



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104040690 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201280066669. X

C23C 16/44 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 21

H01L 31/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 31/0392 (2006. 01)

2012-002132 2012. 01. 10 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/083204 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/105416 JA 2013. 07. 18

(71) 申请人 夏普株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 奈须野善之 东名敦志

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 岳雪兰

(51) Int. Cl.

H01L 21/205 (2006. 01)

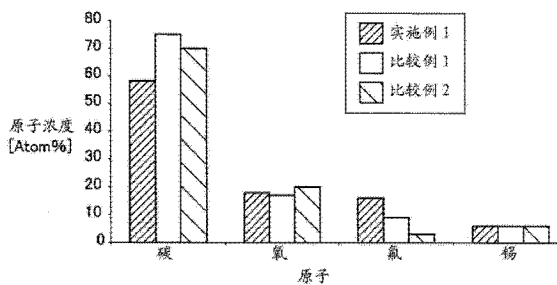
权利要求书1页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

含硅薄膜的制造方法和光电转换装置的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种含硅薄膜 (1) 的制造方法, 该含硅薄膜 (1) 的制造方法具有: 利用含氟气体干洗室 (2) 内的第一工序、将基板 (10) 搬入室 (2) 内的第二工序、在使基板 (10) 设置在室 (2) 内的状态下利用硅烷类气体净化室 (2) 内的第三工序、在第三工序之后在基板 (10) 上形成含硅薄膜 (1) 的第四工序。



1. 一种含硅薄膜的制造方法,在室内在基板上形成含硅薄膜,其特征在于,具有:
利用含氟气体干洗所述室内的第一工序;
将基板搬入所述室内的第二工序;
在使所述基板设置在所述室内的状态下利用硅烷类气体净化所述室内的第三工序;
在所述第三工序之后在所述基板上形成含硅薄膜的第四工序。
2. 如权利要求 1 所述的含硅薄膜的制造方法,其特征在于,
在所述第三工序与所述第四工序之间具有利用与硅烷类气体不同的气体净化所述室内的工序。
3. 如权利要求 1 所述的含硅薄膜的制造方法,其特征在于,
在所述第一工序与所述第二工序之间具有利用所述硅烷类气体净化所述室的工序,以使得在室的极限真空度为 A(Pa) 时,所述室内的 CF_4 分压在比 $A \times (1.0 \times 10^{-5})\text{Pa}$ 大且比 $A \times (5.0 \times 10^{-4})\text{Pa}$ 小的范围内。
4. 如权利要求 1 所述的含硅薄膜的制造方法,其特征在于,
在所述第三工序中,所述基板中的形成所述含硅薄膜的面的碳原子浓度为 60atom% 以下。
5. 如权利要求 1 所述的含硅薄膜的制造方法,其特征在于,
所述第三工序在所述基板的温度为 20°C 以上 200°C 以下进行。
6. 一种光电转换装置的制造方法,其特征在于,
包括如权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的含硅薄膜的制造方法。

含硅薄膜的制造方法和光电转换装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含硅薄膜的制造方法和光电转换装置的制造方法。

背景技术

[0002] 作为薄膜太阳能电池等所使用的硅膜的形成方法，通常使用化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition (以下记为“CVD”)) 法。在利用 CVD 法使硅膜成长时，在基板表面上附着有某些杂质。在附着有杂质的面上使膜成长时，所成长的膜有可能发生剥落。因此，提出了在向成膜工序移动前除去附着在基板表面上等的杂质的方法。

[0003] 例如，在专利文献 1 (特开 2001 - 53309 号公报) 等中，提出了在利用纯净水洗净基板表面之后进行成膜工序的方法。另外，有时在利用酒精等有机溶剂洗净基板表面之后进行成膜工序。

[0004] 在专利文献 2 (特开平 2 - 190472 号公报) 或者专利文献 3 (特开平 11 - 111698 号公报) 等中，提出了在进行完处理槽内的气体清洗之后，利用还原性气体对处理槽内进行批次净化之后进行基板处理。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 : (日本) 特开 2001 - 53309 号公报

[0008] 专利文献 2 : (日本) 特开平 2 - 190472 号公报

[0009] 专利文献 3 : (日本) 特开平 11 - 111698 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 即便利用纯净水来洗净基板表面，也难以将有机化合物从基板表面除去。另外，即便利用酒精等有机溶剂来洗净基板表面，由于一部分酒精等残留在基板表面，因此可能会在基板表面残留碳。因此，无论利用纯净水来洗净基板表面，还是利用酒精等有机溶剂来洗净基板表面，都有可能使在基板表面成长的膜剥落。

[0012] 另外，在专利文献 2 或 3 中所提出的方法中，着眼于从气体清洗后的室中排出含有氟的残渣，目的在于通过使含氢化合物气体在制膜室内流动而将利用氟化物类气体进行清洗后的污染物从制膜室除去。但是，由于专利文献 2 或 3 所提出的方法无助于基板的洗净，因此利用该方法可能会使在基板表面成长的膜剥落。

[0013] 本发明鉴于上述问题，其目的在于提供一种不会发生膜剥落 (“膜剥落”是指在基板表面上成长的膜剥落) 地在基板上制造含硅薄膜的方法。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明的含硅薄膜的制造方法是在室内基板上形成含硅薄膜的方法，具有：利用含氟气体干洗室内的第一工序、将基板搬入室内的第二工序、在使基板设置在室内的状态下利用硅烷类气体净化室内的第三工序、在第三工序之后在基板上形成含硅薄膜的第四工

序。

[0016] 优选在第三工序与第四工序之间具有利用与硅烷类气体不同的气体来净化室内的工序。

[0017] 优选在第一工序与第二工序之间具有利用硅烷类气体净化室的工序,以使得在室的极限真空度为 A(Pa) 时,室内的 CF_4 分压在比 $A \times (1.0 \times 10^{-5})\text{Pa}$ 大且比 $A \times (5.0 \times 10^{-4})\text{Pa}$ 小的范围内。

