bd. 115 (1968), Nr. 3, März, S. 300 - 307 ist jedoch bekannt, daß die Anordnung von Siliziumnitrid direkt auf Silizium erhebliche Instabilitäten durch hohe Oberflächenladungen von mehr als 10^{12} cm^{-2} ergibt. Die hohe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit von ca. 200 cm/sec senkt zusätzlich durch Rekombination der in der Nähe der Oberfläche erzeugten Ladungsträger die Ausgangsleistung des Fotoempfängers. Bedingt durch die Abhängigkeit der Lichteindringtiefe von der Wellenlänge wird dabei besonders der kurzwellige Lichtanteil im Fotoempfänger nicht wirksam.
- 20
- 25 Die DT-OS 27 01 284 beschreibt eine aus zwei Schichten bestehende Antireflexionsschicht, deren erste, sich unmittelbar auf dem Silizium befindliche, höheren Brechungsindex besitzt. Der Erfindung liegt die Annahme zugrunde, daß eine einschichtige Antireflexionsschicht den Spektralbereich
- 30 zwischen 400 bis 1200 nm nicht ausreichend abdeckt. Im Ausführungsbeispiel besteht die erste Schicht aus Titanoxyd und die zweite Schicht aus Aluminiumoxyd. Die Schichtstärken betragen ein Viertel der Wellenlänge, bei der die Reflexion ein Minimum hat. Es werden in einem Wellenlängenbereich von
- 35 550 bis 1100 nm berechnete Reflexionsverluste von unter 5 %

angegeben. Mangel dieser Schichtanordnung ist, daß an der Grenzschicht Titanoxyd - Silizium nicht die günstigen Oberflächeneigenschaften der Silizium-Siliziumdioxidgegrenzschicht erreicht werden. Dies betrifft besonders die Re-
5 kombinationsgeschwindigkeit und die Oberflächenladung. Ferner wird das angegebene günstige Reflexionsverhalten der Doppelschicht durch eine beschriebene darüberliegende Schutzschicht aus Glas verschlechtert. Angaben zum Reflexionsverhalten der gesamten Schichtanordnung fehlen.

10 Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Realisierung einer reflexionsvermindernden, passivierenden Beschichtung für Silizium-Fotoempfänger, die in einem gewünschten Spektralbereich die Reflexionsverluste senkt, in einem unerwünschten Spektralbe-
15 reich die Reflexionsverluste erhöht, eine gute Schutzschicht gegen Verunreinigung ist und gute Grenzschichteigenschaften an der Siliziumoberfläche besitzt. Diese Grenzschichteigenschaften beziehen sich auf die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und die Oberflächenladung. Die reflexionsver-
20 mindernde, passivierende Beschichtung soll die Herstellung von Fotoempfängern mit hoher Empfindlichkeit und hoher Zuverlässigkeit nach bewährten produktiven Verfahren ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Kombination
25 einer Siliziumdioxidschicht mit den beschriebenen guten Oberflächeneigenschaften an der Siliziumoberfläche und einer zweiten Schicht, die für Verunreinigungen wie Alkaliionen undurchlässig ist und einen Brechungsindex von ca. 2 besitzt, die dargelegte Zielstellung zu ermitteln. Bisher gilt die
30 Lehre, daß eine geeignete Reflexionsverminderung von Silizium durch eine Antireflexionsschicht oder mehreren Antireflexionsschichten nur dann erreicht wird, wenn der Brechungsindex aus-

