

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5350261号
(P5350261)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl.		F I
C 2 3 C 16/511	(2006.01)	C 2 3 C 16/511
C 2 3 C 16/24	(2006.01)	C 2 3 C 16/24
H O 1 L 21/205	(2006.01)	H O 1 L 21/205

請求項の数 13 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-535598 (P2009-535598)	(73) 特許権者	596012272 ダウ・コーニング・コーポレーション アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード 2200
(86) (22) 出願日	平成19年10月26日(2007.10.26)	(73) 特許権者	509127608 エコール ポリテクニク ECOLE POLYTECHNIQUE フランス共和国, エフー91128 パレ ゾー セデックス, ルート ドゥ サクレ ー
(65) 公表番号	特表2010-508446 (P2010-508446A)	(74) 代理人	110000176 一色国際特許業務法人
(43) 公表日	平成22年3月18日(2010.3.18)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/009305		
(87) 国際公開番号	W02008/052705		
(87) 国際公開日	平成20年5月8日(2008.5.8)		
審査請求日	平成22年5月28日(2010.5.28)		
(31) 優先権主張番号	06301117.5		
(32) 優先日	平成18年11月2日(2006.11.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマからの非晶質材料の蒸着による勾配付きバンドギャップを有する膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

容器内に基板を配置することと、
ある流動速度で膜用前駆ガスを前記容器内に連続して導入することと、
前記容器内を低圧にすべく前記容器から未反応および解離ガスを抽出することと、
分散型電子サイクロトロン共鳴(DECOR)によりプラズマを前記容器内で生成すべく前記
プラズマから材料を前記基板上に蒸着するために前記容器内のガスにマイクロ波エネルギー
を導入すること
を備えるプラズマからの蒸着により基板上に非晶質材料の膜を形成する方法であって、
前記蒸着した材料の厚さにわたってバンドギャップを変化させるべく、前記膜用前駆ガ
スの成分の比率を変化させることなく前記流動速度を材料の蒸着中に変える
方法。

【請求項2】

前記蒸着した膜が水素化非晶質シリコンである請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記膜用前駆ガスが水素化珪素を含む請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記膜用前駆ガスがSiH₄を含む請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記蒸着した膜がアモルファスシリコン合金である請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

前記プラズマが二次元ネットワークを形成するように配置した装置で生成されている請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記プラズマがマトリックス DECR で生成されている請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

各層が先の層よりもより大なるバンドギャップを有する、複数の層を前記基板上に連続蒸着する請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

各層が先の層よりもより小なるバンドギャップを有する、複数の層を前記基板上に連続蒸着する請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 10】

蒸着する第 1 および最終層の両方から離間した点で前記バンドギャップが最小値を有するように前記各層を蒸着する請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記流動速度を無段式に連続して変化させることにより、その厚さの全体または一部を通して前記膜の前記バンドギャップを連続また無段階に変化させる請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

太陽電池の製作方法であって、n ドーパ材料の基板上に請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法で非晶質材料の膜が形成し、p ドーパ材料層が前記非晶質材料の膜上に形成する方法。

20

【請求項 13】

太陽電池の製作方法であって、p ドーパ材料の基板上に請求項 1 から 11 のいずれかに記載の方法で非晶質材料の膜が形成し、n ドーパ材料層が前記非晶質材料の膜上に形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はプラズマから作業面上に非晶質材料の蒸着を行う成膜方法に関する。本発明は、特に電子サイクロトロン共鳴でプラズマを生成する際のマイクロ波エネルギーの使用に関する。

30

【背景技術】

【0002】

特に関心の高い事項として、プラズマ化学気相成長法として知られている処理における、例えば SiH_4 、 Si_2H_6 あるいはより高次のオリゴマー等のシランの解離によるアモルファスシリコン (a-Si:H) 製膜の蒸着がある。アモルファスシリコンまたはアモルファスシリコン合金の蒸着に使用可能な他の前駆ガスは、その中にシリコンが炭素、酸素または窒素のうち 1 つ以上、更に要すれば水素と合わせて化合して存在する、分子を含む。シリコン合金の例として、 SiO_xN_y で表される種類の構造がある。さらに、シリコン含有ガスは、例えばゲルマン等の他のガスと合わせて使用でき、またシリコンを含まないガスは違う種類の膜の蒸着に使用することもできる。アモルファスシリコン膜の利用に関して特に関心の高い事項は、太陽エネルギーを電力に変換する装置での利用である。このようなアモルファスシリコン材料は例えば表示装置用 TFT 等の電子技術の応用に利用できる。本明細書内にて使用しているように「アモルファスシリコン」という用語は、水素化非晶質シリコン、a-Si:H、を意味する。上述の分野での使用では、不都合なダングリングボンド (dangling bond) を不動態化すべく水素がある程度、通常 3 ~ 20 %、存在しなければならない。

40

【0003】

電子サイクロトロン共鳴 (以降「ECR」と略す) を起こすようにプラズマを励起する技

50

術分野において、静磁場あるいは準静磁場にある電子の旋回周波数が印加した加速電場の周波数と等しい時に共鳴する。この共鳴は、磁場BにおいてBと下記の関係を持つ励起周波数fについて得られる。

$$B=2 \pi m f / e \quad (1)$$

ここでmとeはそれぞれ質量と電子の電荷である。

【0004】

電子サイクロトロン共鳴周波数でプラズマを励起すると、電子は磁場と同位相で回転し、外部励起源から継続的にエネルギーを得てそこでガスの解離またはイオン化に必要なしきい値を達成するためのECR条件(1)が満たされる。この条件を満たすためには、第一に、電子を磁力線間に閉じ込めたままにすること、つまり電子がその回転中に概ね一定の磁場を確認できるようにその回転半径が静磁場の傾斜に対して十分小なること、第二に、上記回転周期が電子と、原子および/または分子等の中性元素間の衝突頻度に対して大なることを維持することが必要である。言い換えると、電子サイクロトロン共鳴でプラズマを励起するための最良の条件は、ガス圧力が比較的低いと同時に励起周波数fが高い時に得られると予想されており、これは磁場強度Bが高いに違いないことをも意味する。