[0018] 在第三工序中,基板中的形成含硅薄膜的面的碳原子浓度为 60atom% 以下。

[0019] 优选第三工序在基板温度为 20°C 以上 200°C 以下进行。

[0020] 本发明的光电转换装置的制造方法包括本发明的含硅薄膜的制造方法。

[0021] 发明效果

[0022] 在本发明的含硅薄膜的制造方法中,能够不产生膜剥落地在基板上制造含硅薄膜。

附图说明

[0023] 图 1 是表示 SiH_4 气体的供给时间与 CF_4 气体的分压和太阳能电池的最大输出 P_{max} 关系的曲线图。

[0024] 图 2 是示意表示实施例 1 和比较例 1 ~ 2 所使用的 CVD 装置的剖视图。

[0025] 图 3 是实施例 1 的基板成膜面(基板中形成含硅薄膜的面)的 XPS 光谱。

[0026] 图 4 是比较例 1 的基板成膜面的 XPS 光谱。

[0027] 图 5 是比较例 2 的基板成膜面的 XPS 光谱。

[0028] 图 6 是表示测定实施例 1、比较例 1 和比较例 2 的基板最表层的面的元素原子浓度的测定结果的曲线图。

具体实施方式

[0029] 以下,说明本发明的含硅薄膜的制造方法和本发明的光电转换装置的制造方法。另外,本发明不限于以下所示实施方式。

[0030] <第一实施方式>

[0031] 本发明的第一实施方式的含硅薄膜的制造方法具有:干洗工序、基板的搬入工序、利用硅烷类气体的净化工序、含硅薄膜的形成工序。为了便于说明,以下,在说明含硅薄膜的形成工序之后,说明干洗工序、基板的搬入工序和利用硅烷类气体的净化工序。

[0032] <含硅薄膜的形成>

[0033] 在搬入室内的基板的成膜面(基板中的形成含硅薄膜的面)上形成含硅薄膜。在基板的成膜面上形成具有规定膜厚的含硅薄膜之后,将该基板从室取出。

[0034] 在基板的成膜面上形成含硅薄膜的方法不做特别限定,例如优选使用 CVD 法或者等离子体 CVD 法。在利用 CVD 法形成含硅薄膜时,优选作为含硅薄膜原料的原料气体和载流气体供给到室内。在利用等离子体 CVD 法形成含硅薄膜时,优选一边将上述原料气体和上述载流气体供给到室内,一边在该室内产生等离子体。

[0035] 含硅薄膜的材料不做特别限定。含硅薄膜例如仅由硅形成的膜、含有 p 型杂质的硅膜(p 型硅膜)、含有 n 型杂质的硅膜(n 型硅膜)、碳化硅膜或者氮化硅膜等即可,也可以

是这些膜的层叠。作为含硅薄膜的原料气体,例如可以用 SiH_4 气体或者 Si_2H_6 气体等。另外,作为载流气体,例如,也可以单独使用氮气或者氢气等,也可以使用这些气体的混合气体。

[0036] 所形成的含硅薄膜的厚度不作特别,优选为 $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下,更优选 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下。由此,所形成的含硅薄膜能够用作光电转换装置的结构要素。

[0037] 另外,含硅薄膜不仅可以附着在基板的成膜面,也可以附着在室的内壁面或者附着在设置于室内的夹具的表面等(以下记为“室的内壁面等”)。在如上所述的含硅薄膜附着在室的内壁面等上的状态下再次进行含硅薄膜的形成时,从含硅薄膜的一部分剥落的粉有时会混入成长中的含硅薄膜。由此,会增加在成长中含硅薄膜的膜剥落的产生等不良情况,因此有时会引起含硅薄膜的特性降低。因此,在将形成有含硅薄膜的基板从室取出之后进行干洗。

[0038] <干洗>

[0039] 利用含氟气体来干洗室内。含氟气体不限于 F_2 气体,包括由氟原子和氟以外的原子结合而成的化合物气体,作为该化合物气体,例如 NF_3 气体或者 C_2F_6 气体等。干洗方法不做特别限定,可以使用放电电极(例如互相平行配置的平板状放电电极),也可以是远程等离子体法。

[0040] 该干洗的目的在于将在含硅薄膜的形成时附着在室的内壁面等上的多余的含硅薄膜除去。因此,优选在含硅薄膜的形成工序后进行该干洗,更优选在将形成了含硅薄膜的基板向室外取出之后进行该干洗。而且,优选进行该干洗,直至室的内壁面等的含硅薄膜的量减少,更优选直至室的内壁面等不存在含硅薄膜。

[0041] 由于该干洗使用含氟气体,因此附着在室的内壁面等的含硅薄膜等可能被氟化。作为在该干洗中生成的氟化物,例如,在含硅薄膜的形成时堆积在室的内壁面等上的 Si 被氟化而成的 SiF_4 气体、在含硅薄膜的形成时堆积在室的内壁面等上的 SiC 被氟化而成的 CF_4 气体,或者在含硅薄膜的形成时的载流气体,即氢气被氟化而成的 HF 气体等。

[0042] 室的内壁面等多由 SUS(Steel Use Stainless: 钢结构用不锈钢)或者 Al 等金属构成。因此,由于该干洗而生成的氟化物固定在室的内壁面等(化学吸附)而不能利用真空排气等从室排出。在该状态下再次形成含硅薄膜时,固定在室的内壁面等的氟化物(SiF_4 气体、HF 气体和 CF_4 气体等)被原料气体中的 SiH_4 气体或者 Si_2H_6 气体等还原而放出到室的内部空间,因此所放出的氟化物可能会混入成长中的含硅薄膜内。特别的,如果来自 CF_4 气体的 C 过量混入成长中的 p 型硅膜内,会导致光电转换装置的串联电阻 R_s 的增加,因此,会引起最大输出 P_{max} 的降低。因此,在该干洗工序之后进行基板的搬入工序,然后再进行利用硅烷类气体的净化工序。

[0043] <基板的搬入>

[0044] 将基板搬入室内,并固定在室内的规定位置。

[0045] 基板材料和形状等不做特别限定。基板例如优选由玻璃等构成。基板的成膜面可以是平坦的,也可以具有凹凸。基板的平面形状可以是矩形等多边形,也可以是圆形。

[0046] <利用硅烷类气体的净化>

[0047] 在将基板设置在室内的状态下,利用硅烷类气体净化室内。在此,“硅烷类气体”是由硅原子和氢原子结合而构成的化合物气体,不仅可以是 SiH_4 气体,也可以是 Si_2H_6 气体。

硅烷类气体可以进行等离子体化,也可以不进行等离子体化。但是,如果硅烷类气体不进行等离子体化,能够对固定在室的内壁面等中远离等离子体放电区域的位置的氟化物进行还原处理。而且,如果硅烷类气体不进行等离子体化,在室的内壁面等由 SUS 类材料构成的情况下有效。另外,本实施方式的含硅薄膜的制造方法不限于室的内壁面等由 SUS 类材料构成的情况,由 SUS 类材料以外的材料(例如 Al 系材料)构成的情况也具有同样的效果。

[0048] “利用硅烷类气体净化室内”是指将硅烷类气体供给到室内而使固定在室的内壁面等的氟化物(特别是 CF_4 气体等 CF_x 气体)排出到室外。具体地说,具有不增大调压阀的开度来调节室内的压力而一边进行真空排气一边流通硅烷类气体的方法,或者在将硅烷类气体导入室内来调节压力之后,打开调压阀对室内进行真空排气的方法等。即,“利用硅烷类气体净化室内”,具有将硅烷类气体导入室内的工序和对导入了硅烷类气体的室内进行真空排气的工序。由于可靠地排出氟化物很重要,因此在即将成膜之前的气体填充工序(在该工序中,调压阀的开度小)不可以由“利用硅烷类气体净化室内”工序代替。