gehend vom Silizium über die Antireflexionsschichten zur Luft abnimmt. Entgegen dieser Lehre wird erfindungsgemäß auf dem Silizium zunächst eine Siliziumdioxydschicht und darüber eine zweite Schicht mit einem Brechungsindex von 5 ca. 2 abgeschieden. Bevorzugt ist diese Schicht aus Siliziumnitrid. Die Anordnung hat eine Reihenfolge der Brechungsindizes von angenähert 4, 1,46, 1,95 und 1. Durch die mit Siliziumdioxyd erreichbare geringe Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit der durch Fotoeffekt erzeugten Ladungsträger, die z. B. mehr als eine Größenordnung unter der für eine Grenzsicht Silizium - Siliziumnitrid liegt, wird eine Anhebung der Empfindlichkeit besonders im kurzwelligen Bereich erzielt. Ferner können durch die geringeren Oberflächenladungen der Silizium - Siliziumdioxydgrenzsicht Unstabilitäten besonders bei planaren Fotoempfängern vermieden werden. Die Siliziumnitridschicht auf dem Siliziumdioxyd wiederum sichert eine langfristige Versiegelung des aktiven Oberflächengebietes vor nachträglicher Verunreinigung durch Fremdatome, z. B. Alkaliionen. 20 Die Silizium-Fotoempfänger besitzen je nach ihrem Anwendungsfall unterschiedliche Wellenlängenbereiche maximaler Empfindlichkeit. Diesen Bedürfnissen müssen die Schichtstärken entsprechen. Wird eine möglichst breitbandige spektrale Empfindlichkeit gewünscht, so gilt die bekannte Regel, 25 daß die optimale Schichtstärke einer Antireflexionsschicht ein Viertel der Wellenlänge beträgt, bei der die Reflexion ihr Minimum hat. Entgegen dieser Regel sind die Schichtstärken des Siliziumdioxyds und des Siliziumnitrids erfindungsgemäß kleiner als ein Viertel der Wellenlänge und be- 30 stimmen sich angenähert nach der Beziehung

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{1}{4} \lambda_0$$

Hierbei ist n_1 der Brechungsindex von Siliziumnitrid, n_2 der Brechungsindex von Siliziumdioxyd, d_1 die Dicke der Siliziumnitridschicht, d_2 die Dicke der Siliziumdioxydschicht und λ_0 35 die Wellenlänge im Vakuum, bei der die Reflexion ein Minimum hat.

Vorteilhaft ist, wenn die Schichtstärke des Siliziumdioxys wesentlich kleiner als die Schichtstärke des Siliziumnitrids ist. Der beschriebene Schichtenaufbau zeigt annähernd die guten reflexionsvermindernden Eigenschaften des Silizium-
5 nitrids der Schichtstärke ein Viertel der Wellenlänge in einem breiten Spektralbereich.

Für Fotoempfänger, deren Empfindlichkeit nur in einem schmalen Wellenlängenbereich groß sein soll, ist eine Reflexionsverminderung in diesem Bereich erwünscht. Einige Fotoempfän-
10 ger fordern zusätzlich eine Reflexionserhöhung im restlichen Wellenlängenbereich.

Diesen Forderungen wird die Schichtanordnung Silizium-Siliziumdioxid-Siliziumnitrid gerecht, wenn die Schichtstärken sich in grober Näherung nach der Gleichung

$$15 \quad n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{3}{4} \lambda_0$$

und vorteilhaft zusätzlich nach den Nebenbedingungen

$$n_1 d_1 = \frac{\lambda_0}{4} \quad \text{und} \quad n_2 d_2 = \frac{\lambda_0}{2}$$

bestimmen.

Soll der langwellige Anteil der spektralen Empfindlichkeit
20 bevorzugt gesenkt werden, ist die Nebenbedingung

$$n_1 d_1 = \frac{3}{8} \lambda_0 \quad \text{und} \quad n_2 d_2 = \frac{3}{8} \lambda_0$$

vorteilhaft.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen
25 näher erläutert werden. In den dazugehörigen Zeichnungen zeigen

