

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4441607号  
(P4441607)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.	F 1
H 01 L 21/318 (2006.01)	H 01 L 21/318
C 23 C 16/42 (2006.01)	C 23 C 16/42
H 01 L 31/04 (2006.01)	H 01 L 31/04

請求項の数 20 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-143908 (P2003-143908)
(22) 出願日	平成15年5月21日 (2003.5.21)
(65) 公開番号	特開2005-5280 (P2005-5280A)
(43) 公開日	平成17年1月6日 (2005.1.6)
審査請求日	平成18年4月13日 (2006.4.13)
(31) 優先権主張番号	1020634
(32) 優先日	平成14年5月21日 (2002.5.21)
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)

(73) 特許権者	509329866 オーテーベー、ソーラー、ペスローテン、 フェンノートシャッブ O T B S O L A R B. V. オランダ国 5 6 5 7 、エーベー、アンド ーフェン、ルクスター・フェンベスク、1 O
(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次
(72) 発明者	マルチン、ディナント、ビーカー オランダ国 5 7 0 9 、ケーアール、ヘルモ ンド、ペトゥベホフ、6 4
(72) 発明者	フランシスカス、コルネリウス、ディング ス オランダ国 5 5 0 2 、シーシー、ペルドホ ーペン、カペルストラートノルド、1 2 9
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体基板を不動態化する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体基板を不動態化する方法であって、  
水素化された層である SiNx : H 層が、  
 基板 (1) が、少なくとも 1 つの内部の長さ、内部の幅、内部の高さ、および / または内径などの前記基板 (1) を収容可能な所定の内部処理室寸法を有する処理室 (5) 内に置かれるステップと、

前記処理室内の圧力を所定の処理圧力に維持するステップと、  
 前記基板 (1) を所定の処理温度に維持するステップと、  
 前記処理室 (5) に取り付けられ、基板表面から所定の距離 (L) にある少なくとも 1 つの直流のプラズマ継続源 (3) によってプラズマ (P) を発生するステップと、  
 前記各プラズマ源 (3) によって生じた前記プラズマ (P) の少なくとも一部を前記基板表面と接觸させるステップと、  
 シランおよびアンモニアの流れをプラズマ (P) の前記一部に供給するステップとを含む P E C V D 処理法によって前記基板 (1) の表面上に蒸着される、方法。

## 【請求項 2】

前記 P E C V D 処理法の処理パラメータに関して、少なくとも、前記所定の処理圧力、前記シラン流量および前記アンモニア流量、前記所定の処理温度、前記所定の内部処理室寸法と前記所定の距離 (L) は、

5 nm / s よりも高速の成長速度で SiNx : H 層が前記基板 (1) 上に蒸着されるこ

10

20

とが可能であるような値に設定されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

1 プラズマ継続源（3）あたりのシラン流量が 0 . 0 5 から 1 . 0 s l m の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

1 プラズマ継続源（3）あたりのアンモニア流量が 0 . 2 から 2 . 5 s l m の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

少なくとも 1 つの前記プラズマ源（3）と前記基板の表面の間の前記所定の距離（L）が、 1 0 0 mm から 7 5 0 mm の範囲内にあることを特徴とする、少なくとも請求項 2 に記載の方法。 10

**【請求項 6】**

少なくとも 1 つの前記プラズマ源（3）近辺の前記処理室（5）内の前記プラズマ（P）に前記アンモニアを供給することを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記処理室（5）内の前記基板（1）近辺の前記プラズマ（P）に前記シランを供給することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記所定の処理温度が 3 5 0 から 4 5 0 の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。 20

**【請求項 9】**

前記所定の処理圧力が 5 0 0 0 P a よりも低いことを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記処理パラメータに関し、少なくとも前記シランの流量 / 前記アンモニアの流量の比は、前記 S i N x : H 層の蒸着中に、約 1 5 から 2 0 原子 % の水素が該層に取り込まれることが可能な値に設定されていることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。 30

**【請求項 11】**

前記シランの流量 / 前記アンモニアの流量の比が 0 . 1 5 から 0 . 2 5 の範囲内にあることを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記処理パラメータは、前記 S i N x : H 層内の原子窒素 / シリコンの比 x が 1 . 0 から 1 . 5 の範囲内にあるような値であるように設定されていることを特徴とする、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 13】**