[0049] 在将硅烷类气体供给到室内时,固定在室的内壁面等的氟化物被还原而成为游离状态(解除了与室的内壁面等的固定状态)。而且,游离状态的氟化物和氟挥发成气体而向室外排出。因此,降低配置在室内的基板的成膜面的碳(来自 CF_x 气体等的碳)原子浓度。因此,能够防止在含硅薄膜的形成时,来自 CF_x 气体等的碳混入成长中的含硅薄膜内。由此,能够减少膜剥落的同时在基板上形成含硅薄膜。

[0050] 该利用硅烷类气体的净化利用了硅烷类气体容易还原氟化物的性质。换言之,通过在进行干蚀刻工序之后进行利用硅烷类气体的净化工序,能够获得减少膜剥落的同时在基板上形成含硅薄膜的效果。如上所述,在本发明的含硅薄膜的制造方法中,能够有效利用在干蚀刻工序中产生的氟化物。

[0051] 该利用硅烷类气体的净化在基板设置在室内的状态下进行。在这种情况下,被还原而挥发的氟化物和氟的一部分附着在基板的成膜面上,并与先附着在基板的成膜面的碳(来自外部环境或者大气的碳)化合。由于基板被加热(下述条件 4),因此该化合物最终热解吸而排出室外。因此,配置在室内的基板的成膜面的碳原子浓度降低。因此,能够防止在含硅薄膜的形成时,来自外部环境或者大气的碳混入成长中的含硅薄膜内。由此,能够进一步提高减少发生膜剥落的效果。

[0052] 优选进行该利用硅烷类气体的净化,以使得碳原子的量(碳原子浓度)相对于存在于基板成膜面的原子总量(例如基板的成膜面的碳原子、氧原子、氟原子、锡原子的总量)为 60atom% 以下,更优选基板的成膜面的碳原子浓度为 50atom% 以下,更优选基板的成膜面的碳原子浓度为 10atom% 以下。具体地说,优选至少满足以下所示条件 1 ~ 4 中的一个地进行利用硅烷类气体的净化。

[0053] 条件 1:硅烷类气体的供给时间为 10 秒以上 1800 秒以下。

[0054] 条件 2:硅烷类气体的流量为 1000sccm(标准 cc/min) 以上 100000sccm 以下。

[0055] 条件 3:室的内压为 300Pa 以上 5000Pa 以下。

[0056] 条件 4:基板的温度为 20℃ 以上 200℃ 以下。

[0057] 在此,作为测定基板的成膜面的碳原子浓度的方法,例如 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy:X-射线光电子能谱),SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy:二次离子质谱),或者 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:能量弥

散 X 射线谱) 等。

[0058] 如果硅烷类气体的供给时间为 10 秒以下,难以充分还原存在于室内的 CF_x 气体等氟化物,难以将 CF_x 气体等排出室外,因此,有时会有在成长中的含硅薄膜内混入碳的情况。硅烷类气体的流量为 1000sccm 以下情况也同样。另一方面,即便硅烷类气体的供给时间超过 1800 秒,有时也难以谋求进一步还原存在于室内的 CF_4 气体等氟化物。硅烷类气体的流量超过 100000sccm 的情况也同样。

[0059] 如果室的内压低于 300Pa,不能够有效进行氟化物的还原反应,有时会导致生产节拍时间长期化而降低含硅薄膜的生产率。另一方面,如果室的内压超过 5000Pa,有时会对设置在室的调压阀、真空泵和废气处理装置等施加大负荷。

[0060] 在进行该利用硅烷类气体的净化时,基板的温度不做特别限定。通常,如果基板的温度超过 $200^{\circ}C$,则碳等容易从基板解吸。但是,在本实施方式中,由于能够通过利用硅烷类气体还原附着在室的内壁面等的氟化物来将该氟化物从室的内壁面等除去,因此即便基板的温度为 $20^{\circ}C$ 以上 $200^{\circ}C$ 以下也能够使基板的成膜面的碳原子浓度在规定值以下(例如 60atom% 以下)。如上所述,在本发明的含硅薄膜的制造方法中,由于即便基板的温度为 $20^{\circ}C$ 以上 $200^{\circ}C$ 以下,也能够减少膜剥落的同时在基板上形成含硅薄膜,因此能够获得能够降低对制膜装置的负荷的另外的效果。

[0061] <含硅薄膜的形成>

[0062] 在利用硅烷类气体的净化工序之后,在基板的成膜面上形成含硅薄膜。通过利用硅烷类气体的净化工序,使基板的成膜面的碳原子浓度在规定值以下。因此,如果在利用硅烷类气体的净化工序之后再次形成含硅薄膜,能够减少发生膜剥落的同时在基板上形成含硅薄膜。关于含硅薄膜的形成方法等如上述<含硅薄膜的形成>所述。

[0063] 在本实施方式的含硅薄膜的制造方法中,优选按照含硅薄膜的形成工序、干洗工序、基板的搬入工序和利用硅烷类气体的净化工序的顺序重复进行。由此,能够减少发生膜剥落的同时量产含硅薄膜。

[0064] 以上,说明了本实施方式的含硅薄膜的制造方法,本实施方式的含硅薄膜的制造方法在量产含硅薄膜方面有效,因此能够用于光电转换装置或者薄膜晶体管等制造方法。

[0065] 另外,能够使用由本实施方式的含硅薄膜的制造方法获得的含硅薄膜来制造光电转换装置。具体地说,将设置有第一电极的基板搬入室内,在该基板表面上依次层叠 p 型硅层、i 型硅层和 n 型硅层来制作光电转换部,然后,将制作有光电转换部的基板从室内搬出。在从室内搬出的基板上设置第二电极而获得光电转换装置。另外,在对搬出基板后的室内进行干洗后,对存在于该室内的氟化物进行还原。然后,将设置有第一电极的基板搬入该室内,并进行上述一系列工序。

[0066] <第一变形例>

[0067] 第一变形例的含硅薄膜的制造方法在上述第一实施方式的干洗工序与基板的搬入工序之间具有利用硅烷类气体的净化工序(下述<利用硅烷类气体的第二净化>)。以下,主要说明与上述第一实施方式不同之处。

[0068] <利用硅烷类气体的第二净化>

[0069] 该净化在将基板搬入室内前进行。该净化与上述第一实施方式的利用硅烷类气体的净化工序不同,由于在制膜装置的阳极上未设置有基板,因此能够将固定在阳极上的氟

