

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4249933号  
(P4249933)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 21/205 (2006.01)	HO 1 L 21/205
HO 1 L 21/302 (2006.01)	HO 1 L 21/302 2 O 1 A
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 X

請求項の数 45 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-103772 (P2002-103772)	(73) 特許権者	502122255
(22) 出願日	平成14年4月5日(2002.4.5)		ショット・ゾラール・ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2002-324761 (P2002-324761A)		ドイツ連邦共和国、63755 アルツェ
(43) 公開日	平成14年11月8日(2002.11.8)		ナウ、カールツァイスシュトラーセ
審査請求日	平成17年4月5日(2005.4.5)		4
(31) 優先権主張番号	10117416.0	(74) 代理人	100077861
(32) 優先日	平成13年4月6日(2001.4.6)		弁理士 朝倉 勝三
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	トーマス・クンツ
(31) 優先権主張番号	10143587.8		ドイツ連邦共和国、63755 アルツェ
(32) 優先日	平成13年9月5日(2001.9.5)		ナウ、デーゼルシュトラーセ 10
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	ヒルマール・フオン・カンペ
			ドイツ連邦共和国、61352 バード・
			ホンブルク、ヤコブレングフェルダール
			シュトラーセ 19

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物体の面の処理ないしは被覆のための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

物体の面と相互作用する層形成性又は反応性の粒子を含むガスを該面に作用させて行う物体の面の処理又は被覆のための方法において、物体の面を垂直線に対して角度  $\theta$  をなすように設定し、ガスが対流により該物体の面の底部区域から始まって、これに沿って流れるように、ガスを該面に導くとともに該物体の面が、該物体の面と平行又はおおむね平行に延びる縦境界面、底面、頂面及び側面を有する室の境界面であり、ガスがこの室の頂面区域に導入され、縦境界面及び底面に沿って導かれ、これら縦境界面及び底面に沿って流れる間に加熱されることを特徴とする方法。

【請求項2】

該物体は、太陽電池等の半導体部品の基板であり、該物体の面は、該基板の表面である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記室は直方体状の室である請求項1に記載の方法。

【請求項4】

該物体の面が垂直線となす角度  $\theta$  は  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】

ガスを物体の面に沿って層流として、又はおおむね層流として導くことを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項 6】

該物体の面が垂直線となす角度は、 $0^\circ < 60^\circ$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

物体の面に直接沿って流れるガスの一部を室から排出し、残りの部分を室内で循環させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

物体の処理又は被覆される面の温度  $T_2$  より低い温度  $T_1$  でガスを室に導入することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

室の縦境界面を冷却することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 10】

物体の面又は物体を赤外線放射器、マイクロ波により、又は誘導的に加熱することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 11】

ガスが室内で、物体の処理又は被覆される面に沿って層状に又はおおむね層状に流れる対流循環の形で流れることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 12】

ガスが重力に基づき縦境界面に沿って流れような温度で室の頂部区域に導入され、縦境界面区域で加熱され、次いで対流に基づき物体の面に沿って流れることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

## 【請求項 13】

ガスが重力に基づき縦境界面に沿って流れような温度で室の頂部区域に導入され、室の底部区域で加熱され、次いで対流に基づき物体の面に沿って流れることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 14】

炭化ケイ素含有層の析出のために、ガスとして  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  と、 $\text{H}_2$  及び  $\text{NH}_3$  の群の少なくとも 1 つとよりなるガス混合物 が物体の面に沿って流れることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 15】

窒化ケイ素含有層の析出のために、ガスとして  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$  と、 $\text{H}_2$  及び  $\text{NH}_3$  の群の少なくとも 1 つとよりなるガス混合物 が物体の面に沿って流れることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 16】

シリコン層の析出のために、 $\text{SiHCl}_3$  と  $\text{H}_2$  のガス混合物が物体の面に沿って層状に流れることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 17】

ジボラン、三塩化ホウ素、三塩化アルミニウム、塩化ガリウム又は塩化インジウムからなるドーピングガスを適当な配合率でガス混合物に添加することを特徴とする請求項 15 又は 16 に記載の方法。

40

## 【請求項 18】

ガラス基板の上に  $\text{CuInGaSe}_2$  層を形成するために、 $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  層を析出し、これに沿って  $\text{H}_2\text{Se}$  含有ガスを導くことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 19】

ガラス基板の上に  $\text{CuInGaSe}_2$  層を形成するために、 $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$  層を形成し、これに沿って  $\text{H}_2\text{Se}$  含有ガスを導くことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 20】

酸化スズ層を形成するために、四塩化スズ及び  $\text{H}_2\text{O}$  を含むガス混合物をガラス基板の上に導くことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 21】

50

酸化ケイ素層を形成するために、四塩化ケイ素及び $H_2O$ を含むガス混合物をガラス基板の上に導くことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項22】

シリコン層に沿って $POCl_3$ 含有ガスを導き、こうして形成された燐ガラス層を燐の拡散のために熱処理することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項23】

物体の面又はその上に被着された層をこれに沿って流れる $HCl$ 含有ガスにより除去することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項24】

物体の面又はその上に被着された層をこれに沿って流れる $HF$ 又は $HCl$ 含有ガスにより除去することを特徴とする請求項1に記載の方法。

10

【請求項25】

酸化ケイ素層をこれに沿って流れる $HF$ 含有ガスにより除去することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項26】

基板上にまず $SiC$ 又は窒化ケイ素含有層を基板温度 $900$  から  $2000$  の範囲の温度で $CVD$ （化学蒸着法）により析出し、こうして形成された層の上に周期律表 $III$ 族の元素をドーブしたシリコン層（ $p^+$ ）を被着し、続いてこれを融解して結晶させ、次に結晶領域を有する層に感光性シリコン層をエピタキシャル成長により被着することを特徴とする、半導体積層システムの製造のための請求項1に記載の方法。