- Fig. 1 einen Schnitt durch einen planaren Silizium-Fotoempfänger, der für den Einsatz als Fotoelement oder Solarzelle geeignet ist
- 5 Fig. 2 die spektrale Reflexionsstärke 9 und 10 einer 90 nm starken Antireflexionsschicht aus Siliziumnitrid und einer reflexionsvermindernden, passivierenden Beschichtung aus 20 nm Siliziumdioxid und 68 nm Siliziumnitrid gemäß Fig. 1
- 10 Fig. 3 einen Schnitt durch einen planaren Silizium-Fotoempfänger mit einer an die Augenempfindlichkeit angepaßten spektralen Empfindlichkeit und
- 15 Fig. 4 die spektrale Reflexionsstärke 10' und 11' einer 280 nm starken Antireflexionsschicht aus Siliziumdioxid und einer reflexionsvermindernden, passivierenden Beschichtung aus 192 nm Siliziumdioxid und 72 nm Siliziumnitrid gemäß Fig. 3
- 20 Fig. 1 zeigt einen planaren Silizium-Fotoempfänger mit einer breiten spektralen Empfindlichkeit. Ausgehend von einkristal-
- linem, N-leitendem, phosphordotiertem Siliziumsubstrat 6 des spezifischen Widerstandes von 3 Ohm cm werden in bekannter Weise durch Bordiffusion das P-leitende Gebiet 5 und der Siliziumdioxhydrämen 4 erzeugt. Durch trockene Oxydation wird die etwa 20 nm starke Siliziumdioxidschicht 3 erzeugt. Dar-
- 25 über wird in bekannter Weise eine ca. 68 nm starke Siliziumnitridschicht 2 abgeschieden. Nach üblichen Verfahren erfolgt anschließend die Herstellung der Kontaktierung 1 und 7.
- In Fig. 2 zeigt die Kurve 10 die entsprechende erzielte spektrale Reflexionsstärke des Fotoempfängers. Die Kurve 9 zeigt
- 30 den Vergleich zu einer Siliziumnitridschicht der Stärke von

90 nm. Der Vorteil der geringeren Reflexionsverluste der einfachen Siliziumnitridschicht geht durch die starke Oberflächenrekombination verloren, so daß die mit der reflexionsvermindernden, passivierenden Beschichtung erzielte Empfindlichkeit größer ist.

In Fig. 3 wird ein Silizium-Fotoempfänger mit einer an die Augenempfindlichkeit angepaßten spektralen Empfindlichkeit dargestellt. Der innere Aufbau entspricht weitgehend den Angaben der DL-PS 131 210. Das Halbleitersubstrat ist einkristallines, N-leitendes, arsendotiertes Silizium des spezifischen Widerstandes von 0,1 Ohm cm. Durch Arsendiffusion wird die Zone 7' mit einem spezifischen Widerstand von ca. 0,005 Ohm cm erzeugt. Mittels Epitaxie wird darüber eine 3 Mikrometer starke N-leitende Zone 6' der Dotierung 3 Ohm cm abgeschieden. In bekannter Weise wird dann durch Ionenimplantation die P-leitende Zone 5' erzeugt. Der PN-Übergang liegt in einer Tiefe von ca. 0,2 Mikrometer. Der Siliziumdioxydrahmen 4' ist ca. 800 nm stark. Statt der in der DL-PS 131 210 beschriebenen 280 nm starken Siliziumdioxydschicht wird nach bekannten Verfahren zunächst eine 192 nm starke Siliziumdioxydschicht 2' erzeugt.

Die Herstellung der Kontaktierung 1' und 9' erfolgt in üblicher Weise. Den Vergleich der spektralen Reflexionsstärke 10' der 280 nm dicken Siliziumdioxydschicht nach der DL-PS 131 210 mit der spektralen Reflexionsstärke 11' der Doppelschicht 2', 3' wird in Fig. 4 dargestellt. Bei der Wellenlänge von 560 nm ist der Fotoempfänger nahezu reflexionsfrei, hingegen bei Wellenlängen außerhalb der gewünschten hohen Empfindlichkeit wird das Reflexionsvermögen des ungeschützten Siliziums von ca. 35 % wesentlich übertroffen.

Die beschriebenen Schichtanordnungen sichern eine Erhöhung der spektralen Empfindlichkeit der Fotoempfänger in dem gewünschten Bereich. Für Fotoempfänger mit schmalbandiger spektraler Empfindlichkeit übernimmt die beschriebene

- 5 Schichtanordnung die Aufgabe eines spektralen Filters, der bei der Wellenlänge der maximalen Empfindlichkeit nahezu reflexionsfrei und damit verlustfrei ist. Zusätzlich wird durch die auf die Stabilität der Oberflächenverhältnisse der Siliziumoberfläche abgestimmte Schichtanordnung eine
- 10 wesentliche Verbesserung der Zuverlässigkeit besonders von planaren Fotoempfängern erzielt.