化物还原并排出。如果在阳极上残留氟化物,有时搬入的玻璃基板的背面被氟化物的氟腐蚀。但是,通过进行利用硅烷类气体的第二净化,能够避免搬入的玻璃基板的背面被氟化物的氟腐蚀。

[0070] 另外,由于该氟用于基板搬入后的基板洗净,因此不将含氟残渣从清洗后的室中全部除去而故意将含氟残渣的一部分残留在室内这一点很重要。室内的氟化物的残留量可以在硅烷类气体的净化条件等下控制。

[0071] 说明第二净化的净化条件。图 1 是表示 SiH_4 气体的供给时间与 CF_4 气体的分压和太阳能电池的最大输出 P_{max} 关系的曲线图。在图 1 中, L11 表示 SiH_4 气体的供给时间与 CF_4 气体的分压的关系, L12 表示 SiH_4 气体的供给时间与太阳能电池的最大输出 P_{max} 的关系。如图 1 所示,在室的极限真空度为 $A(\text{Pa})$ 时,优选将净化条件设定为室内的 CF_4 分压为比 $A \times (1.0 \times 10^{-5})\text{Pa}$ 大且比 $A \times (5.0 \times 10^{-4})\text{Pa}$ 小的范围内。另外,图 1 表示室的极限真空度 A 为 1Pa 情况下的数据,在室的极限真空度 A 变动时, CF_4 分压也对应变动为适当的范围(绝对值)。通过使室内的 CF_4 分压为上述范围,室内的残留氟化物量比使搬入该室内的玻璃基板的背面产生被氟化物腐蚀的量小,并且比为了获得室内的基板洗净效果必要的量多。

[0072] 具体地说,如果在如下所示的净化条件下进行第二净化,能够如上所述地控制室内的 CF_4 分压。优选硅烷类气体的供给时间为 10 秒以上 900 秒以下,优选硅烷类气体的流量为 1000sccm 以上 100000sccm 以下,优选室的内压为 300Pa 以上 5000Pa 以下,优选基板的温度为 20°C 以上 200°C 以下。可以满足这些条件中的任一个,也可以满足这些条件中的至少两个。如图 1 所示,在 SiH_4 气体的供给时间为 10 秒时,室内的 CF_4 气体的分压为 $4.0 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 。由此,更优选将净化的条件设定为,室内的 CF_4 分压比 $A \times (1.0 \times 10^{-5})\text{Pa}$ 大,并在 $A \times (4.0 \times 10^{-4})\text{Pa}$ 以下的范围内。在此,作为测定室内的氟化物的分压的方法,不做特别限定,最适合使用四极质谱法。另外,室的极限真空度是指利用硅烷类气体的第二净化的开始前的室内的全压(即,室内存在的所有气体的分压的总和)。

[0073] 在本变形例中,优选按照含硅薄膜的形成工序、干洗工序、利用硅烷类气体的净化工序(上述<利用硅烷类气体的第二净化>)、基板的搬入工序和利用硅烷类气体的净化工序的顺序重复进行。由此,比上述第一实施方式更能抑制发生膜剥落的同时量产含硅薄膜。

[0074] <第二变形例>

[0075] 第二变形例的含硅薄膜的制造方法在上述第一实施方式的利用硅烷类气体的净化工序之后,含硅薄膜的形成工序之前具有利用与硅烷类气体不同的气体的净化工序(下述<利用与硅烷类气体不同的气体的净化>)。以下,主要说明与上述第一实施方式不同之处。

[0076] <利用与硅烷类气体不同的气体的净化>

[0077] 在该净化中,利用与硅烷类气体不同的气体来净化室内。与硅烷类气体不同的气体优选对氟化物非活性的气体,例如氢气、氮气、或者氢气与氮气的混合气体等。由此,能够在利用硅烷类气体的净化工序中未排出而残留在室内的氟化物排出室外。因此,能够使基板的成膜面的碳原子浓度比上述第一实施方式进一步降低。因此,能够比上述第一实施方式更加抑制发生膜剥落的同时在基板上形成含硅薄膜。

[0078] 利用与硅烷类气体不同的气体的净化的条件不做特别限定,例如优选满足以下所示条件 5 ~ 7 中的任一条件。

[0079] 条件 5 :与硅烷类气体不同的气体的供给时间为 10 秒以上 1000 秒以下。

[0080] 条件 6 :与硅烷类气体不同的气体的流量为 10000sccm 以上 100000sccm 以下。

[0081] 条件 7 :室的内压为 300Pa 以上 2000Pa 以下。

[0082] 在本变形例中,优选以含硅薄膜的形成工序、干洗工序、基板的搬入工序、利用硅烷类气体的净化工序和利用与硅烷类气体不同的气体的净化工序的顺序重复进行。由此,能够比上述第一实施方式更加抑制发生膜剥落的同时量产含硅薄膜。

[0083] 以上,在第一实施方式、第一变形例和第二变形例中说明了本发明的含硅薄膜的制造方法,本发明的含硅薄膜的制造方法优选上述第一变形例的含硅薄膜的制造方法和上述第二变形例的含硅薄膜的制造方法的组合。即,优选以含硅薄膜的形成工序、干洗工序、利用硅烷类气体的第二净化工序、基板的搬入工序、利用硅烷类气体的净化工序、利用与硅烷类气体不同的气体的净化工序和含硅薄膜的形成工序的顺序进行。由此,能够比本变形例更加抑制发生膜剥落的同时在基板上形成含硅薄膜。

[0084] 另外,本发明的含硅薄膜的制造方法优选在利用硅烷类气体的净化工序的后,含硅薄膜的形成工序之前对基板进行氢等离子体处理。由此,能够降低在利用硅烷类气体的净化工序中产生的 Si 粒子量。因此,能够减少在含硅薄膜的形成时,混入成长中的含硅薄膜中的 Si 粒子量。在此,氢等离子体的产生方法不做特别限定,例如优选将氢气供给到室内并施加电压或者微波的方法。

[0085] 实施例

[0086] 以下,例举实施例具体说明本发明,本发明不限于此。

[0087] 简单说明实施例 1 和比较例 1 ~ 2 所使用的等离子体 CVD 装置的结构。图 2 是示意表示实施例 1 和比较例 1 ~ 2 所使用的等离子体 CVD 装置结构的剖视图。

[0088] 如图 2 所示,在等离子体 CVD 装置 1 的室 2 内设置为阴极 3 与阳极 4 互相相对。在阴极 3 上连接有气体供给管 5,在阴极 3 中的与阳极 4 相对一侧设置有喷淋板 3A。而且,通过气体供给管 5 内的气体通过阴极 3 的内部并从喷淋板 3A 的喷出面向阳极 4 喷出。另外,在阳极 4 中的与阴极 3 相对的面上设置有基板 10。