20

【請求項27】

前記含有層は、 $SiC$ 及び窒化ケイ素を含有してなる請求項26に記載の方法。

【請求項28】

前記結晶領域は、 $0.1$  mmから $10$  mmの範囲の領域である請求項26に記載の方法。

【請求項29】

該基板は、シリコン、セラミックスの群からなる請求項26に記載の方法。

【請求項30】

前記 $SiC$ 又は窒化ケイ素含有層は、 $1200$  から  $1600$  の範囲の基板温度で $CVD$ により析出されてなる請求項26に記載の方法。

【請求項31】

周期律表 $III$ 族の元素をドーブしたシリコン層の融解の前に、その上に厚さ $0.1$   $\mu m$  から  $5$   $\mu m$  の範囲の酸化ケイ素層を被着し、融解の後に帯域熔融法で再結晶したこのドーブ処理シリコン層を、多結晶構造の結晶核層の形成のために、 $HF$  又は $H_2$ 含有ガスでエッチングして除去することを特徴とする請求項26に記載の方法。

30

【請求項32】

前記酸化ケイ素層の厚さは、 $1$   $\mu m$  から  $2$   $\mu m$  の範囲にある請求項31に記載の方法。

【請求項33】

$0.1 - 10$  mmの大きさの粒を有する多結晶構造の結晶核層の形成のために、該シリコン層を除去してなる請求項31に記載の方法。

【請求項34】

該シリコン層は、 $HF$  及び $H_2$ 含有ガスでエッチングして除去してなる請求項31に記載の方法。

40

【請求項35】

被覆又は処理のために必要な粒子を含むガスを作用させて物体の面（28）を被覆又は処理するために、頂面（26）、底面（24）、側面、被覆又は処理される該面及びこれと平行又はほぼ平行に延びる縦境界面（30）により画定された室（12）と、ガス入口及び出口（32、34）と、物体の面を加熱する少なくとも1個の熱源（52、54）とを具備する装置において、物体の面（28）が、室（12）の境界面であるとともに垂直線に対して角度  $\theta$  をなし、該角度  $\theta$  は、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$  の範囲にあり、ガス入口及び出口（32、34）が室（12）の頂部区域に配設され、ガスが室を貫流するときに対流によ

50

り該面（２８）に沿って導かれることを特徴とする装置。

【請求項３６】

前記物体は基板（４４）である請求項３５に記載の装置。

【請求項３７】

ガスが室（１２）の中で重力と対流によって導かれることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項３８】

面（２８）に対して垂直なガス出口（３４）の寸法が、面と相互作用するガス粒子がある拡散帯の幅の３倍以下であることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項３９】

前記ガス出口（３４）の寸法が、面と相互作用するガス粒子がある拡散帯の幅の１倍以下である請求項３８に記載の装置。

【請求項４０】

ガス出口（３４）が面（２８）のほぼ全幅にわたり、これと平行に延びていることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項４１】

物体（２０）の面（２８）が室（１２）の開口部を密閉することを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項４２】

入口（３２）が、物体の面（２８）に対して間隔をおいて延びる偏向部材（５６）によって、室（１２）から仕切られていることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項４３】

入口（３２）が、物体の面（２８）と平行又はほぼ平行な縦境界壁（３０）に対して間隔をおいて延びる偏向部材（５６）によって、室（１２）から仕切られていることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項４４】

出口（３４）が、物体の面（２８）に対して間隔をおいて延びる偏向部材（５６）によって、室（１２）から仕切られていることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【請求項４５】

出口（３４）が、物体の面（２８）と平行又はほぼ平行な縦境界壁（３０）に対して間隔をおいて延びる偏向部材（５６）によって、室（１２）から仕切られていることを特徴とする請求項３５に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、面と相互作用する小部分ないし粒子を含むガスを面に作用させて、物体の面、特に物体として半導体部品、例えば太陽電池の基板表面の処理ないしは被覆を行なうための方法に関する。また本発明は頂面、底面、側面、被覆又は処理される面及びこれと平行又はほぼ平行な縦境界面により画定された室と、ガス入口及び出口と、面を加熱する少なくとも１個の熱源とを具備し、被覆又は処理のために必要な小部分ないし粒子を含むガスを作用させて物体、例えば基板の面を被覆ないしは処理するための装置に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

処理すべき物体としての基板又はその面をＣＶＤ法（化学蒸着法）で被覆するために、種々の原理を適用することができる。例えばガス流を基板表面と平行に導くことが可能である。その場合基板は固定され又は移動される。基板表面に沿ってガスを導くことによりキャリアガスが急速に劣化する傾向がある。しかも固定された基板の場合は不均質な析出率、不均質な層厚並びに層厚及び層面の方向に不均一なドーピングが認められる。

【０００３】

基板を移動する場合は均質な層厚が得られるが、析出率は不均質である。また層厚の方向

10

20

30

40

50

に不均一なドーピングが認められる。

【0004】

オーバフロー形反応器では基板表面へ送られるガスが上から被覆面へ垂直に流れる。その場合基板表面が小さければ、均質な析出率を得ることができる。層厚及び層厚方向のドーピングに関し、又、層面にも均質性が認められる。ところが大きな面を被覆するときは、反応済みのガスの返送が問題であるから、オーバフロー形反応器で好成績が得られるのは比較的小さな基板面の場合だけである。

【0005】

大きな面の均質な析出を得るために、オーバフロー形反応器の原理に似たパンケーキ形反応器が利用される。このことは、被覆される面に対して流れが垂直であることを意味する。基板自体は熱いサセプタの上に配置されるから、これによってガス雰囲気が生じる対流によりガスの十分な混合と均質化が得られる。その結果、均質な析出率、均質な層厚並びに層厚及び層面方向に均質なドーピングが生じる。さらに被覆の際にサセプタを回転することによって、均質性を高めることができる。このような被覆方法が大きな面の処理に適し、再現性のある高品位なエピタキシャル層を生じるにしても、円板形のサセプタの穴を通して当該システムの中心部からガス供給が行われ、従ってウエハの被覆への応用に限られていることは欠点とみなさねばならない。

【0006】

上述の方法ならびに使用される反応器が文献、米国雑誌：Chemical Vapor Deposition for Microelectronics, Arthur Sherman, Noycs Publications, USA, 31-39頁150-174に見られる。

【0007】

良好な層厚均質性を得るために、被覆される基板を回転することによって不均質が方位方向に平均化されることが知られている。従って半導体分野のCVD法では基板が回転され、又は少なくとも移動される。その場合、回転は回転対称な基板と、正確に確定された形状及び適当な質量分布を有する基板支持体又はサセプタが前提である。

