

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01L 21/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00108219.1

[43]公开日 2000 年 11 月 8 日

[11]公开号 CN 1272682A

[22]申请日 2000.4.30 [21]申请号 00108219.1

[30]优先权

[32]1999.4.30 [33]JP [31]124744/1999

[32]2000.4.24 [33]JP [31]122569/2000

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 近江和明 中川克己 佐藤信彦

坂口清文 柳田一隆 米原隆夫

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

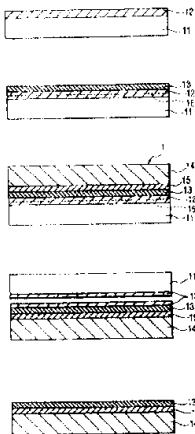
代理人 马 浩

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 11 页

[54]发明名称 分离合成件的方法和用来生产薄膜的过程

[57]摘要

为了在分离层中的固定位置处引起裂纹,一种分离合成件的方法包括步骤:在合成件内部形成一个分离层;在分离层内部形成一个其中平面应力已经集中产生到不会由平面应力引起分离的程度的应力上升层;及增大平面应力以在应力上升层中引起裂纹,由此分离合成件。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种分离合成件的方法，包括步骤：

形成合成件内的一个分离层；

在分离层内形成一个其中平面应力集中产生到不会由应力引起分离的程度的应力上升层；及

增大平面应力以在应力上升层中引起裂纹。

2.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述应力上升层形成在分离层内，从而分离层表示至少两个偏离基准波峰、且波峰之间的距离为 0.01 度或更大的 X 射线衍射波峰。

3.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中在所述应力上升层内的平面应力是 1×10^7 dyne/cm² 或更大。

4.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过在所述分离层中形成多个区域，形成所述应力上升层，多个区域在所述分离层内部具有彼此相差 -0.1 cm⁻¹ 或更大的量的 Raman 光谱测定法波峰位移。

5.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述分离层表示至少两个偏离基准波峰、且波峰之间的距离为 0.01 度或更大的 X 射线衍射波峰，并且其中平面应力是 1×10^7 dyne/cm² 或更大。

6.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述分离层具有微腔。

7.根据权利要求 6 所述的分离合成件的方法，其中具有微腔的所述分离层包括由阳极氧化形成的多孔层。

8.根据权利要求 1 至 5 任一项所述的分离合成件的方法，其中所述分离层包括多个具有彼此不同孔隙度的多孔层。

9.根据权利要求 1 至 5 任一项所述的分离合成件的方法，其中所述分离层包括多个具有彼此不同孔隙度的多孔层，并且所述应力上升层形成在多个多孔层中的一个高孔隙度多孔层中。

10.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述应力上

升层具有 2 微米或更小的厚度。

11.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述应力上升层具有 0.1 微米或更小的厚度。

12.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过把流体喷射到形成在合成件的侧表面处的凹槽或窄缝隙，增大平面应力以分离合成件。

13.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过把一个楔形物插入到形成在合成件的侧表面处的凹槽或窄缝隙，增大平面应力以分离合成件。

14.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过把振动能量施加到合成件上增大平面应力，以分离合成件。

15.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过如下步骤形成所述应力上升层：形成一个具有 1 μm 或更大厚度的多孔层；此后氧化多孔层的孔内壁表面以形成氧化膜；在离多孔层层表面 1 μm 或更大的深度中，除去在孔内壁表面上形成的氧化膜，以便仅有多孔层的下部处留下氧化膜。

16.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过在分离层的上部和下部侧的层区域之间产生温度差，形成所述应力上升层。

17.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中通过弯曲合成件形成所述应力上升层，并且在该状态下分离合成件。

18.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述应力上升层是一个其形成在其孔内壁表面上的氧化膜具有在多孔层的层厚度方向上不同的结构的多孔层。

19.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中在形成所述应力上升层之后，不执行在 1,100°C 或更高温度下的加热，并且直到分离层裂开。

20.根据权利要求 1 所述的分离合成件的方法，其中所述分离层包括至少一个在其孔内壁表面处具有氧化膜的多孔层。

21.一种分离合成件的方法，包括步骤：

在第一基片的表面上形成一个具有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更大厚度的多孔层；

氧化多孔层的孔内壁表面以形成氧化膜；

在离多孔层层表面 $1\text{ }\mu\text{m}$ 或更大的深度中，除去在孔内壁表面上形成的氧化膜，以便在多孔层的下部处留下氧化膜；

在多孔层的表面上形成一个无孔层；

把无孔层粘结到一个第二基片上，以形成一个内部带有一个分离层的合成件；及

引起在分离层中的裂纹以分离合成件。

22.一种分离合成件的方法，包括步骤：

在一个第一基片的表面上形成一个第一多孔层、和一个比第一多孔层具有更高孔隙度的第二多孔层；

氧化第一和第二多孔层，以在第一多孔层的孔内壁表面上形成氧化膜，并且使第二多孔层为非晶体；

在第一多孔层的层表面上形成一个无孔层；

把无孔层粘结到第二基片上，以形成一个内部具有一个分离层的合成件；及

在分离层中引起裂纹以分离合成件。

23.一种分离合成件的方法，包括步骤：

制备一个具有一个分离层的合成件；

粘结合成件；及

在分离层中引起裂纹以分离合成件。

24.一种分离合成件的方法，包括步骤：

制备一个具有一个分离层的合成件；

在分离层中产生温度差，以分离合成件；及

在分离层中引起裂纹以分离合成件。

25.一种用来生产薄膜的过程，包括通过根据权利要求 1 和 20 至 23 任一项的分离方法生产薄膜。

分离合成件的方法和用来生产薄膜的过程

本发明涉及一种分离(分割)合成件的方法和一种用来生产薄膜的过程。具体地说,本发明属于最好用来生产在太阳能电池和半导体晶片中使用的薄膜的过程的技术领域。

在绝缘体上的单晶半导体层的形成叫作 SOI,即绝缘体上的硅或绝缘体上的半导体。对其已经进行了大量研究,因为利用 SOI 技术的装置具有多个优点:不能由其上要制造硅集成电路的通常的大体积硅基片实现。特别是,SOI 技术的采用产生如下优点,即,SOI 技术在例如如下几点上是优越的。

(1)它使借助于容易分离的电介质能实现高度集成。

(2)它保证优越的辐射电阻。

(3)能减小寄生电容,以使高速性能成为可能。

(4)能省去适当的步骤。

(5)能防止锁住。

(6)通过薄膜形成能实现全耗尽型电场效应晶体管。

在用来生产 SOI 硅晶片的过程中,日本专利申请公开 No. 5-21338 或美国专利 No.5, 371, 037 公开了一种用来在一个多孔层上形成一个非单晶半导体层且把该半导体层经绝缘层转换为支撑基片的过程,这从优点看来是非常优越的,从而 SOI 层具有良好的层厚度均匀性,SOI 层的晶体缺陷密度能容易地控制到低水平,SOI 层具有良好的表面光滑度,在其生产中不需要任何专门设计的昂贵设备,及使用相同的设备能生产层厚度范围从几 nm 至约 10 μm 广的 SOI。

在日本专利申请公开 No. 7-302889 或美国专利 No.5, 856, 229 中公开的过程是一种用来在形成在第一基片上的多孔层上形成一个无孔单晶半导体层、把无孔单晶层粘结到一个第二基片上、及此后把

第一基片与第二基片在多孔层处分离而不折断第一和第二基片的过程。然后，使第一基片的表面光滑，并且再次在其上形成多孔层，由此第一基片能重新使用多次。因而，能大大地降低生产成本，并且也能简化生产过程本身。

作为分离诸如粘结基片之类的合成件而不折断第一基片和第二基片的方法，适用的有：一种在垂直于粘结表面方向上拉开合成件的方法；一种平行于粘合表面施加剪应力的方法(即，一种在平行于粘结表面的平面处在彼此相反的方向上运动相应基片的方法、或一种在相反方向上转动相应基片的方法)；一种在垂直于粘结表面的方向上施加压力的方法；一种把诸如超声波之类的振动能量施加到分离层上的方法；一种把一个分离件(例如，诸如刀之类的锋利刀片)从平行于粘结表面的粘结基片(合成件)的侧表面插入到分离层的方法；一种利用使之浸入到起分离层作用的多孔层中的物质的膨胀能量的方法；一种从合成件的侧表面热氧化起分离层作用的多孔层以引起多孔层的体积膨胀、由此分离合成件的方法；一种从粘结基片(合成件)的侧表面选择性地蚀刻起分离层作用的多孔层以分离合成件的方法；及一种把能够产生通过离子注入形成的微腔用作分离层并且通过用激光照射加热以分离合成件的方法。

为了具体地描述，以两级阳极氧化诸如硅晶片之类的无孔基片的表面，同时改变阳极氧化溶液的氢氟酸浓度或改变阳极氧化电流以形成多个多孔层。多孔层在干燥的氧气氛中在 400°C 下经受热处理 1 小时，以在多孔层的孔表面处形成约 1 nm 氧化硅层。在多孔层的层表面上，通过 CVD(化学蒸汽沉积)实现外延生长以形成一个无孔层。氧化无孔层的表面，并且此后把无孔层粘结到准备分离的硅晶片上。为了把生成的粘结晶片(合成件)分离成两部分，一个楔形物插入到粘结晶片的侧表面，由此使具有较低机械强度的多孔层断裂，以分离粘结的晶片。

然而，在合成件的分离中，如果分离层具有高的机械强度，在完全分离合成件之前合成件趋向于折断。另一方面，如果分离层具

有低的机械强度，颗粒势必会出现。

即使已经能够形成具有适当机械强度的分离层，对于分离层在分离时断裂的位置，分离层也可能没有可再生性。在这种情况下，颗粒势必会出现，或者用于分离件或薄膜的以后处理的条件不可能是均匀的，导致例如生产成本的增大。

本发明的第一目的在于提供一种借此使分离层能总是在固定位置处裂开而分离(分开)合成件的方法、和一种用来通过这样一种方法生产薄膜的过程。

本发明的第二目的在于提供一种分离合成件的方法，借此能降低折断概率和颗粒出现率且能容易地设置用于分离后处理的条件、和一种用来通过这样一种方法生产薄膜的过程。

本发明提供了一种分离合成件的方法，包括步骤：

形成合成件内的一个分离层；

在分离层内形成一个其中平面应力集中产生到本身不会引起分离的程度的应力上升层；及

增大平面应力以裂开应力上升层。

本发明还提供了一种分离合成件的方法，包括步骤：

在第一基片的表面处形成一个具有至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的多孔层；

此后氧化多孔层的孔内壁表面以形成氧化膜；

在离多孔层层表面至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的深度中，除去在孔内壁表面处形成的氧化膜，以便在多孔层的下部处留下氧化膜；