[0089] 在经由气体供给管 5 向室 2 的内部供给的气体中不仅包括在下述<含硅薄膜的形成>中使用的原料气体和载流气体,还包括在下述<干洗>使用的含氟气体,另外还包括在下述<利用硅烷类气体的净化>和在下述<利用硅烷类气体的第二净化>中使用的硅烷类气体。

[0090] 在阴极 3 上经由未图示的整合回路连接有高频电源 6。另一方面,阳极 4 接地。由此,能够在室 2 内产生等离子体。

[0091] 在室 2 内设置有排出管 7。由此,室 2 内的不必要的气体通过排出管 7 内排出到室 2 外。

[0092] <实施例 1 >

[0093] 在实施例 1 中,根据上述第一实施方式的含硅薄膜的制造方法,进行到利用硅烷类气体的净化工序。其中,将基板 10 从室 2 取出,并检测所取出的基板 10 的成膜面的碳原子浓度。

[0094] <硅膜的形成>

[0095] 由玻璃形成并且设置有透明电极的基板 10 搬入 CVD 装置 1 的室 2 内,并设置在阳极 4 的上表面上。

[0096] 接下来,经由气体供给管 5 将 SiH_4 气体(原料气体)和 H_2 气体(载流气体)供给到室 2 内,并利用等离子体 CVD 法在基板 10 的上表面上形成硅膜(膜厚为 $300\ \mu\text{m}$)11。硅膜 11 的形成条件如下所示。

[0097] SiH_4 气体的流量 :1sccm

[0098] H_2 气体的流量 :10sccm

[0099] 室 2 内的温度 :190℃

[0100] 室 2 的内压 :600Pa

[0101] 施加在高频电源 6 的电力 :3400W

[0102] 高频电源 6 的频率 :11Hz

[0103] <干洗>

[0104] 在将形成有硅膜 11 的基板 10 取出之后,经由气体供给管 5 将 NF_3 气体和 Ar 气体供给到室 2 内来干洗室 2 内。干洗的条件如下所示。在从阳极 4 的上表面使 Si 膜消失时,停止 RF 电力和 NF_3 气体的供给。

[0105] NF_3 气体的流量 :10sccm

[0106] NF_3 气体的供给时间 :0min,0.2min,1.2min,2.2min,12.7min

[0107] Ar 气体的流量 :10sccm

[0108] 室 2 内的温度 :160℃

[0109] 室 2 的内压 :150Pa

[0110] 施加在高频电源 6 的电力 :18000W

[0111] <基板的搬入>

[0112] 将由玻璃形成并且设置有透明电极的基板 10 搬入 CVD 装置 1 的室 2 内,并设置在阳极 4 的上表面上。

[0113] <利用硅烷类气体的净化>

[0114] 在将基板 10 设置在室 2 内的状态下,利用硅烷类气体净化室 2 内。具体地说,根据以下条件,将 SiH_4 气体从气体供给管 5 供给到室 2 内,而将室 2 内的气体从排出管 7 排出室 2 外。然后,将基板 10 从室 2 内取出。

[0115] SiH_4 气体的流量 :2sccm

[0116] 室 2 内的温度 :190℃

[0117] 室 2 的内压 :1400Pa

[0118] 施加在高频电源 6 的电力 :0W

[0119] 将未形成有硅膜的上述基板 10 从室 2 内取出后,利用四极质谱仪(QMASS)(日本 MKS 株式会社制,产品号 VISION1000)测定室 2 内的气体的分压。根据该测定结果,可知在利用硅烷类气体净化室内时,在室内产生 CF_x 气体和 SiF_x 气体,其大部分排出到室外。

[0120] 利用 XPS 装置测定基板 10 的成膜面的 XPS 光谱。其结果如图 3 所示。另外,图 3 中的 L21 ~ L25 分别是测定 XPS 光谱时的利用 Ar 气体的溅射处理时间为 0min、0.2min、1.2min、2.2min 和 12.7min 时的 XPS 光谱。另外,利用 XPS 装置测定基板 10 的最表层的面

(测定 XPS 光谱时的利用 Ar 气体的溅射处理时间为 0min) 的原子浓度。其结果如图 6 所示。

[0121] <比较例 1 >

[0122] 在比较例 1 中,除了不进行上述<利用硅烷类气体的净化>以外利用与上述实施例 1 同样的方法,测定未形成有硅膜的上述基板 10 的成膜面的碳原子浓度。其结果如图 4 所示。另外,图 4 中的 L31 ~ L35 分别是测定 XPS 光谱时的利用 Ar 气体的溅射处理时间为 0min、0.2min、1.2min、2.2min 和 12.7min 时的 XPS 光谱。另外,利用 XPS 装置测定基板 10 的最表层的面的原子浓度。其结果如图 6 所示。

[0123] <比较例 2 >

[0124] 在比较例 2 中,除了不将基板搬入室内而进行利用硅烷类气体的净化之后,将未形成有硅膜的基板搬入室内以外,利用与上述实施例 1 同样的方法,测定未形成有硅膜的上述基板 10 的成膜面的碳原子浓度。其结果如图 5 所示。另外,图 5 中的 L41 ~ L45 分别是测定 XPS 光谱时的利用 Ar 气体的溅射处理时间为 0min、0.2min、1.2min、2.2min 和 12.7min 时的 XPS 光谱。另外,利用 XPS 装置,测定基板 10 的最表层的面(测定 XPS 光谱时的利用 Ar 气体的溅射处理时间为 0min)的原子浓度。其结果如图 6 所示。

[0125] 如图 5 所示,在结合能为 283 ~ 287eV 的区域内,出现了来自 C - C 结合的峰值(以下记为“峰值_(C-C)”)。另外,由于随着在测定 XPS 光谱时的利用 Ar 气体的溅射处理时间变长而使峰值_(C-C)的峰值强度变低,因此可以说基板的成膜面上的碳来自在搬入室前本来附着在基板的成膜面上的碳(例如来自外部环境或者大气的碳)。

[0126] 关于峰值_(C-C)的峰值强度,图 4 的 L31 一方比图 5 的 L41 更低,图 4 的 L31 一方比图 3 的 L21 更高。因此,可知通过进行利用硅烷类气体的净化能够降低基板的成膜面的碳原子浓度。

[0127] 而且,关于峰值_(C-C)的峰值强度,图 3 的 L21 一方比图 5 的 L41 更低。因此,可知通过在搬入基板后进行利用硅烷类气体的净化,能够降低基板的成膜面的碳原子浓度。

[0128] 另外,如图 6 所示,基板的最膜面的碳原子浓度在实施例 1 中最低,在比较例 1 中最高。因此,在比较例 1 中,由于在清洗后的室内残留有大量碳,因此在搬入室内的基板上附着有这些碳。但是,在进行如实施例 1 所述的利用 SiH₄ 气体的净化时,被还原的氟以气相析出,其一部分与基板表面的碳结合而挥发并排出。