【0005】

従来の拡散ECRの主な問題は、広範囲で概ね一定の密度を有するプラズマを生成することができないことにある。これは、例えば、広い作業面での概ね均一な材料層の蒸着には使用できないことを意味する。この問題を克服するために分散型電子サイクロトロン共鳴(DECLR)として知られている技術が開発された。これには、その中に、合わせて作業面に概ね均一な密度のプラズマを発生する複数のプラズマ励起装置がネットワーク状に形成されている装置を用いる。個々のプラズマ励起装置はそれぞれマイクロ波エネルギー用ワイヤアプリケーションで構成されており、一端はマイクロ波エネルギーを発生するソースに結合し、他端は一定の磁場と電子サイクロトロン共鳴に対応した一定の強度を持つ少なくとも1つの表面を形成するべく少なくとも1つの磁気ダイポールを装着している。このダイポールは、アプリケーションの端部から離間したダイポールの横位置にプラズマ拡散区域を形成すべく、電子サイクロトロン共鳴するように加速した電子が電極間で確実に往復するような方法でマイクロ波アプリケーションの端部に取付けられている。個々の励起装置は、共同して作業面に均一なプラズマを生成すべく作業面に近接して互いに分散して配置されている。

【0006】

このようなDECLR装置は、米国特許第6,407,359号明細書(欧州特許第1075168号明細書に対応)に開示されており、これらに記載の本装置のより詳細な説明は図面を参照して以下に記載する。これらの図面から明らかなように、基板から見ると各励起装置は、長方形が正方形であるという特殊なケースを含む、概ね長方形配列を成しており、このためこのような装置をマトリックスDECLR(MDECLR)装置と呼ぶことがある。しかしながら、本発明はDECLR装置で、励起装置を非長方形二次元ネットワークに配置した場合、例えば六角形ネットワークまたは、一方の装置列が他方から離間して2列に平行に並んだ装置の場合にも適用できることを理解されたい。六角形配列の例は、ラガルデ(T. Lagarde)、アーナル(Y. Arnal)、ラコステ(A. Lacoste)、ペレティエ(J. Pelletier)、「多極磁界上で励起された電子サイクロトロン共鳴プラズマにおけるラングミュアプローブ診断によるEEDFの測定(Determination of the EEDF by Langmuir probe diagnostic in a plasma excited at ECR above a multipolar magnetic field)」、Plasma Sources Sci. Technol. 10、2001年、p.181-190に開示されている。上記装置は、円形、一部円形またはほぼ円形配列に配置してもよい。本願の発明者らによる一部の研究では、それらの磁石の極性を中央プラズマ励起装置の磁石に相対させて配置し、それぞれが三角形または六角形配列に配置された3または6体の装置で中央プラズマ励起装置を囲んだ配置について実施していることに注意されたい。さらに、本発明はMDECLR型でないDECLR装置に適用できる。このため、例えば、長いアンテナおよびシリンダの頂部から底部まで延在する磁石を使用する、歴史的に見てMDECLR型以前の円筒形のDECLR反応装置に適用できる。このような配置は、ミシ

10

20

30

40

50

エル・モアサン (Michel Moisan) ジャック・ペレティエ (Jacques Pelletier) 著、「マイクロ波励起プラズマ (Microwave Excited Plasmas)」、エルセビア (Elsevier)、1992年に開示されており、管などの円筒形基板だけでなくプラズマの中央部分に横わたって円筒の軸に対して垂直方向を向いた平坦な面の均質なコーティングに適している。

【 0 0 0 7 】

通常、薄膜太陽電池は、例えば、pドープ層 (p-doped layer) (p層) と nドープ層 (n-doped layer) (n層) との間に挟まれたシリコンを主材料とした非晶質材料の真性層 (i層) を備え、太陽電池の変換効率はとりわけ非晶質材料のバンドギャップに依存することが知られている。非晶質材料がその厚さ全体にわたって一定のバンドギャップを有する場合、バンドギャップが小さいとより多くの太陽光を収集でき、従ってより大なる変換効率を呈する。しかしながら、バンドギャップが真性層の厚さ全体にわたって適切な形で変化する場合に有利な構造が得られることも知られている。これは、勾配付きバンドギャップとして知られている。本発明の更なる背景として、以下に太陽電池内でのバンドギャップの役割と、勾配付きバンドギャップが有益である理由について述べている。次の説明が相当数の異なるバンドギャップの層が存在する真性層に焦点を当てているが、本発明は、例えば、真性層の大部分が一定のバンドギャップからなり異なるバンドギャップの比較的薄い層が p層あるいは n層 に近接している、例えば p層 に近接したより高いバンドギャップの緩衝層、の場合等に互いに異なるバンドギャップの 2 つの層のみが存在する場合にも適用できることに留意されたい。さらに、真性層は 2 つ以上の領域からできていてもよく、全ての領域が勾配付きバンドギャップを有するわけではない。以下に示す発明の特定の例ではバンドギャップが一つの層から次の層へ階段状に変化することを伴う限りある数の不連続層の蒸着に関係するが、本発明はバンドギャップがその厚さの全体または一部にわたって無段階に変化する場合の方法にも適用できることに留意されたい。

【 0 0 0 8 】

上述の通り、シリコン材料からできている薄膜太陽電池の活性部分は、pドープ層、真性層および nドープ層の 3 つの層を含む。図 10 のエネルギーバンド図に示すように、真性層の端部に存在する p および nドープ層は伝導と価電子帯を变形させて電界を生じる。(価電子帯に存在する) 正孔は pドープ層に向かってドリフトし、これと同時に (伝導帯に存在する) 自由電子は nドープ層に向かってドリフトする。

【 0 0 0 9 】

正孔の移動度と寿命は電子のそれらよりかなり短いことはよく知られている。具体的に、良質の a-Si:H 材料での正孔および電子の移動度はそれぞれ 0.01 と $1\text{cm}^2/\text{V}/\text{秒}$ である。よって p層 から離間した位置に 1 対の電子正孔対が生成された場合、正孔の収集は重要である。このため、真性層に pドープ層 近く の低バンドギャップ材料から nドープ層 近く の高バンドギャップ材料まで勾配を付けることは正孔収集には有益である。これは、電荷キャリアのドリフトを進める電界が増加したためであり、これにより生成された正孔がその後収集される確率を高め、従って太陽電池性能全体にとって有益である。

【 0 0 1 0 】

また、アモルファスシリコンによる光吸収が波長によって変わる方法への配慮が必要となる。a-Si:H の光吸収量が波長によって減るため、赤色光より青色光の方が多く吸収される。p層 または n層 を通してセルを照射する場合、青色光は別々に P/I または N/I インターフェースの近くで吸収されるがこれに対して赤色光は真性層の厚さ全体にわたってより一様に吸収される。また、バンドギャップより小さいエネルギーを有する光子は材料に吸収されないため、太陽光の光吸収はバンドギャップが増加すると共に減少する。このため、真性材料のバンドギャップを pドープ層 から nドープ層 へと増やすと光吸収は、特に太陽光スペクトルの黄 - 赤色部で、減る。従って、pドープ層 を通してセルを照射する場合、勾配の付いていないギャップセル (gap cell) と比べて勾配付きギャップセル固有の厚さの残り半分より少ない電子 / 正孔対が生成される。しかし、上述のようにこの勾配の方向は生成された正孔がいずれ収集される確率を高め、より少ない正孔が生成されるという事実より、収集が生成を上回ることがある。セルを nドープ層 から照射する場合この方向の傾

