

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 975**

51 Int. Cl.:

H01L 21/30 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

H05H 1/34 (2006.01)

H05H 1/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2011 E 11779713 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2647037**

54 Título: **Procedimiento para la pasivación con hidrógeno de unas capas de semiconductores**

30 Prioridad:

03.12.2010 DE 102010053214

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.07.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STENNER, PATRIK;
WIEBER, STEPHAN;
CÖLLE, MICHAEL;
PATZ, MATTHIAS;
CARIUS, REINHARD y
BRONGER, TORSTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 539 975 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la pasivación con hidrógeno de unas capas de semiconductores

El presente invento se refiere a un procedimiento para la pasivación con hidrógeno de unas capas de semiconductores, a las capas pasivadas de semiconductores que se pueden producir con el procedimiento y a su utilización.

Las capas de semiconductores pueden tener los denominados “enlaces abiertos” (en Inglés: “dangling bonds” = valencias insatisfechas) en la estructura de los semiconductores, en dependencia del procedimiento de producción que se emplee. De esta manera, sin embargo, se pueden empeorar las propiedades de los semiconductores. Por ejemplo, en el caso de unas celdas solares que tienen unas capas de semiconductores con enlaces abiertos, esto puede conducir a una disminución del transporte de cargas eléctricas, que es inducido por la luz. Con el fin de mejorar las propiedades de los semiconductores, o respectivamente con el fin de saturar a los enlaces abiertos con átomos de hidrógeno, se puede incorporar hidrógeno en la capa de semiconductores, en particular después de la producción de la capa. Esta incorporación de hidrógeno es designada como pasivación con hidrógeno.

En la bibliografía se han descrito algunos procedimientos para la pasivación con hidrógeno de capas de semiconductores:

El documento de patente europea EP 0 419 693 A 1 describe una pasivación con hidrógeno de silicio mediante un tratamiento térmico en una atmósfera que contiene hidrógeno. De manera preferida, en tal caso se emplean unas temperaturas de desde 250 °C hasta 500 °C. Sin embargo, el procedimiento que allí se describe es muy costoso por causa de los aparatos.

El documento de patente los EE.UU. US 5.304.509 A divulga que un sustrato de silicio puede ser pasivado con hidrógeno mediante el recurso de que el sustrato de silicio es tratado en primer lugar por su lado trasero con un chorro de iones de hidrógeno y a continuación (por el lado delantero) es irradiado con una radiación electromagnética. Después del tratamiento con el chorro de iones de hidrógeno, en tal caso los iones de hidrógeno implantados se difunden rápidamente a través del sustrato y suprimen entonces, después de la irradiación, los defectos que hayan aparecido. Sin embargo, es desventajoso en este caso el hecho de que el empleo del chorro de iones de hidrógeno (que se ha producido a través de una fuente de Kaufmann) conduce a un deterioro de la superficie del sustrato. Por este motivo, el chorro de iones de hidrógeno puede ser usado también solamente por el lado trasero.

El documento US 5.424.103 A describe un procedimiento para la producción de un semiconductor, en el que se emplea una descarga en corona. El empleo de una descarga en arco se manifiesta como desventajoso.

El documento de solicitud de patente europea EP 0 264 762 A 1 describe un procedimiento para la pasivación, en el que unos iones que son apropiados para la pasivación actúan sobre un material conductor de la electricidad, actuando sobre un plasma de descarga en gas de alta frecuencia una tensión de corriente eléctrica continua superpuesta, que sirve para la aceleración de los iones que son apropiados para la pasivación sobre el material conductor de la electricidad. Son ventajosas en este procedimiento de pasivación ciertamente la posibilidad de un tratamiento del sustrato en una gran área de superficie y de un modo independiente de la geometría, y la posibilidad de unos cortos tiempos del proceso, pero es desventajoso el alto gasto en aparatos del procedimiento, que ha de ser atribuido, entre otras cosas, a la producción del plasma a una baja presión (se indica una presión de: $7,6 \cdot 10^{-4}$ Torr para el hidrógeno). Esto conduce a que el procedimiento se tenga que llevar a cabo por regla general en un recinto cerrado, de manera tal que no es posible un uso del procedimiento de pasivación en un proceso continuo.