少なくとも、前記基板（1）に蒸着された前記 S i N x : H 層を加熱処理し、前記層の温度を特定の加熱時間に渡って 7 0 0 から 1 0 0 0 の温度に維持することを特徴とする、請求項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。 40

**【請求項 14】**

前記 P E C V D 処理法によって前記基板（1）に蒸着された前記 S i N x : H 層の厚さが、 1 0 から 1 0 0 0 n m の範囲内にあることを特徴とする、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 15】**

前記基板（1）は多結晶質シリコン基板であることを特徴とする、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 16】**

前記各プラズマ継続源において、 D C 電圧を使用して前記プラズマを発生させることを 50

特徴とする、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法に従って、前記基板の表面と裏面との両側面を処理することを特徴とする、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記 SiNx : H 層を形成中に、前記シランの流量と前記アンモニアの流量の間の比率が変化することを特徴とする、請求項 1 から 17 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 19】

相異なるプラズマ源を連続的に使用して前記比率の変化が実現され、第 1 のプラズマ源のシラン / アンモニアの比率を一定とするが、その比率は、シラン / アンモニアの比率もまた一定である次のプラズマ源のそれとは異なることを特徴とする、請求項 18 に記載の方法。10

【請求項 20】

単一のプラズマ源内においてシランおよびアンモニアの流量を変化させることによって、前記比率の変化が実現される、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は半導体基板を不動態化する方法に関する。

【0002】

上記のような方法は従来から知られており、刊行物、W. J. Scopel et al. の、「SiN 層を不動態化・蒸着する高効率 PECVD リアクター」(A high throughput PECVD reactor for deposition of passivating SiN layers)、第 16 回 EPVSEC (European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition)、2000 年 5 月、を参照されたい。本方法では、プラズマ助長型化学蒸着 (PECVD) 法によって、SiNx : H 層を比較的多数の基板に同時に蒸着する。本方法では、反応ガスとして、シランおよびアンモニアを使用する。20

【0003】

上記の既知の方法を実行するのに、処理室内に配置された Roth & Raub 社のラズマ源を使用する。このラズマ源には、銅アンテナを有する 2 つの平行な石英管を備える。使用中は、処理すべき基板をこの処理室内の上記ラズマ源の下に置かれる。そして、ラズマ源によってラズマを発生するとともに、そのラズマに処理ガスのシランとアンモニアを供給する。とりわけラズマと強い電磁場の影響を受けて上記処理ガスが様々なラジカルに分離し、SiNx : H 層を基板表面に成長させる。高周波交流電圧によって EM 場 (電磁場) を発生する。30

【0004】

基板に蒸着された SiNx : H 層は、比較的固く、傷がつきにくい。さらに、実際に水に対し不浸透性を有する。その上、これらの SiNx : H 層は、それぞれが、例えば、無反射層として機能することができるとともに、その無反射層によって、基板に入射する光の望ましくない反射が減少する。例えば、この基板を太陽電池に使用したとき、このような反射は、望ましくない。40

【0005】

さらに、SiNx : H 層は、基板に存在する位置ずれを修理するとき有利である。これらの位置ずれを SiNx : H からの原子水素を利用する水素パッシベーションによる既知の方法で少なくとも部分的に修理することができるというのが実状である。このようにして良好な光電気的性質を有する基板を得ることができる。

【0006】

上述の水素パッシベーションには、バルク・パッシベーションと表面パッシベーションの両方を含むことができるので、基板のバルクと表面における格子欠陥がそれぞれ修理され50

る。通常は、良好な表面パッシベーションは基板の良好な青色反応に関連する。これは、基板上に入射する、通常、基板内に短距離だけ入り込むことができる比較的多量の青色光が基板内に電荷キャリアを放出することを意味する。電荷キャリアは、伝導帯における自由電子および／または価電子帯における正孔を含む。良好な赤色応答と良好な青色反応を併せもつ基板は、例えば、効率の良い太陽電池の主要材料を形成するのに非常に適している。