【0008】

水平CVD反応器、オーバフロー形反応器又はパンケーキ形反応器を使用する上記の技術では、基板は誘導的に又はランプで加熱されるサセプタの上にあるのが普通である。基板と相互作用する、しばしば栄養ガスと呼ばれるガスが基板の上であれば、層の析出及びそれとともに層の品質は温度上昇によるガスの対流に影響される。その場合、対流は乱れが大きく、不規則になる可能性がある。しかも熱いガスが、流入する冷たいガスと接触すると、気相に凝縮又は核形成が起こり、それがミストやダストを生じる。ところが層の上のダスト状の沈着物は成長するCVD層に欠陥をもたらす。また粒子は半導体技術及びソーラー技術で回避しなければならない欠陥をもたらす。

【0009】

本発明の目的は、処理される面の区域の、又は面に被着される被覆に関して、十分な平面的又は立体的均質性が得られるように、冒頭に挙げた種類の方法及び装置を改良することにある。また面を被覆するときに良好な効率、即ち十分な被覆率対ガス流量比が与えられなければならない。さらに簡単な処置によつて的確なガスの案内と流れが与えられなければならない。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

本発明によればこの問題は冒頭に挙げた種類の方法において、おおむね物体の面が垂直線に対して角度  $\theta$  をなすように設定され、該角度  $\theta$  は、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$  の範囲にあり、ガスが物体の面の底部区域から始まって、対流によりこの面に沿って流れるようにガスを導くことによって解決される。特に物体の面が垂直線に対してなす角度  $\theta$  が、 $30^\circ < \theta < 60^\circ$  の関係をもって傾斜するように構成されるのが望ましい。さらに層状の又はおおむね層状の流れが形成されるように、ガスを加熱し、かつ物体の面に沿って導くように構成

10

20

30

40

50

される。

【0011】

特に、本発明においては、物体の面が、この面と平行に延びる縦境界面、底面、頂面及び側面を境界として備えた、特に直方体状の室の境界面であり、ガスが頂面の区域で室に導入され、縦境界面と底面に沿って導かれ、その際加熱されるように構成される。こうして室内に到達するガスは、まず重力に基づき縦境界面に沿って流れ、次に底面に沿って導かれ、少なくとも処理又は被覆される面によって加熱され、その結果ガスは対流により面に沿って流れる。その場合、物体の面に直接沿って流れるガスの一部が室から排出され、残りの部分は室内で循環されるように構成される。この処置によって、面と相互作用する小部分ないし粒子に関して劣化したガスの一部が、反応室とも呼ばれる室から排出される。その場合、特に反応室から排出されるガスの一部は、ガス粒子が物体の面と相互作用する拡散帯の厚さの3倍未満の層厚を有することを提案する。物体の面に沿って層状に流れるガスのうち、粒子がまだ面と相互作用していない別の部分は、無秩序な濃度変化が起こらないように、室内で循環させることができる。排出された使用済みのガスは新しい冷ガスで補充される。冷ガスはスロットを経て循環ガスに補給することが好ましい。その場合循環する部分ガス流が同じく重力に基づき物体の面に平行に又はほぼ平行に延びる室の縦境界面に沿って「落下」することを保証するために、循環されるガスを冷たい新鮮なガスと混合し、ないしは縦境界面を冷却する。

10

【0012】

本発明によって先行技術に見られる欠点が回避されるとともに、大きな利点を得られる。これは使用済みのガスを反応の直後に反応室から排出すること、ガス循環による未使用ガスの利用の改善、さらには回転しない基板での析出率の均質性である。

20

【0013】

無回転の基板表面にガス流を水平に導く方法と比較して、より均質な析出率、それとともにより均質な層厚とドーピングが析出層に生じる。基板を回転させる公知の方法に比して析出層のより均質なドーピングが与えられる。また基板の回転をしないでよいから製造費が割安である。オーバフロー形反応器と比較して、大きな基板面で析出率、層厚及びドーピングに関して析出がより均質であるという利点が生じる。

【0014】

本発明においては、対流循環の利用に基づき、反応器の長方形の幾何学的形状、従って薄膜技術、光電池で、又は大型TFT（薄膜電界トランジスタ）画面の製造で必要な長方形の基板面を使用することができる。

30

【0015】

パンケーキ形反応器の場合は、熱い基板面が下側にあるため、重力に基づき小さなダスト粒子が沈着し、層に成長欠陥が生じるとすれば、本発明に基づきガスの上側に物体を配置することによりこうした欠陥をなくすことができる。

【0016】

物体自体の面を、例えば赤外線放射装置、マイクロ波により、ないしは誘導的にある範囲内で加熱することができるから、対流循環の形成のために物体から面に沿って流れるガスへ十分な熱を放出することができる。

40

【0017】

また室内に対流循環を形成することによって、処理又は被覆される面にほぼ相当する幅の低流速帯が生じ、処理面又はその上に形成される被覆の均質性に寄与する。

【0018】

また通過法で面を処理又は被覆することができるように、処理又は被覆される面に沿って層状に流れるガスと平行に物体を移動することが可能である。ガスに直接さらされる面より大きな面積の物体でも可能である。

【0019】

本発明をさらに発展させて、物体の上に炭化ケイ素ないしは窒化ケイ素含有層を析出するために、面と反応する $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ と $\text{H}_2$ ないしは $\text{NH}_3$ 又は $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SiHCl}$

50

3、 $\text{SiCl}_4$ と $\text{H}_2$ ないしは $\text{NH}_3$ のガス混合物を使用することも提案される。

【0020】

シリコン層の析出のために、 $\text{SiHCl}_3$ と $\text{H}_2$ のガス混合物を使用する。この使用するガス混合物に、例えばジボラン又は三塩化ホウ素又は三塩化アルミニウム又は塩化ガリウム又は塩化インジウムからなるドーピングガスを添加することも可能である。

【0021】

ガラス基板上に $\text{CuInGaSe}_2$ 層を形成するために、ガラス基板上に析出した $\text{Cu}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ga}$ 層に $\text{H}_2\text{Se}$ 含有ガスを作用させる。

【0022】

酸化スズ層の析出のために、本発明は温度 $400$  ないし $550$  でガラス基板に四塩化スズ及び $\text{H}_2\text{O}$ 蒸気からなるガス混合物を作用させる。酸化ケイ素層の析出のために、本発明は $400$  から $600$  までの温度においてシリコン基板又は $\text{Si}$ 被覆基板又は $\text{p}^+$ - $\text{Si}$ 結晶核層に $\text{SiCl}_4$ 及び $\text{H}_2\text{O}$ からなるガス混合物を作用させる。