在多孔层的表面上形成一个无孔层；

把无孔层粘结到一个第二基片上，以形成一个内部带有一个分离层的合成件；及

在分离层中引起裂纹以分离合成件。

本发明又提供了一种分离合成件的方法，包括步骤：

在一个第一基片的表面上形成一个第一多孔层、和一个比第一多孔层具有更高孔隙度的第二多孔层；

氧化第二多孔层以使第二多孔层为非晶体；

在第一多孔层的层表面上形成一个无孔层；

把无孔层粘结到第二基片上，以形成一个内部具有一个分离层的合成件；及

在分离层中引起裂纹以分离合成件。

本发明进一步提供了一种分离合成件的方法，包括步骤：

在一个内部具有一个分离层的合成件中产生温度差；及

使分离层裂开以分离合成件。

本发明又进一步提供了一种分离合成件的方法，包括步骤：

制备一个内部具有一个分离层的合成件；

粘结合成件；及

在分离层中引起裂纹以分离合成件。

本发明又进一步提供了一种通过上述分离方法的任一种生产薄膜的过程。

本发明基于这样一种发现：只要能把应力集中在分离层中的固定位置处，分离就沿其中已经集中应力的位置进行。例如，包含微腔的层，例如具有彼此不同的多孔率的两个多孔层形成为分离层。然后，在两个多孔层之间的界面处集中产生预定平面应力以形成一个应力上升层(应力集中层)。此后，以这样一种方式从外部施加分离能量，从而平面应力增大，直到它超过屈服应力(一个高得足以使分离层裂开的应力)，由此沿界面(即在较高孔隙度的多孔层中的应力上升层处)引起裂开或断裂。因而，能使分离层中要裂开的位置稳定，并因此能使剩余分离层的厚度总是均匀的，并且能使暴露表面(分离表面)的不均匀性受到控制。因而，在以后的步骤，在相同的处理条件下能进行各种处理，从而能使颗粒大大地较少出现。

以几种方法实施的本发明的分离方法，能提供一种定位在分离层中限制部分中的裂纹的合成件分离方法、和一种通过这样一种方法生产薄膜的过程。

图 1A、1B、1C、1D 和 1E 是示意剖视图，表明根据本发明的一种分离方法和一种薄膜生产过程。

图 2A 和 2B 是曲线图，表明在本发明中使用的带有分离层的基片的两根 X 射线衍射波动曲线。

图 3A 和 3B 是示意剖视图，表示在分离层中引起裂纹的状态。

图 4 是曲线图，表示由 Raman 光谱测定法测量的在本发明中使用的多孔层中内部应力深度轮廓的一个例子。

图 5A 和 5B 是曲线图，表示根据本发明在用于薄膜生产的步骤中的多孔层的 X 射线衍射波动曲线的例子。

图 6 是示意剖视图，表示本发明分离方法的一个例子。

图 7A、7B 和 7C 是示意剖视图，表示在本发明中使用的分离层形成步骤。

图 8 是曲线图，表示在本发明中使用的带有分离层的基片的 X 射线衍射波动曲线的例子。

图 9A 和 9B 是示意剖视图，表示在本发明中使用的其他分离层形成步骤。

图 10A、10B、10C 和 10D 是示意剖视图，表示根据本发明的一种合成件分离方法。

图 11A、11B、11C 和 11D 是示意剖视图，表示根据本发明分离合成件的另一种方法。

图 12A、12B、12C 和 12D 是示意剖视图，表示根据本发明分离合成件的又一种方法。

图 13A、13B、13C、13D、13E、13F 和 13G 是示意剖视图，表明根据本发明的一种分离方法和一种薄膜生产过程。

下面参照附图将描述本发明的最佳实施例。

(实施例 1)

图 1A 至 1E 是示意图，表示根据本发明一个实施例的一种合成件分离方法、和一种利用该方法的薄膜生产过程。

如图 1A 中所示，制备诸如硅晶片之类的第一基片 11，并且在其表面上形成诸如多孔单晶硅层之类的分离层 12。

之后，按以后描述的方式处理多孔层，以在打算裂开的位置处

产生集中的应力，由此形成应力上升层 16。

在其中已经产生平面应力的多孔层的层表面上，形成诸如无孔单晶硅层之类的无孔层(薄膜)13(见图 1B)。

无孔层 13 粘结到诸如准备分离的硅晶片之类的第二基片 14 上，如有必要，把诸如氧化硅层之类的绝缘层 15 插入在其之间，以得到包括多层结构的合成件 1(见图 1C)。

把分离能量从外部施加到多层结构(合成件)1 上，以增大在其中产生的平面应力。该分离能量是大得足以超过分离层的屈服应力的能量。因此分离层在其中已经集中产生应力的位置处裂开，即在应力上升层 16 处裂开，从而合成件分离成两部分(见图 1D)。

已经形成在第一基片 11 上的无孔层 13 被这样转移到第二基片 14 上。图 1E 表示剩余的多孔层 12 被去除后无孔层 13 的状态。

以这种方式，能生产薄膜，即无孔层 13。该方法与用于支撑无孔层 13 的基片 14 的材料无关。因而，例如，在绝缘层 15 上的该无孔层 13 能用作一个 SOI 层。

使用一个表示 X 射线衍射波峰的层可以形成应力上升层 16，该波峰的至少两个偏离基准波峰，并且在其之间具有 0.01 度或更大的距离。

图 2A 和 2B 表示在本发明中使用的带有应力上升层 16 的分离层 12 的 X 射线衍射波动曲线的典型例子。

曲线 12A 是当形成两个具有彼此不同性质的多孔层且氧化他们时观察到的 X 射线衍射波动曲线。标号 2 指示一个基准波峰。站位偏离基准波峰 2 的波峰 3A 和 3B 分别是由低孔隙度多孔层造成的波峰和由高孔隙度多孔层造成的波峰。通过单独控制每个多孔层的孔隙度和厚度、氧化步骤中的温度和时间等等，能控制在波峰 3A 与 3B 之间的距离(波峰角度差)。

曲线 12B 是当形成两个具有彼此不同性质的多孔层且氧化他们、接着是约 1000°C 下的热处理时观察到的 X 射线衍射波动曲线。

由相应多孔层造成的波峰 3A 与 3B 在正方向站位偏离基准波峰

2.

在任一种情况下，可以控制用于每个多孔层的孔隙度、厚度、氧化条件和热处理条件，从而在波峰 3A 与 3B 之间的距离到 0.01 度或更大。

为了如此产生集中应力，通过下面描述的任何方法可以形成应力上升层。

其中之一是这样一种方法：其中在形成具有至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的一个多孔层之后，氧化多孔层的孔内壁表面以形成氧化膜，并且以离开多孔层的层表面至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的深度除去在孔内壁表面上形成的氧化膜，以便仅有多孔层的下部留下氧化膜。另一种是这样一种方法：其中使形成在多孔层的孔内壁表面处的氧化膜具有一种在多孔层厚度方向上不同的结构。

这里将描述使要裂开的位置稳定的意义。

图 3A 和 3B 是示意图，分别表示当不集中产生应力而分离时裂开的分离层的状态 CE、和当在已经集中产生应力之后分离时裂开的分离层的状态 PI。

这些图表示带有由具有彼此不同机械强度的两层组成的双层分离层的合成件在两层之间的界面处分离的状态。

在当不集中产生应力时的情况 CE 的情况下，当施加分离能量时，应力分散在具有较低机械强度的第二分离层 12B 中，并且一个裂纹 20 随机地贯通。因此，分离后暴露的表面表示不平度，在与第二分离层 12B 的层厚度相对应的高度方面有差别，并且分离层在一些部分处打碎成颗粒。

另一方面，在当应力已经集中产生到不引起分离层分离的程度时的情况下，当应力增大时，一条裂纹 20 贯穿靠近第一分离层 12A 和第二分离层 12B 之间的界面的限制部分，并且分离后暴露的两个表面都具有平表面。

通过例如已知的、检测在构成原子之间如何产生应力的 Raman 光谱测定法，能证实应力是否集中存在于分离层中。

图 4 表示当通过 Raman 光谱测定法从合成件的横截面测量在已经处理以集中产生应力的合成件中的应力分布时得到的结果。作为在该光谱测定法中使用的样品的合成件是一种通过以下步骤得到的合成件：在两种阳极氧化条件下依次阳极氧化一个硅晶片(第一基片)以在其表面处形成一个双层结构的多孔硅层，氧化多孔硅层的孔内壁表面，此后在多孔层的表面上通过 CVD 外延生长一个无孔单晶硅层，在单晶硅层的表面上形成氧化膜，及把带有氧化膜的单晶硅层粘结到单独准备的另一个硅晶片(第二基片)上。

在图 4 中的横坐标上，当把在第一与第二多孔层之间的界面当作基准时，在从 $2\ \mu\text{m}$ 至 $5.5\ \mu\text{m}$ 深度处观察到的 Raman 表示小变化，其中在第二多孔层与第一基片之间的应力看起来较小。另一方面，在从 $-3\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \mu\text{m}$ 的深度处观察到的 Raman 位移在第二多孔层中是 $-0.27\ \text{cm}^{-1}$ 至 $-0.26\ \text{cm}^{-1}$ ，而在第一多孔层中是 $-0.12\ \text{cm}^{-1}$ 至 $-0.11\ \text{cm}^{-1}$ 。更具体地说，在低孔隙度区域(第一多孔层)与高孔隙度区域(第二多孔层)之间的界面处 Raman 位移相差 -0.14 至 $-0.16\ \text{cm}^{-1}$ ，并且在其附近，因而有 $-0.1\ \text{cm}^{-1}$ 或更大的差别。如能从该事实看到的那样，在该界面处集中产生应力。在 Raman 光谱测定法具有较高分辨率地场合，在 $0\ \mu\text{m}$ 深度处的 Raman 位移将成为在负侧较大。在这种情况下，在第二多孔层中其中集中应力的部分处的厚度是约 $1\ \mu\text{m}$ ，这比第一和第二多孔层的任一厚度小。

进一步的详细分析揭示在这样一种分离层内部的应力可以依据用于合成件生产的步骤而变化。

图 5A 表示通过 X 射线衍射测量的一个例子，X 射线衍射表示在用来生产 SOI 基片的过程中每个步骤中改变一个多孔单晶层在其(004)平面方向上的晶格间距的状态，在该 SOI 基片中把具有带有不同孔隙度的双层结构的多孔单晶硅用作分离层。在 0 度处的波峰是由(004)平面无孔单晶硅造成的波峰(基准波峰)。这样一种变化对应于作用在多孔单晶硅内部中的应力。

在图 5A 中的标号 31 表示在刚好在多孔层形成后的一条曲线。

在多孔单晶层中的晶格应变通过在第一基片上仅形成带有具有不同性质的双层结构的多孔单晶硅不会变化。这是因为在-0.01至-0.02度附近的波峰归因于多孔单晶层，而偏离基准波峰的波峰只是这一个。

标号 32 表示刚好在热氧化之后的曲线。偏离基准波峰的两个波峰出现。波峰 30A 归因于具有低孔隙度的第一多孔层，而波峰 30B 归因于具有高孔隙度的第二多孔层。看到热氧化已经导致两层内部应变的差别。该差别引起至界面的应力集中。在这种情况下，看到要给出的拉(膨胀)应力。

与波峰 30A 对应的应力是约 $-2.25 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($-2.25 \times 10^8 \text{ Pa}$)，而与波峰 30B 对应的应力是约 $-3.44 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($-3.44 \times 10^8 \text{ Pa}$)。

标号 33 表示刚好在外延生长之后的曲线。在无孔单晶层的外延生长时，应变大大地变化以成为压缩(结构)应力。然而，由于波峰 30A 和 30B 是存在的，所以具有不同性质的层的晶格应变的差别仍然存在。该变化是由在外延生长时整个基片的加热引起的。然后，与波峰 30A 相对应的应力是约 $1.42 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($1.42 \times 10^8 \text{ Pa}$)，而与波峰 30B 对应的应力是约 $2.05 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($2.05 \times 10^8 \text{ Pa}$)。