10

20

30

40

50

きでも正孔収集を向上させ、さらに光吸収も真性層厚さ全体により行きわたるため有利となり、従ってn層から照射された勾配の付いていないセルと比較してP/Iインターフェースにより近い。

【0011】

多接合デバイスにとっても勾配付きバンドギャップ接合は関心の対象となっている。このようなデバイスにおいて、通常異なる接合は相互に直列接続しており(図11参照)、その後各接合部は同一電流を有するように調整しなければならない。前方接合部は最も短い波長を吸収し、よって最も大きいバンドギャップを有し、一方後方接合部は最も長い波長を吸収してより小さいバンドギャップを有する。

【0012】

組成勾配付きバンドギャップを有する太陽電池の分野に関する調査は、ラファット(N. Rafat)、ハビブ(S.E.-D. Habib)著、「勾配付きバンドギャップ(The limiting efficiency of band gap graded solar cells)」、Solar Energy Materials & Solar Cells、55、1998年、p.341-361に開示されている。報告されたほとんどの研究は $Ga_{1-x}Al_xAs$ 材料とa-Si合金、特にa-Si:Geに関するものであった。実際、a-SiGe:H材料は、SiとGe原子間ネットワークの不整合による多数の欠陥を特徴としていることはよく知られている。出版された文献の主な結論は、バンドギャップに勾配を付けると、少数キャリアの収集と表面の再結合率の減少の増進を通じて、セル効率を高めるということである。

【0013】

i層の種々の異なるバンドギャップ勾配、例えば、非対称vおよびu型の線形プロファイリング、の太陽電池のパラメータへの影響に関しては当技術分野において研究されている(例えば、フォルシュ(Foelsch, J.)、スティビグ(Stiebig, H.)、フィンガ(Finger, F.)、レック(Rech, B.)、ルンジエン(Lundszien, D.)、ラベルツ(Labertz, A.)、ワグナー(Wagner)著、第25回IEEE Photovoltaic Specialists Conference 議事録、1996年、p.1133-1136参照)。真性層の軸に沿ってギャップが最小となる領域の位置をずらすとわかるように、バンドギャップの断面形はセルの性能に大きな影響を及ぼしている。勾配の断面形は曲線因子と開路電圧の両方に非常に大きな影響を及ぼす。図12に示すように、非対称v型のp-iインターフェース近くに最小バンドギャップを有するものが最適性能を示すことがわかった。

【0014】

勾配付きバンドギャップ構造を作るために種々の方法が提案されてきた。従って、例えば、英国公開特許第2083701号公報に各勾配付きバンドギャップシリコン合金が開示されている。これらの構造において、シリコン材料のバンドギャップは少なくとも1つのバンドギャップ調整素子(例えば、Ge, Sn, CまたはN)を導入することにより勾配を付けている。

【0015】

勾配付きバンドギャップについて述べている別の先行技術文献に、ダラル(V. Dalal)、ボールドウィン(G. Baldwin)、ガリケパティ(P. Garikepati)著、「勾配付きバンドギャップを利用したa-シリコン太陽電池の安定性の向上(Improvements in stability of a-silicon solar cells through the use of bandgap grading)」、第23回IEEE Photovoltaic Specialists Conference 議事録、1993年、p.816-20がある。これは、公知のa-Si:Hセル勾配は、光励起による真性層へ余計な欠陥が生成された結果であることを説明している。これらの余計な欠陥に起因して2つの結果がもたらされる。

(i) これらは付加的な再結合中心としての役割を果たし、これにより電子および正孔の寿命を減らし、よってこれらキャリアの分散距離を減少させる。

(ii) これらはセル内でフィールド分布を移動させ、中央での電界を減らし、PIN a-Si:Hセルのpおよびnインターフェースで電界をわずかに増やす。

【0016】

この文献における2つ目の事項は勾配付きバンドギャップ構造を用いて解決している。

10

20

30

40

50

p層と大バンドギャップa-SiC:Hバッファの後にa-Si:H真性層が3つの段階を経て蒸着される。

(i) 厚さ100～150nmの一定の低バンドギャップ(好ましくは1.65eV)層を350°Cで蒸着する。

(ii) 蒸着温度を100°C下げ、希釈率(つまり、 H_2/SiH_4)を増やすことにより120～150nmの間でバンドギャップが約1.8eVに変えられた勾配付きバンドギャップ領域が得られる。

(iii) その後から続くn層と、100～150nmの一定のバンドギャップ真性層領域がいずれも275°Cで蒸着される。

【0017】

グリッドを用いて基板をプラズマから隔離した状態で全ての層を高周波三極管でグロー放電により蒸着する。蒸着速度は非常にゆっくり(おそらく1/sまで)であり、100nmの蒸着中に100°C低下させることを可能にしている。このような温度低下はDECRでは不可能である。なぜならば、蒸着速度は上記の場合よりも約25倍速く、1分以内に100°C下げることが不可能にする。

【0018】

上記にて引用しているダラル、他による文献でも、バンドギャップに勾配を付けることはセル効率の安定化に有効であることを説明している。この文献には、35時間7x太陽光(キセノン)照射の後の標準セルと勾配付きセルの劣化がそれぞれ27%と20%であると述べている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0019】

アモルファスシリコン製の膜の蒸着にDECR処理を使用した場合に、膜用前駆ガスの流動速度が低下するときに蒸着した材料のバンドギャップが増え、逆に膜用前駆ガスの流動速度が上がると蒸着した材料のバンドギャップが減ることの発見が本発明の動機となっている。これまでに他の膜蒸着処理方法においてバンドギャップが流動速度に依存することは注目されていたが(熱線化学蒸着(HWCVD)において、シランの流動速度を上げるとバンドギャップが増える傾向にあり、拡散型ECRでは逆が真であることがわかっていた)、DECRの場合での関係はこれまで知られていなかった。そして、これまではDECRであろうと他の技術であろうとこれらを使用してもその膜の蒸着中に膜用前駆ガスの流動速度を変えることによって、勾配付きバンドギャップが生じられるとは考えられていなかった。