10

【0023】

本発明の別の提案は、シリコン層に $\text{POCl}_3$ 含有ガスを作用させて燐ガラス層を形成し、次にこうして得た燐ガラス層を燐の拡散のために熱処理するものである。その結果燐が均質にドーブされたシリコン層が得られる。

【0024】

しかし層の形成だけでなく、面の処理及び面からの層の除去も本発明によって実現される。例えば $\text{HF}$ 含有ガスの沿層流によって物体の表面側の層を除去することができる。薄膜太陽電池の製造の際に発生し、再び除去しなければならない酸化ケイ素層は、例えば $\text{HF}$ 含有ガスの沿層流によって均一に除去することができる。また層と平行に流れてこれと反応する $\text{HF}$ ないしは $\text{H}_2\text{O}$ 蒸気含有空気によって、酸化ケイ素層を均一に除去することができる。最後に、特に酸化ケイ素層を温度 $T_3$  ( $T_3$   $000$  )で $\text{H}_2$ 含有ガスの沿層流で還元し、それによって除去するようにした。

20

【0025】

被覆又は処理に必要な小部分ないし粒子を含むガスを、物体としての例えば基板に作用させてその面を被覆ないしは処理するための冒頭に挙げた種類の本発明の装置は、処理ないしは被覆される物体の面が室の境界面であり、垂直線に対して角度  $\theta$  をなし、その角度が $0^\circ < \theta < 90^\circ$  の範囲にあり、ガス入口及びガス出口が室の頂部区域に配設され、ガスが室を貫流するときに対流によって物体の面に沿って導かれることを特徴とする。その場合、特にガスが室内で重力と対流により、物体の面に沿って層状に又はおおむね層状に流れる構成が提案される。

30

【0026】

ガス出口自体は面の全幅又はほぼ全幅にわたって面と平行に延び、こうしてスロット状に形成されるようにした。本発明はとりわけガス出口の寸法の寸法がスロット幅 $d$  ( $d$   $3D$ )を有するものとする。ここに $D$ は面と相互作用するガスの元素の拡散帯の幅である。特にスロット幅 $d$ は $d$   $D$ となるように構成した。すなわち、ガス出口の寸法が拡散帯の幅の3倍以下とされ、特に拡散帯の幅とおおむね等しいか、又はその1倍以下が望ましい。

40

【0027】

ガス入口を物体の面と平行又はほぼ平行な縦境界壁の区域に配設し、同じくスロット状の構造を選定することが好ましい。

【0028】

室内で流れるガスが対流循環を形成するように、物体の面、即ち縦境界面及び好ましくはこれに垂直な頂面及び底面を互いに整列し、ないしはこれらの面を加熱することが好ましい。

【0029】

また処理又は被覆される物体の面が室の開口部を特に密封するように構成されている。また気体の侵入を排除するために、室自体が外界に対して僅かな過圧を有することができる

50

。

## 【0030】

本発明に係る装置を使用して半導体系を製造するために、本発明は次の工程段階を特徴とする。即ち

- 室内で基板温度  $T$  ( $900^\circ < T < 2000^\circ$ 、特に  $1200^\circ < T < 1600^\circ$ ) で CVD による、SiC ないしは窒化ケイ素含有層の例えばシリコン、セラミックス又は黒鉛からなる基板への析出、
- 周期律表 III 族の元素をドーブしたシリコン層 ( $p^+$ ) の室内での形成、
- ドーブしたシリコン層の融解及び結晶化 (場合によっては室外で) 及び
- III 族元素をドーブし、粒度  $0.1$  ないし  $10\text{mm}$  の粒を有する多結晶シリコン層 ( $p$ ) と感光性シリコン層 ( $p$  層) のエピタキシャル成長。

10

## 【0031】

また適当に製造された積層システムないし積層系に  $n$  ドープ層、導電性正面接点ないしは反射防止層を被着し、その際末端の層も反射防止層も室内で形成することができる。

## 【0032】

また  $p^+$  層の結晶化の前にその上に厚さ  $0.1$  ないし  $5\mu\text{m}$ 、好ましくは  $1$  ないし  $2\mu\text{m}$  の酸化ケイ素層を形成し、次いで  $p^+$  層を融解し、特に帯域溶融法で再結晶することができる。その場合粒度  $0.1$  ないし  $10\text{mm}$  の粒の多結晶構造の結晶核層を露出して、その上に  $p$  層をエピタキシャルに析出するために、結晶化の後に酸化物層を HF ないしは  $\text{H}_2$  含有ガスで除去する。

20

## 【0033】

本発明のその他の詳細、利点及び特徴は、特許請求の範囲の記載ならびに上述の説明に加えて下記の図面を参照しての本発明の好適な実施例でも明らかである。

## 【0034】

## 【発明の実施の形態】

物体の面、特に基板表面の被覆又は処理のために、図面に見られる各図の説明に基づいて本発明の実施形態が説明される。ここにおいて、シリコンの析出のために、とりわけ CVD 法が取り上げられる。しかし、本発明はこれに限定されるものではない。物質を析出する代わりに、例えば乾燥処理に関連して行われるように、既存の層の化学変化又は物理的变化を行うこともできる。既存の層の化学的変態も本発明方法で実現することができる。

30

## 【0035】

本発明の重要な特徴は、処理又は被覆される面と相互作用する元素を含むガスが室 (以下、反応室と呼ぶ) へ導かれ、キャリアガス又は栄養ガスとも呼ばれるガスが対流により面に沿って導かれ、その際層流が形成されることに見られる。

## 【0036】

図 1 に反応器の形態をなす装置 10 のごく概要が示されている。その内室 12 に矢印 14 に沿って流れるガスが導かれる。反応器 10 は図示しない側壁のほかに底壁 16、頂壁 18、支壁 20 及びこれと平行又はほぼ平行に延びる縦側壁 22 によって画定される。支壁 20 が基板であって、その室内側がガス又はガス中にある元素と相互作用、例えば反応することも可能である。支壁 20 自体を基板として形成することもできる。当該の隔壁 16、18、22 が図示されている限り、反応器 10 の内室 12 は底面 24、頂面 26、基板面 28 及び縦境界面 30 によって画定される。