[0129] 本次公开的实施方式和实施例应认为仅是例示而已,不起限制作用。本发明的范围不是由上述说明定义而是由权利要求的范围定义,并且包含与权利要求的范围等同的含义以及范围内的所有变更。

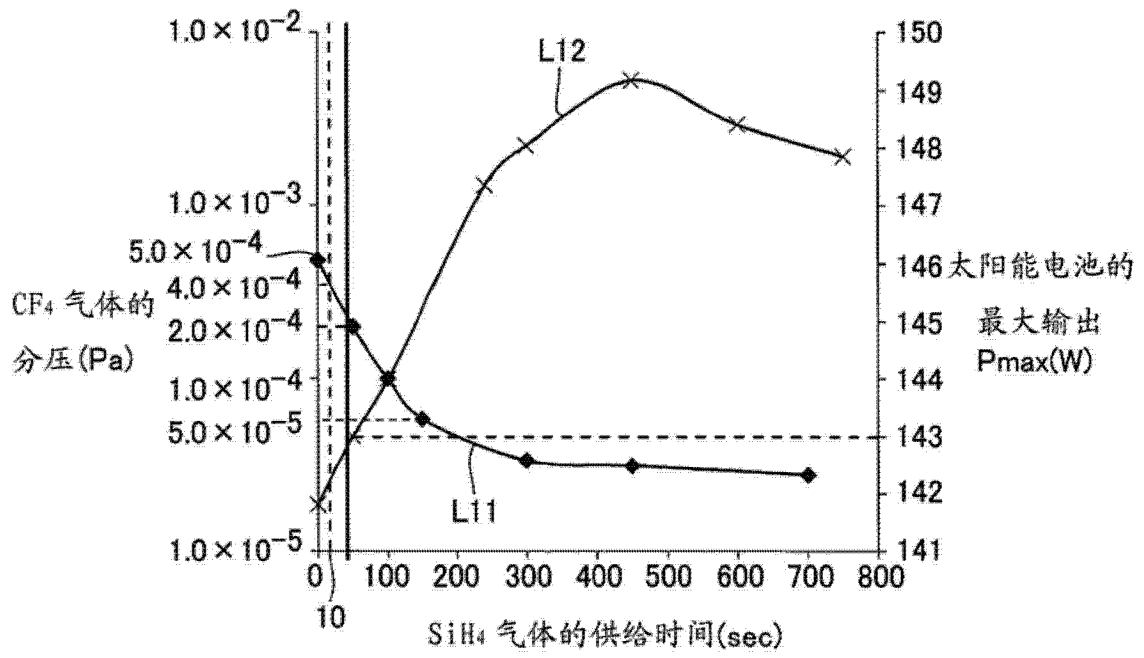


