(19) **DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK**

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **202 896**

Int.Cl.³ 3(51) C 23 C 11/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 23 C/ 2334 801 (22) 22.09.81 (44) 05.10.83

(71) VEB WERK FUER FERNSEHELEKTRONIK, BERLIN, DD
(72) KRAUSE, RAINER,DIPL.-KRISTALL.;OBERNIK, HARTWIN,DIPL.-PHYS.;
LEHMANN, KLAUS,DR.RER.NAT.DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) BFSL IM VEB WERK FUER FERNSEHELEKTRONIK 1160 BERLIN OSTENDSTRASSE 1-5

(54) CHEMISCHE DAMPFABSCHEIDUNG BI- ODER TERNAERER ZINK/CADMIUM-CHALKOGENIDSCHICHTEN

(57) Die chemische Dampfabscheidung bi- oder ternärer Zink-/Cadmium-Chalkogenidschichten zielt auf die verlustarme, schädigungsfreie industrielle Herstellung von Schichten mit poly-, einkristalliner oder amorpher Struktur mit speziellen optischen, lumineszierenden, foto- oder piezoelektrischen Eigenschaften für Spiegel, Filter, Matrixanzeigen, Solarzellen und akustoelektronische Bauelemente. Die Aufgabe der Steuerung des Schichtbildungsprozesses in Anpassung an die funktionellen Erfordernisse der Schichten wird in der Weise gelöst, daß eine gasförmige oder in den gasförmigen Zustand gebrachte Verbindung der Chalkogene, wie Schwefel, Selen, Tellur und eine ebensolche Verbindung des Zinks oder Cadmiums als Reaktionsgas ausgewählt werden, gleichzeitig ein Prozeßgas, das im Spannungsfeld zwischen zwei Elektroden zur Entladung mit Lichtemission mit spezifischer Spektralverteilung anregbar ist, verwendet wird. Beide Gase werden im Reaktionsraum gemischt; über das Zünden der Entladung des Prozeßgases wird eine Zersetzung der Reaktionsgase eingeleitet und die Bildung von Chalkogenidmolekülen angeregt. Dabei wird die Keimung und das Schichtwachstum über die Anregungsbedingungen in den Keimen und der Schicht kontrolliert. Fig. 1

Titel der Erfindung

Chemische Dampfabscheidung bi- oder ternärer Zink-/Cadmium- Chalkogenidschichten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von binären oder ternären Chalkogenidschichten des Zinks und/oder Cadmiums durch chemische Abscheidung fester Kondensate aus der Dampfphase.

Die Schichten mit einkristalliner, polykristalliner oder amorpher Struktur, die mit speziellen optischen bzw. piezoelektrischen Eigenschaften ausgestattet sind, sollen entweder auf Strahlung vorzugsweise im Sonnenspektrum ansprechen oder selbst bei Anregung mit Wechsel- oder Gleichspannung Strahlen aussenden oder die Strahlungseinkopplung in optische Körper durch Erhöhung oder Verminderung der Reflexion beeinflussen.

Die Anwendung der Erfindung ist besonders zweckmäßig für die Herstellung flacher Festkörperanordnungen, wie Solarzellen, Natriumanzeigeanordnungen, Filter- und Spiegelschichten in optischen Systemen sowie in akustischen Dünnschichtbauelementen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von $A^{III}B^{V}$-Schichten oder Mischschichten sind eine Reihe von Verfahren bekannt.

Beim Aufdampfen nach der DDPS 78 461 wird eine Komponente der Schicht aus zwei verschiedenen, widerstandsbeheizten Quellen verdampft. Die schwerer verdampfbare Kationenkompo-

nente wird auf eine höhere Temperatur erhitzt. Die leichter flüchtige Chalkogenkomponente wird aus der gleichen Quelle wie das Kation und zusätzlich aus einer Quelle mit einer Temperatur unter der Substrattemperatur verdampft. Voraussetzungen für eine stöchiometrische Abscheidung ist ein monotoner Temperaturabfall zwischen der Hauptverdampferquelle und dem Substrat.

Nach der DE-AS 2.227.957 wird abwechselnd und wiederholt aus widerstandsbeheizten Schiffchen ZnS-Substanz verdampft und andererseits Ionen von Aktivatoren in die Aufdampfschicht injiziert. Zink- und Cadmiumchalkogenide werden nach der DE-OS 2.249.515 demgegenüber gleichzeitig mit einem Aktivator verdampft. Weitere Aufdampfprozesse werden für CdS in der DE-OS 2.447.066 und für CdSe in der DE-OS 2.643.590 beschrieben.

Die Elektronenstrahlaufheizung von gesinterten ZnS-Pillen, die Mangan im Konzentrationsbereich zwischen 0,05 - 5 Gew.% enthalten, wird nach der DE-AS 2.432.503 benutzt, um dünne elektrolumineszierende Schichten mit Korngrößen unter 0,2 µm herzustellen.

Die Herstellung von Filmen für Elektrolumineszenzanzeigen dient weiterhin das in der US-PS 4.098.919 beschriebene Abscheideverfahren mit ionisierten Clystern. Dabei wird ein Gemisch der drei Elemente Zn, Mn und Schwefel in einem vorbestimmten Mischungsverhältnis in einem Tiegel auf 1000 - 1200°C erhitzt und durch eine Düse im Tiegel in das Hochvakuum gesprüht, dort in einen Elektronenstrahl ionisiert und dann in einem elektrischen Feld in Richtung auf das Substrat beschleunigt. Die erhöhte Haftfestigkeit und Härte der Schicht wird mit einem höheren Materialverbrauch, mit gewissen Schichtungleichmäßigkeiten infolge Schwankungen der Ladung und Größe der Clyster sowie mit einer Beeinträchtigung der Lumineszenzschicht/Isolatorschichtgrenzfläche erkauft.