El documento US 4.343.830 A describe un procedimiento para la pasivación de celdas solares de silicio policristalinas, en el que se emplea un plasma de hidrógeno a alta presión (a una presión preferida de 760 Torr). En comparación con el documento que se describió en el documento EP 0 264 762 A 1, existe ciertamente la ventaja de que ya no es necesaria una generación del plasma a una baja presión, pero es desventajoso, en el plasma de hidrógeno a alta presión que allí se emplea, el hecho de que también en este caso es muy grande el gasto en aparatos, puesto que para la generación del plasma de hidrógeno a alta presión se tienen que utilizar por regla general unos generadores de radiofrecuencias y unas unidades de impedancias.

El documento US 6.130.397 B1 describe un procedimiento muy costoso en cuanto a los aparatos, que está destinado al tratamiento de unas delgadas capas con un plasma que se genera de un modo acoplado inductivamente. Por lo demás, el procedimiento que allí se describe no es apropiado para una buena pasivación con hidrógeno de capas de semiconductores.

Frente a ello, es ahora la misión del presente invento evitar las desventajas del estado de la técnica. En particular, la misión del presente invento es poner a disposición un procedimiento que sea poco costoso en cuanto a los aparatos para la pasivación con hidrógeno de unas capas de semiconductores, que no conduzca a un deterioro del sustrato o respectivamente de las capas de semiconductores que se hayan aplicado sobre él, que se pueda usar en un proceso continuo y que conduzca a una pasivación especialmente buena.

El problema planteado por esta misión es resuelto presentemente mediante el procedimiento conforme al invento para la pasivación con hidrógeno de unas capas de semiconductores, en el que la pasivación se efectúa por empleo de una fuente de plasma con un arco eléctrico.

Junto a la resolución de los problemas planteados por las misiones antes mencionadas, el procedimiento conforme al invento tiene además de esto la ventaja de que el procedimiento se puede usar bajo la presión atmosférica y es muy rentable.

Como un procedimiento para la pasivación con hidrógeno de capas de semiconductores en el sentido del presente invento, ha de entenderse en este contexto un procedimiento para la saturación o satisfacción de los enlaces abiertos ya mencionados, que se encuentran situados en los sitios de los defectos, en cuyo caso se genera hidrógeno atómico y éste se transporta al respectivo sitio del defecto junto a la superficie y en el interior de la capa de semiconductores, saturando entonces el hidrógeno atómico al (o a los) respectivo(s) enlace(s) abierto(s). Una pasivación con hidrógeno ya efectuada, por ejemplo para celdas solares, se puede medir mediante una elevación del transporte de cargas eléctricas que se ha inducido por la luz, en relación con el momento antes de que se haya efectuado la pasivación. Por lo general, la pasivación con hidrógeno se puede comprobar mediante una espectroscopia de rayos infrarrojos (IR) mediante la modificación de las bandas del respectivo semiconductor (para unas capas de silicio: mediante la modificación de la banda característica a 2.000 cm^{-1}).

Por el concepto de una "capa de semiconductores" ha de entenderse en este caso una capa que comprende por lo menos un semiconductor del tipo de un elemento, que se ha escogido de manera preferida entre el conjunto que se compone de Si, Ge, α -Sn, C, B, Se, Te y unas mezclas de estos elementos, y/o por lo menos un semiconductor del tipo de un compuesto, que se ha escogido en particular entre el conjunto que se compone de unos semiconductores del tipo IV-IV, tales como los de SiGe, SiC, de unos semiconductores del tipo III-V, tales como los de GaAs, GaSb, GaP, InAs, InSb, InP, InN, GaN, AlN, AlGaAs, InGaAs, de unos semiconductores de tipo oxidico, tales como InSnO, InO, ZnO, de unos semiconductores del tipo II-VI, tales como los de ZnS, ZnSe, ZnTe, de unos semiconductores del tipo III-VI, tales como los de GaS, GaSe, GaTe, InS, InSe, InTe, de unos semiconductores del tipo I-III-VI tales como CuInSe₂, CuInGaSe₂, CuInS₂, CuInGaS₂; y de unas mezclas de éstos, o se compone de ellos.

De manera preferida, puesto que esto conduce a una pasivación con hidrógeno especialmente buena del semiconductor, en el caso de la capa de semiconductores que se ha de pasivar se trata sin embargo de una capa que contiene silicio, es decir una capa de silicio semiconductor esencialmente pura, una capa de semiconductores del tipo de compuestos, que contiene, entre otros elementos, silicio, o una capa que se basa en silicio y además contiene unas sustancias dopantes.