图 1

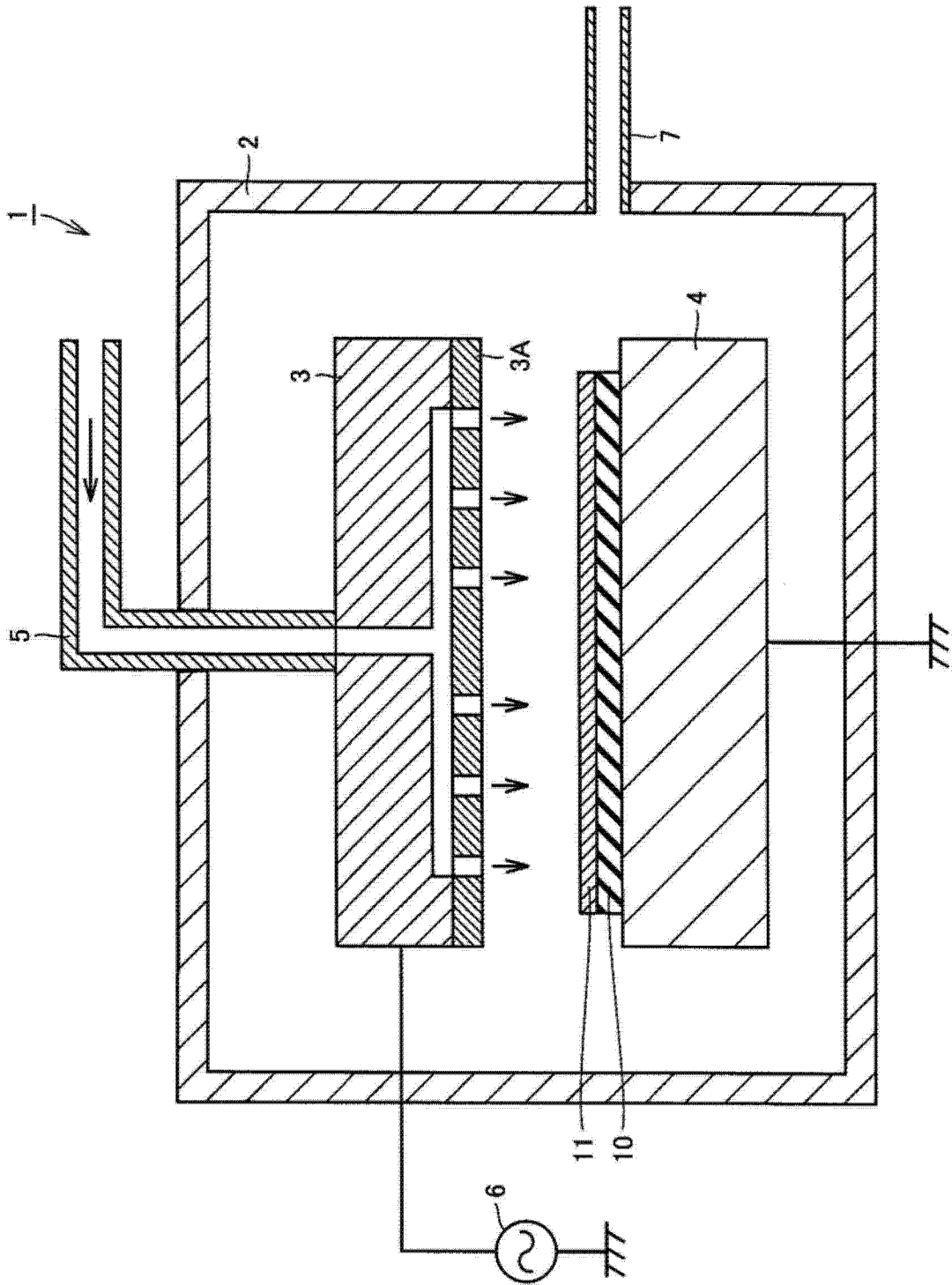


图 2

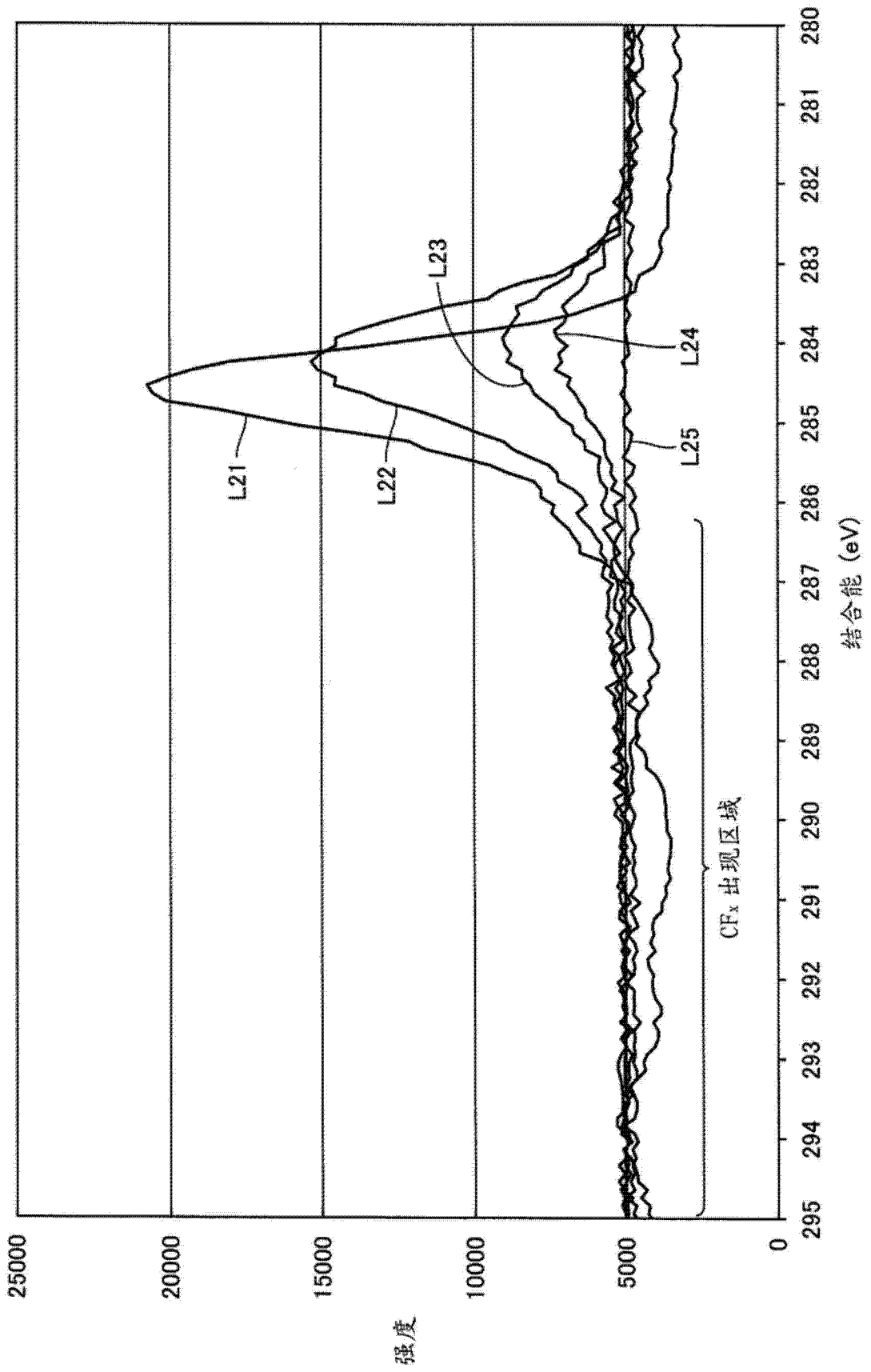


图 3