23.FEB.1982*992183

Bei dem Atomschichtepitaxieverfahren nach der DD-PS 122.497 werden die Zink- und Schwefelkomponenten der Dünnschicht einzeln und getrennt nacheinander bis zu einer einatomigen Bedeckung der Oberfläche des Substrats mit der einen Komponentenart verdampft. Danach wird das erste Komponentengas abgepumpt, gespült und das zweite Komponentengas eingeleitet. Über die Substrattemperatur wird die Abdampfung überschüssiger Bedeckungen einer Komponentenart gesteuert.

Der zeitliche und technische Aufwand des im EP 0015 390 beschriebenen Aufbaus einer Gasphasendiffusionsbarriere zwischen den beiden Quellen, strömungsbedingte Ungleichmäßigkeiten der Schichtdicke und Begrenzungen in der Formatgröße limitieren die Universalität des Verfahrens. In den Nahabstandssublimationsverfahren nach der US-PS 4.207.119 werden heißgepreßte Targetscheiben aus CdS-Pulver bzw. Targetscheiben aus geschmolzenem, reinem Cd und Te in eine Distanz von 0,5 - 5 mm von einem Substrat gebracht und auf eine Temperatur, die 100 Grad oberhalb der Substrattemperatur liegt, erwärmt. Bei der Sublimation und Abscheidung in sauerstoff- und argonhaltiger Atmosphäre entstehen polykristalline Schichten für Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad. Substrattemperaturen oberhalb 500°C bestimmen die Unterlageanforderungen.

Bei der Solventextrationsmethode nach den DD-PS 114.521 und DD-PS 136.797 wachsen kristalline Schichten für optoelektronische Bauelemente aus einer Hochtemperaturlösung, die Zink in Form von ZnF_2 und PbF_2 als Lösungsmittel enthält, wenn H_2S als Reaktionsgas zugeführt wird. Hauptmangel sind die geringen Flächenabmessungen der Schichten. Metallsulfidfilme können nach der US-PS 2.411.955, der US-PS 4.159.914 und der US-PS 3.880.633 auch aus Lösungsgemischen, die getrennt angesetzte organische Schwefelverbindungen, Natriumverbindungen und Metallsalze des Zinks oder Cadmiums enthalten, bei Raumtemperatur ausgefällt werden.

Zur Erhöhung der Keimzahl bei der Ausfällung wird die

Reaktion durch Zugabe bestimmter Reaktionshemmer verlangsamt. Der Zerstäubungsprozeß von heißgepreßten CdS- oder $Cd_{1-x}Zn_xS$-Targets unter DC- oder RF-Bedingungen erfordert zum Ausgleich des S-Defizits in der Dünnschicht einen H_2S-Zuschlag zum Zerstäubungsgas. (D.B. Frazer "Sputtered films for display devices " Proc. IEEE 61 (1973) 7, S. 1014-1018). Ähnliche Stöchiometrieprobleme gibt es auch beim Aufstäuben von ZnSe im Argon-Gas bei 10^{-2} Torr, wo Zn-Überschuß erst mit dicker werdenden Schichten geringer wird. (D.A. Walsh, R.V. Bartke: Characteristics of R.F. Sputter - deposited ZnSe-films on CaF_2 opticals materials. 9th. ASTM-Symposium 4.-6.10.1977 cation 509 ASTM STP 655, Dec. 1977, S. 271-273). Piezoelektronische kristalline Filme aus ZnO werden nach den amerikanischen Patentschriften USPS 4.151.324; 4.156.050; 4.174.421 und 4.182.793 ebenfalls durch Abstäubung von heißgepreßten ZnO-Targets, dem gewisse Atomprozente ausgewählter Elemente wie Fe, Cr, Ce, Ni bzw. Vanadium oder Va oder Mu mit Cu, bzw. Chalkogenide zugesetzt sind, hergestellt.

Die Standzeit der Targets, die Besonderheiten der Isola - tionseigenschaften der Targets, die Notwendigkeit der Nachtemperung und Stöchiometrieprobleme in der Schicht setzen einem universellen und ökonomischen Einsatz des Zerstäu - bungsverfahrens Grenzen. Weitere bekannte Herstellungs- oder Dotierungsverfahren betreffen die Molekularstrahlepitaxie von ZnSe, die Ionimplantation von Elementen für Lumineszenzzentren sowie das Aussprühen von in Flüssigkeiten aufgenommenen, gemahlenen Phosphoren.

Die chemische Dampfabscheidung von elektrolumineszenzfähigen Zinksulfidschichten nach der GBPS 773.311 wird dann möglich, wenn ein erhitztes Gemisch von Dämpfen des Zinks oder einer Zinkverbindung wie $ZnCl_2$ und einer gasförmigen Schwefelverbindung wie H_2S in reduzierender Atmosphäre bei 1 - 2 Torr die Reaktionstemperatur erreicht. Von F.J. Studer umd D.A. Cusano wird im Jounal of the optical society of america 45 (1955) 7, S. 493-497 hinsichtlich der Temperatur der Reaktion ein Bereich von 500 - 600°C benannt.

Der Zinkpulverquelle wird ein $MnCl_2$-Pulver hinzugefügt, das die Spektralverteilung der Emission festlegt. Die verbrauchten Reaktionsprodukte werden über einen Stutzen abgesaugt.

Nachteile der bekannten Verfahren sind die Tatsache, daß sie bisher entweder nicht massenproduktionswirksam geworden sind und/oder daß sie nur als einzelne Anforderungen eines Anwendungsgebietes befriedigen können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung bi- oder ternärer Chalkogenidschichten, mit dem bezüglich

- des Aufwandes und der Verluste bei der Schichterzeugung
- der schädigungs- und rückwirkungsfreien Ausbildung von Einzel- oder Mehrfachschichten
- der Erweiterung des gleichzeitig einsetzbaren Komponenten- und Dotantensortiments
- der Abscheiderate und Massenproduktionsreife
- der Senkung der Reaktionstemperatur und
- der Erweiterung des Substratmaterialspielraums

wesentliche Vorteile gegenüber den bekannten Verfahren erreicht werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Steuerung der Schichtbildung von bi- oder ternären Schichten von $A^{III}B^{V}$-Verbindungen so zu entwickeln, daß eine Anpassung an die funktionellen Erfordernisse der Schichten im Hinblick auf den Einsatz als piezoelektrisches, optisches, auf Strahlung ansprechendes oder Strahlung aussendendes Element während der Herstellung der Schichten erfolgen kann.