De manera muy especialmente preferida, puesto que para unas correspondientes capas se pueden conseguir con el procedimiento conforme al invento una pasivación especialmente alta y por consiguiente unas propiedades eléctricas especialmente buenas de la capa de semiconductores, la capa de semiconductores que contiene silicio es una capa que contiene silicio, que había sido producida por medios térmicos o con una irradiación electromagnética que está constituida esencialmente a base de unos hidridosilanos líquidos.

En el caso de la fuente de plasma con un arco eléctrico, que se ha de emplear conforme al invento, se trata de una fuente para un plasma generado mediante una descarga automantenida en gas entre dos electrodos con una diferencia suficientemente alta de potenciales eléctricos, en cuyo caso el gas empleado tiene por lo menos una fuente de hidrógeno. Unos correspondientes plasmas tienen unas temperaturas de $\leq 3.000\text{ °K}$.

Unas fuentes de plasma con un arco eléctrico, que se pueden emplear de manera preferida, puesto que en los casos de las mismas la formación de los plasmas con un arco eléctrico se efectúa fuera de la zona de reacción propiamente dicha y a continuación el plasma puede ser dirigido, con una velocidad de circulación relativamente alta y por consiguiente de una manera rápida, sobre la superficie del sustrato que ha de ser tratado, con lo que la formación del plasma no es influenciada por el sustrato y resulta una alta seguridad del proceso, son aquellas en las que el plasma es generado mediante una descarga en gas a alta presión con unas intensidades de corriente eléctrica de $< 45\text{ A}$.

En este caso, por el concepto de una descarga en gas a alta presión ha de entenderse de manera preferida una descarga en gas a unas presiones de 0,5 - 8 bares, de manera preferida de 1 - 5 bares.

De manera especialmente preferida, la descarga en gas a alta presión se lleva a cabo en los casos de unas intensidades de corriente eléctrica de 0,1 - 44 A, de manera preferida de 1,5 - 3 A de corriente continua. Unos plasmas producidos de una manera correspondiente tienen la ventaja de que ellos están libres de potenciales, y por lo tanto no pueden causar ningún deterioro de la superficie mediante una descarga. Por lo demás, no tiene lugar ninguna incorporación de metales ajenos sobre la superficie, puesto que el sustrato no sirve como un polo opuesto.

La descarga tiene lugar entre dos electrodos, el ánodo y el cátodo. Para la consecución de una formación de plasma especialmente buena, en este caso en particular el cátodo puede ser estructurado de una manera especial.

Por lo demás, para la evitación de daños superficiales se utilizan de manera preferida unas pequeñas intensidades de corriente eléctrica. Unas formas de cátodos, que se pueden emplear bien para el empleo en el caso de unas bajas intensidades de corriente eléctrica, se representan en la Figura 1.

De manera preferida, como un generador de plasma se emplea un generador de plasma indirecto, es decir que el arco eléctrico existe solamente en el generador de plasma. Unos correspondientes generadores de plasma indirectos tienen la ventaja de evitar la descarga sobre el sustrato que se efectúa en el caso de los generadores de plasma directos, que puede conducir a un deterioro de la superficie del sustrato o respectivamente de la capa de semiconductores que se encuentra situada sobre éste. De un modo correspondiente, con unos generadores de plasma indirectos la pasivación se puede llevar a cabo de una manera ventajosa. El arco eléctrico que se ha generado mediante una descarga es llevado hacia fuera mediante una corriente gaseosa en el caso de la generación indirecta del plasma. El tratamiento del sustrato puede efectuarse entonces de manera preferida a la presión atmosférica.

Unos preferidos generadores de plasma trabajan con una tensión eléctrica rectangular a 15 - 25 kHz, a 0 - 400 V (de manera preferida a 260 hasta 300 V, en particular, a 280 V), a 2,2 - 32 A y con un ciclo plasmático de 50 - 100 %.

Unos correspondientes plasmas se pueden generar, por ejemplo, con las fuentes de plasma con un arco eléctrico obtenibles bajo la designación de producto comercial Generator FG3002 de la entidad Plasmatrete GmbH, Alemania o bajo la designación de producto comercial Plasmabeam de la entidad Diener GmbH, Alemania.