这种现象的原因还不明白。假定归因于具有较大表面积的多孔层在任一情况下呈现大变化的事实。

标号 34 表示刚好在外延层的表面已经进一步氧化以形成氧化膜之后的曲线。如能由与曲线 33 的波峰相比较看到的那样，该应变没有多大变化。在该阶段在 0.05 度周围的波峰 30A 对应于 $1.35 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($1.35 \times 10^8 \text{ Pa}$) 的平面应力。在本发明中，在该阶段的平面应力应该成为 $1 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ ($1 \times 10^6 \text{ Pa}$) 或更大。

与波峰 30B 对应的应力变化到约 $1.90 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($1.90 \times 10^8 \text{ Pa}$)。

在比在外延层的外延生长或表面氧化处理时设置的温度高的温度下进一步进行的热处理，可能引起应力的巨大变化，产生不能实

现以上条件的可能性。因而，在外延层氧化之后，不再进行 1,100°C 或更高温度下的热处理较好。甚至不再进行 1,000°C 或更高温度下的热处理更好。

标号 35 表示刚好在把带有该氧化膜的外延层已经粘结到单独准备的第二硅晶片上且已经分离分离层之后在第二硅晶片侧的第一多孔层的曲线。该应力到约 $1.31 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ($1.31 \times 10^7 \text{ Pa}$)。

标号 36 表示刚好在分离之后在第一晶片侧的第二多孔层的曲线。该应力到约 $2.88 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ($2.88 \times 10^7 \text{ Pa}$)。

能看到，在分离之后，释放每个多孔层的应变，并且 X 射线衍射波峰的位移变得远小于分离之前的波峰。

如能由上述明白的那样，在本发明中，较好的是在分离层中，形成其中本发明的分离层内部中的 Raman 光谱测定法波峰位移的量相差至少 -0.1 cm^{-1} 的多个区域。

较好的还有：其中集中应力的范围(即，应力上升层的厚度)设置在 $2 \mu\text{m}$ 或较小、 $1 \mu\text{m}$ 或较小较好、及 $0.1 \mu\text{m}$ 或较小更好的层厚度的层区域内。通过测量 Raman 光谱测定法波峰位移的波峰的 1/4 宽度能证实这点。

平面应力的数值也是已知的，能由 X 射线衍射波峰的位移量计算确定。

其中在垂直于多孔硅层层表面的方向上的平面距离用 dz 代表，在垂直于无孔单晶硅晶片的表面的方向上平面距离用 do 代表，多孔硅层的衍射角(波峰角)用 θ_1 代表，及无孔单晶硅晶片的衍射角用 θ_0 代表，满足如下公式(1)。

$$dz=do[1-(\theta_1-\theta_0)/\tan\theta_0] \quad (1)$$

其中多孔硅层的应力用 σ 代表，多孔硅层的杨氏模量用 E 代表，多孔硅层的泊松比用 ν 代表，及多孔硅层的平面晶格距离用 dxy 代表，满足如下公式(2)。

$$\sigma=E \bullet [(dxy-dz)/\{2\nu dxy+(1-\nu)dz\}] \quad (2)$$

然后，其中把无孔单晶硅的杨氏模量用作 E ，设置 $dxy=do$ 和

$v=0.278-0.348 p$ (p 是孔隙度), 应力 σ 可由 X 射线衍射波动曲线中的衍射角 θ_1 确定。

图 5B 表示通过在硅晶片的表面上形成一个具有约 20%孔隙度的第一多孔层、此后形成一个具有不同孔隙度的第二多孔层、接着低温氧化、此后在第一多孔层上形成一个无孔单晶硅层、以及氧化其表面得到的六个样品中的 X 射线衍射波动曲线。

能看到, 依据第二多孔层的孔隙度, 第二多孔层的应力变化, 并且在第一多孔层的衍射角与第二多孔层的衍射角之差变化。还已经发现, 此后进行的热处理也引起衍射角差的变化。

在本发明中, 衍射角差可能设置为 0.01 度或更大较好, 而从 0.01 度至 0.02 度更好, 从而使应力差的绝对值成为 $4 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ ($4 \times 10^7 \text{ Pa}$)或更大。

另外, 通过形成多个多孔层接着热氧化得到的多孔层每个可以如此制成, 从而具有从 -1×10^9 至 $-5 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ (-1×10^8 至 $-5 \times 10^8 \text{ Pa}$) 的应力。

然后, 在无孔层已经形成在最高多孔层上之后的多个多孔层每个可以如此制成, 从而具有 $1 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ ($1 \times 10^8 \text{ Pa}$)或更大的应力。

为了增大已经集中产生之后的应力, 可以使用与在先有技术中描述的那些相同的分离方法。特别是, 最好通过固体或液体的楔作用迫使构成合成件的两个基片分开, 从而放大应力以分开合成件。除此之外, 可使用的有: 一种其中利用浸入到多孔层中的液体或物质的膨胀能量的方法; 和一种其中从侧表面主要氧化多孔层以引起多孔层经受体积膨胀而实现分离的方法。

图 6 示意地表示通过楔形物施加必要的外部力以增大平面应力实现分离的状态。

可以事先斜切第一和第二基片 11 和 14 的角部, 并且在内侧凹下形状中形成合成件的侧表面。一个由金属或塑料制成的作为分离装置的楔形物 40 可以插入其中, 从而在第一和第二基片 11 和 14 彼

此分开的方向上施加一个力。由此增大在分离层 12A 与 12B 之间的界面处已经集中产生的平面应力。一旦它超过界面处的屈服应力，一个裂纹就开始伸展，从而如图中所示第一和第二基片在其端部成为彼此分开。之后不久，裂纹沿应力上升层 16 延伸到合成件的中部(向图的右方)，并且最后合成件分裂成两部分。实际上，裂纹在靠近界面的分离层 12B 的限制部分中延伸。

当使用诸如液体射流或气体射流之类的流体楔时，流体也进入一个间隙 41 中以作用在宽面积上，并因此合成件能以非常良好的生产率分离，并且同时也清洗分离表面。而且，可以使裂纹按图 6 中所示使用固体楔形物伸展，并且此后可以使用流体楔延伸裂纹，从而能完全分离合成件。

当合成件是盘状时，最好也把一个流体楔插入到其侧表面，同时把合成件轴向保持在中心并且转动它，以从盘的周缘向中心分离它而实现分离。

(实施例 2)

不用作为多孔层形成具有彼此不同性质的多个多孔层，可以设计在多孔层的孔内壁表面上形成氧化膜的方式，从而能把平面应力集中到多孔层的内部。图 7A 至 7E 是示意剖视图，表示一个实际具有复杂形状的孔和其附近的状况，以便解释根据本实施例的分离层的形成。

基片 11 的表面在固定条件下经受阳极氧化，以形成具有至少 1 μm 厚度、且最好至少 2 μm 厚度的单个多孔层 12 (见图 7B)。此后，多孔层经受热氧化以在孔 50 的内壁上形成氧化膜 51。以后，把氧化的多孔层 12 浸在包含氢氟酸的溶液中相当长的时间，以便不仅除去形成在层表面上的氧化膜 51A，而且也除去位于离层表面至少 1 μm 、且最好至少 2 μm 的深度下形成在孔内壁表面上的氧化膜 52。例如，在形成 10 μm 厚的多孔层 12 的场合，此后氧化其孔内壁表面，并且此后除去孔壁氧化膜 51 至离层表面 2 μm 深的位置，由此形成一个在其孔内壁表面上带有氧化膜的 8 μm 厚多孔半导体层 12C、和

一个在其孔内壁表面上没有氧化膜的 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚多孔半导体层 12D (见图 7C)。

此后，如有必要，进行在包含氢的还原气氛中的热处理(氢焙烧)，并且然后执行外延生长，从而应力集中产生在 $8\text{ }\mu\text{m}$ 厚多孔半导体层与 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚多孔半导体层之间的界面 IF 处及其附近。

在这种情况下，可以控制多孔层 12C 和 12D 的孔隙度和厚度及孔内壁表面的氧化膜厚度，从而如图 8 中所示，X 射线衍射波动曲线具有偏离基准波峰 2 的两个波峰 3A 和 3C，并且他们之间的距离是 0.01 度或更大。这里，波峰 3C 归因于已经从其除去氧化膜的多孔层 12D。

此后，以与实施例 1 中相同的方式进行粘结和随后的分离，因而合成件沿位于多孔层 12C 与多孔层 12D 之间的界面 IF 处的应力上升层裂开，由此把合成件分离成两部分。

以这种方式，在基片上得到包括无孔单晶半导体的薄膜。

(实施例 3)

图 9A 和 9B 是示意剖视图，表示实际具有更复杂形状的两个孔和其附近，以便解释根据本实施例的分离层的形成。

一个低孔隙度多孔层 12A 和一个高孔隙度多孔层 12B 以与实施例 1 中相同的方式形成在一个基片 11 的表面上(见图 9A)。

多孔层经受热氧化，直到多孔层 12B 的所有孔壁都转化成氧化硅(非晶体)。这里，低孔隙度多孔层 12A 的孔壁具有比高孔隙度多孔层 12B 的孔壁大的厚度，并因此孔壁内部 53 保持为单晶半导体。因而，形成由在孔内壁表面上具有氧化膜 51 的多孔单晶半导体和多孔非晶体层 12E 组成的多孔层 12F (见图 9B)。

此后，以与实施例 1 和 2 中相同的方式，通过外延生长形成无孔单晶半导体层，并且进行粘结和随后的分离。由于一个应力上升层形成在多孔层 12E 与 12F 之间的界面 IF 处，所以合成件沿该界面裂开以分离成两部分。

以这种方式，在基片上得到包括无孔单晶半导体的薄膜。

因而，可以使用其中使要形成在多孔层孔内壁表面上的氧化膜在多孔层的层厚度方向上具有不同结构的方法，特别是，可以使用其中多孔层形成为具有不同孔隙度的多个多孔层、并且当氧化他们时经受高温氧化或长时间氧化的方法。这把多孔层带入这样一种状态：其中基本上在整个层中氧化具有高孔隙度的层以转化成非晶体，而另一方面具有低孔隙度的层在其孔内壁表面上氧化，而其内孔壁本身保持单晶性。就是说，具有低孔隙度的层成为具有氧化膜的多孔单晶半导体层，而具有高孔隙度的层成为多孔非晶绝缘层。

因而，在当多孔层中的氧化膜在结构上不同时的情况下，在两层之间能产生非常大的应变，并因此能容易的进行分离。这意味着，当具有太低孔隙度的多孔层能够实现分离而不是集中应力时，根据本发明即使在多孔层中也有可能引起裂纹。

(实施例 4)