Erfindungsgemäß werden zunächst aus den im Temperaturbereich nahe Raumtemperatur gasförmigen, stabilen, chemischen Verbindungen aus der Gruppe der Chalkogene, wie Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur und aus den gasförmigen Verbindungen der beiden Elemente der 6.Gruppe des Periodensystems

Zink und Cadmium je eine oder zwei Verbindungen in Anpassung an den späteren Einsatzfall als Reaktionsgas ausgewählt. Weiterhin werden aus einer Gruppe von Gasen, die durch DC- oder RF-Felder zwischen zwei Elektroden zu einer Entladung mit einer Lichtemission mit einer spezifischen Spektralverteilung anregbar sind, wie z.B. Argon, Neon, Quecksilber, Xenon, Wasserstoff, Stickstoff, Na - Dampf usw., ein oder mehrere Gase als Prozeßgase ausgewählt. Die Reaktionsgase und die Prozeßgase werden gemischt und im Reaktionsraum in die Nähe von temperierten, zu beschichtenden Substraten gebracht.

Über das Zünden der Entladung des Prozeßgases wird eine Zersetzung des Chalkogenverbindungsgases und des Zink-/Cadmiumverbindungsgases unterhalb der üblichen Reaktionstemperatur eingeleitet. Die zersetzten Komponenten der Verbindungen des Reaktionsgases werden bis zur Ausbildung von Chalkogenidmolekülen angeregt.

Die Chalkogenidmoleküle werden auf dem Substrat als Keime niedergeschlagen. Die Bekeimung und das Wachstum der Chalkogenidschicht wird über die Beibehaltung bzw. Änderung der Substrattemperatur und/oder die spektrale Verteilung des Lichtplasmas und die Höhe der Bestrahlung der Chalkogenidniederschläge aus dem Plasma kontrolliert.

Erfindungsgemäß werden als Reaktionsgase metallorganische Alkyl-Verbindungen benutzt. Für das Zink kommen $Zn\ (CH_3)_2$ (Zink-Dimethyl), $Zn\ (C_2H_4)_2$ (Divinyl-Zink), $Zn\ (C_2H_5)_2$ (Zink-Diäthyl), $Zn\ (C_3H_7)$ (Zink-Dipropyl) oder $Zn\ (C_4H_9)_2$ (Zink-Dibutyl) in Frage. Ähnlich ist für Cadmium das Cadmiumdimethyl, $Cd\ (CH_3)_2$ und für den Luminenzenzaktivator Mn das Methylzyclopentadiene-Mangantricarbonyl geeignet.

Als Chalkogenidverbindungen sind sowohl Hydride oder gleichfalls Alkylverbindungen heranzuziehen.

Schwefelwasserstoff, Tellurdiäthyl ($Te\ (C_2H_5)_2$), Selendiäthyl ($Se\ (C_2H_5)_2$) sind am besten geeignet.

Tabelle 1: Reaktionsgasverbindungen für den Zink-Chalkogenidprozeß

Verbindung		Prozeß-gas	Siede-punkt	Bemerkung
Zink-Dimethyl	$Zn(CH_3)_2$	H	46°C	
-Divinyl	$Zn(C_2H_4)_2$			
-Diäthyl	$Zn(C_2H_5)_2$	Ar, He, N	117,6°C	explos. an Luft Wasser
-Dipropyl	$Zn(C_3H_7)_2$		81°C	
-Dibutyl	$Zn(C_4H_9)_2$		146°C	phyrophor
Tellur-Diäthyl	$Te(CH_3)_2$	H, Ar, He, N	138°C	luftempfindlich
-Wasserstoff	H_2Te	H, Ar, He, N	-2°C	selbstzersetz. bei RT, d.Licht
Schwefel-Wasserstoff	H_2S	H, Ar, He, N	-60°C	ab 260°C Selbstzündung
Selen-Wasserstoff	H_2Se	H, Ar, He, N	-41,4°C	selbstzersetzend ab 160°C

Zur Erweiterung des Einsatzbereiches von Reaktionsgasverbindungen mit Siedetemperaturen oberhalb der Raumtemperatur werden erfindungsgemäß Bedingungen für eine Siedepunktserniedrigung geschaffen. Zu diesem Zweck wird der Arbeitsdruck im Reaktor und den Reaktorzuleitungen in einen Niederdruckbereich zwischen 0,1 bis 10 Torr gelegt. Dadurch werden Siedetemperaturerniedrigungen um ca. 100°C möglich.

Zur Steuerung der Keimung und des Schichtwachstums der $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen bzw. Mischverbindungen wird erfindungsgemäß die Spektralverteilung der Emission einer elek-