40

## 【0037】

頂壁 18 にガス入口又は進入口 32 とガス出口又は退出口 34 が設けられている。ここにおいて、入口 32 は縦側壁 22 の区域に、出口 34 は基板面 28 の区域にある。

## 【0038】

本発明によれば、基板面 28 が垂直線に対して、好ましくは、 $0^\circ$  と、殆ど約  $90^\circ$  の範囲内の角度  $\theta$  を描くように設定され、反応器 10 は垂直線又は水平に対して傾斜している。換言すれば、反応器 10 は水平に対する角度  $\theta$  が  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  の関係にある。

## 【0039】

50

反応器 10 の種々の傾斜位置のごく概要が図 2 及び 3 で明らかである。

【 0 0 4 0 】

入口 3 2 を経て好ましくは冷たいガスが反応室 1 2 に流入し、重力に基づき縦側面又は境界面 3 0 に沿って底面 2 4 に到達し、ここでガスが方向を転じ、次に基板面 2 8 へ導かれ、これに沿って流れる。ところがガス又はその元素がすでに基板面 2 8 と相互作用したガス部分、即ち被覆の場合は元素が基板面 2 8 にすでに析出されたガス部分だけが排出されるように、出口 3 4 は基板面 2 8 から間隔をおいて配設され、又は基板面 2 8 からある範囲まで伸張する。基板面 2 8 又は基板はガスの入口温度  $T_i$  より高い温度  $T_s$  に熱せれているから、縦境界面 3 0 及び底面 2 4 に沿って流れる間にガスの加熱が起こり、その結果ガスは対流に基づき基板面 2 8 に沿って流れ、層流が形成される。従って基板面 2 8 の被覆の場合は、基板面 2 8 に析出される元素に関して劣化したガス層 3 8 が基板面の近傍、即ち成層区域ないしゾーン 4 0 に形成される。この成層区域 4 0 は出口 3 4 を経て排出され、一方、成層区域 4 0 の外部に残るガス部分は、基板面 8 に析出し得る元素の濃度及び組成が入口 3 2 から流入するガスにほぼ相当する。

10

【 0 0 4 1 】

特に図 1 および 2 に記載した矢印で明示するように、反応室 1 2 を貫流するガスは対流循環を形成し、その際基板面 2 8 に沿って層流が生じる。

【 0 0 4 2 】

基板又は基板面 2 8 は流れるガスの上側に配置されているから、より大きな粒子が被覆される基板面 2 8 に到達することが防止される。基板の温度がその他の隔壁 1 6、1 8、2 0 の温度及び入口 3 2 から供給されるガスの温度に少なくとも等しく、特にそれより高いことから別の利点が生じる。その場合基板を反応ガスの上側に配置したことは、安定したガス流、即ち基板面 2 8 に沿った所望の層状の経過を保証する温度分布をもたらす。

20

【 0 0 4 3 】

換言すれば、均質な析出率を得るために、対流の性質を被覆方法のために計画的に利用するのである。同じことが処理、例えば基板からの層の除去にも当てはまる。

【 0 0 4 4 】

入口 3 2 から供給されるガスは冷たく、とりわけ重力に基づき縦境界壁 3 0 に沿って底部へ流れる。このために、縦側壁 2 2 及び反応器 1 0 は傾斜していなければならない。この場合、垂直線に対する傾斜角度は  $0^\circ$  ないし  $80^\circ$  の範囲であり、ここにおける傾斜角度は  $0^\circ$  をも含むものであり、又、水平に対する傾斜角度は  $90^\circ$  ないし  $10^\circ$  の範囲であることが好ましい。

30

【 0 0 4 5 】

縦境界面 3 0 に沿って流れる間にガスが徐々に加熱される。次に底面 2 4 に沿って方向転換が行われ、最後にガスは基板面 2 8 に沿って対流に基づき頂面 2 6 の方向へ上向きに流れる。こうしてガスは予め加熱された上で、基板面 2 8 に沿って導かれる。ガスは熱い基板に接して流れることにより、幅数センチメートルないし 10 センチメートルのゾーンの内部で加熱されるから、こうして対流循環の形成ための浮揚力と駆動力が与えられる。これに基づき基板面 8 に密接した熱ガスの通過流が生じる。その結果基板面 2 8 の近傍で化学反応が起こる。このことから被覆率と歩留に関して利点が生まれる。基板の傾斜は流れを促進し、傾斜角度の増大につれて速度が増加する。

40

【 0 0 4 6 】

ガスが基板に沿ってますます熱くなり、それとともに流速がますます増加することにも触れておかなばならない。これによって劣化効果が補償される。

【 0 0 4 7 】

前述のようにガス出口 3 4 は基板面 2 8 の直近に通っており、基板面 2 8 と平行なスロット状の幾何学形状が選定されている。こうして使用済みのガスは基板面 2 8 に沿って通過した直後に排出することができる。その場合出口 3 4 又は出口スロットの幅又は基板面 2 8 との間隔は、栄養成分に関して劣化したガスだけが排出されるように選定されている。そこで基板又は基板面 2 8 から大きな間隔で基板面に沿って流れ、従って未使用の熱せら

50

れたガスは頂面 2 6 に沿って入口 3 2 へ流れ、そこで新たに供給されたガスと混合される。これによって歩留が高められる。同時に基板面 2 8 に沿った濃度勾配が減少する。

【 0 0 4 8 】

基板面 2 8 に沿って流れ、基板面 2 8 と相互作用する元素の拡散帯に相当する幅を有するガス層を排出することができるように、出口 3 4 のギャップ幅を選定しなければならない。

【 0 0 4 9 】

このことを図 1 で基本的に明らかにする。成層区域 4 0 又は反応室 1 2 に通されたガスが栄養成分に関して劣化している層は、出口 3 4 から排出される。残りの部分は循環して流れ、こうして対流循環に従う。

【 0 0 5 0 】

循環して流れる未使用のガスによって、反応室 1 2 の成層区域 4 0 又は拡散帯の前方に極めて均質な組成のガス混合物が生じる。こうして未使用の材料が絶えず補給される。このことは析出率の均質化をもたらす。同時に「反応速度低下」帯が発生しないように、少なくとも底面 1 6 又は基板面 2 8 の区域でガスを十分に加熱することが保証される。拡散層又は成層区域 4 0 に層流が得られることを保証する均一な温度分布を生じるために、場合によっては基板面 2 8 の区域でガスをさらに加熱しなければならない。