本发明涉及在已经生产合成件后集中产生应力的步骤。除该步骤之外的步骤对应于实施例 1 至 3 中的那些。

图 10A 至 10D 是示意图，用来解释根据本实施例的分离方法。

首先，制备诸如一个硅晶片之类的第一基片 11，并且一个诸如多孔单晶硅层之类的分离层 12 形成在其表面上(见图 10A)。

在分离层 12 的表面上，形成诸如无孔单晶硅层之类的无孔层(薄膜) 13 (见图 10B)。

把无孔层 13 粘结到一个单独制备的第二基片 14 上，以得到包括多层结构的合成件(见图 10C)。处理该合成件以集中产生应力。在该实例中，通过例如这样一种方法可以集中产生平面应力：其中加热和/或冷却构成合成件的第一和第二基片 11 和 14，以便具有彼此不同的温度，以产生在分离层上和下侧的层区域之间的温度差。图 10C 表示通过加热 201 加热基片 11 且通过冷却 200 冷却基片 14 的状态。

然后，把分离能量 202 从外部施加到多层结构(合成件)上，以增大已经产生的平面应力。该分离能量是大得足以超过分离层的屈服

应力的能量。因此合成件在位于其中已经集中产生应力的位置处的应力上升层 16 处裂开，以分离成两部分(图 10D)。

已经形成在第一基片 11 上的无孔层 13 因而转移到第二基片 14 上。

在其中分离合成件而不集中产生应力的实例中，必须以高精度控制分离层的强度。如果分离层具有太高的机械强度，则基片可能断开，或者在分离层之外的部分处可能发生断开。而且，如果分离层以太低的机械强度形成，则分离区域可能在粘结之前断开。在这样一种情况下，在通过阳极氧化或离子注入形成分离层的步骤中，或在加热、氧化和外延生长的以后步骤中，分离层可能部分断开，由此使得不可能实现粘结，或导致处理组件受颗粒污染。

按常规，当如此分离合成件以在分离层处裂开时，使用一个多孔层，并且使其孔隙度较高，以降低在该部分处的机械强度以使分离容易。然而，降低机械强度以使分离容易即使在分离之前的步骤中，也可能引起多孔层的断开。即使在分离步骤之前没有发生任何断开，裂纹也可能在多孔层的各种位置处出现和伸展，在分离时使分离表面非常不均匀。这种不均匀在对其应用这样一种方法的某些用途中的实际使用中可能是一个巨大的障碍。

当在 SOI 基片制造中应用本发明时，多孔层在分离后必须具有尽可能均匀的厚度分布。为此，适用的还有这样一种方法：其中在包括具有不同性质的几层的多层结构中形成多孔层，从而能裂开他们中具有最高孔隙度并因此具有最低机械强度的一层。然而，在这样一种方法中，为了仅在高孔隙度层中引起裂纹以实现分离表面的光滑，必须使该层的厚度非常小。然而，不容易形成薄的且具有良好平面均匀性的分离层。

在本实施例的情况下，多孔层可以具有均匀的孔隙度，但具有彼此不同孔隙度的多个层的使用，使得有可能更确实地把应力集中在其界面处和其附近。

就其他步骤而论，可应用与实施例 1 中的那些相同的合成件的

构成材料、应力值等等。

(实施例 5)

本实施例涉及在已经生产合成件之后集中产生应力的步骤。除该步骤之外的其他步骤对应于实施例 1 至 3 中的那些。

图 11A 至 11D 是示意图，用来表明根据本实施例的分离方法。

首先，诸如硅晶片之类的一个第一基片 11、和诸如多孔单晶硅层之类的一个分离层 12 形成在其表面上(见图 11A)。

在分离层 12 的层表面上，形成诸如无孔单晶硅层之类的一个无孔层(薄膜) 13 (见图 11B)。

把无孔层 13 粘结到一个单独制备的第二基片 14 上，以得到具有多层结构的合成件(见图 11C)。处理该合成件以集中产生应力。例如，在分离层与构成合成件的第一和/或第二基片之间产生温度差。

如图 11D 中所示，把加热的流体 203 从外部喷射到多层结构的侧表面上，同时冷却两个基片 11 和 14，从而施加分离能量 202，象图 10 中所示的情形。增大已经产生的平面应力。该分离能量是一种大得足以超过分离层的屈服应力的能量。因此合成件在位于其中已经集中产生应力的位置处的应力上升层 16 处裂开，以分离成两部分。

已经形成在第一基片 11 上的无孔层 13 因而转移到第二基片 14 上。

在本实施例的情况下，多孔层可以具有均匀的孔隙度，但具有彼此不同孔隙度的多个层的使用，使得有可能更确实地把应力集中在其界面处和其附近。

就其他步骤而论，可应用与实施例 1 中的那些相同的合成件的构成材料、应力值等等。

(实施例 6)

本实施例涉及在已经生产合成件之后集中产生应力的步骤。除该步骤之外的其他步骤对应于实施例 1 至 3 中的那些。

图 12A 至 12D 是示意图，用来表明根据本实施例的分离方法。

首先，诸如硅晶片之类的一个第一基片 11、和诸如多孔单晶硅层之类的一个分离层 12 形成在其表面上(见图 12A)。

在分离层 12 的层表面上，形成诸如无孔单晶硅层之类的一个无孔层(薄膜) 13 (见图 12B)。

把无孔层 13 粘结到一个单独制备的第二基片 14 上，以得到具有多层结构的合成件(见图 12C)。弯曲该合成件以集中产生应力。

把流体 203 从外部喷射到多层结构的侧表面上，以施加分离能量 202 而增大已经产生的平面应力。该分离能量 202 是一种大得足以超过分离层的屈服应力的能量。因此合成件在位于其中已经集中产生应力的位置处的应力上升层 16 处裂开，以分离成两部分(见图 12D)。

如图 12D 中所示，弯曲合成件，同时把它保持在具有一个中凹表面的支撑座上。另外，可以弯曲合成件，同时把它吸附到带有一个开口的支撑座上。

已经形成在第一基片 11 上的无孔层 13 因而转移到第二基片 14 上。

在本实施例的情况下，多孔层可以具有均匀的孔隙度，但具有彼此不同孔隙度的多个层的使用，使得有可能更确实地把应力集中在其界面处和其附近。

就其他步骤而论，可应用与实施例 1 中的那些相同的合成件的构成材料、应力值等等。

作为在本发明中使用的第一基片 11，除上述的硅晶片之外，最好使用半导体晶片，如硅锗、砷化镓、及镓铝砷。

作为在本发明中使用的分离层 12，最好使用带有微腔的层，特别指出的是，使用具有封闭单元和/或打开单元的多孔层。通过把惰性气体的离子等注入到晶片也可以形成多孔层以进行热处理。最好通过阳极氧化可以形成它，以使无孔半导体晶片是多孔的。

如以前描述的那样，多孔层可以是单个层。通过改变阳极氧化条件，最好也形成彼此具有不同孔隙度的多个层。这里，可使以复

数形成的层具有彼此不同的厚度更好。为了改变孔隙度，较好的方法是改变阳极氧化溶液中的 HF (氢氟酸)浓度，或改变要流动的电流。而且，可以把离子注入层用作分离层，并且可以形成具有不同离子数量的至少两个层，以利用集中到其界面上的应力。

作为在本发明中使用的无孔层 13，它可以是任何预期的薄膜而没有任何具体限制。在它想供半导体装置的形成之用的场合，它可以是单层或多层半导体，如硅、硅锗、碳化硅、锗、砷化镓或镓铝砷。在它想供用作 SOI 层的薄膜之用的场合，使用由气相、液相或固相外延生长形成的单晶。而且，如有必要，在无孔层的表面上可以形成绝缘层。

作为在本发明中使用的第二基片 14，它可以是与第一基片 11 相同的基片，或者可以是板状或盘状弹性或无弹性材料，如玻璃、石英玻璃、树脂或金属。

通过给出例子在下面将更详细地描述本发明。

(实施例 1)

一种具有 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 电阻率的 p 型第一单晶硅晶片在 HF 溶液中经受两个阶段的阳极氧化，以形成一个双层多孔层。阳极氧化条件如下：

-第一阶段-

电流密度： $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液： $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间： 5 分钟

第一多孔硅层的厚度： $4.5 \mu\text{m}$

-第二阶段-

电流密度： $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液： $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间： 10 秒钟

第二多孔硅层的厚度： $0.2 \mu\text{m}$

带有多孔层的晶片在氧的气氛中在 600°C 下经受热氧化处理 2

小时。作为这种氧化的结果，多孔硅的孔内壁表面覆盖有热氧化膜。该多孔硅层的表面用氢氟酸处理，仅把多孔硅层的孔内表面的氧化膜，除去到离多孔层表面约 2 微米的深度，并且留下孔内壁表面在比约 2 微米的深度深的区域中的氧化膜。此后，把生成的晶片转移到 CVD 反应器中。

晶片的温度升到 950°C，接着预焙烧以进行热处理，同时在流动源氧化之前仅流动氢气，以密封在多孔层的层表面上存在的孔。

然后，单晶硅在多孔层上通过 CVD 以 0.3 微米的厚度外延生长。生长条件如下：

源气体：SiH₂Cl₂/H₂

气流量：0.5/180 l/min

气体压力：80 Torr (约 1.06×10^4 Pa)

温度：950°C

生长速率：0.3 μm/min。

如此外延生长的单晶硅层的表面经受热氧化，以进一步形成 100 nm 厚的氧化硅膜作为绝缘层。通过到该阶段的步骤得到的样品的 X 射线衍射波动曲线组合地具有在图 2B 中曲线 12B 中的波峰 3A 和 3B、和在图 8 中的波峰 3C。

氧化硅膜的表面和单独制备的第二硅晶片的表面面对面地产生接触，接着在 1,100°C 下热处理 60 分钟以实现粘结。

对于如此得到的合成件，一个楔形物从其侧表面插入，由此它通过形成在具有高孔隙度的多孔层中、在具有高孔隙度的多孔层与具有低孔隙度的多孔层之间的界面附近的破裂，以约 300 nm 的不平度平整地分离。由于如此分离的晶片分离表面覆盖有多孔层，所以保护单晶硅层免于由楔形物引起裂缝。

结果原来形成在第一硅晶片表面上的 SiO₂ 层、外延硅层、具有低孔隙度的多孔层及具有高孔隙度的多孔硅层的一部分，转移到第二晶片侧。在第一晶片上，仅剩下具有高孔隙度的多孔硅层。

此后，转移到第二晶片上的多孔硅层选择性地用一种混合溶液

蚀刻，该混合溶液包含 49%重量 HF 浓度的氢氟酸、带有 30%重量 H_2O_2 浓度的双氧水、及水；溶液使用时伴随有搅拌。

因而，具有 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚度的单晶硅薄膜可形成在氧化硅膜上。

在平面整个区域上的 100 个点处测量如此形成的单晶硅的层厚度，发现层厚度处于 $201\ \text{nm} \pm 3\ \text{nm}$ 的均匀度。

作为用透射电子显微镜横截面观察的结果，任何新的晶体缺陷没有带入硅层中，并且保持良好的晶体性。

硅层(薄膜)进一步经受在大气压力下在氢气氛中在 $1,100^\circ\text{C}$ 下的热处理，以进行表面光滑处理。其表面粗糙度能用原子力显微镜检查，发现在 $50\ \mu\text{m}$ 的正方形区域中的平均正方形粗糙度是 $0.2\ \text{nm}$ ，这相当于通常可买到的硅晶片的粗糙度。

剩余在第一晶片侧的多孔硅通过用一种混合溶液的选择性蚀刻除去，该混合溶液具有 49%重量 HF 浓度的氢氟酸、带有 30%重量 H_2O_2 浓度的双氧水、及水；溶液使用时伴随有搅拌。

生成的第一晶片此后可以经受氢回火或诸如表面抛光之类的表面处理，因而它能再次用作第一晶片或用作第二晶片。

(实施例 2)

一种具有 $0.01\ \Omega\cdot\text{cm}$ 电阻率的 p 型第一单晶硅晶片在 HF 溶液中经受阳极氧化。阳极氧化条件如下：

电流密度： $7\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液： $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间：11 分钟

多孔硅层的厚度： $12\ \mu\text{m}$

如此处理的晶片在氧的气氛中在 400°C 下氧化 1 小时，并且此后在 800°C 下进一步湿式氧化 10 分钟。作为这种氧化的结果，多孔硅的孔内壁表面用热氧化膜覆盖。该多孔硅层的表面用氢氟酸处理，以便仅把多孔硅层的孔内壁表面的氧化膜，除去到离多孔层表面约 2 微米的深度。因而，留下孔内壁表面在比 2 微米深的部分处的氧化膜。

在完成氢焙烧之后，单晶硅在多孔硅上通过 CVD 以 0.3 微米的厚度外延生长。生长条件如下：

源气体：SiH₂Cl₂/H₂

气流量：0.5/180 l/min

气体压力：80 Torr (约 1.06×10^4 Pa)

温度：950°C

生长速率：0.3 μm/min.