trischen Entladung herangezogen.
Bei einer Entladung entsteht ein Gasplasma, das aus neutralen Atomen und Molekülen, aus Ionen und freien Elektronen besteht und nach außen elektrisch neutral ist. Das Plasma wird in einem Gas durch Energiezufuhr in Form von Wärme, Strahlung oder wie im interessierenden Fall durch eine elektrische Entladung angeregt und aufrechterhalten. Der Stromtransport geschieht durch die bei der Stoßanregung während der Ionisierung der Atome und Moleküle freigesetzten Elektronen in Richtung Anode und der Ionenbewegung in Richtung Kathode. Bei unelastischen Stößen der Elektronen mit den Gasatomen und Molekülen wird die aufgenommene Energie in Form von Strahlung wieder emittiert. Die Spektren der Atome und atomaren Ionen werden durch Übergänge der Elektronen der äußersten besetzten Schale aus höher angeregten Niveaus in die Grundzustände oder in niedriger angeregte Zustände hervorgerufen. Die Spektren der Moleküle sind komplizierter als die der Atome, da die Energie der Elektronen in den angeregten Niveaus durch die Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle mitbestimmt wird. Plasmen aus Atomen und Molekülen mehrerer verschiedener Elemente sind teils einfacher teils komplizierter als die der Einzelelemente, aber kaum vorhersagbar. An Stelle der stromstarken, strahlungsintensiven Bogenentladung mit einem geringen Kathodenfall wird der Mechanismus der Glimmentladung mit einem starken Spannungsabfall im Kathodenraum oder die HF-Glimmentladung angewendet.
Erfindungsgemäß wird zur Zündung der Entladung bei eingeschaltetem äußeren Feld der Arbeitsdruck im Reaktor kurzzeitig erhöht.
Die Zündung kann ferner durch die Einleitung eines leichter zündbaren Gases, das anschließend wieder entfernt wird, erfolgen.
Es ist vorteilhaft, als leicht zündbares Gas Argon oder Quecksilber einzusetzen.
Nach einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung werden zur Erhöhung der Keimzahl und zur Minderung der Keimgröße

Prozeßgase mit einer Spektralverteilung mit einem hohen Ultraviolett- und Vakuumultraviolettanteil benutzt. Dementsprechend wird für die Keimung von ZnS mit hoher Keimdichte Stickstoff, Neon oder Quecksilber als Prozeßgas verwendet.

Bei der Keimung von ZnSe ist zur Erzielung hoher Keimdichten Xe, Kr, Ar oder Hg vorteilhaft.

Im allgemeinen werden zur Erzielung hoher Keimdichten bei anderen Chalkogenidschichten Prozeßgase mit Spektralverteilungen im Bereich der Grundgitterabsorption der zu bildenden Schicht ausgewählt.

Die Erhöhung der Keimzahl kann erfindungsgemäß durch die Spektralverteilung der Entladung im Bereich der Grundgitterabsorption der Schicht und/oder eine Substrattemperaturerhöhung bis zu 350°C erreicht werden.

Nach einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird zur Erhöhung der Koaleszenz der Keime ein Prozeßgas mit einer Spektralverteilung mit einem geringen Emissionsanteil im ultravioletten und kurzwelligen Bereich ausgewählt. Hierfür sind als Prozeßgas Wasserstoff, Xenon und Krypton geeignet.

Es ist zweckmäßig, diese Prozeßgase während der Keimung und während des Schichtdickenwachstums zu ändern.

Eine Weiterbildung der Erfindung sieht vor, während der Keimungsphase ein Prozeßgas mit einem hohen Emissionsanteil im Bereich der Grundgitterabsorption und anschließend ein Prozeßgas mit einem niedrigen Anteil im Bereich der Grundgitterabsorption der sich bildenden Schicht zu verwenden.

Es kann vorteilhaft sein, ein Prozeßgas mit einer Spektralverteilung mit geringer Emission im UV-Bereich sowohl während der Keimungs- als auch während der Schichtwachstumsphase einzusetzen.

Für die Keimung und das Schichtwachstum von ZnS wird Wasserstoff als Prozeßgas angewendet.

Der Wasserstoff kann auch durch die Zersetzung von Reaktionsgasen, wie H_2S geliefert werden.

Dementsprechend sind die Prozeßgase frei von Stickstoff, Quecksilber, Neon und Argon zu halten.

Die Einleitung der Reaktionsgase in den Reaktor erfolgt

04 MAI 1982*985063

erfindungsgemäß erst nach der Zündung der Entladung, insbesondere erst 1 bis 20 min. später.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Die dazugehörige Zeichnung zeigt in

Fig. 1: eine Reaktoranlage zur chemischen Dampf-Abscheidung von hochschmelzenden $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen im Niederdruckbereich unter Mitwirkung einer elektrischen Entladung

Fig. 2: eine Solarzellenstruktur mit einem Feinkorn-Grobkornübergang in der $Cd_{1-x}Zn_xS$-Schicht

Fig. 3: eine Grobkorn - ZnS - Dünnschichtstruktur für eine wechselfeldangeregte Elektrolumineszenzanzeige

Fig. 1 zeigt schematisch eine Reaktoranlage zur chemischen Abscheidung von Schichten aus $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren. Die Reaktoranlage besteht aus einer Reaktorkammer 1, einem Vakuumerzeugungssystem 2 und einem Einströmrohr 3, über das die Prozeß- und Reaktionsgase in das Innere der Reaktorkammer 1 geleitet werden.

Die Reaktorkammer 1 besteht aus einer wassergekühlten Metallglocke 4, die auf einem Glockenteller 5 aufsitzt. Im Inneren der Reaktorkammer 1 befindet sich ein Suszeptor 6 und eine mit der Suszeptorfläche vergleichbar große Elektrode 7. Die zu beschichtenden Substrate 8 werden auf den Suszeptor 6, der um eine zentrale Achse drehbar ist, aufgelegt. Der Suszeptor 6 kann über Halogenstrahler 9 oder eine Kühlung 10 in einem vorgegebenen Temperaturbereich von 10 bis 500° C temperiert werden. Die Elektrode 7 ist über eine isolierte Durchführung in der Kuppel der Metallglocke 4 mit einer Energiequelle 11 verbunden.

Nach dem Evakuieren der Reaktorkammer 1 mit Hilfe eines Vakuumerzeugungssystems 2, das aus zwei Rootspumpen angemessener Saugleistung besteht, wird über nicht dargestellte Strömungswiderstände in den Vakuumleitungen eine An-

passung der Saugleistung an die in die Reaktorkammer 1 einströmende Gasmenge des Prozeßgases vorgenommen und der Arbeitsdruck für die Zündung der elektrischen Entladung eingestellt.