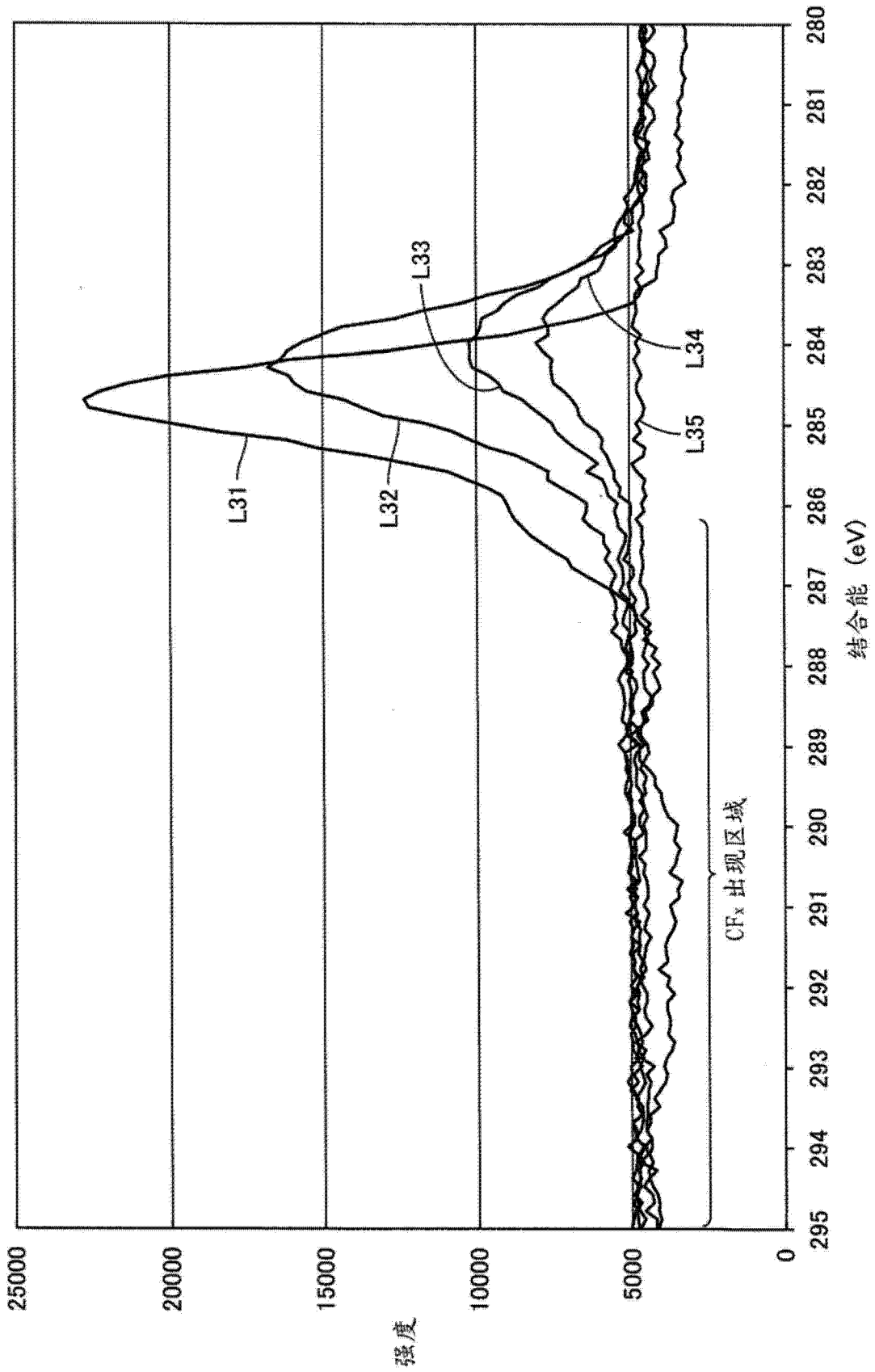


图 4

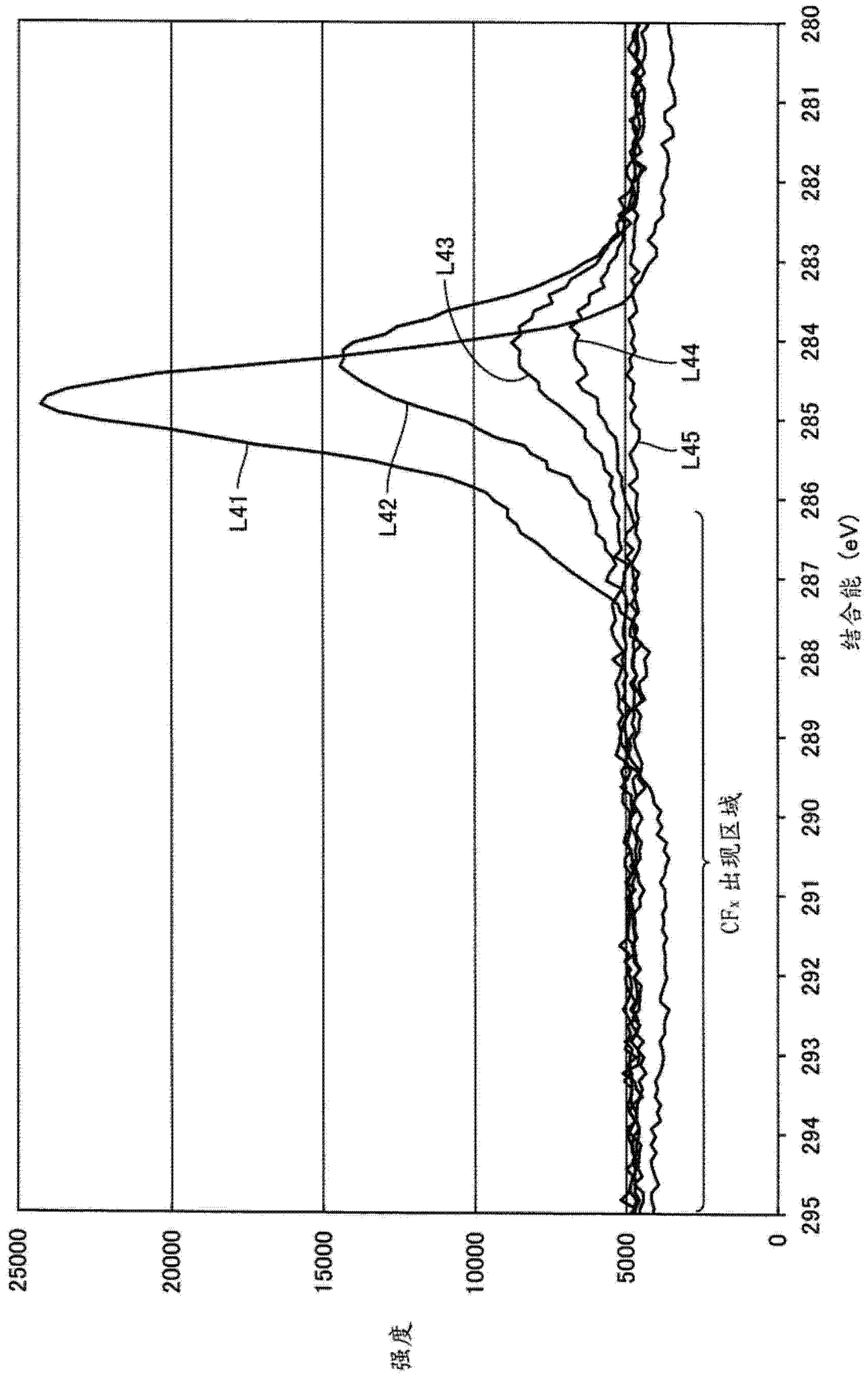


图 5

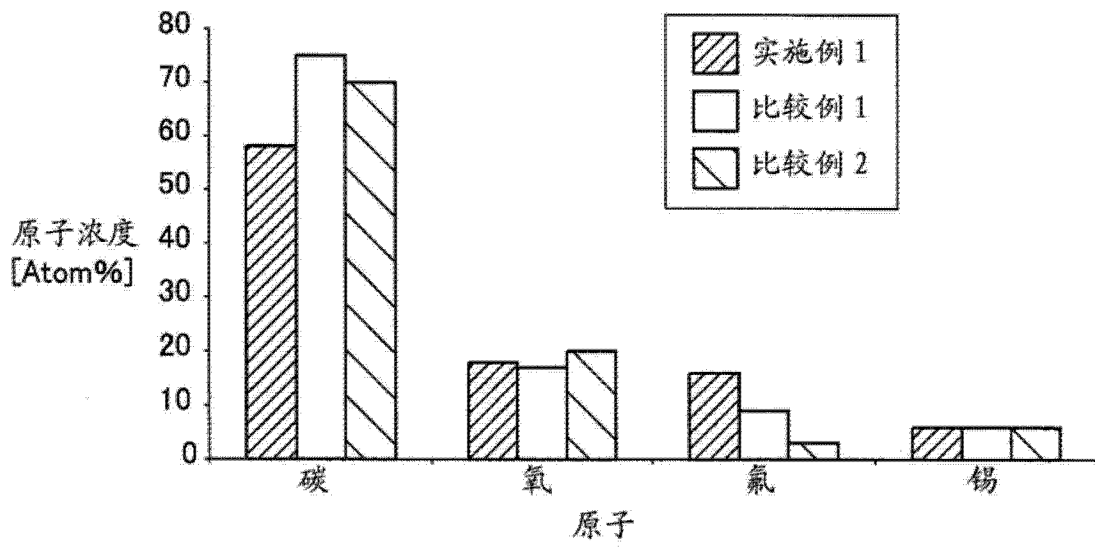


图 6