该外延硅层的表面经受热氧化，以进一步形成 200 nm 厚的氧化硅膜作为绝缘层。通过到该阶段的步骤得到的样品的 X 射线衍射波动曲线具有与图 8 中所示那些相同的波峰。

使氧化硅膜的表面与单独制备的第二硅晶片的表面面对面地接触，接着在 1,100°C 下热处理 60 分钟以实现粘结。

如此得到的粘结基片(合成件)通过水喷射分离，由此它在其中除去孔内壁表面的氧化膜的区域与其中留下氧化膜的区域之间的界面处非常光滑地分离。

结果，原来形成在第一硅晶片表面上的氧化硅膜、外延硅层、多孔硅层的一部分，转移到第二晶片侧。在第一晶片上，只剩下多孔硅。

此后，转移到第二晶片上的多孔硅层选择性地用一种混合溶液蚀刻，该混合溶液具有 49%重量 HF 浓度的氢氟酸、带有 30%重量 H₂O₂ 浓度的双氧水、及水；溶液使用时伴随有搅拌。单晶硅剩下而不被蚀刻。

因而，包括具有 0.2 μm 厚度的单晶硅的薄膜可形成在氧化硅膜上。

薄膜进一步经受在氢气气氛中在 1,100°C 下的热处理。

(实施例 3)

一种具有 0.01 Ω•cm 电阻率的 p 型第一单晶硅晶片在 HF 溶液中经受两个阶段的阳极氧化，以形成一个双层多孔层。阳极氧化条件如下：

-第一阶段-

电流密度: $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间: 5 分钟

第一多孔硅层的厚度: $4.5 \mu\text{m}$

-第二阶段-

电流密度: $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间: 10 秒钟

第二多孔硅层的厚度: $0.2 \mu\text{m}$

如此处理的基片使其多孔硅层经受氢焙烧, 而没有多孔硅的孔内壁表面的热氧化。此后, 单晶硅在多孔层上通过 CVD 以 $0.3 \mu\text{m}$ 的厚度外延生长。生长条件如下:

源气体: $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$

气流量: $0.5/180 \text{ l/min}$

气体压力: 80 Torr (约 $1.06 \times 10^4 \text{ Pa}$)

温度: 950°C

生长速率: $0.3 \mu\text{m/min}$ 。

在该外延硅层的层表面上, 通过热氧化进一步形成 100 nm 厚的氧化硅膜作为绝缘层。

其次, 把氧化硅膜的表面暴露于等离子体反应器中的氮等离子体。该表面和单独制备的第二硅晶片的表面面对面地产生接触, 接着在 600°C 下热处理 3 小时以实现粘结。

如此得到的合成件吸附到具有比晶片尺寸稍小的圆孔的分离台上以使晶片弯曲, 由此集中应力。在这种状态下, 以类似于例 2 中图 12D 中所示的方式把水射流施加到粘结晶片(合成件)的侧表面上, 以增大应力, 由此它在具有高孔隙度的多孔层与具有低孔隙度的多孔层之间的界面处, 以约 500 nm 的不平度平整地分离。

结果, 原来形成在第一硅晶片表面上的氧化硅层、外延硅层、

及多孔硅层的一部分，转移到第二晶片侧。在第一晶片上，仅剩下具有高孔隙度的多孔硅。

此后，转移到第二晶片上的多孔硅层选择性地用一种混合溶液蚀刻，该混合溶液包含具有 49%重量 HF 浓度的氢氟酸、具有 30%重量 H_2O_2 浓度的双氧水、及水；溶液使用时伴随有搅拌。单晶硅剩下而不被蚀刻，因而具有 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚度的单晶硅薄膜可形成在氧化硅膜上。

薄膜进一步经受在氢气气氛中在 $1,100^\circ\text{C}$ 下的热处理 1 小时，以使其表面光滑。

(实施例 4)

一种具有 $0.01\ \Omega\cdot\text{cm}$ 电阻率的 p 型第一单晶硅晶片在 HF 溶液中经受两个阶段的阳极氧化，以形成一个双层多孔层。阳极氧化条件如下：

-第一阶段-

电流密度： $7\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液： $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间： 5 分钟

第一多孔硅层的厚度： $4.5\ \mu\text{m}$

-第二阶段-

电流密度： $30\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液： $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间： 10 秒钟

第二多孔硅层的厚度： $0.2\ \mu\text{m}$

如此处理的基片使其多孔硅层经受氢焙烧，而没有多孔硅的孔内壁表面的热氧化。此后，单晶硅在多孔层上通过 CVD 以 0.3 微米的厚度外延生长。生长条件如下：

源气体： $\text{SiH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2$

气流量： $0.5/180\ \text{l/min}$

气体压力： $80\ \text{Torr}$ (约 $1.06\times 10^4\ \text{Pa}$)

温度：950°C

生长速率：0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

该外延硅层的表面经受热氧化，以进一步形成 100 nm 厚的氧化硅膜作为绝缘层。

其次，把氧化硅膜的表面暴露于等离子体反应器中的氮等离子体。该表面和单独制备的第二硅晶片的表面面对面地产生接触，接着在 600°C 下热处理 3 小时以实现粘结。

如此形成的粘结基片(合成件)轴向保持在其离开两侧的中心处，并且把水射流施加到基片的侧表面上，同时绕作为转动中心的晶片中心转动它。这里，0°C 的水浇在第一晶片表面侧和第二晶片表面侧，即合成件的两个表面上以冷却它，并且同时把加热到 98°C 温度的热纯水喷射到侧表面上。这在水喷射部分与水喷射之外的部分之间的合成件中引起由温度差造成的应变，从而在具有高孔隙度的多孔层与具有低孔隙度的多孔层之间的界面附近，以约 500 nm 的不平度平整地分离。

结果，原来形成在第一硅晶片表面上的氧化硅膜、外延硅层、及多孔硅层的一部分，转移到第二晶片侧。在第一晶片上，仅剩下具有高孔隙度的多孔硅。

此后，转移到第二晶片上的多孔硅层选择性地用一种混合溶液蚀刻，该混合溶液包含具有 49% 重量 HF 浓度的氢氟酸、具有 30% 重量 H_2O_2 浓度的双氧水、及水；溶液使用时伴随有搅拌。单晶硅剩下而不被蚀刻，因而具有 0.2 μm 厚度的单晶硅薄膜可形成在氧化硅膜上。

薄膜进一步经受在氢气气氛中在 1,100°C 下的热处理 1 小时，以使其表面光滑。

(实施例 5)

下面参照图 13A 至 13G 表示用来生产薄膜晶体硅光电装置的一个例子。

作为第一基片，准备一个 [111] 平面 p^+ 型硅晶片 301。该晶片浸

在氢氟酸和异丙醇的混合溶液中，其中该晶片 301 设置为正电极而一块铂板设置为一个负电极以实现阳极氧化，形成由高孔隙度层 302 和低孔隙度层 303 组成的分离层(见图 13A 和 13B)。

在与例 1 中那些相同的条件下形成多孔层。

通过 Raman 光谱测定法分析其表面上形成多孔层的硅晶片的晶格应变，以证实一个强大的(拉)应力维持施加到多孔层 302 的内部。

在多孔层 303 的表面上，通过在液相生长设备中的外延生长形成约 30 μm 厚的一个 p 型薄膜单晶硅层 304。液相生长设备如此建立，从而在由石英玻璃制成的、放置在石英玻璃密闭的反应器中的坩埚中，能把金属铟加热到希望的温度并且在其下熔化。首先，p 型多晶硅溶在保持为 950°C 下的液态铟中，直到硅与铟饱和，以得到一种熔融液。以后，带有形成的多孔层的硅晶片浸在熔融液中，并且熔融液以 -1°C/分钟的速率冷却。随着冷却，没有完全溶在熔融液中的硅开始沉积在多孔层 303 的表面上，并且外延生长 p 型硅层 304。在如此形成的 p 型薄膜单晶硅层 304 的表面上，一个约 0.2 μm 厚的 n^+ 型硅层 305 进一步外延生长，使用一种利用通过把磷掺杂的 n^+ 型硅溶在锡中制备的熔融液的液相生长设备(见图 13C)。

在该层 305 的表面上，一个约 70 nm 厚的氮化硅层通过溅射沉积为抗反射层 306。通孔进一步形成在该表面上，并且通过网印接着焙烧形成具有梳齿形状的栅电极 307(见图 13D)。

以后，作为第二基片，一个 0.2 mm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜用乙烯-醋酸乙烯酯 (EVA) 粘结栅电极上。该板件的一个端部固定到直径 100 mm 的剥离辊 310 上，并且从其边缘侧缠绕，由此沿多孔层 302 与 303 之间的界面在多孔层 302 中产一条裂纹，并且从晶片 301 上剥离薄膜晶体光电装置 311(见图 13E)。在该装置的背部上，一个不锈钢板背部电极 312 与由作为主要成分的铜组成的导电粘合剂 313 粘结。这里，小孔预先形成在 PET 膜中，并且诸孔填有形成引出电极 314 的导电粘合剂，以保证对栅电极的导电(见图 13F)。在这种状态下，其转换效率用调节到 AM 1.5 的太阳模拟器测

量，发现转换效率是 15%。

从其已经剥离装置 311 的晶片 315 浸入在 1% 氢氧化钠的水溶液中，以除去剩余在表面上的残余多孔层。在本发明的方法中，多孔层 302 如此之薄，以致于除去残余物占的蚀刻时间很短。而且，晶片 301 的表面在蚀刻之后成为完好的镜面(见图 13G)。使用该晶片 301，可以重复上述步骤，因而能生产具有等于第一个的转换效率的光电装置，并且能重复地使用晶片。

(实施例 6)