【 0 0 5 1 】

基板 4 4 上にシリコン層を析出する本発明の第 2 の実施形態としての装置 4 2 が図 3 に示されている。ここにおいて、装置 4 2 は基本的に図 1 の装置に相当するから、同じ部材には同じ参照符号を使用する。

【 0 0 5 2 】

図 1 の実施形態と異なり、図 3 では反応室 1 2 の密封のために石英ガラス板 4 1、4 3 の二重壁構造が設けられている。縦側壁 2 2 の石英ガラス板 4 1 と外側の石英ガラス壁 4 8 の間の間隙は通路 4 5 をなし、ここを不活性ガス例えば  $N_2$  ガスが貫流することができる。間隙の掃気によって、反応室 1 2 の反応産物に原因する壁面付着物が石英ガラス板 4 3 から取り除かれる。さらに背面側では基板 4 4 に沿って冷却路 4 6 が通っており、ここでも例えば  $N_2$  ガスが貫流することができる。冷却路 4 6 の外側は石英ガラス板 4 3 によって画定される。赤外線又は熱線が透過することができる石英ガラス壁 4 8、5 0 が縦側壁 2 2 又は基板 4 0 に沿って延びている。さらに石英ガラスからなる隔壁 4 8、5 0 に沿って例えば電灯の形の熱源 5 2、5 4 を配設することができる。底壁 1 6 と頂壁 1 8 は特殊鋼からなる。

【 0 0 5 3 】

加熱装置 5 2、5 4 によって基板 4 4 を 9 0 0 ないし 1 6 0 0 に加熱することができる。放射が石英ガラス壁 4 8、5 0 を通って反応室 1 2 に到達する。その場合窓とも呼ばれる石英ガラス壁 4 8、5 0 は、冷却路 4 4、4 6 を流れる冷ガスによって約 9 0 0 以下に冷却される。反応室 1 2 自体は石英ガラスで内張りされており、上側 - 図では左側 - の面は基板面 2 8 からなる。このために基板 4 4 を反応室 1 2 の適当な保持具に配置することができる。その場合いわば通過法でシリコン層を基板上に被着するために、基板 4 4 を図平面の中へ又は図平面から外へ移動することができる。

【 0 0 5 4 】

被覆のために水素(約 2 0 ないし 2 0 0 0 s l m)とトリクロルシラン(約 1 ないし 2 0 0 s l m)の混合物のガスが大気圧で入口 3 2 から導入される。

【 0 0 5 5 】

図 3 の原理図で明らかのように、入口 3 2 又は出口 3 4 の配置は見掛け上、図 1 の配置と異なる。即ち入口 3 2 及び出口 3 4 は頂壁 1 8 に沿って延びる偏向板 5 6 の下に配設されている。その場合偏向板 5 6 は、基板側又は縦境界面側でそれぞれギャップ 5 8、6 0 が生じる所まで、頂壁 1 8 に沿って延びている。ギャップ 5 8、6 0 は図 1 の寸法及び配列 1 0 の入口 3 2 又は出口 3 4 に相当する。こうして同じく基板面 2 8 に直接沿って流れ、栄養成分に関して劣化したガス分だけが反応室 1 2 から排出される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

なお反応室 1 2 は大気に対して過圧を有することができることに触れておかねばならない。

## 【 0 0 5 7 】

次に本発明を別の実施例で明らかにする。

## 【 0 0 5 8 】

大型基板の上の Si 層の CVD 析出

好ましくは黒鉛又は場合によっては黒鉛含有セラミックスからなり、もしくは黒鉛を含む基板 4 4 をまず図 3 に従って反応室 1 2 に通す。その際温度約 1 0 0 0 ないし 1 2 0 0 に加熱される。トリクロルシランと H<sub>2</sub> からなる冷たい反応ガスがガス入口 3 2 及びギャップ 6 0 を通り、縦境界面 3 0 に沿って反応室 1 2 へ導かれる。縦境界面 3 0 と底面 1 6 に沿って流れる間にガスが加熱され、こうして浮揚させられることにより、反応室 1 2 の中对流が起こり、その結果ガスが基板面 2 8 に沿って流れるから、基板 4 4 の上にシリコン層が析出される。

10

## 【 0 0 5 9 】

本例では反応室 1 2 の高さ H は約 4 0 0 mm、反応室 1 2 の幅は約 2 0 0 mm である。

## 【 0 0 6 0 】

ガスは成層区域 4 0 に相当する狭いゾーンの中で反応によって消尽される。標準圧下で幅約 1 ないし 2 cm のこのゾーンは基板の頂部区域の出口ギャップ 5 6 から排出され、その際反応ガスゾーンの幅に合わせてギャップ幅を設定することができる。基板 4 4 を傾けて配置したことにより、乱流及び未使用ガスと使用済みガスの混合が抑制され、不要の生成物は簡単に逃失することができる。

20

## 【 0 0 6 1 】

ゾーン（成層区域 4 0）の下側の区域には、偏向板 5 6 により縦境界壁 3 0 側へ転向される未使用ガスがある。同時に偏向板 5 6 に沿って冷却が起こり、さらに入口 3 2 又はギャップ 6 0 から反応室 1 2 へ導入される冷たい新気の混入によって、重力に基づき縦境界面 3 0 に沿ってガスの「落下」が起こる。続いて同様な循環が始まる。即ち反応室 1 2 の中に形成される対流循環によって未使用ガスが基板面 2 8 に沿って導かれ、基板面 2 8 の上に所望のシリコン層を形成する。

## 【 0 0 6 2 】

ガスの不断の更新により成層区域 4 0 の前方の室内に極めて均質な濃度の区域が発生するから、全基板面 2 8 にわたって均質な析出率が保証される。なお実験が明らかにしたところでは、析出率は安定しており、広い範囲で傾斜角度 に左右されない。角度 は 1 0 ° ないし 9 0 ° の範囲にあることが好ましく、図 4 が明示するように特に 6 0 ° 9 0 ° の範囲で、すこぶる均質となる。従ってこの角度範囲で安定な、即ち角度に比較的依存しない被覆率が得られる。