【0020】

本明細書内ではアモルファスシリコン膜の蒸着に関して記載しているが、この処理は他の非晶質材料、例えば非晶質ゲルマニウムおよび非晶質炭素、でできた膜の蒸着にも適用できると見られている。

【0021】

従って本発明は、容器内に基板を配置することと、ある流動速度で膜用前駆ガスを前記容器内に連続して導入することと、前記容器内を低圧にすべく前記容器から未反応および解離ガスを抽出することと、分散型電子サイクロトロン共鳴(DECR)によりプラズマを前記容器内で生成すべく前記プラズマから材料を前記基板上に蒸着するために前記容器内のガスにマイクロ波エネルギーを導入することを備えるプラズマからの蒸着により基板上に非晶質材料の膜を形成する方法であって、前記蒸着した材料の厚さにわたってバンドギャップを変化させるべく前記流動速度は材料の蒸着中に変更される方法を提供する。

【0022】

上記の結果の一つとして、膜用前駆ガスが一つ以上のガス成分を含む場合、前駆ガスの成分(つまり、個々の成分の相対量)が必ずしも変化しない、また好ましくは変化しなくても、多成分ガスの全体的な流動速度は時間の共に変化するに違いない。しかしながら、このことより、流動速度を変えてバンドギャップに勾配を付けることが、バンドギャップを変えることによって生じる勾配の効果が他の仕組みで作られる付加的な勾配で補足され

10

20

30

40

50

る可能性を排除することを意図しないことに留意されたい。このような仕組みの一つは、本願と同日に提出した、上述の「分散型電子サイクロトロン共鳴を用いたプラズマからの蒸着で勾配付きバンドギャップを有するアモルファスシリコン膜の形成方法 (Method for forming a film with a graded bandgap by deposition of amorphous material from a plasma using distributed electron cyclotron resonance)」(出願人用参照番号G285 55EP(欧州特許第出願06301119.1号明細書))と題する本願の出願人らによる同時係属出願で説明している。この出願は、供給されるパルス状マイクロ波の周波数および/または電力を変えることによってバンドギャップを変化させる方法について記載している。また、本発明は1つ以上のステップ(流動速度を段階的に変化させることにより)でその厚さの全体または一部でバンドギャップを変化させた膜の生成と、連続した無段式(流動速度を連続した無段式に変化させることにより)にその厚さの全体または一部でバンドギャップを変化させた場合の両方を含むことにも留意されたい。

10

【0023】

本発明は添付の図面を参照して以下により詳細に説明している。

【図面の簡単な説明】**【0024】**

【図1】欧州特許第1075168号明細書に説明および示すプラズマ生成装置の、図3に別に示すガスの導入および排出手段を省略した概略立面図を示す。

【図2】図1の装置の平面図を示す。

【図3】装置内へガスを導入および装置内からガスを抽出する一方法を示す。

20

【図4】シラン流動速度の材料バンドギャップへの影響を示すグラフである。

【図5】シラン流動速度の誘電関数の虚部の最大値への影響を示すグラフである。

【図6】3つの異なるセルの真性層の厚さ全体にわたるバンドギャップの変化を示すグラフである。

【図7】4つのセル、うち3つは勾配付きバンドギャップを有して1つは勾配付きバンドギャップを有しない、に逆バイアスを印加した際の波長に対する量子効率を示す。

【図8】短絡時に順方向バイアスを印加した、図7と同じ4つのセルの量子効率を示すグラフである。

【図9a】図6に類似したグラフであるが、図7および8に示す4つのセルの特性を蒸着時間に対してプロットして示す。

30

【図9b】図6に類似したグラフであるが、図7および8に示す4つのセルの特性を蒸着厚さに対してプロットして示す。

【図10】p層を通して照射した太陽電池のエネルギーバンド図である。

【図11】多接合太陽電池の概略図である。

【図12】太陽電池の非対称バンドギャップの断面概略図である。

【発明を実施するための形態】**【0025】**

図1および図2には、基板に膜を蒸着するためのプラズマ生成装置を示す。装置は、概略にて示す、ガスの導入およびガスをポンプで排出するための機器(図1に示さず)を装備した密閉容器1を備える。上記機器は、イオン化または解離するガスの圧力を所望の値に、例えば、ガスの性質と励起周期にもよるが概ね 10^{-2} から 2×10^{-1} Paのこともある、維持することができる。しかしながら、 10^{-2} Paよりも低い(例えば 10^{-4} Pa)あるいは 2×10^{-1} Paを超える(例えば 5×10^{-1} Pa、または1Pa以上まで)ガス圧力を使用してもよい。例えば、容器からガスを抽出するために1600l/sアルカテル・ターボ分子ポンプ(Alcatel Turbo-molecular pump)を用いてポンピングできる。

40

【0026】

適切なガス源、例えば、加圧ガスの入ったボンベから、ガスを質量流量制御器(MFC)で制御しながら容器内へ入れる。ガスは、例えば膜用前駆ガスとしてSiH₄を、または上述にてアモルファスシリコンの蒸着と関連して言及した他のガスのいずれかを含む場合もある。膜用前駆体に加えて、He、NeおよびAr等の非反応希釈ガス、水素、窒素および酸素等

50

の反応性ガス、あるいはジボラン、トリメチルボロンまたはホスフィン等のドーパントガスを導入してもよい。通常、類似した他のガスはいずれも膜用前駆ガスと同じ1つ以上の出入り口から容器内へ膜用前駆ガスとの混合ガスとして導入するが、別々に導入できる。ガス供給システムは、通常は1から1000sccm(立方センチメートル毎秒)の範囲で、ガスの反応装置内への適切な流動を確実にするべきである。

【0027】

一般に、ガス注入用出入り口は、蒸着室内に入る一本の管または複数の管から成る。管が2本以上ある場合、蒸着室内のガスのより一様な分布を確実にするために各管はグリッドを用いて延長することができる。注入は反応装置のどこで行ってもよいが、膜前駆ガスを基板表面に向けることが好ましい。本明細書内にて使用しているような、基板面に向けてガスを送るべく並んだ排気口への言及は、直接ガスをその上に膜が蒸着される基板面に向けた場合のみでなく、先の表面が完全に、先の排気口から該排気口からのガス流出方向へ延出した線と、該線に対して直角で該排気口を通る線との間に画定される角度の内側にある全てのケースも含むことを理解されたい。このような状況において、排気口から出てくるガスの流れは先の表面のあらゆる部分を向いたベクトル成分を有することになる。