制备一种作为第一基片的 [111] 平面 p^+ 型硅晶片，并且该晶片在如下条件下经受两个阶段的阳极氧化，以形成两个多孔层。

-第一阶段-

电流密度: $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间: 5 分钟

第一多孔硅层的厚度: $4.5 \mu\text{m}$

-第二阶段-

电流密度: $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

阳极氧化溶液: $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1:1$

时间: 10 秒钟

第二多孔硅层的厚度: $0.2 \mu\text{m}$

在其表面处如此形成多孔层的晶片以与例 5 中相同的方式处理，以通过液相外延生长形成约 $30 \mu\text{m}$ 厚的 p 型薄膜单晶硅层和约 $0.2 \mu\text{m}$ 厚的 n^+ 型硅层。

使用临时粘结粘合晶体结合剂 555，可从 Alecom Products Co. 得到，借助于该粘合剂把 n 型硅层粘结到 PET 膜上。

为了在两个多孔层的界面处集中产生应力，加热其上安置以上晶片的支架，以把晶片的背部加热到 50°C ，并且同时把 -50°C 的冷空气喷到 PET 膜表面上。

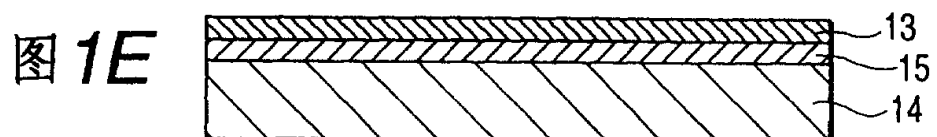
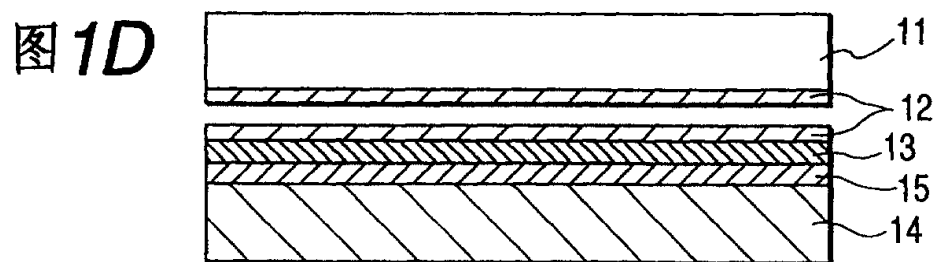
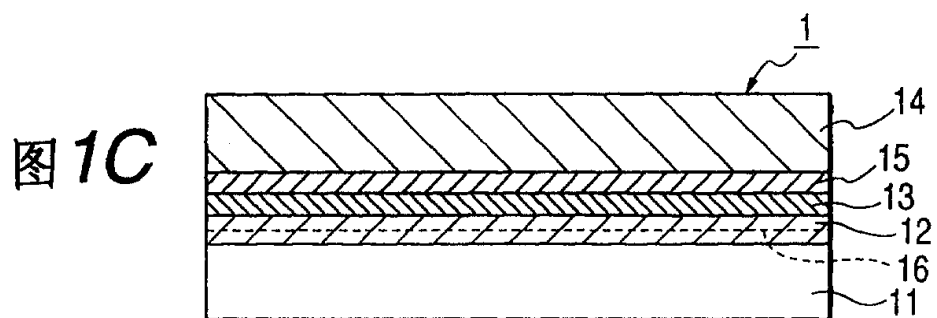
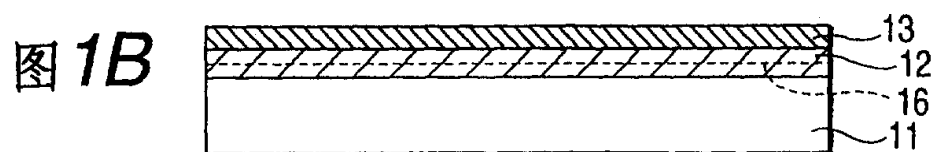
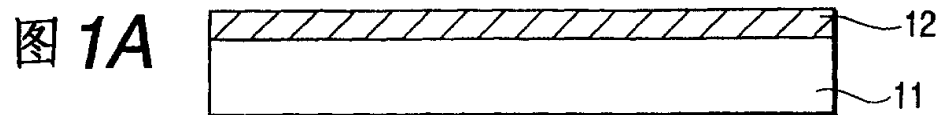
剥离已经粘结到 PET 膜上的 p 型和 n 型硅层，同时用压辊缠绕

PET 膜。

位于 p 型和 n 型硅层上、作为剥离结果暴露的多孔层的表面，粘结到用包括铜作为主要成分的粘合剂单独制备的不锈钢基片上，接着在 100°C 下临时焙烧。这浸入在约 100°C 的热水中以熔化暂时粘结的粘合剂，并且从硅层上剥离 PET 膜。

导电粘合剂在 300°C 下焙烧以使它熟化，而增强在不锈钢基片与硅层之间的粘结强度。

抗反射层和栅电极形成在作为 PET 膜剥离结果暴露的 p 型硅层的表面上。因而得到薄膜光电装置。



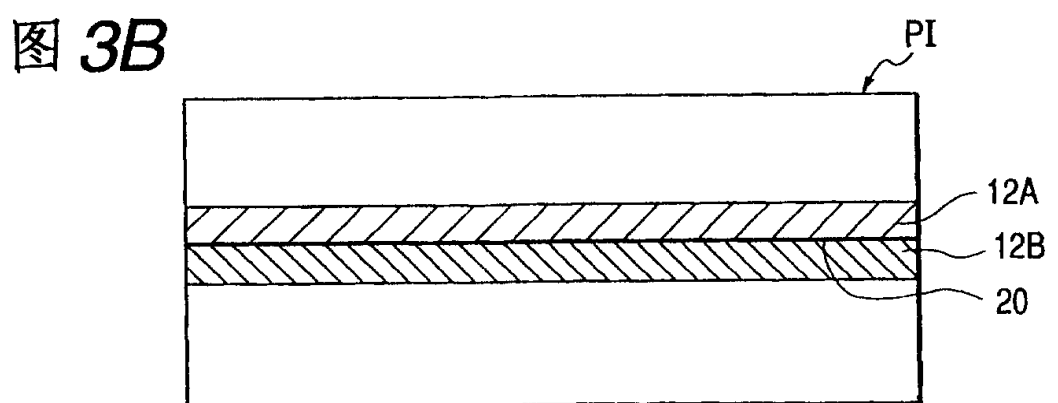
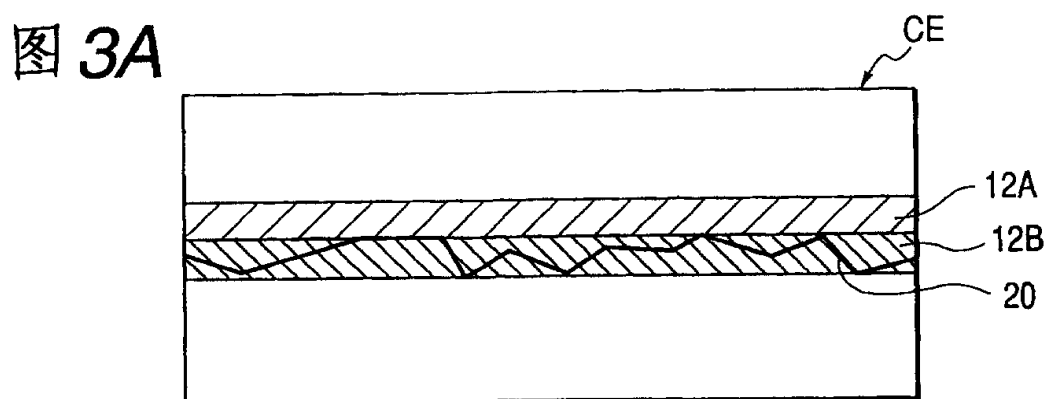
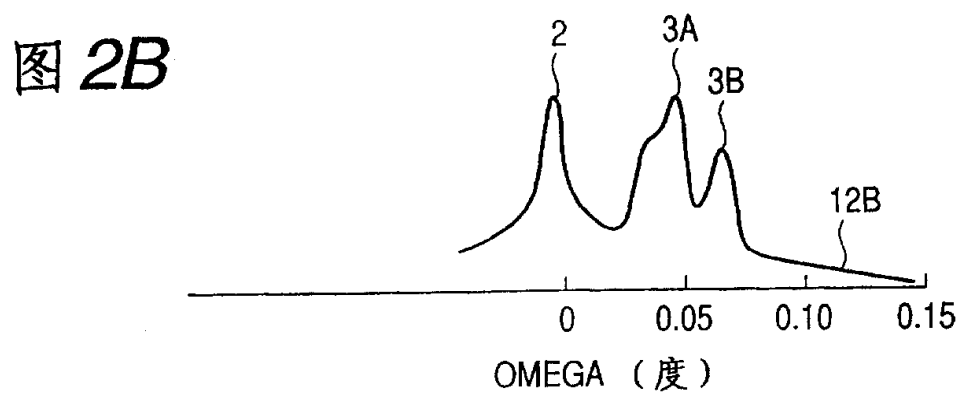
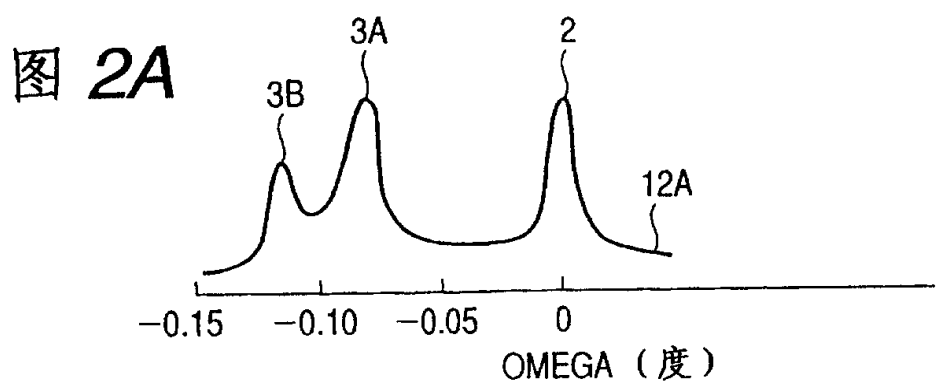