Para la consecución de unas propiedades especialmente buenas, la fuente de plasma con un arco eléctrico se emplea en el caso del procedimiento conforme al invento de manera preferida por el recurso de que la tobera, desde la que sale el plasma, se encuentra alejada de la capa de semiconductores que se ha de pasivar en una distancia de 50 µm a 50 mm, de manera preferida de 1 mm a 30 mm, de manera particularmente preferida de 3 mm a 10 mm. En el caso de una distancia demasiado apretada, la densidad de energía es demasiado alta, por lo que puede llegar a un deterioro de la superficie del sustrato. En el caso de una distancia demasiado anchura desintegra el plasma, de manera tal que no aparece ningún efecto o solamente aparece un pequeño efecto.

El chorro de plasma que sale desde la tobera, para la consecución de una pasivación especialmente buena, es dirigido sobre la capa de semiconductores, que se encuentra situada sobre el sustrato, en un ángulo de 5 a 90°, de manera preferida de 80 a 90°, de manera especialmente preferida de 85 a 90° (en el último caso: esencialmente en ángulo recto con respecto a la superficie del sustrato para unos sustratos planos).

La fuente de plasma con un arco eléctrico tiene una tobera, desde la que sale el plasma. Como toberas para la fuente de plasma con un arco eléctrico son apropiadas unas toberas terminadas en punta, unas toberas dispuestas en abanico o unas toberas rotatorias, empleándose de manera preferida las toberas terminadas en punta, que tienen la ventaja de que se consigue una más alta densidad de energía puntual.

Se consigue una pasivación especialmente buena, en particular para las distancias antes mencionadas de la tobera desde la capa de semiconductores que ha de ser sometida a tratamiento, cuando la velocidad de tratamiento, determinada como el tramo tratado de la capa de semiconductores por unidad de tiempo, es de 0,1 a 500 mm/s en el caso de una anchura de tratamiento de 1 a 15 mm. Según sea la superficie de semiconductor que ha de ser tratada, un atemperamiento acelera más aun la pasivación. Con el fin de aumentar la velocidad de tratamiento, se pueden conectar unas tras de otras varias toberas de plasma.

En el caso de una realización estacionaria del procedimiento, la anchura de tratamiento de la tobera de plasma, para la consecución de una buena pasivación, es de manera preferida de 0,25 a 20 mm, de manera preferida de 1 a 5 mm.

El gas empleado para la generación del plasma con un arco eléctrico tiene por lo demás al menos una fuente de hidrógeno. En tal caso se ha mostrado, de una manera sorprendente, que no es necesario un funcionamiento con hidrógeno puro de la fuente de plasma con un arco eléctrico (que es desventajoso a causa del peligro de explosión que está vinculado con esto automáticamente al inflamar el plasma). Una pasivación con hidrógeno especialmente buena, y además de ello segura, se puede conseguir con una mezcla gaseosa que contiene 0,1 - 5 % en volumen

de H₂ y 99,9 - 95 % en volumen de un gas inerte, de manera preferida 0,5 - 2 % en volumen de H₂ y 99,5 - 99 % en volumen de un gas inerte.

5 Como un gas inerte se pueden emplear uno o varios gases que sea(n) esencialmente inerte(s) con respecto al hidrógeno, en particular nitrógeno, helio, neón, argón, criptón, xenón o radón. Sin embargo, resultan unos resultados especialmente buenos cuando se emplea solamente un gas inerte. De manera muy especialmente preferida, se emplea argón como el gas inerte.

10 En tal caso, la elección de los gases empleados repercute directamente sobre la temperatura del plasma y da lugar de esta manera a un calentamiento diferentemente intenso del sustrato así como de la capa de semiconductores que se encuentra situada sobre éste. Puesto que un calentamiento demasiado fuerte del sustrato y de la capa de semiconductores que se encuentra situada sobre éste puede conducir a unos defectos en la capa de semiconductores, las mezclas gaseosas empleadas para la generación del plasma se escogen, en conexión con los otros parámetros para la generación del plasma, de tal manera que resulten unas temperaturas del plasma de 300 a 500 °C, de manera preferida de 350 a 450 °C.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida a la presión atmosférica.

15 Con el fin de reducir al mínimo el grado de carga sobre el sustrato y sobre la capa de semiconductores que se encuentra situada sobre éste al realizar la pasivación con plasma, la pasivación con hidrógeno se lleva a cabo de manera preferida mediante el recurso de que la capa de semiconductores que se ha de pasivar es calentada adicionalmente en el caso del empleo de la fuente de plasma con un arco eléctrico. En principio, el atemperamiento se puede efectuar mediante el empleo de unos hornos, de unos rodillos calentados, de unas placas calefactoras, de 20 una radiación de infrarrojos o de microondas, o de un medio similar. De manera especialmente preferida, sin embargo, el atemperamiento, a causa del pequeño gasto que resulta entonces, se lleva a cabo con una placa calefactora o con unos rodillos calentados en un procedimiento denominado "de rollo a rollo".