Erfindungsanspruch

1. Silizium-Fotoempfänger mit reflexionsvermindernder, passivierender Beschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die erwähnte Beschichtung aus einer ersten, unmittelbar auf dem Silizium befindlichen Siliziumdioxyschicht und einer zweiten, darüberliegenden Schicht mit dem Brechungsindex von ca. 2 besteht.
2. Silizium-Fotoempfänger nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Schichtstärken bei der Anwendung für Fotoempfänger mit breiter spektraler Empfindlichkeit in grober Näherung nach der Beziehung $\text{Produkt aus Brechungsindex und Dicke der zweiten Schicht addiert zum Produkt aus Brechungsindex und Dicke der ersten Schicht}$ ist gleich ein Viertel der Wellenlänge im Vakuum, bei der die Reflexion ein Minimum hat, bestimmt.
3. Silizium-Fotoempfänger nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß vorteilhaft die Schichtstärke des Siliziumdioxys wesentlich kleiner als die Schichtstärke der zweiten Schicht ist.
4. Silizium-Fotoempfänger nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Schichtstärken bei Anwendung für Fotoempfänger mit schmalbandiger spektraler Empfindlichkeit in grober Näherung nach der Beziehung $\text{Produkt aus Brechungsindex und Dicke der zweiten Schicht addiert zum Produkt aus Brechungsindex und Dicke der ersten Schicht}$ ist gleich drei Viertel der Wellenlänge im Vakuum, bei der die Reflexion ihr Minimum hat, bestimmt.

5. Silizium-Fotoempfänger nach Punkt 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß vorteilhaft die Schichtstärke zusätzlich in grober Näherung die Beziehungen Produkt aus Brechungsindex und Dicke der zweiten Schicht ist gleich ein Viertel und Produkt aus Brechungsindex und Dicke der ersten Schicht ist gleich ein Halb der Wellenlänge im Vakuum, bei der die Reflexion ihr Minimum hat, erfüllen.
6. Silizium-Fotoempfänger nach Punkt 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß für eine verstärkte Anhebung der Reflexion im langwelligen Bereich die Schichtstärke in grober Näherung die Beziehungen Produkt aus Brechungsindex und Dicke der zweiten Schicht ist gleich drei Achtel und Produkt aus Brechungsindex und Dicke der ersten Schicht ist ebenfalls gleich drei Achtel der Wellenlänge im Vakuum, bei der die Reflexion ihr Minimum hat, erfüllen.
7. Silizium-Fotoempfänger nach Punkt 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Schicht für Verunreinigungen wie Alkaliionen undurchlässig ist und vorzugsweise aus Siliziumnitrid besteht.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen

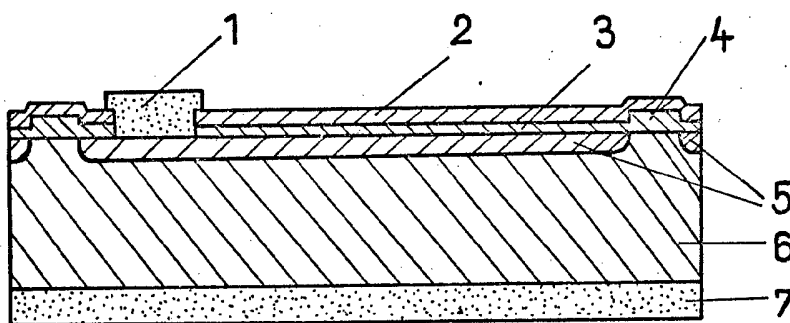


Fig.1

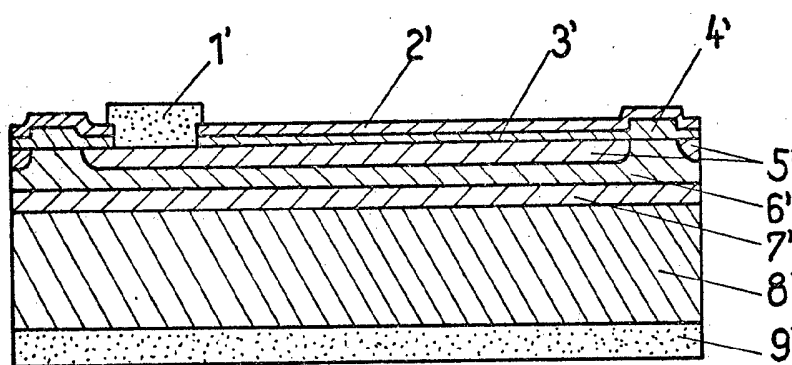


Fig.3