#### 【0007】

上記既知の方法の欠点は、本方法で使用される遠隔 P E C V D 处理法では、 $\text{SiN}_x : \text{H}$  層の成長速度に関し、比較的低い成長速度、すなわち、 $1 \text{ nm} / \text{s}$  だけしか達成できないことである。さらに、本方法を実行するには、銅アンテナを有する比較的長い石英管を備える、比較的大きなプラズマ源を含む 1 つの装置が使用されるとともに、上記石英管は、基板処理室に沿って伸びている。したがって、このことは、上記プラズマ源の修理および／または交換を困難なものにしている。その上、単一の基板だけが扱われることになっているとき、このようなプラズマ源は、エネルギー、シランおよびアンモニアが多く消費されることを考えると有利ではない。また、一定の成長速度を得るためにには、上記プラズマ源が使用する高周波交流電圧は、成長している間中繰り返し調整される必要がある。とりわけプラズマ源のインピーダンスが基板上の電気絶縁層が成長するにしたがい変化するので、このように、交流電圧を繰り返し調整する必要があるといえる。

#### 【0008】

本発明の目的は、上記の欠点を取り除く方法である。特に、本発明の目的とする方法によれば、基板の上に $\text{SiN}_x : \text{H}$  層を簡単な方法で蒸着できる。

#### 【0009】

この目的のために、本発明による方法は、請求項 1 によって特徴付けられる。

#### 【0010】

このように、 $\text{SiN}_x : \text{H}$  層を比較的速く基板上に形成することができる。基板は、圧力が比較的低い処理室に置かれるので、層がほとんど汚染されないように、蒸着を比較的塵のない条件のもとで実施できる。上記のプラズマ継続源は、比較的高い内部動作圧力でプラズマを発生することができる。処理室の比較的低い圧力には、プラズマ継続源からのプラズマは、基板処理のために、比較的高速度で、詳細には、実質的に超音速で処理室上に配置されたプラズマ継続源を離れるというさらなる利点がある。このように、プラズマをうまく束ねて基板に当てることができ、したがって、層成長速度が所望の比較的高い成長速度になる。上記の束ねる方法によって、 $\text{SiN}_x : \text{H}$  層を基板に形成するインライン方法が可能になる。その上、プラズマ継続源は、比較的簡単に維持できるプラズマ源である。本方法が、特に、単一の基板を扱うのに適しているのは、プラズマ継続源が、基板表面の寸法に適応したプラズマ束を発生させることができるからである。

#### 【0011】

P E C V D 处理法の処理パラメータに関しては、少なくとも、処理室の圧力、シラン流量およびアンモニア流量、基板温度、処理室の寸法、および、少なくとも 1 つのプラズマ源と基板表面の間の距離は、 $5 \text{ nm} / \text{s}$ 、詳細には、 $15 \text{ nm} / \text{s}$  よりも高速の成長速度で $\text{SiN}_x : \text{H}$  層が基板上に蒸着されるような値となっているのが好ましい。この目的のために処理パラメータは以下の値であることが望ましい。

#### 【0012】

1 プラズマ源あたりのシラン流量が $0.05 \text{ s l m}$ （1 分あたりの標準リットル）よりも大きく、詳細には、 $0.005$  から  $1.0 \text{ s l m}$  の範囲内にあること。

#### 【0013】

1 プラズマ源あたりのアンモニアの流量が約 $0.2 \text{ s l m}$  よりも大きく、詳細には、 $0.2$  から  $2.5 \text{ s l m}$  の範囲内にあること。

#### 【0014】

少なくとも 1 つのプラズマ源のプラズマ出口開口と基板の間の距離が $100 \text{ mm}$  から  $750 \text{ mm}$  の範囲内にあること。および、

10

20

30

40

50

基板温度が 350 から 450 の範囲内にあること。

**【0015】**

本発明による方法を用いて得られた SiN<sub>x</sub> : H 層によれば、基板のバルク・パッシベーションおよび / または表面パッシベーションが良好に行われて、良好な青色反応が観測されるようになることが分かる。本方法では、開放端末電圧が約 610 mV である基板が得られ、本基板によって赤色反応と青色反応の双方が可能となる。