10

【0028】

これを行うための一方法は、「点」注入と称し、図3に模式的に示す。この配置において、膜用前駆体を一本のまたは複数(図では2本)の管を通して注入する。各管の各出口21は、本明細書内にて規定している高温電子閉じ込めエンベロープ(破線で示す)と基板面の間に配置されている。図3はまた、残留および解離ガスがポンプで排出される際に通る出口22を示す。図3の他の特徴は図1に示す装置を参照して以下にて説明する。他の特に関心の高い配置は、本願と同日に提出した、「プラズマからの蒸着による成膜方法および装置(Method and apparatus for forming a film by deposition from a plasma)」(出願人用参照番号G28331EP(欧州特許第出願06301115.9号明細書))と題する本願の出願人による同時係属出願に記載されている。

20

【0029】

プラズマ室は、装置に固定された部分として示す基板保持部材10を具備している。基板保持部材の機能の1つは基板を必要蒸着温度まで加熱することである。通常、これは室温と600との間にあり、アモルファスシリコンの蒸着の場合は200を超えていることが好ましく、225°Cと350°Cとの間にあることがより好ましい。ここで参照している温度は基板の実温度であり、基板保持部材の温度を測って求められる公称温度とは異なる。この差異の有意性は本願と同日に提出した、上述の「プラズマによる蒸着でのアモルファスシリコン膜の形成方法(Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma)」(出願人用参照番号G27558EP(欧州特許第出願06301114.2号明細書))と題する本願の出願人による同時係属出願に詳しく説明している。

30

【0030】

少なくとも1枚の基板14、また要すれば複数枚の同様の基板をその上に載置した搬送板12が基板保持部材10の上に取外し可能に取付けてある。このようにして、搬送板12をコーティングする各基板とともに室内へ運び入れ、またコーティングされた後に各基板とともに室外へ取り出すことができる。しかしながら、別の方法として熱伝導性接着剤を用いて基板を基板保持部材に直接接着してもよい。これにより、さもなければ低圧状態では達成することの難しい、基板と基板保持部材間の熱接触を向上させる。これについては、本願と同日に提出した、「プラズマによる蒸着でのアモルファスシリコン膜の形成方法(Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma)」(出願人用参照番号G27558EP(欧州特許第出願06301114.2号明細書))と題する本願の出願人らによる同時係属出願に詳しく説明している。この場合、保持部材はその各基板とともに蒸着処理前に容器内へ取り入れて、後に容器内から取り出さなければならない。接着剤を使用しない場合、基板の加熱を進めるための一方法は、低圧膜蒸着処理ステップの前に容器内を比較的高圧(通常約100から200Pa)のガスで満たすステップを先行させることである。高圧ガスは、基板と加熱した保持部材との間に存在しうるあらゆる間隙間で熱

40

50

を伝導させ、基板の初期加熱を確実にする。別の選択肢として、基板と基板保持部材との間に熱伝導炭素膜を配置することがある。基板保持部材の中で高温液体を循環させて基板保持部材を加熱できるが、代わりに基板保持部材内に埋め込んだ電熱抵抗器を用いて加熱することもできる。しかしながらもう一つの選択肢として、例えば、赤外線ランプを使用して基板を直接加熱することもできる。

【 0 0 3 1 】

基板保持部材のもう一つの機能は、例えば、基板に向かうイオンのエネルギーを制御するために基板面の分極を起こすことである。分極は、高周波電圧源または直流電圧を用いて達成でき、基板保持部材を地面から電氣的に絶縁する必要がある。分極は電氣的に絶縁した基板保持部材を適切な高周波または直流発電機 16 へ、高周波分極の場合は相応の整合回路と共に、結合することにより達成される。絶縁基板上または先に基板（絶縁 / 非絶縁）上に蒸着した絶縁層上に蒸着を行う場合、高周波発振器を使用することが好ましい。伝導性基板上または先に絶縁 / 非絶縁基板上に蒸着させた伝導層上に蒸着を行う場合、基板面に好適に電気結合した高周波発振器あるいは直流発電機を用いてバイアスを与えることができる。具体的な実施例において、基板保持部材に結合したドレスラ（Dressler）製の 13.56MHz 発電機を用いて、自動調整ボックスを介して高周波バイアスを与えた。高周波発振器を用いた場合でさえも、プラズマの状態によっては、基板面上に結果として得られるバイアスは直流バイアス成分を含む。これがどのようにして起こるかの説明は、鈴木らによる「無線周波数バイアスしたマイクロ波プラズマエッチング技術：SiO₂エッチング速度の増加方法（Radio-frequency biased microwave plasma etching technique: A method to increase SiO₂ etch rate）」、Journal of Vacuum Science and Technology B 3(4), 1985年7/8月号、p1025-1033の全く異なるプラズマ処理に関する説明の中にある。

【 0 0 3 2 】

プラズマ生成装置 I は、各基板が共同して均一なプラズマを生成するために、各基板に近接して互いに離間した一連の個別プラズマ励起装置 E を有する。個々のプラズマ励起装置 E はそれぞれ伸張マイクロ波エネルギー印加電極 4 を備えている。各印加電極 4 の両端のうち一方は容器 1 の外に置かれたマイクロ波エネルギー源にそれぞれ結合している。しかしながら、代わりにマイクロ波を 1 つのマイクロ波エネルギー源から全ての印加電極 4 に供給してもよく、あるいは印加電極より少ない複数のエネルギー源から供給してもよい。例えば、各々最大出力 2 kW の 2.45GHz マイクロ波発生器 2 台で、一台パワースプリッター（power splitter）と各々のスラグ同調器を介してそれぞれ 8 台の印加電極、合わせて 16 台の印加電極配列に都合よく供給することができる。各印加電極 4 は好都合に同軸管 4' で囲まれた管状になっており、これにより放射マイクロ波を防ぎつつマイクロ波エネルギーがその自由端へ伝搬することを可能にし、また各印加電極間でのマイクロ波結合を減らしている。マイクロ波エネルギーのプラズマ内への適切な移動を確実にするために、各印加電極がプラズマ励起装置からの反射電力を最小にする、または少なくとも減少させる整合した装置が備えられていることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