Bei einem Arbeitsdruck von 0,5 Torr wird die HF-Energiequelle 11 aktiviert und eine Niederdruckentladung gezündet und für die Dauer von 3 Minuten betrieben.

Durch Öffnen der Ventile an den Reaktionsgasquellen werden Chalkogen- und Zink- bzw. Cadmiumverbindungen über das gemeinsame Einströmrohr 3 und die verteilende Dusche 12 in den Reaktionsraum zwischen der Elektrode 7 und dem Suszeptor 6 eingelassen. Auch die bei Raumtemperatur normalerweise flüssigen Reaktionsgasverbindungen werden unter den Niederdruckbedingungen im 2-Torr-Bereich flüchtig und lassen sich ohne Gefahr einer Verstopfung oder Vorabscheidung durch das untemperierte Zuleitungssystem verlustlos in die Reaktorkammer 1 einleiten.

Es ist wichtig, daß die einzelnen Reaktionsgase getrennt voneinander und ohne vorherige Wechselwirkung miteinander oder mit anderen Gasen in den Reaktionsraum geleitet werden. Dies wird durch die Ausbildung des Einströmrohres 3 aus zwei oder drei koaxial ineinander geschobenen Rohren ermöglicht.

Die geringfügige Erhöhung des Arbeitsdruckes in der Reaktorkammer bei der Einleitung der Reaktionsgase stört den Betrieb der Glimmentladung nicht.

Der in der Entladung zwischen der Elektrode 7 und dem Suszeptor 6 in Wärme und Strahlung umgesetzte Teil der HF-Leistung von 200 W reicht aus, um zwei wesentliche Reaktionen in Gang zu setzen.

Die zwei oder drei verschiedenen Reaktionsgase werden einerseits chemisch zersetzt und dann andererseits im statu nascendi zu $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen synthetisiert.

Die Zersetzung der Reaktionsgase wird dadurch erleichtert, daß bei der Wahl des Prozeßgases auf Emissionsbanden geachtet wird, die im Bereich ausgeprägter Resonanzlinien der Elemente der Reaktionsgase liegen. So können organische Verbindungen des Cadmiums über die 2288 Å - u. 2979 Å-Banden einer Argonentladung leicht zerlegt werden, ohne

daß die Entladung mit einer hohen Temperatur behaftet sein muß.

Der zweite Teil des für die Beschichtung erforderlichen Reaktionsprozesses betrifft die Kondensation und Synthese der Elemente der $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen. Dieser Teil des Reaktionsprozesses kann, da die Substrate 8 von dem Suszeptor 6 aus gekühlt bzw. vor einer besonderen Erwärmung geschützt bleiben, weit unterhalb der Reaktionstemperatur, wie sie bei der Solventextration, der Nahabstandssublimation und anderen Abscheideverfahren üblich ist, durchgeführt werden. Die einzige Zone erhöhter Temperatur befindet sich nun weder in den Reaktionsgasquellen - etwa wie bei den induktiv-, resistiv- oder elektronenstrahlbeheizten Dampfquellen, noch beim Substrat 8, sondern im Reaktionsraum zwischen Suszeptor 6 und Elektrode 7. Dadurch wird die Kondensation der Chalkogenatome und der Zink- bzw. Cadmiumatome auf der Oberfläche der Substrate 8 begünstigt.

Die Besonderheit des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt nun darin, in die Prozeßschritte der Keimbildung, der Koaleszenz und des Schichtwachstums über die spektralen Eigenschaften der Entladung direkt eingreifen zu können.

Die flächenhaft emittierende Plasmaentladung belichtet entsprechend der Homogenität der Verteilung der an der Entladung beteiligten Gase auch die Substrate 8 gleichmäßig. Abweichungen in der Gleichmäßigkeit können durch einen Rotationsantrieb 13 des Suszeptors 3 ausgeglichen werden.

Die Emission im ultravioletten und kurzwelligen Bereich und der Betrag der Bestrahlung in diesem Bereich wird in Relation zu den optischen Eigenschaften der zu bildenden $A^{II}B^{VI}$-Schicht und dem Substrat als Stellglied im Abscheideprozeß eingesetzt.

Mit der Einwirkung einer hohen Bestrahlung im UV- und Kurzwellenbereich werden gegen diese Strahlung nicht transparente Kondensate und Substrate optisch angeregt. Die Keimbildung wird gefördert und die Keimdichte erhöht. Die Anregung trägt zur Temperaturerhöhung bei.

Demgegenüber wird bei Einwirkung einer hohen Bestrahlung in einem Wellenbereich, in dem Kondensate und Substrat transparent sind, nur eine geringe Anregung ausgeübt, so

daß die Keimdichte zu Gunsten der Koaleszenz nicht erhöht wird.