**【0016】**

本発明のさらに詳細な態様によれば、基板の両側面を本発明による処理法にしたがって処理することができる。これによって、本発明による方法の利点がさらに増す。

**【0017】**

本発明のさらに詳細な態様によれば、この SiN<sub>x</sub> : H 層を形成すると、シラン流量とアンモニア流量の間の比率を変えることができる。この結果、形成されるべき層の屈折率が変わる。このことは、特に太陽電池を生産するとき、非常に重要になることがある。というのは、これによって、太陽電池の効率を向上させることができるとなるからである。ここで考慮すべきは、顕著な改良である 0.2 % の効率向上が得られることである。周知のように、太陽電池は、EVA フィルムが形成されているガラス板から構成されている。この EVA フィルム上には、SiN<sub>x</sub> : H 層を有する基板が存在している。ガラスの屈折率は、約 1.5 であり、EVA のそれは、1.7、また、シリコンのそれは、3.44 である。この SiN<sub>x</sub> : H 層の屈折率については、層の厚みの方向に、例えば、1.9 から 2.2 から段階的に増加することもあり得る。単一のプラズマ源を使用しているときでもシランとアンモニアの比率を変えることができる。しかしながら、本発明のさらに詳細な態様によれば、相異なるプラズマ源を利用することも可能であって、第 1 のプラズマ源のシラン / アンモニアの比率を一定とするが、その比率は、シラン / アンモニアの比率もまた一定である次の第 2 のプラズマ源のそれとは異なるものとすることができます。このようにして、いわば、相異なる屈折率を有する相異なる SiN<sub>x</sub> : H 層が、相次ぐプラズマ源によって連続的に形成される。本発明のさらなる詳細態様は、従属請求項に記載されている。

**【0018】**

次に、1つの例示的な実施形態と図面を参照して本発明を説明する。

**【0019】**

図 1 と 2 に示す装置は、PECVD 処理室 5 を備え、その処理室 5 の上には、DC (直流) プラズマ継続源 3 が設けられている。DC プラズマ継続源 3 は、DC 電圧によってプラズマを発生するように構成される。この装置には、処理室 5 内において、プラズマ源 3 の出口開口 4 と対向する側に 1 つの基板 1 を保持する基板ホールダ 8 が備えられる。この装置は、処理中基板 1 を加熱する加熱手段 (図示せず) をさらに含んでいる。

**【0020】**

図 2 に示すように、プラズマ継続源 3 の予室 11 には、陰極 10 が、また、プラズマ継続源 3 の、処理室 5 に近い 1 つの側面には、陽極 12 が設けられている。予室 11 は、比較的細いチャネル 13 とプラズマ出口開口 4 を経由して、処理室 5 に通じている。この装置の寸法は、基板 1 とプラズマ出口開口 4 の距離が約 200 mm から 300 mm である。このようにして、この装置は、比較的小型に設計できる。チャネル 13 は、互いに電気的に絶縁されたカスケード板 14 と陽極 12 に囲まれている。基板を処理している間に、処理室 5 の圧力は、比較的低く、特に 5000 Pa よりも低く、好ましくは、500 Pa よりも低く保たれる。とりわけ処理時圧力および処理室の寸法は、成長処理をこれまでどおり実施できるものであることは当然である。実際には、本例示的な実施形態の処理室の処理圧力は、この目的のために、少なくとも約 0.1 mbar であることが分かっている。上記処理圧力を得るために必要なポンプ手段は図示されていない。プラズマは、例えば、プラズマ源 3 の陰極 10 と陽極 12 の間にアルゴンなどの不活性ガスを点火することによってそれら陰極と陽極の間に発生する。プラズマがプラズマ源 3 内に発生すると、予室 11 内の圧力は、処理室 5 内の圧力よりも高くなる。この圧力は、例えば、およそ大気圧であり、0.5 から 1.5 bar の範囲内にある。処理室 5 内の圧力は、予室 11 にお