各マイクロ波エネルギー印加電極 4 の自由端は少なくとも 1 つの永久磁石 5 に結合している。（好ましくは）各磁石の磁気軸は磁石自体の長軸と平行になっている。この配列のうちある特定の形では、全てのプラズマ励起装置の磁石が同じ方向を向いている（単極構成）。つまり、これらの全ての N 極が上にあり全ての S 極が下にある、あるいはその逆になっている。別の形では、各極の一部が上にあり各極の一部が下にある（多極構成）。後者の配列の一例では、図 2 のように一端から装置のある横列または縦列に沿って見ると交互の極がある。さらに別の例では、ある横列（縦列）の全ての磁石は同じ極性を有するが、縦列（横列）の磁石は異なる極性を有する。しかしながら、磁界の磁力線がマイクロ波の伝搬ベクトルに平行になっている有効な領域があることを前提として、各磁石の磁気軸が磁石自体の長軸に平行でない配列をも使用できる。これは、電子サイクロトロン共鳴の減衰が生じ得る有効な領域の存在を確実にするために必要である。

【 0 0 3 4 】

膜用前駆体流動速度と蒸着した非晶質材料のバンドギャップとの関係を測定するために実験を行った。各実験はプラズマガスを全く使わないで膜用前駆ガスとしてシランを使用して実施したが、得られた結果は他の前駆ガスに、また、前駆ガスをプラズマガスと組み合わせて使用したときにも適用できると考えられている。使用した装置は図3に示す。

【0035】

シランの流動速度を60~90sccmの間で変化させたこと除き、一定の条件(MW出力2kW、アンテナ16基、バイアス-100V、RF電圧源を用いて印加、公称温度275°C)のもとで蒸着を実施した。さらに、30sccmで試験を行ったが、ガス圧を大幅に上昇させるためにゲートを閉じていた。温度は公称温度を指し、実際には基板保持部材で測定した温度であった。実際の基板温度はこれより相当低かったと考えられている(詳細な説明は本願と同日に提出した本願の出願人による同時係属出願「プラズマによる蒸着でのアモルファスシリコン膜の形成方法(Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma)」(出願人用参照番号G27558EP(欧州特許第出願06301114.2号明細書))を参照されたい)。データは下の表1に示す。

【0036】

表1

サンプル	SiH ₄	バイアス	ガス圧力	プラズマ 圧力	厚さ	速度	あらさ	バンド ギャップ	C	$\epsilon_i(\max)$
	sccm	V	mTorr	mTorr	Å	Å/s	Å	eV		
d220504-1	60	-100	0.83	2.65	4916	16.4	4.4	1.84	2.2	23.1
d220504-2	70	-100	0.97	3.17	5558	18.5	5.1	1.82	2.2	23.7
d220504-3	80	-100	1.10	3.77	5104	21.3	6.9	1.81	2.1	23.6
d220504-4	90	-100	1.21	4.20	5616	23.4	5.8	1.80	2.3	23.7
d220504-5	30	-100	7.34	4.51	6502	12.0	3.1	1.87	2.1	22.3

【0037】

具体的に材料バンドギャップ E_g に注目すると、圧力を人為的に上げて材料バンドギャップがシランの流動速度の影響を受けていることは明らかである。同様のことが、最後の列にその値を示す、Tauc-Lorentzモデルの偏光解析データから得た誘電関数の虚部の最大値 $\epsilon_i(\max)$ についても当てはまる。

【0038】

前駆ガス流動速度とバンドギャップとの関係の観察に基づき、蒸着中に流動速度を変化させてその中に勾配付きバンドギャップを有するように形成した真性層を含むNIPセルを蒸着した。図6は、セル1、セル2およびセル3として示す、3つの異なるNIPセルについて真性層厚間で変化した真性層のバンドギャップの様子を示すグラフである。まず、その上にp層が従来のRF-PECVDで蒸着される表面上で透明なフロント接点としての役割を果たす、Asahi type Uガラス、つまり厚さ900nmの表面模様付きのSnO₂層でコーティングしたガラス、からなる各ガラス基板上にそれぞれp層を同時に蒸着して各セルを形成した。p層それぞれ自体は10~12nm厚である。次にDECRでそれぞれのi層を各p層上に別々に蒸着した。次に厚さ15~20nmのn層は、従来のRF-PECVDでi層上に同時に蒸着した。最後に、約30nm厚のアルミニウム製接触部をn層とバック接点上に蒸着した。説明した処理は、3つのセルの性能の違いは実質上各i層間の違いのみによることを保証した。

【0039】

3つのセルの各真性層を以下の通り蒸着した。

セル1：一定のシラン流量(90秒の間で100sccm($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$))で真性層を蒸着した。

セル2：始めの間は真性層を100sccm($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)で蒸着し、その後シラン流量を15秒毎に10sccm($1.69 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)ずつ、30sccm($5.07 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)まで減少させた(つまり、総蒸着時間は120秒)。

セル3：始めの間は真性層を100sccm($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$)で蒸着し、その後シラン

流量を20秒毎に10sccm ($1.69 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) ずつ、30sccm ($5.07 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) まで減少させた(つまり、総蒸着時間は160秒)。

従って、セル2および3は本発明による勾配を付けたが、セル1は本発明による勾配を付けなかった。

【0040】

バンドギャップの断面形を図6に示す。シランの流量が減ると蒸着速度が落ち、蒸着時間が一定のため、各バンドギャップステップはどんどん短くなる。従ってバンドギャップの勾配は真性層の厚さ方向端部、n層近く、に集中する。これは有利である、なぜならばそこで生成された正孔は最も収集しにくく、これらがp層に到達するには真性層の厚さ全体を横切る必要があるからである。

10

【0041】

輝度100mW/cm²の白色光を照射した際の各セルの性能を示す下の表2からわかるように、勾配付きバンドギャップを有する各セルはより優れた曲線因子を有し、また効率がより高い。勾配があるために短絡回路電流は減少しても、セルの発生した電圧は変化しない。しかし、3つめのセルでは、勾配付きバンドギャップの短絡回路電流への悪影響は、真性層がより厚いことによって打ち消され、このときの曲線因子はバンドギャップセル(band gap cell)が一定のときより非常に高い状態を推移する。

【0042】

表 2

20

		曲線因子	セル電圧 V	短絡回路電流 mA/cm ²	効率
セル1	一定バンドギャップ	56%	0.76	9.18	3.90%
セル2	各ステップ15秒	64%	0.76	8.66	4.21%
セル3	各ステップ20秒	62%	0.76	9.19	4.33%

【0043】

さらに本発明を実証することを目的として、勾配付きバンドギャップと各層の厚さによる影響を詳しく調べるために別の4つのセルが作られた。3つのセルではバンドギャップに勾配を付けるために真性層蒸着中にシラン流動速度を変えたことを除いて各PINセルは同一条件(MW出力2kW、公称温度275°C、バイアス-60V、アンテナ16基)のもとで蒸着が行われた(各文字PINの順序は各層が蒸着された順序を示す)。