30

## 【 0 0 6 3 】

そこで水平に対する傾斜角度 に関連して、析出率（毎分 μm）と基板 4 4 の底部側縁端部からの間隔との関係を作図した。基板 4 4 として、底壁 1 6 と頂壁 1 8 の間隔に相当する 4 0 0 mm の長さの基板を利用した。底壁 1 6 からの僅かな間隔の後には析出率がほぼ一定であることが分かる。ただ傾斜角度 が 0 ° のときだけは対流循環が発生しない。このため不安定が生じる。

40

## 【 0 0 6 4 】

前述の例に従って被覆した基板 4 4 は、例えば長さ 1 0 0 mm の底部側縁端区域（CVD 析出の始端）を除き、均質な被覆を有する。

## 【 0 0 6 5 】

Si 薄膜太陽電池のための半導体系の CVD 析出

本発明に係る方法又は当該の装置によって、基本的に図 5 で明らかな結晶質シリコン薄膜太陽電池のための半導体積層システムないし積層系を製造することができる。積層システムは、好ましくは黒鉛又は黒鉛含有セラミックスからなり、もしくは黒鉛を含む基板 6 2

50

からなる。積層システムのベースは基板62、導電性SiC背面接点領域64又は代案と集積形配線の薄膜ソーラモジュールの場合は電気絶縁性中間層、粗大結晶粒構造を有する高ドーブシリコン結晶核層及びその上にエピタキシャル析出した感光性シリコン層68で構成される。当該の積層システムによって結晶シリコン技術で周知の種類の太陽電池を製造することができる。その場合MIS(金属-絶縁体半導体)逆転層太陽電池も、テスト構造としてpn接合を有する太陽電池も使用することができる。pn接合即ち拡散エミッタ70、金属正面グリル72及び反射防止層74の別の積層構造を有する太陽電池を図5に例示する。

#### 【0066】

図5の積層システムを製造するために、本発明の学説により次の一連のプロセスが実施される。即ち

- 基板の製造
- 中間層(SiC又は窒化ケイ素もしくは両成分の金属混合物)のCVD析出
- p<sup>+</sup>-Si結晶核層のCVD析出
- SiO<sub>x</sub>保護層の被着
- p<sup>+</sup>-Si結晶核層の晶出
- SiO<sub>x</sub>保護層の除去
- 光電池活性Si層のエピタキシャル成長(CVD)
- 太陽電池構造(例えばMIS-IL法、pn法)

#### 【0067】

詳細には、プロセスは次のように行われる。

##### a) 中間層

一辺の長さ100mmないし1000mm、好ましくは300mmないし500mmで好ましくは黒鉛からなり、又は黒鉛を含み、又は黒鉛含有セラミックスからなる基板を基板温度約1300ないし1600に加熱する。その間にメチルトリクロルシランとH<sub>2</sub>からなる反応ガスの一部がガス入口32、60から反応室12に導入される。前述の機構に従って対流循環、及びそれに関連して拡散ゾーン(成層区域40)と循環する未使用ガスのゾーンが形成される。こうしてSiC層64が基板62の上に析出される。

#### 【0068】

少量の窒素の添加によって導電性の窒素ドーブSiC中間層を作ることができる。層厚は1μmないし100μm好ましくは30μmないし50μmである。

#### 【0069】

基板を1200に加熱し、さらにクロルシランとNH<sub>3</sub>からなる反応ガスを大気圧下で40ないし100mbarの低圧で導入すれば、窒化ケイ素層が析出される。低圧で2つの物質の組合わせから、SiCと窒化ケイ素を含む層材料混合物を作ることができる。層(SiC、窒化ケイ素又は材料混合物)は電気絶縁性中間層及び汚染に対する防壁をなす。窒素ドーブSiCで導電性中間層を作ることができる。層厚は1μmないし100μm、好ましくは30μmないし50μmである。

#### 【0070】

##### b) 結晶核層

前記のSiC中間層64の上に、ホウ素を多量にドーブしたSi層(p<sup>+</sup>-Si)を析出する。そのために上記の温度及びガス流量のパラメータを使用する。基板温度は約1000ないし1200、好ましくは1100でなければならない。反応ガスはトリクロルシラン及びH<sub>2</sub>からなり、BCl<sub>3</sub>が添加される。こうして作られた層は1μmないし100μm、好ましくは30μmないし50μmの厚さを有する。

#### 【0071】

反応室12でCVD法で析出したp<sup>+</sup>-Si層を厚さ0.1μmないし5μm、好ましくは2μmの酸化ケイ素又は窒化ケイ素層で覆う。次に高ドーブSi層を反応室の外で融解し、帯域溶融法(ZMR=zone melting and recrystallization)で横から晶出する。こうして数百μmないしcm領域の粒度が得られる。晶

10

20

30

40

50

出層は結晶核層 66 をなす。保護層は、溶融物が収縮して滴になることを防止する。結晶化の後に酸化ケイ素又は窒化ケイ素層をエッチングして除く。これも同じく反応室 12 の中で実施することができる。

【0072】

c) 光電池活性 Si 層

こうして作られ晶出した結晶核層 66 の上に約  $1 \cdot 10^{16}$  ないし  $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のホウ素をドーブした Si 層 68 をエピタキシャル析出する。これも反応室 12 の中で行うことができる。Si 層 68 は薄膜太陽電池のベースとしての光電池活性層をなす。エピタキシャル層 68 の厚さは  $2 \mu\text{m}$  ないし  $100 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $15 \mu\text{m}$  ないし  $30 \mu\text{m}$  である。 $15 \mu\text{m}$  以下の厚さの場合は、高い効率を得るためにエピタキシャル層の背面で良好な光反射が必要である。

10

【0073】

d) 太陽電池プロセス

太陽電池の製造のために、前述の積層システムないし積層系 62、64、66、68 の上に厚さ約  $0.1 \mu\text{m}$  ないし  $0.5 \mu\text{m}$  の燐ドーブ Si 層 70 を拡散させる。その上に正面グリル 72 又は透明な電極及び  $\text{TiO}_2 / \text{MgF}$  又は SiN 等からなる厚さ約  $80 \text{ nm}$  の反射防止層 74 を被着する。こうして基本的に図 5 で明らかな薄膜太陽電池が成立する。絶縁性基板 62 が利用され、又は少なくとも層 64 が電気絶縁性に作られている限り、太陽電池を集積方式で配線することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【図 1】物体の面の処理又は被覆のための本発明の第 1 の実施形態の装置を示す概要図である。