图4

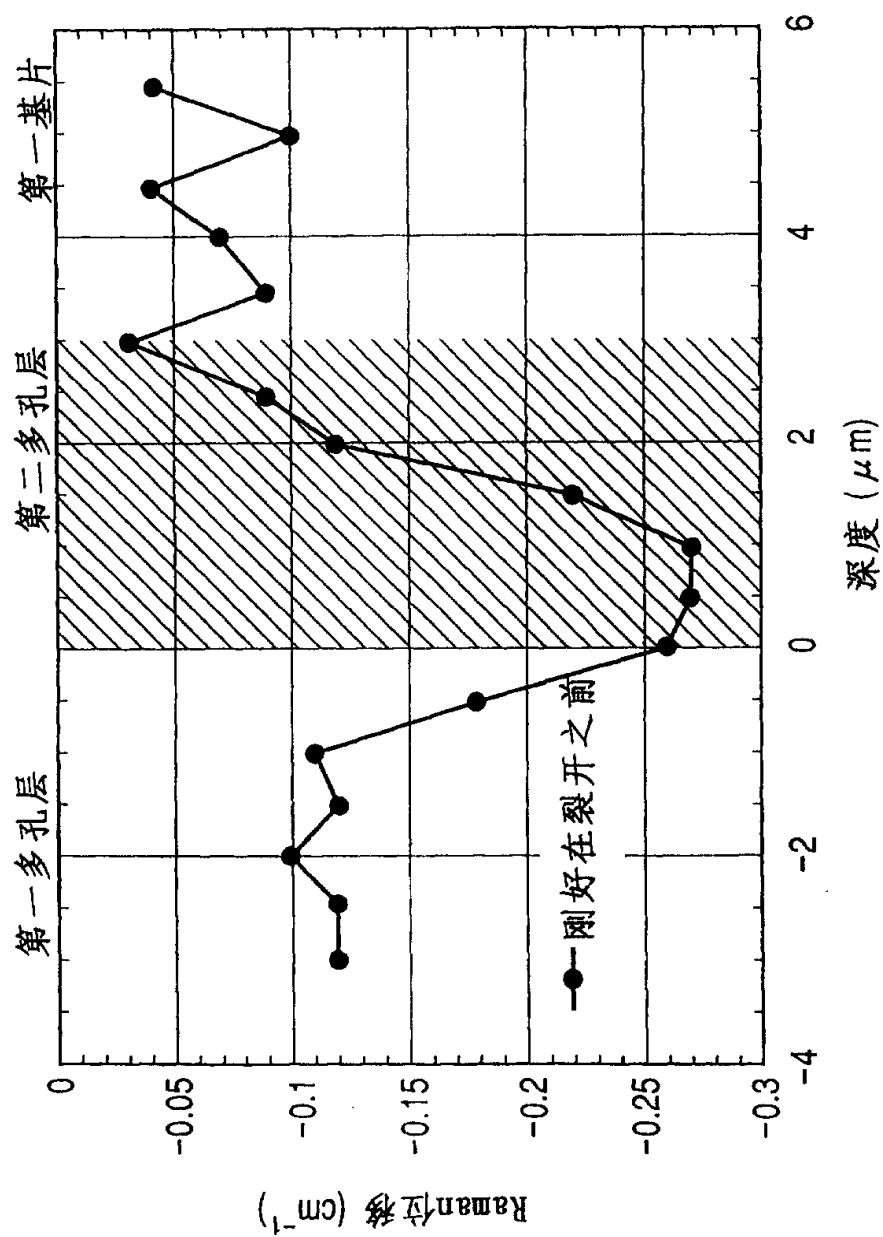


图 5A

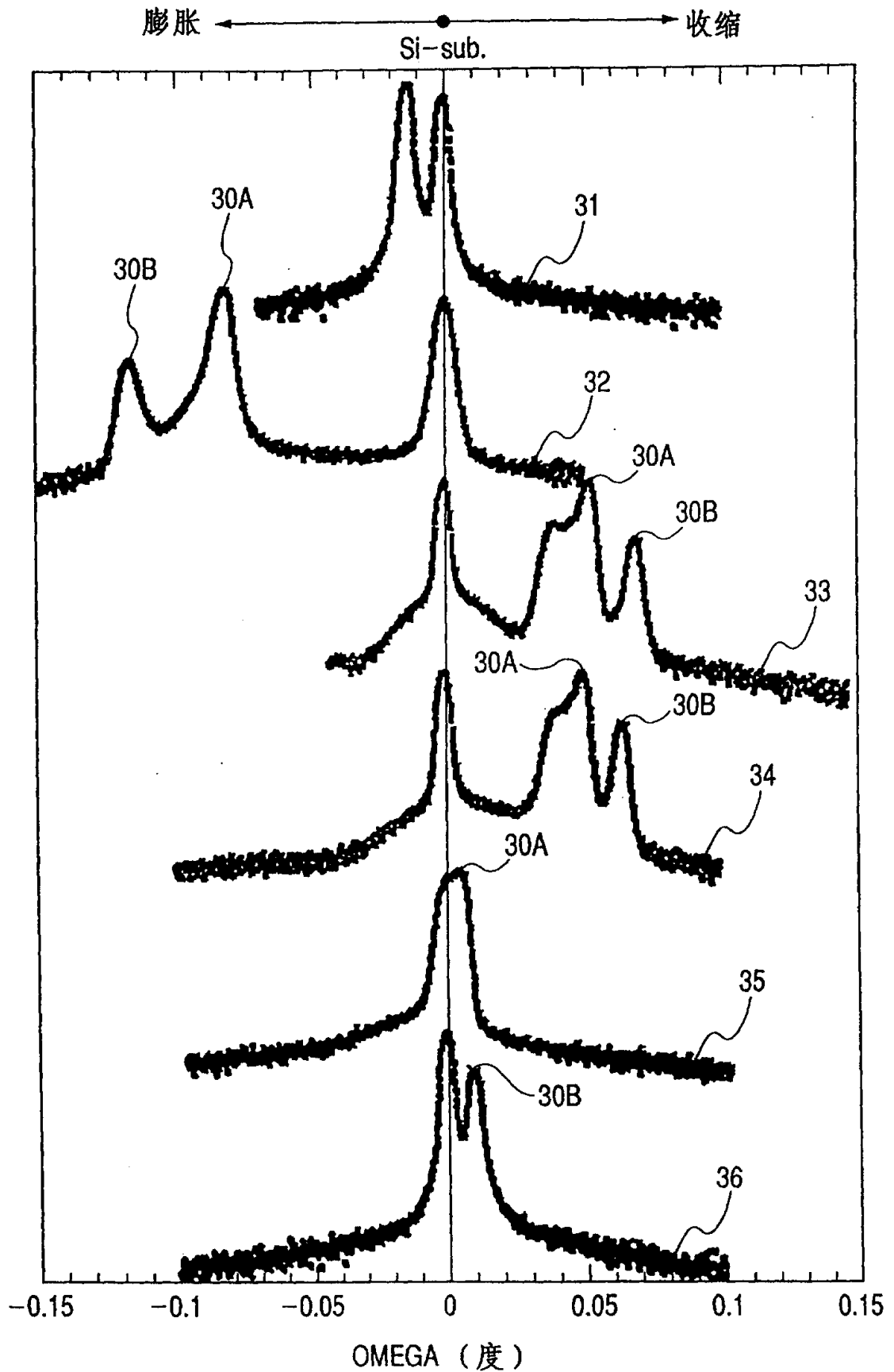


图 5B

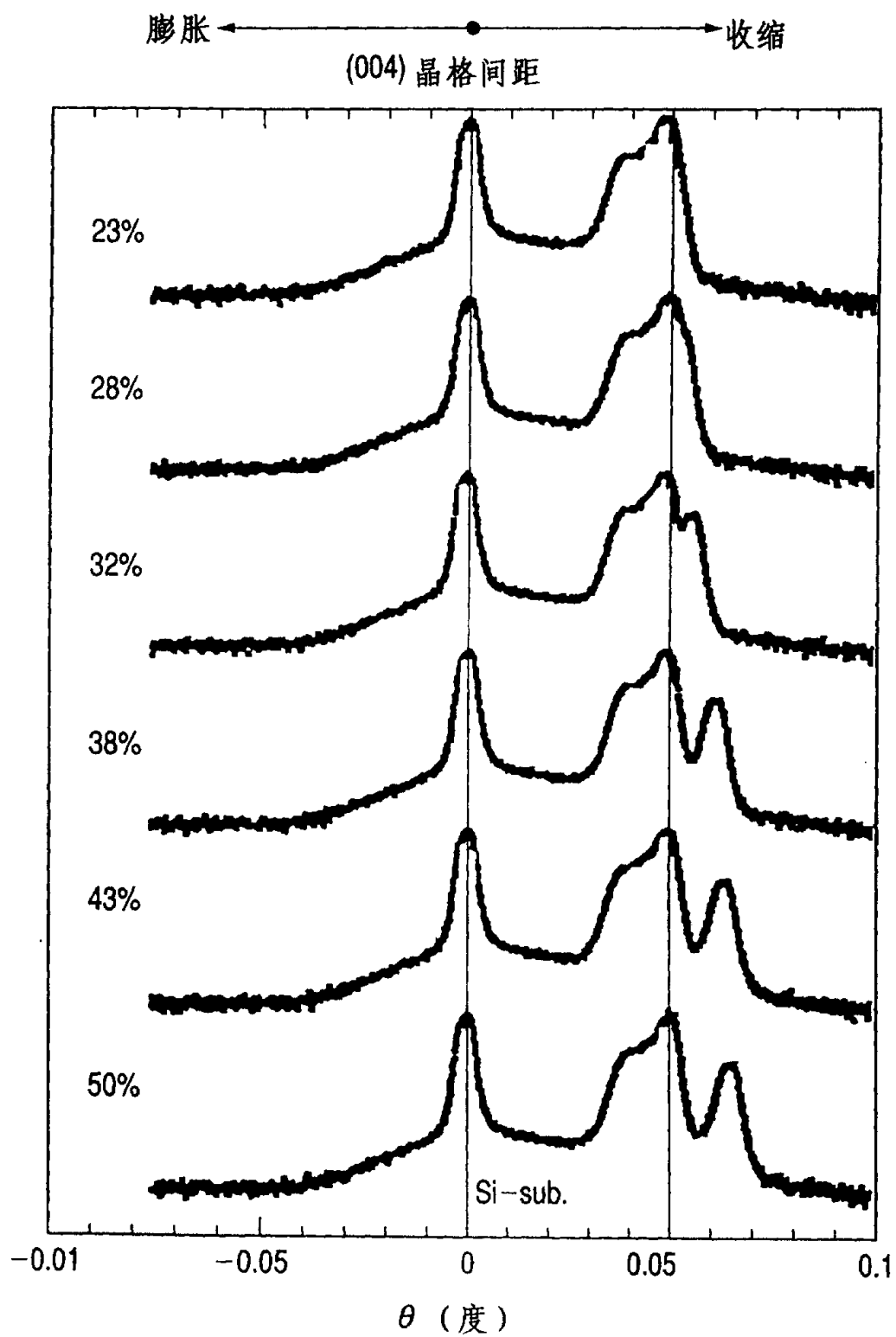


图 6

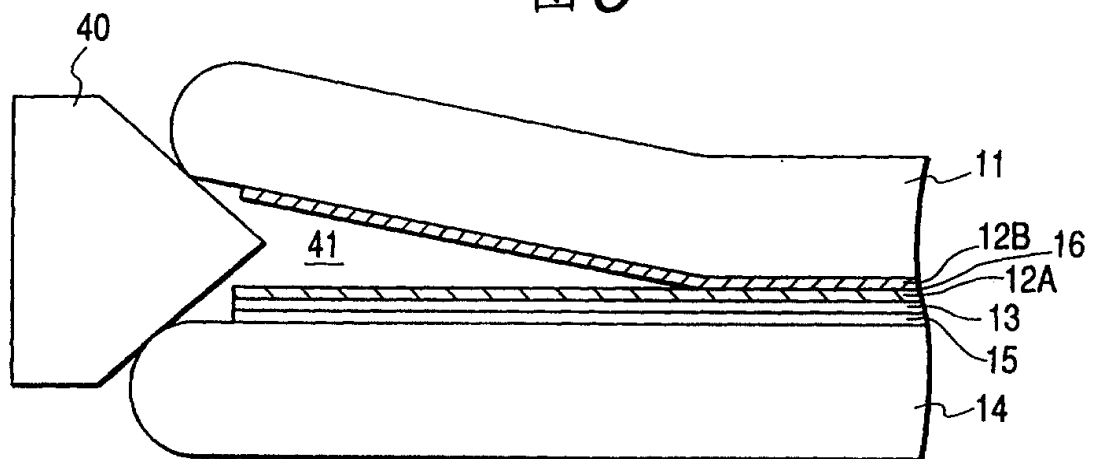


图 7A

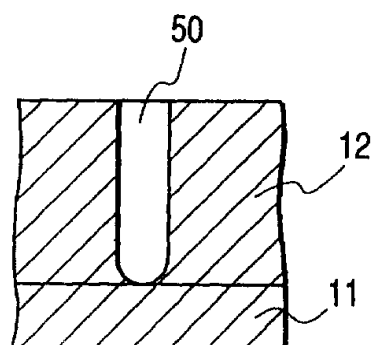


图 7B

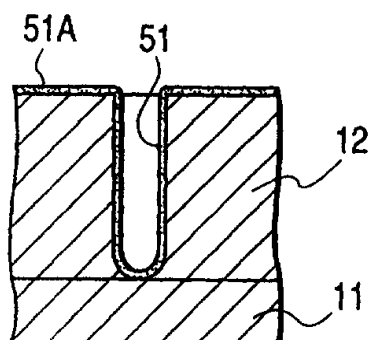


图 7C

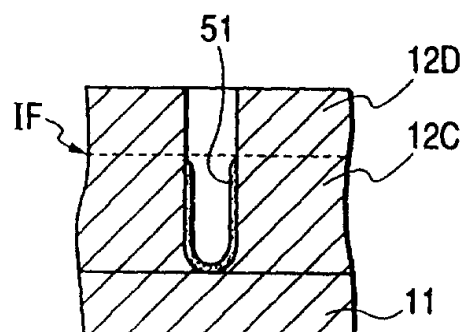


图 8

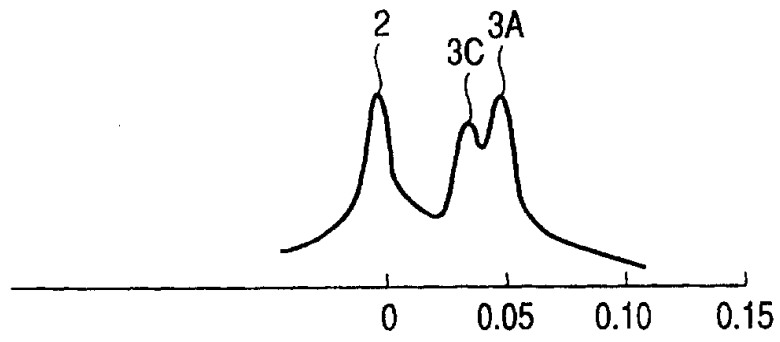


图 9A

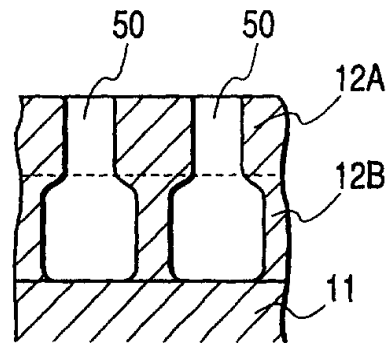


图 9B

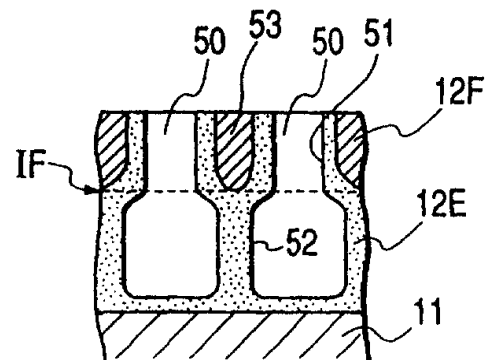


图 10A

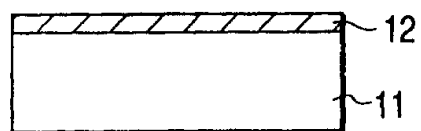


图 10B

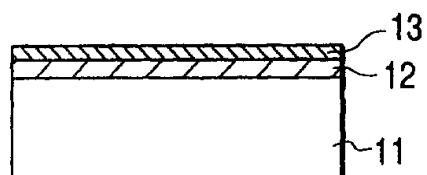


图 10C

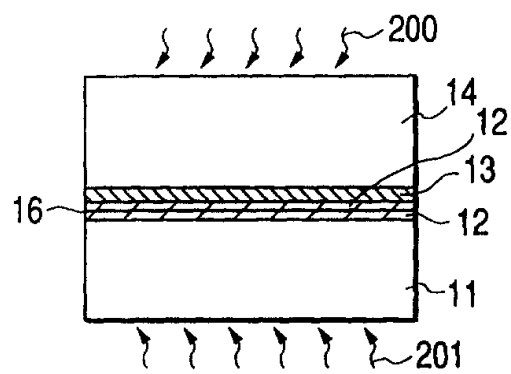


图 10D

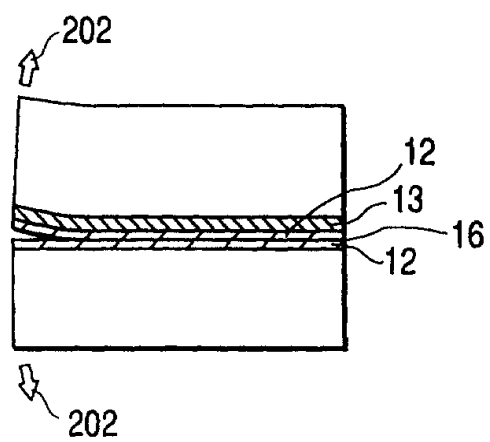