10

20

30

40

50

ける圧力よりもかなり低いので、発生するプラズマPの一部が、比較的細いチャネル13を経由して、出口開口4から処理室5に広がり、基板1の表面に接触する。

#### 【0021】

この装置には、プラズマ源3の陽極板12と処理室5、それぞれの中のプラズマPにアンモニアヒシランの流れを供給するガス供給手段6、7が備えられている。このアンモニア供給手段は、プラズマPの中にプラズマ源3近辺にあるアンモニアを導入するよう構成されているアンモニア注入器6を有する。シラン供給手段7には、基板1近辺においてプラズマ出口開口4から下流に向かってシランをプラズマPに供給するシャワーヘッド7が設けられている。この装置には、ガス流量調整手段を経由してガス供給手段6、7に連結されるアンモニア・ガス・ソースおよびシラン・ガス・ソース(図示せず)が備えられている。本例示的な実施形態では、プラズマ源3がシラン、アンモニア、水素、および/または、窒素などのいかなる反応ガスにも影響されることがあり得ないように、使用中に、そのような反応ガスがプラズマ源3内のプラズマに供給されることはない。10

#### 【0022】

基板1の不動態化には、プラズマPが基板1の基板表面に接触するように、上述のような方法でプラズマ継続源3がプラズマPを発生する。シランおよびアンモニアの流れが、特定のシラン/アンモニア流量比率でガス供給手段6、7を経由してプラズマPに供給される。このとき、PECVD処理法の処理パラメータ、少なくとも処理室内の圧力、基板温度、プラズマ源3と基板1の間の距離L、シラン流量およびアンモニア流量は、SiNx:H層が5nm/sを上回る好条件の成長速度で基板1上に蒸着されるような数値を有している。20

#### 【0023】

プラズマ継続源は、プラズマを発生できるDC電圧の下で動作するので、SiNx:H層は、蒸着中、簡単に、実質的に調整なしに一定の成長速度で成長する。このことは、高周波プラズマ源を使用するときに有利である。さらに、DCプラズマ継続源によって比較的大きい成長速度を達成することができる。

#### 【0024】

##### (実施例)

本発明による方法によって、SiNx:Hのパッシベーション層が、約20nm/sの成長速度で多結晶質シリコン基板の基板表面の上に蒸着した。このとき、処理パラメータは、表1に示す値に設定された。蒸着後、およそ15から20原子%の水素がSiNx:H層に取り込まれ、一方、SiNx:H層内の原子窒素/シリコン比xが1.0から1.5の範囲にあることが分かった。その後、基板の加熱処理が行われて、SiNx:H層の温度が、比較的短い加熱時間に渡って700から1000の温度に維持された。上記加熱処理の後、基板に関し、バルク・パッシベーションと表面パッシベーションの両方が良好に実施されて赤色反応および青色反応双方を示した結果が得られた。さらに、このようにして得られた基板の開放端子電圧は、約610mVであった。このような基板は、上記端子電圧によって太陽電池の効率が高くなるので、例えば、太陽電池に使用するのに非常に適している。このとき、SiNx:H層は、単に、無反射層として機能することができる。30

#### 【表1】

表1 処理パラメータ	
シラン流量	0.15slm
アンモニア流量	0.8slm
基板処理温度	400°C
距離L(プラズマ源から基板)	230mm

#### 【0025】

添付の請求項目において述べられているように、本発明の範囲内で、種々な変更が可能であることは当然である。

**【0026】**

P E C V D 处理法によって基板上に蒸着された  $\text{SiN}_x : \text{H}$  層の厚さは、例えば、10から 1000 nm の範囲内にあり得る。

**【0027】**

その上、本発明による方法を利用して不動態化するのに様々な半導体材料の基板を使用することができる。

**【0028】**

さらに、例えば、処理室上に取り付けられた 1 つ以上のプラズマ源を使用して本方法を実行できる。 10

**【0029】**

その上、基板を、例えば、処理室に取り付けられた真空になったロード・ロックのような真空環境から処理室 5 内に装荷することができる。その場合、装荷中の処理室 5 内の圧力を所望の低い値に維持することができる。さらに、処理室 5 内の圧力が大気圧下にあるとき、基板を、例えば、処理室 5 内に持ち込み、その後、処理室 5 を密閉して、ポンプ手段によって処理室 5 を所望の圧力に真空排気できる。