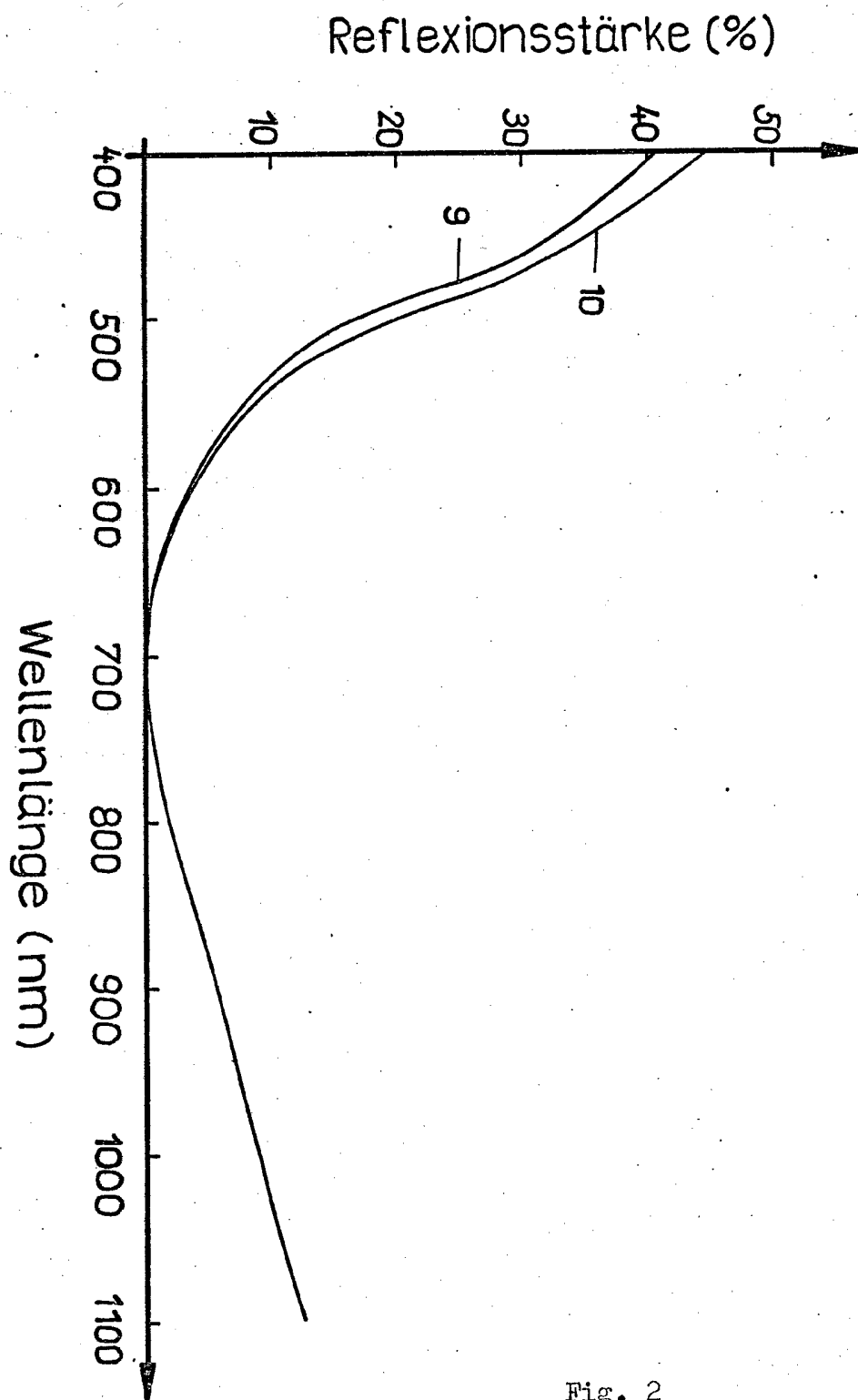


Fig. 2

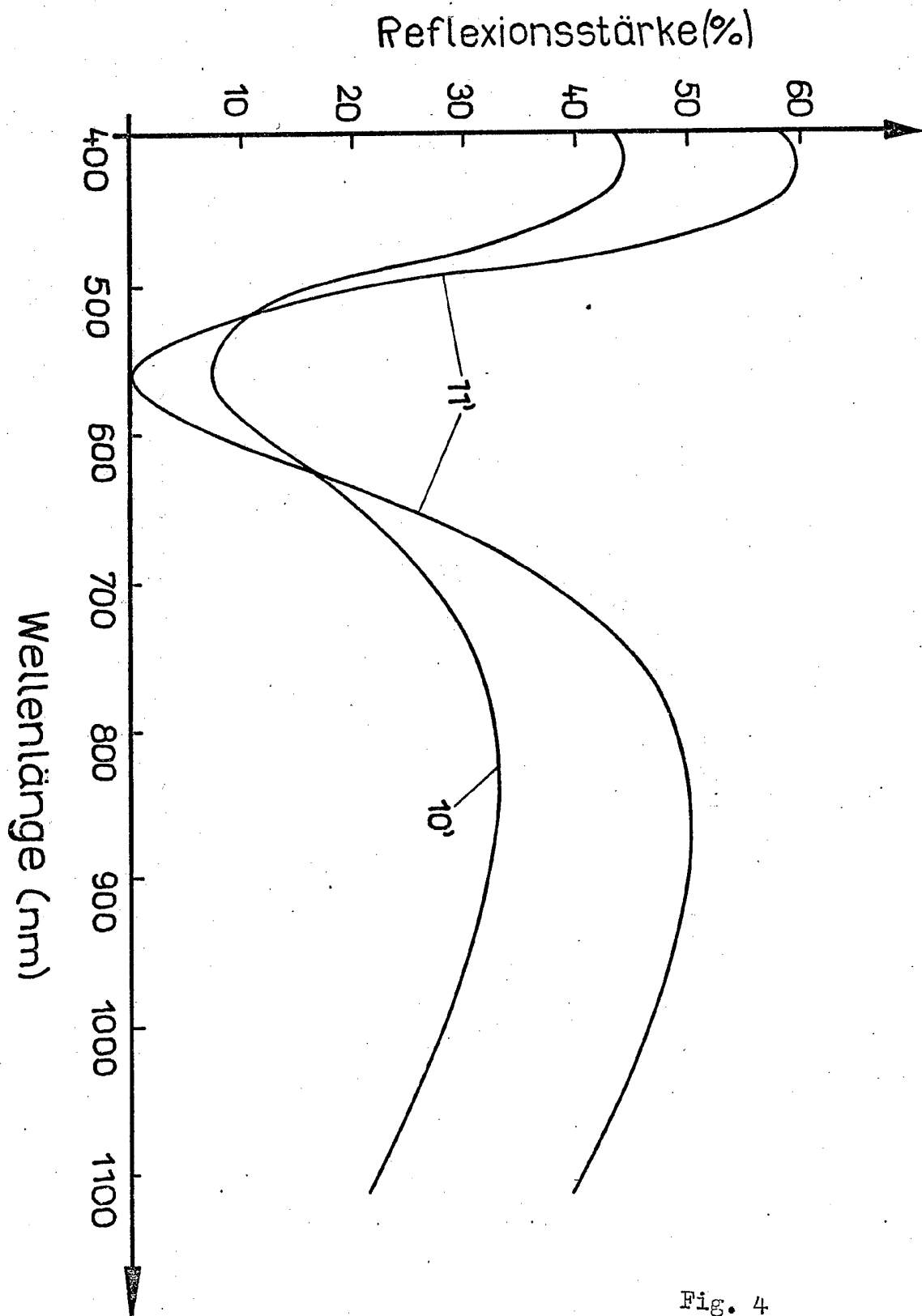


Fig. 4