1. Ausführungsbeispiel

Eine Solarzellenstruktur mit verbessertem Wirkungsgrad ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Verwirklichung eines Korngrößenwechsels in der fotoempfindlichen Schicht aus Cadmium-Zinksulfid zu erzeugen (Fig. 2).
Ein für Sonnenlicht transparentes Substratglas 14 wird mit einer großflächigen transparenten Kontaktelektrode 15 aus einem Indium-Zinnoxidgemisch bedeckt. Derartig vorbereitete Substratgläser werden in die Reaktoranlage eingebracht und durch Verdrängungsspülung der Gase der Normalatmosphäre auf eine erste Schichtbelegung vorbereitet. Danach erfolgt ein Fluten der Reaktorkammer mit Quecksilberdampf im Niederdruckbereich zwischen 0,1 bis 10 Torr vorzugsweise 3–5 Torr. Bei gezündeter Quecksilberdampfentladung wird aus drei verschiedenen Reaktionsgas-Quellen eine Zink-, eine Cadmium- und eine Schwefelverbindung in vorgegebenem Gasmengenverhältnis entnommen. Zinkdimethyl ($Zn(CH_3)_2$), Cadmiumdimethyl ($Cd(CH_3)_2$) und H_2S werden in die Hg-Glimmentladung eingeströmt und zersetzt. Die in statu nascendi hochreaktiven Zink- und Cadmiumelemente reagieren mit dem freien Schwefel unter Bildung von Keimen ternärer Verbindungshalbleiter aus $Cd_{1-x}Zn_xS$. Die starke Einkopplung der UV-Energie der Hg-Entladung in die Keime und die äußerste Substratschicht lassen die Keimzahl sprunghaft ansteigen. Die behinderte Koaleszenz führt zu einem markanteren Wachstum in die Höhe, als in Richtung des Durchmessers der auf den Keimen wachsenden Körner 16. Die aus der Vielzahl von feinen Körnern 16 gebildete Schicht 17 wird bis zu einer Schichtdicke von 500 nm ausgebaut. Der Korndurchmesser übersteigt 100 nm nicht. Der Zinkgehalt der $Cd_{1-x}Zn_xS$-Schicht liegt bei 30 % des Metallgehaltes. Während der nun folgenden Reduzierung des Zinkdimethylanteils im Reaktionsgas wird gleichzeitig das Prozeßgas Quecksilber gegen das Prozeßgas Xenon ausgetauscht. Die Reduzierung des UV-Anteils und die Erhöhung des langwelligeren Teils der Emission beim Übergang zu einer Xenonglimmentladung senkt die

Energieeinkopplung in den äußeren Teil der feinkörnigen Schicht 17 und die nun einsetzende Keimung einer reinen CdS-Schicht 18 weist, begünstigt durch die Keime der Schicht 17 und die Verschiebung der Emission in einen Bereich außerhalb der Grundgitterabsorption der Chalkogenidschicht, eine größere Koaleszenz und einen Anstieg des Durchmessers der Körner 19 auf. Die grobkörnigere CdS-Schicht 18 wird zur Ausbildung und Erhöhung der vollen Fotoempfindlichkeit in bekannter Weise auch noch mit einer günstigen Dotierung versehen und bis zu einer 10fach größeren Dicke als die feinkörnige Schicht 17 ausgebaut.
Die eigentliche Sperrschicht der Solarzelle wird durch Belegung der Oberfläche 20 der grobkörnigen CdS-Schicht 18 mit einer Schicht 21 aus Sperrschichtmaterial wie Palladium Gold oder Kupferchalkogenid gebildet. Über die Schicht 21 wird eine Sammelelektrode 22 ausgebreitet, die eine sperrfreie Verbindung zum Sperrschichtmaterial der Schicht 21 herstellt.
Es wird angenommen, daß der Vorteil der höheren Quantenausbeute der Solarzelle auf eine Verringerung der Absorptionsverluste in der Feinkornschicht 17 durch Verschiebung der Grundgitterabsorptionskante dieser Schicht in den kurzwelligeren Bereich und den Start der fotoempfindlichen Grobkornschicht 18 mit einer festen gleichmäßigen Korngrösse sowie die Reduzierung des Schwefeldefizites in den Chalkogenidschichten zurückzuführen ist.

2. Ausführungsbeispiel

In den Anzeigebauelementen auf der Basis der wechselfeldangeregten Elektrolumineszenz bestehen die lumineszenzaktiven Schichten überwiegend aus ZnS. Derartige hochschmelzende $A^{II}B^{VI}$-Verbindungsschichten müssen ebenfalls hochstöchiometrisch sein, um beim Hochfeldbetrieb mit hohem Wirkungsgrad zu lumineszieren.
Nach den erfindungsgemäßen Verfahren werden Glassubstrate 23 mit transparenten Leiterbahnen 24 großflächig vor der

01 JAN 1982 * 985063

233480 1

Einführung in den Reaktor mit einer Isolatorschicht 25 abgedeckt (Fig. 3).

Die Glassubstrate 23 weisen mit der Isolatorschichtseite in Richtung Elektrode 7 (siehe Figur 1). Vor Einlaß des Reaktionsgasgemisches wird die Reaktorkammer mit Wasserstoff geflutet und eine Wasserstoffentladung gezündet, die bei 1,4 kV und 700 kHz gehalten wird.

Bei einem Gesamtdruck von 1,5 Torr wird nun Schwefelwasserstoffgas und flüchtiges Zinkdimethyl in die Kammer eingeleitet. Über dem sehr mäßig auf 100° C erwärmten Glassubstrat 23 zerfallen die Reaktionsgase und es kommt während des Brennens der Entladung zu einer Synthese von freiem Zink und freiem Schwefel zu einem ZnS-Kondensat. Das Kondensat schlägt sich in Form von Keimen 26 auf der Isolatorschicht 25 nieder. Unter der Einwirkung der Wasserstoffentladung wird die Koaleszenz der Keime 26 erhöht und die Korngröße bereits in der Startphase der zu bildenden ZnS-Schicht 27 in eine Dimension gebracht, die sonst erst nach längerem Schichtwachstum erzielt wird.

Nach Fertigstellung der Schicht 27 wird die freie Oberfläche mit einer Isolatorschicht 28 abgedeckt. Mit der Erzeugung des 2. Leiterbahnsystems 29 ist die Grundstruktur des Anzeigebauelementes vorgegeben.

3. Ausführungsbeispiel

Kristalline ZnO-Filme mit hexagonaler Kristallstruktur sind für die Verwendung in akustoelektrischen Oberflächenfiltern genau dann gut geeignet, wenn die Übertragungsverluste und die Ausbreitungsverluste der akustischen Oberflächenwellen gering sind und die Ausbreitung störungsfrei und kontinuierlich bezüglich des ZnO-Filmes erfolgt.

Mit der Anwendung von gasförmigen Zinkverbindungen nach der Tabelle 1 und dem Anbieten von Sauerstoff in einer Glimmentladung in der Reaktoranlage nach Figur 1 werden Schichten aus ZnO hergestellt.