30

【0044】

セル4：一定のシラン流量で真性層を蒸着した(90秒間に100sccm ($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$))。

セル5：始めの間は真性層を100sccm ($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) で蒸着し、シラン流動速度を10sccm ($1.69 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) ずつ減少させた。

セル6：真性層はセル5と同じであるが100sccm ($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) での初期ステップをより長くした。

セル7：真性層はセル5と同じであるが100sccm ($1.69 \times 10^{-2} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{sec}$) での初期ステップをより短くした。

40

【0045】

図9aと図9bには、バンドギャップの断面形をそれぞれ時間と厚さに対してプロットして示す。

【0046】

下の表3からわかるように、セル4とセル5を比較すると、勾配に起因するより大なる光学ギャップが光吸収を低下させても、勾配付きバンドギャップを有するセルの方が優れた曲線因子を示す。勾配によって短絡回路電流が減少しても、開路電圧は概ね同じである。

【0047】

50

表 3

		真性層 厚さ [Å]	曲線因子	短絡回路電流 [mA/cm ²]	セル電圧 [V]	効率
セル4	一定バンドギャップ	2120	49%	9.2	0.82	3.69%
セル5	標準勾配	2119	58%	8.4	0.81	3.91%

【 0 0 4 8 】

セル 5 , 6 および 7 は、真性層の総厚を変えるための初期ステップの継続時間の変更による影響に関するデータを提供する。より厚い第 1 真性層では、長波長光子の光吸収が促進される。このため、勾配付きバンドギャップの影響はより厚い真性層によって打ち消され、同時に一定バンドギャップを有するセルのときより非常に高い曲線因子を維持する。

10

【 0 0 4 9 】

表 4

		真性層 厚さ [Å]	曲線因子	短絡回路電流 [mA/cm ²]	セル電圧 [V]	効率
セル7	短勾配	1653	62%	7.5	0.81	3.75%
セル5	標準勾配	2119	58%	8.4	0.81	3.91%
セル6	長勾配	2585	55%	9.1	0.82	4.08%

20

【 0 0 5 0 】

上の表 4 からわかるように、より大なる「初期」下層（いわゆる初期ステップで蒸着したもの）により層の総厚が増加すると共に短絡回路電流が増加する。また、初期下層に起因してセル内の勾配部分がずれているにもかかわらず、標準セルと比べてかなり高い曲線因子を維持していることを強調することが重要である。そしてセル 6 は 4.08% の効率を達成する。勾配付きバンドギャップのおかげで、最高 11% の相対効率の改善が達成された（セル 4 に対するセル 6）。

【 0 0 5 1 】

セル 4 , 5 , 6 および 7 の性能については、図 7 および図 8 から一層の理解が得られる。図 7 は、逆バイアスを印加した 4 つのセルの量子効率を比較しているグラフである。

30

【 0 0 5 2 】

量子効率は、特定の光子エネルギーにおける入射光子束 f に対する光電流密度 j (A/cm²) の比率として定義されている。

【 0 0 5 3 】

このため、異なる厚さのサンプルどうしを比較する場合は誤解を招きやすく、このようなことは量子効率の測定を行いながら負（逆）バイアスを印加したときにより明確に見られる。-1V のバイアスを印加すると電界が非常に高くなり、これにより光キャリアが再結合して減少することを防ぎ、生成した全キャリアの収集を可能にする。-1V の逆バイアスでは、量子効率はほとんど層吸収で制御されている。

【 0 0 5 4 】

40

セル 6 の方がずっと厚いにもかかわらず、一定バンドギャップを有するセル（セル 4）の吸収が最大であることが観察されるであろう。当然ながら、薄いセルほど光吸収は低下し、波長の長さによって吸収係数が減少するため、この変化は特に長波長で見られる。

【 0 0 5 5 】

一方、順方向バイアスを印加すると電界の一部減弱につながる。図 8 に順方向バイアスの影響を示す。ここでは、同じ 4 つのセルに順方向と逆バイアスを印加した際の量子効率の比率をグラフにして示す。減弱の程度はセル内に存在する初期電界と順方向バイアスの大きさの関数となる。順方向（+0.5V）と逆バイアス（-1V）との間で収集した各電流の比は、勾配付きバンドギャップのもたらす有益な効果を非常に明確に示す。順方向バイアスを印加した各キャリアをより長い波長で生成しても、つまり P/I インターフェースからよ