**【0030】**

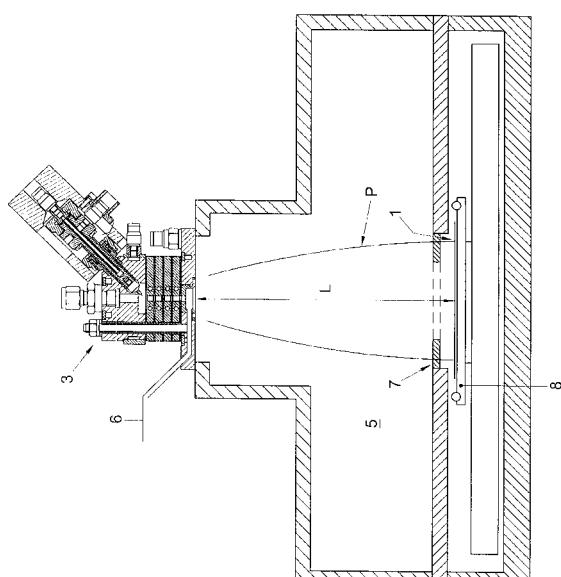
その上、プラズマ継続源は、例えば、排他的にアルゴンを含むプラズマを発生させることができる。 20

**【図面の簡単な説明】**

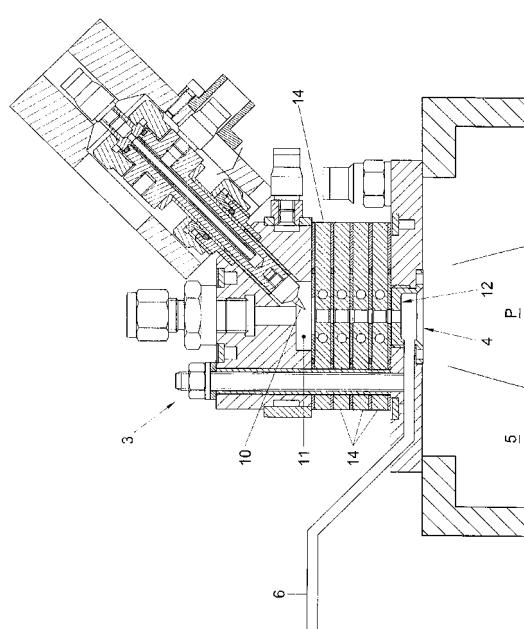
**【図 1】** 基板を扱う装置の概略横断面図を示す。

**【図 2】** プラズマ継続源を示す図 1 の横断面図の詳細を示す。

**【図 1】**



**【図 2】**



---

フロントページの続き

- (72)発明者 マウリティウス、コルネリス、マリア、バン、デ、サンデン  
オランダ国5017、ジェイシー、ティルブルグ、ヤン、バン、ベベルビークストラート、39
- (72)発明者 ミカエル、アドリアヌス、テオドルス、ホムプス  
オランダ国5701、エイジェイ、ヘル蒙ド、ディークセストラート、33
- (72)発明者 ウイルヘルムス、マティース、マリエ、ケセルス  
オランダ国5045、ズイーズィー、ティルブルグ、ビーステルベルデンラーン、13

審査官 田中 永一

- (56)参考文献 特開2000-174019(JP,A)  
特開平08-227834(JP,A)  
特表2004-516386(JP,A)  
特開平11-071681(JP,A)  
特開昭61-222534(JP,A)  
特開平11-080963(JP,A)  
特開平02-250974(JP,A)  
国際公開第00/003425(WO,A1)  
特開平10-083990(JP,A)  
特開平11-317404(JP,A)  
特開平05-129287(JP,A)  
特開平05-190575(JP,A)  
特開平06-216121(JP,A)  
特開2002-100791(JP,A)  
特開2002-093722(JP,A)  
特開平06-204138(JP,A)  
特開平05-055207(JP,A)  
特開2004-47634(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/312  
H01L 21/314  
H01L 21/316  
H01L 21/318  
H01L 21/205  
H01L 31/04  
C23C 16/42