【図 2】図 1 に示す装置を垂直線に対して、(a) 及び (b) で異なる角度状態を示す説明図である。

【図 3】図 1 に対応する本発明の第 2 の実施形態の装置の概要図である。

【図 4】面の上の析出率と面の傾斜角度との関係を表すグラフである。

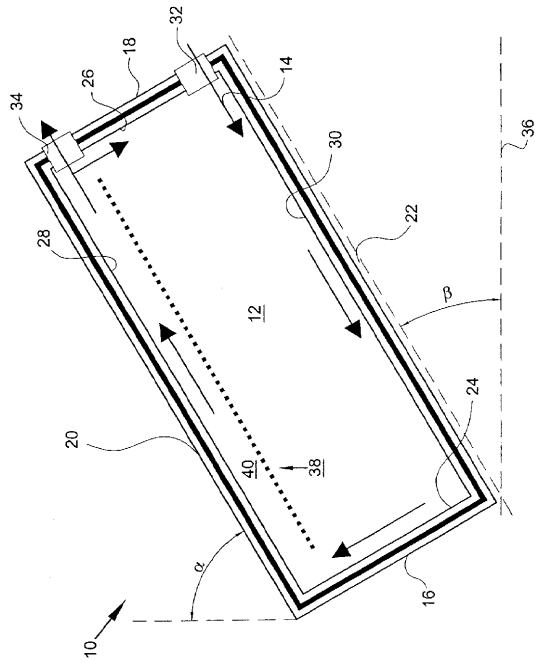
【図 5】c-Si 薄膜太陽電池の層構成を示す図である。

【符号の説明】

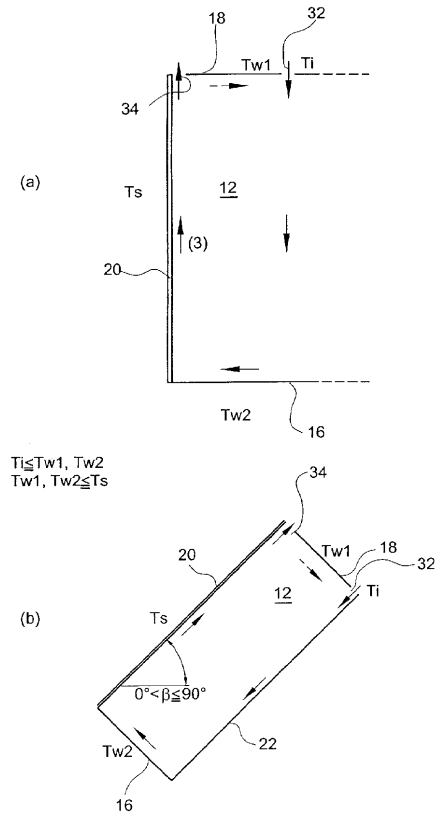
12	室、反応室
24	底面
26	頂面
28	物体の面、基板の面
30	縦境界面
32	ガス入口
34	ガス出口
44	基板
52	熱源
54	熱源

30

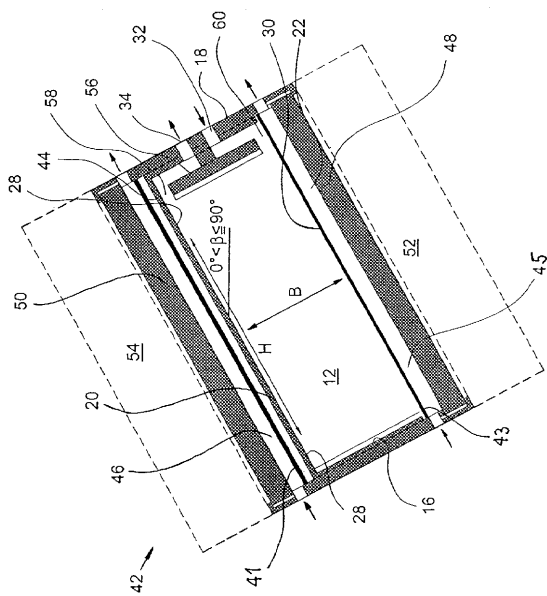
【図1】



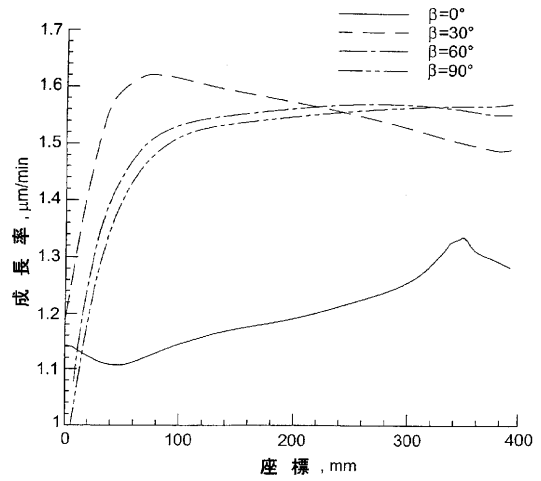
【図2】



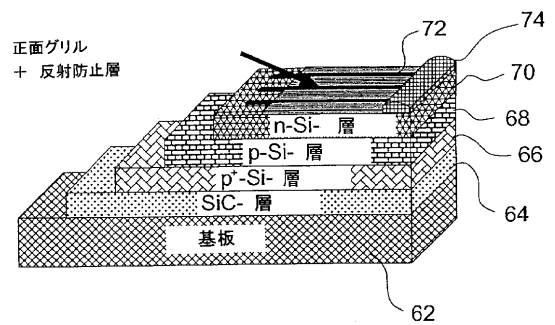
【図3】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

審査官 大塚 徹

- (56)参考文献 特開平01-122994(JP,A)  
特開平11-035391(JP,A)  
特開平11-195648(JP,A)  
特表平08-510359(JP,A)  
特開平02-017639(JP,A)  
特開平06-204135(JP,A)  
特開平11-040540(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205

H01L 21/302

H01L 31/04