50

り離間していても、バンドギャップに勾配を付けることによりこれらのキャリアは十分収集可能である。

【 0 0 5 6 】

図 8 から、順方向バイアス下でない限り、電荷がP/Iインターフェースから離間して生成される場合、長波長での電荷収集が非常劣っていることは明らかである。

【 図 1 】

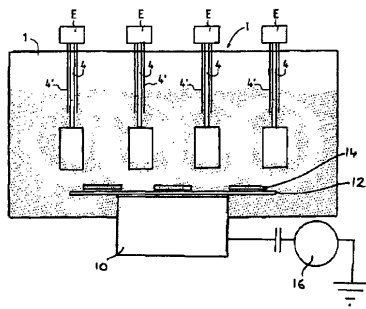


Figure 1

【 図 2 】

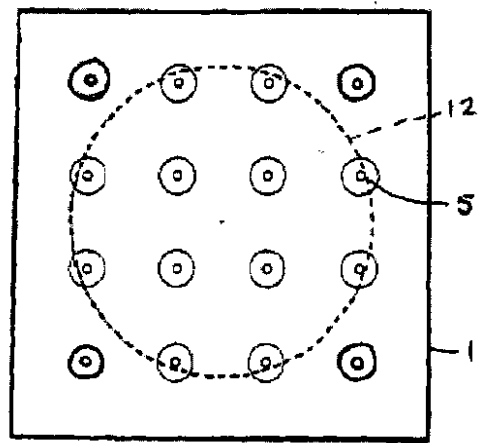


Figure 2

【 図 3 】

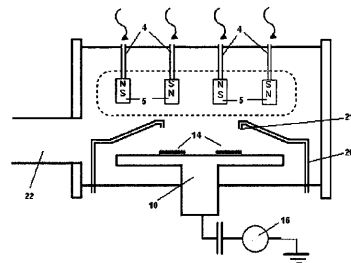


Figure 3

【 図 4 】

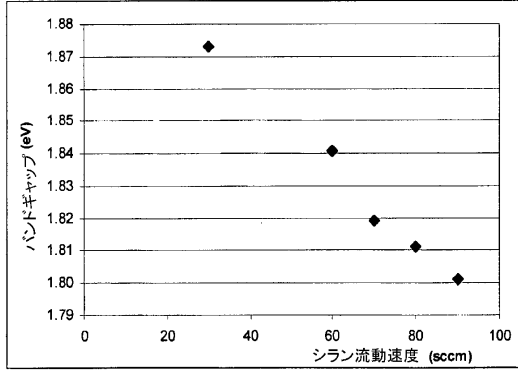


Figure 4

【 図 5 】

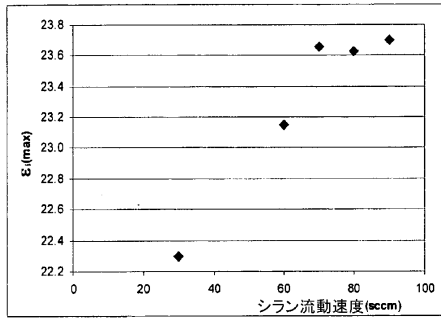


Figure 5

【 図 8 】

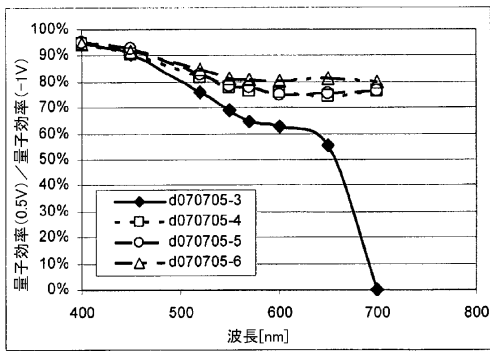


Figure 8

【 図 9 a 】

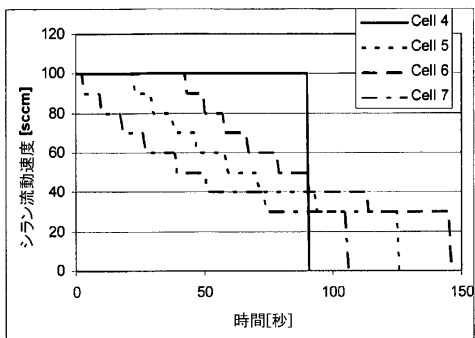


Figure 9a

【 図 6 】

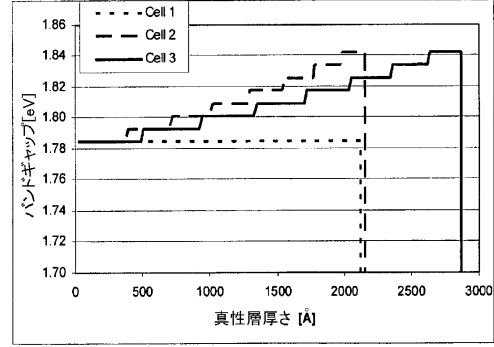


Figure 6

【 図 7 】

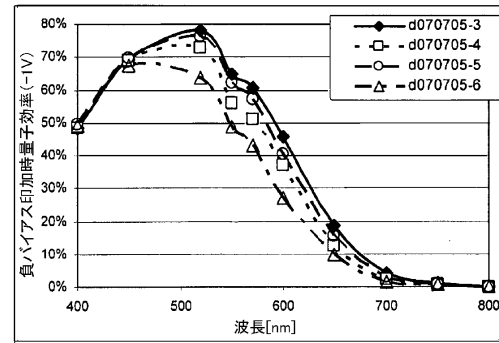


Figure 7

【 図 9 b 】

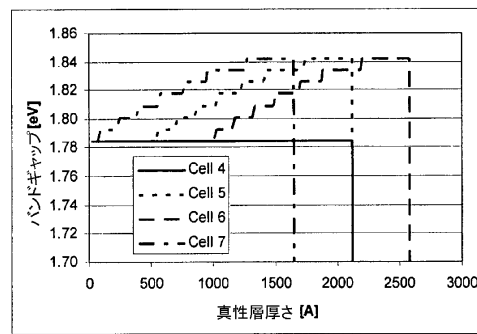


Figure 9b

【 図 10 】

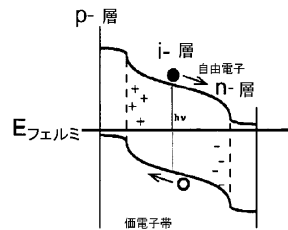


Figure 10

【 図 1 1 】

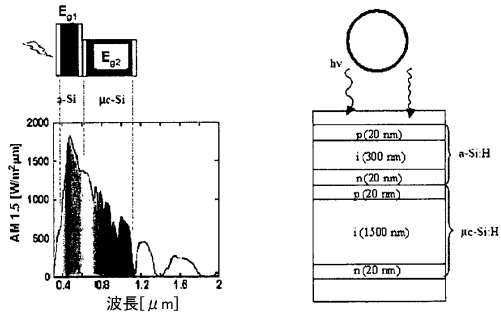


Figure 11

【 図 1 2 】

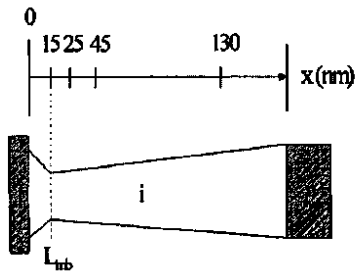


Figure 12

フロントページの続き

- (72)発明者 ロカ アイ カバロカス,ペレ
フランス・エフ - 9 1 1 4 0 ヴィレボン シュール イヴェット・リュ ジラルド・13 ビ
- (72)発明者 バルキン,バヴェル
フランス・エフ - 9 1 1 4 0 ヴィレボン シュール イヴェット・アヴェニュー ドゥ ジェネラル
ル デ ゴール・35・レジデンス クロス ダランソン 4セ
- (72)発明者 ダイネカ,ドゥミトゥリ
フランス・エフ - 9 1 1 2 0 パライソー・レジデンス パル ダルデナ・7
- (72)発明者 リンポール,パトリック
ベルギー・ビー - 1 1 8 0 ブリュッセル・アヴェニュー ドール・500
- (72)発明者 デカン,ピエール
ベルギー・ビー - 1 3 3 0 リクセンサルト・クロ デ ラ マル オー ループ・44
- (72)発明者 ケルヴィン デ ムーレンドル,ティボー
ベルギー・ビー - 1 1 5 0 ブリュッセル・アヴェニュー クサヴィエ ウンラール・2

審査官 鮎沢 輝万

- (56)参考文献 特開昭63-051680(JP,A)
特開2001-102200(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C23C 16/00-16/56
H01L 21/205