Das Wachstum der ZnO-Filme ist so geführt, daß die Keime auf den Substraten aus Metall, Glas oder einkristallinen

Halbleiterscheiben vorzugsweise in Richtung senkrecht zur Ebene der Substratoberfläche wachsen und Korngrenzen zwischen dem Anfangs- und dem Endteil der gebildeten Schicht vermieden werden.

Bei der Prozeßgaswahl ist darauf geachtet, daß die Energieeinkopplung in die Keime der zu bildenden Schicht besonders im UV-Bereich während der fortschreitenden Abscheidung nicht erhöht, sondern gehalten oder eher vermindert ist.

Das Reaktionsgaselement Sauerstoff wird in Form von Wasserdampf einem Trägergas zugesetzt. Das Trägergas sprudelt durch ein temperiertes Wasserbad und wird über eine Drossel in die Reaktorkammer eingeströmt. Das Trägergas ist aus einem Prozeßgas wie Stickstoff, Wasserstoff oder einem anderen Edelgas gebildet. Mit fortschreitender Abscheidung ist jedoch der Anteil von Wasserstoff am Prozeßgas und am Trägergas erhöht und ein Anteil anderer Prozeßgase in der Reaktorkammer ist zum Verschwinden gebracht.

Die (0001)-Orientierung der ZnO-Kristalle auf der Substratoberfläche und die Zulassung nur lateral, aber nicht vertikal anstoßender Korngrenzen gewährleistet die gleichzeitige Metallisierung mehrerer Kristallkörner über eine Fingerelektrode des Elektrodensystems. Dadurch wird ein günstiger Kopplungsfaktor und ein guter Übertragungsfaktor in die Schicht gesichert.

Der Arbeitsbetrieb des akustoelektronischen Bauelementes ist auch zu kleinen Frequenzen hin stabil möglich.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung bi- oder ternärer Zink- und/oder Cadmium-Chalkogenidschichten durch chemische Dampfabscheidung, gekennzeichnet dadurch, daß aus den chemischen Verbindungen der Chalkogene, wie Schwefel, Selen, Tellur oder Sauerstoff, und aus den chemischen Verbindungen des Zinks und/oder des Cadmiums, die im Temperaturbereich nahe Raumtemperatur gasförmig sind oder in den gasförmigen Zustand gebracht werden können, je eine oder zwei Verbindungen als Reaktionsgase ausgewählt werden, daß aus einer Gruppe von Gasen wie Argon, Neon, Xenon, Krypton, Wasserstoff, Stickstoff und/oder in Gasen transportierbarer Elemente wie Quecksilber, Natrium, Kalium, Calzium, Barium, Strontium, die in elektromagnetischen Gleich- oder Wechselspannungsfeldern zwischen zwei Elektroden zu einer Entladung mit Lichtemission mit einer spezifischen Spektralverteilung anregbar sind, ein oder mehrere Elemente als Prozeßgase ausgewählt werden, die Bestandteile für das Reaktionsgas in den gasförmigen Zustand gebracht und im Reaktionsraum mit dem Prozeßgas gemischt und in die Nähe der temperierten, zu beschichtenden Substrate überführt werden, danach über das Zünden der Entladung des Prozeßgases eine Zersetzung der Chalkogen- und der Zink- und/oder Cadmium-Verbindung eingeleitet und die Bildung von Zink- und/oder Cadmium-Chalkogenidmolekülen angeregt wird, und daß die auf dem Substrat erfolgende Keimung und das Schichtwachstum über die Anregungsbedingungen in den Keimen und der Schicht kontrolliert wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadruch, daß als Reaktionsgase Alkylverbindungen des Zinks-, des Cadmiums, des Selens, des Tellurs, des Schwefels und des Sauerstoffs ausgewählt werden.

3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Chalkogene als Chalkogenwasserstoffe zugeführt werden.

4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Arbeitsdruck im Reaktor und in den Zuleitungen in den Niederdruckbereich zwischen 0,1 bis 10 Torr gelegt wird.

5. Verfahren nach Punkt 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Keimung und das Schichtwachstum durch die Spektralverteilung der Entladung gesteuert wird.

6. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß bei eingeschaltetem äußeren Feld der Arbeitsdruck im Reaktor kurzzeitig reduziert wird und die Entladung gezündet wird.

7. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß zur Zündung der Entladung die Arbeitsspannung kurzzeitig erhöht wird und die Entladung gezündet wird.

8. Verfahren nach Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß ein leicht zündbares Edelgas, wie Argon oder auch Quecksilberdampf eingeleitet wird und die Entladung gezündet wird.

9. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß Prozeßgase mit einer Spektralverteilung mit einem hohen Ultraviolett- und Vakuumultravioletttanteil ausgewählt werden und die Keimzahl erhöht wird.

10. Verfahren nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß als Prozeßgas für die ZnS-Keimung mit hoher Keimdichte Stickstoff, Neon oder Quecksilber ausgewählt wird.

11. Verfahren nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß als Prozeßgas für ZnSe-Schichten mit hoher Keimdichte Xe, Kr, Ar oder Hg ausgewählt wird.

12. Verfahren nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß als Prozeßgase für andere Chalkogenidschichten mit hoher Keimdichte Gase ausgewählt werden, deren Spektralverteilung im Bereich der Grundgitterabsorption der zu bildenden Schicht eine Anzahl intensiver Emissionsmaxima aufweist.

13. Verfahren nach Punkt 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß die Spektralverteilung der Entladung im Bereich der Grundgitterabsorption der Schicht hoch und/oder die Temperatur im Substrat im Bereich zwischen 50 bis 350° C gewählt wird.

14. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß Prozeßgase mit einer Spektralverteilung mit einem geringen Emissionsanteil im ultravioletten und kurzwelligen Bereich ausgewählt werden und die Koaleszenz an den Keimen erhöht wird.

15. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, und 14, gekennzeichnet dadurch, daß als Prozeßgase Wasserstoff, Xenon, Krypton, ausgewählt werden.

16. Verfahren nach Punkt 1 bis 15, gekennzeichnet dadurch, daß während der Keimungsphase ein anderes Prozeßgas verwendet wird als während der Phase des Schichtdickenwachstums.

17. Verfahren nach Punkt 1 bis 15, gekennzeichnet dadurch, daß während der Keimungsphase ein Prozeßgas mit hohem Emissionsanteil im Bereich der Grundgitterabsorption und anschließend ein Prozeßgas mit niedrigem Emissionsanteil im Bereich der Grundgitterabsorption der sich bildenden Schicht verwendet wird.

18. Verfahren nach Punkt 1 bis 8 und 14, gekennzeichnet dadurch, daß während der Keimungs- und der Schichtwachstumsphase ein Prozeßgas mit einer Spektralverteilung mit geringem Emissionsanteil im ultravioletten Bereich ausgewählt wird.

19. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, 14, 18 gekennzeichnet dadurch, daß während der Keimung und des Schichtwachstums von Zinksulfid Wasserstoff als Prozeßgas verwendet wird.

20. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, 14, 18, 19 gekennzeichnet dadurch, daß das Prozeßgas Wasserstoff durch Zersetzung des Reaktionsgases Schwefelwasserstoff geliefert wird.

21. Verfahren nach Punkt 1 bis 8, 14, 18, 19, 20 gekennzeichnet dadurch, daß das Prozeßgas frei von Stickstoff, Quecksilber, Neon, Argon gehalten wird.

22. Verfahren nach Punkt 1 bis 21, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionsgase nach der Zündung der Entladung eingeleitet werden.

23. Verfahren nach Punkt 1 bis 22, gekennzeichnet dadurch, daß die Reaktionsgase erst 1 bis 20 min. nach der Zündung der Entladung eingeleitet werden.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

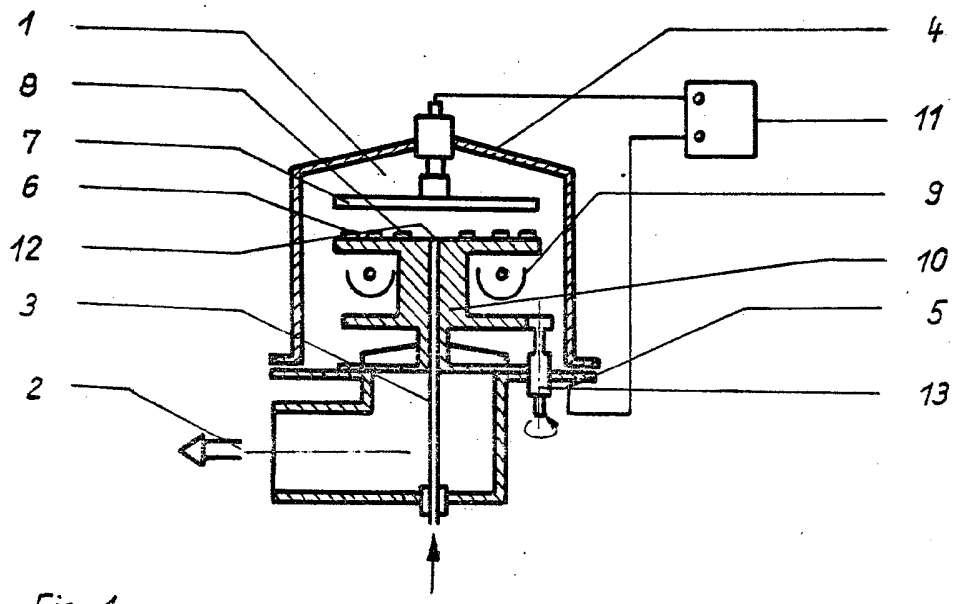

Fig. 1

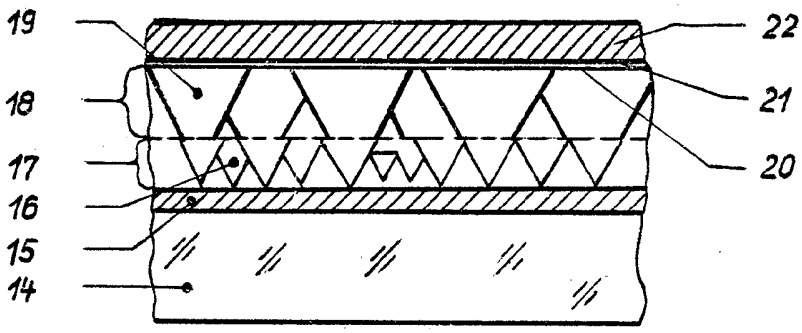

Fig. 2

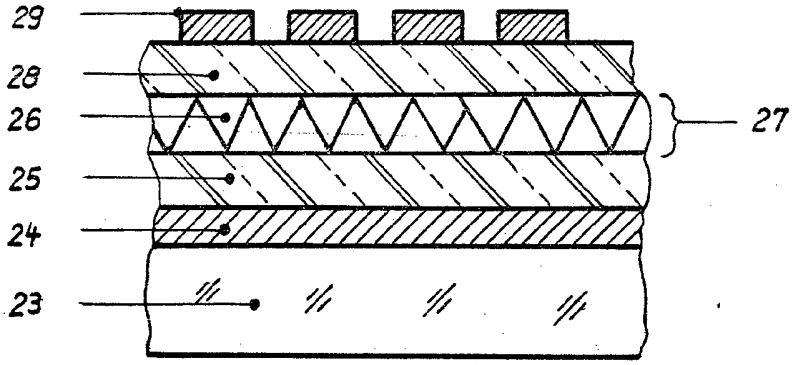

Fig. 3