图 11A

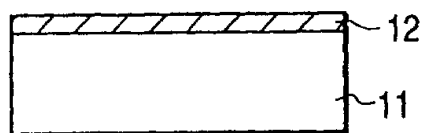


图 11B

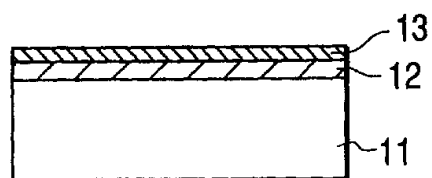


图 11C

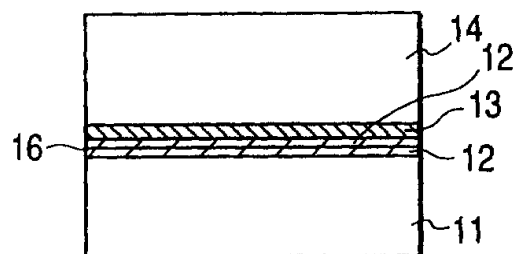


图 11D

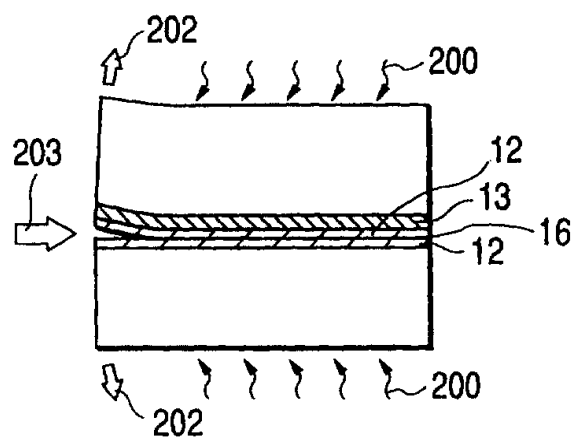


图 12A

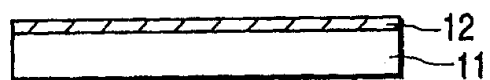


图 12B

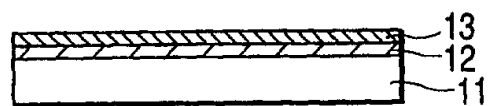


图 12C

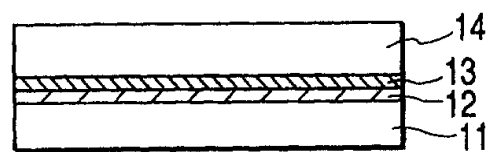


图 12D

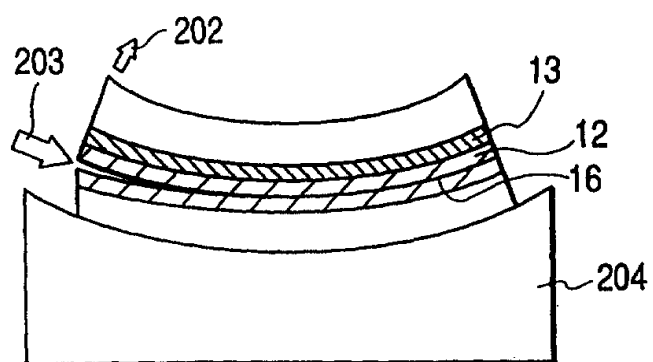


图 13A

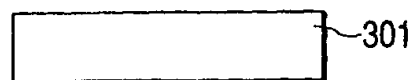


图 13B



图 13C

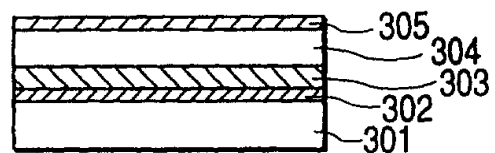


图 13D

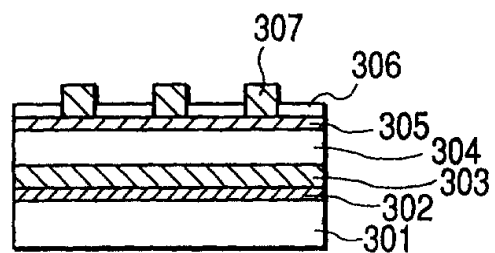


图 13E

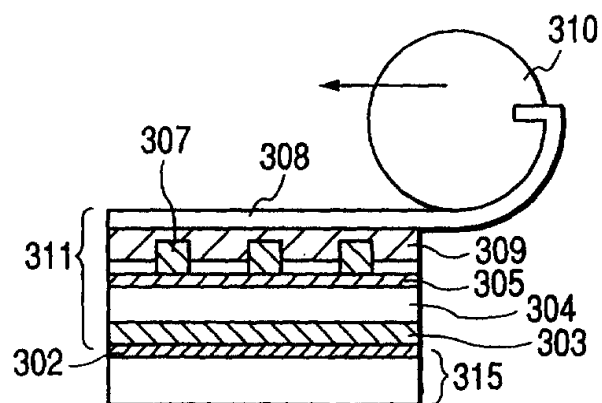


图 13F

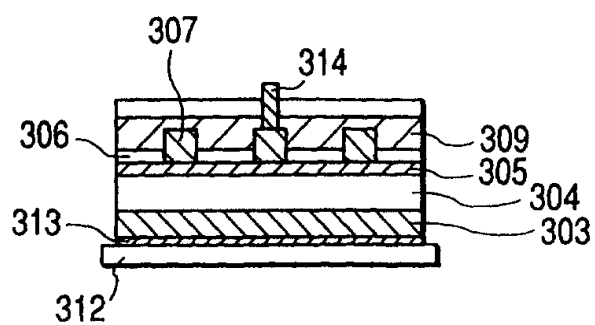


图 13G