25 Para la consecución de una pasivación con hidrógeno especialmente buena, en tal contexto la capa de semiconductores se calienta, en el caso del empleo de una fuente de plasma con un arco eléctrico, a unas temperaturas de 150 - 500 °C, de manera preferida de 200 - 400 °C.

30 El procedimiento hace posible también un tratamiento simultáneo de varias capas de semiconductores que están situadas unas sobre otras. Por ejemplo, pueden ser pasivadas con el procedimiento unas capas de semiconductores que tienen diferentes grados de dopaje (dopaje de tipo p/n) o unas capas de semiconductores no dopadas. El procedimiento es en tal caso especialmente bien apropiado para la pasivación de varias capas situadas unas sobre otras con unos espesores de capa que están comprendidos entre 10 nm y 3 µm, siendo preferidos unos espesores de capa que están comprendidos entre 10 nm y 60 nm, entre 200 nm y 300 nm y entre 1 µm y 2 µm.

Son objeto del invento por lo demás las capas de semiconductores pasivadas que se han producido con el procedimiento conforme al invento y su utilización para la producción de productos electrónicos u optoelectrónicos.

El Ejemplo que se adjunta seguidamente explica aún más el objeto del presente invento, sin actuar limitándolo.

35 Ejemplo:

40 Una oblea de SiO₂ que ha sido revestida con un procedimiento de revestimiento giratorio (en inglés "spin coating") que emplea una mezcla líquida de hidridosilanos mediante producción de una capa de silicio que tiene un espesor de 110 nm, es calentada a 400 °C sobre una placa calefactora. Después de haber alcanzado la deseada temperatura, la oblea es tratada durante 30 s (segundos) con un chorro de plasma Plasmajet (FG3002 de la entidad Plasmatrete GmbH, con 1,5 % en volumen de una mezcla de H₂ y argón, con una presión preliminar de 4 bares en la unidad de plasma) que está instalado perpendicularmente por encima de la oblea a una distancia de 6 mm.

45 Después del tratamiento, la oblea es sacada desde la placa calefactora y medida mediante una espectrometría de FT-IR (de infrarrojos con transformada de Fourier). Los espectros de FT-IR de la oblea muestran un aumento del pico en el caso de un número de onda de 2.000 cm⁻¹ y una disminución del pico a 2.090 cm⁻¹ para la oblea tratada. Esto demuestra la incorporación de hidrógeno en los semiconductores.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la pasivación con hidrógeno de capas de semiconductores, caracterizado por que la pasivación se efectúa mediante el empleo de una fuente de plasma con un arco eléctrico.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de semiconductores es una capa que contiene silicio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que
- 10 la fuente de plasma con un arco eléctrico genera el plasma mediante una descarga en gas a alta presión con unas intensidades de corriente eléctrica de < 45 A.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que
- 15 la descarga en gas a alta presión se efectúa con unas intensidades de corriente eléctrica de 0,1 - 44 A, de manera preferida de 1,5 - 3 A de corriente continua.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fuente de plasma con un arco eléctrico es un generador indirecto de plasma.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que
- 20 la tobera de la fuente de plasma con un arco eléctrico, desde la que sale el plasma, está dispuesta alejada a una distancia de 50 μ m a 50 mm, de manera preferida de 1 a 30 mm, de la capa de semiconductores que se ha de pasivar.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el chorro de plasma que sale desde la tobera es desviado en un ángulo de 5 a 90°, de manera preferida de 80 a 90°, de manera especialmente preferida de 85 a 90°, sobre la capa de semiconductores que se encuentra situada sobre el sustrato.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fuente de plasma con un arco eléctrico emplea una mezcla gaseosa que contiene 0,1 - 5 % en volumen de H₂ y 99,9 - 95 % en volumen de un gas inerte, de manera preferida de 0,5 - 2 % en volumen de H₂ y 99,5 - 99 % en volumen de un gas inerte.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa de semiconductores es calentada en el caso del empleo de la fuente de plasma con un arco eléctrico.

Figura 1:

