



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0101166
(43) 공개일자 2009년09월24일

(51) Int. Cl.
C23C 16/24 (2006.01) C23C 16/511 (2006.01)
H01J 37/32 (2006.01) H01L 31/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7011243
(22) 출원일자 2007년10월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년06월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/009307
(87) 국제공개번호 WO 2008/052707
국제공개일자 2008년05월08일
(30) 우선권주장
06301119.1 2006년11월02일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
다우 코닝 코포레이션
미국 미시간주 48686-0994 미드랜드 피오박스 994
웨스트 살즈버그 로드 2200
에플레 폴리테크닉
프랑스공화국 에프-91128 빠라이소, 루트 드 사크
레이
(72) 발명자
로카 아이 까바로까스 페르
프랑스 에프-91140 빌봉 쉬르 이베뜨 뤼 지라르도
13 비스
뵈길 뻬벨
프랑스 에프-91140 빌봉 쉬르 이베뜨 아비뉴 두
제네랄 드 가울르 35 레지덩스 끌로 달렌퐁 4썸
(뒤틀면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

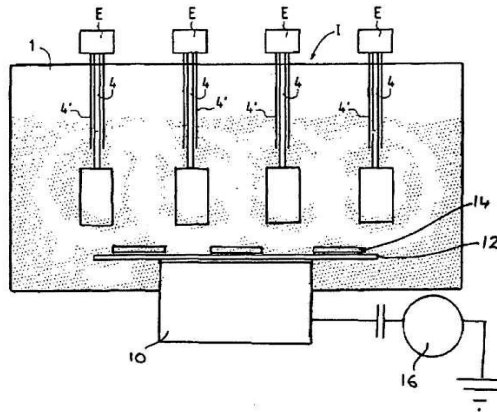
(54) 전자 사이클로트론 공진에 의해 구배화된 밴드갭을 가진 비정질 막들의 막 증착

(57) 요약

플라즈마 증착에 의해 기관(14) 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법이 설명된다. 상기 기관(14)은 인클로저 내에 위치되고, 막 전구체 가스는 파이프들(20)을 통해 상기 인클로저 내로 도입되며, 상기 인클로저 내 낮은 압력을 제공하도록 상기 인클로저로부터 반응되지 않고 분해된 가스가 추출된다. 배분된 전자 사이클로트론 공진(DECOR)에 의해 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마로부터 상기 기관 상에 물질이 증착되도록, 주어진 주파수와 전력 레벨에서 연속 펄스들로 마이크로파 에너지가 상기 인클로저 내부의 상기 가스에 도입된다.

상기 펄스들의 주파수 및/또는 전력 레벨은, 상기 밴드갭이 상기 증착 물질의 두께에 따라 달라지도록, 물질의 증착의 상기 과정 동안 변화한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

다이네카 드미트리

프랑스 에프-91120 팔레쏘 레지딩스 빠르크 다르드
네이 7

림보엘 파트릭

벨기에 비-1180 브뤼셀 아브뉴 돌레즈 500

데스강 피에르

벨기에 비-1330 리크상샤르 끌로 드 라 마르 오 루
44

게르맹 드 메랑드르 띠볼르

벨기에 비-1150 브뤼셀 아브뉴 자비에 앙라 2

특허청구의 범위

청구항 1

인클로저(enclosure) 내에 기판을 위치시키는 단계;

상기 인클로저에 유동 속도로 막 전구체(film precursor) 가스를 연속적으로 도입하는 단계;

상기 인클로저 내에 낮은 압력을 제공하도록, 상기 인클로저로부터 반응되지 않고 분해된 가스를 추출하는 단계; 및

배분된 전자 사이클로트론 공진(distributed electron cyclotron resonance, DECR)에 의해 그 내에서 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마로부터 상기 기판 상에 물질이 증착되도록, 상기 인클로저 내부의 상기 가스에, 주어진 주파수와 전력 레벨에서 일련의 펄스들(sequence of pulses)로 마이크로파 에너지를 도입하는 단계;를 포함하고,

상기 밴드갭이 상기 증착 물질의 두께에 따라 달라지도록, 상기 물질의 증착의 과정 동안, 상기 주파수 및/또는 전력 수준(level)이 변화하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 증착된 막은 비정질 수소화 실리콘(hydrogenated amorphous silicon)인 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 막 전구체 가스는 실리콘 수소화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 막 전구체 가스는 실란(SiH₄)을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 증착된 막은 비정질 실리콘 합금인 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 6

선행하는 어느 한 항에 있어서,

상기 플라즈마는 2차원 네트워크를 형성하도록 배열된 장치들에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 플라즈마는 매트릭스 DECR 장치에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 8

선행하는 어느 한 항에 있어서,

상기 기관 상에 복수의 층들이 연속적으로 증착되고,

상기 층들 각각은 그의 선행하는 층보다 더 큰 밴드갭(bandgap)을 가지는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기관 상에 복수의 층들이 연속적으로 증착되고,

상기 층들 각각은 그의 선행하는 층보다 더 작은 밴드갭을 가지는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층들은 증착되는 최초 층과 최후 층 모두로부터 이격된 지점에서 최소의 밴드갭을 갖도록 증착되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

연속적이고 비단계적인 방법으로 유동 속도를 변화시켜, 상기 막의 두께의 전부 또는 일부를 통해 상기 막의 상기 밴드갭이 연속적이고 비단계적으로 달라지도록 하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 12

선행하는 어느 한 항에 있어서,

상기 주파수는 적어도 10Hz인 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 13

선행하는 어느 한 항에 있어서,

상기 주파수만이 변화하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전력만이 변화하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 주파수와 전력이 모두 변화하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 증착 과정 동안, 마이크로파 에너지가 연속파로서 공급되는 동안의 단계가 있는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 17

선행하는 어느 한 항에 있어서,

상기 유동 속도는 상기 증착 과정 동안 또한 변화하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 증착을 통해 기판 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법.

청구항 18

선행하는 어느 한 항의 형성방법에 의해 n형 도핑된 물질의 기판 상에 비정질 물질의 막이 형성되고, 상기 비정질 물질의 막 상에 p형 도핑된 층이 형성되는 것을 특징으로 하는 태양 전지를 제조하는 방법.

청구항 19

선행하는 어느 한 항의 형성방법에 의해 p형 도핑된 물질의 기판 상에 비정질 물질의 막이 형성되고, 상기 비정질 물질의 막 상에 n형 도핑된 층이 형성되는 것을 특징으로 하는 태양 전지를 제조하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 작업 표면 상에 플라즈마로부터 증착에 의하여 비정질 물질 막을 형성하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전자 사이클로트론 공진에 의하여 플라즈마를 형성하기 위한 마이크로파 에너지의 이용에 관한 것이다.

배경기술

<2> 특정한 관심 분야의 하나는, 플라즈마 강화 화학기상증착(plasma enhanced chemical vapor deposition)으로 알려진 공정에서, 예를 들어 SiH₄, Si₂H₆ 또는 높은 차수의 저중합체(oligomer)와 같은 실란(silane)의 분해에 의하여 비정질 실리콘(a-Si:H) 막을 증착하는 것이다. 비정질 실리콘, 또는 비정질 실리콘 합금들을 증착하기 위하여 사용될 수 있는 다른 전구체 가스들은 실리콘이 하나 또는 그 이상의 탄소, 산소, 또는 질소, 선택적으로 수소와 함께 조합되어 존재하는 분자들을 포함한다. 실리콘 합금의 일례는 SiO_xN_y로 명명되는 유형의 구조이다.

또한, 실리콘-포함 가스들은, 예를 들어 저메인(germane)과 같은 다른 가스들과 함께 사용될 수 있거나, 또는 비정질 게르마늄 또는 비정질 탄소와 같은 다른 막들을 증착하기 위하여 실리콘을 포함하지 않는 가스들을 사용할 수 있다. 비정질 실리콘 막들의 사용과 관련하여 특정한 관심 분야의 하나는 태양 에너지를 전기적 전력으로 변환하는 장치들이다. 이러한 비정질 실리콘 물질은 또한 디스플레이를 위한 TFT와 같은 전자적 어플리케이션에서 사용할 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 "비정질 실리콘(amorphous silicon)"은 비정질 수소화 실리콘(hydrogenated amorphous silicon, a-Si:H)이다. 상술한 분야에서 사용되기 위하여, 통상적으로 3 내지 20%의 수소가 존재하여 결합들인 땀글링 본드들(dangling bond)을 부동태화(passivate) 하여야 한다.

<3> 플라즈마를 전자 사이클로트론 공진(electron cyclotron resonance, 이하에서는 약어로서 "ECR"이라함)으로 여기하는 기술 분야에 있어서, 정적(static) 자기장 또는 준정적(quasi-static) 자기장 내의 전자의 회전 주파수가 인가된 가속 전기장의 주파수와 동일한 경우에 공진을 얻는다. 이러한 공진은 여기 주파수(f)에서 자기장(B)에 대하여 얻을 수 있고, 주파수(f)와 자기장(B)의 관계는 다음과 같다.

수학식 1

$$B = 2\pi m f / e$$

<4>

<5> 여기에서, m은 질량이고, e는 전자의 전하이다.

<6> 플라즈마가 전자 사이클로트론 공진 주파수에서 여기되면, 상기 가스를 해리하거나 또는 이온화하기 위하여 필

요한 임계 에너지에 도달하도록 상기 수학식 1의 ECR 조건이 일치할 때에, 전자들은 전기장과 동조하여(in phase) 회전하고, 외부 여기 소스로부터 연속적으로 에너지를 얻는다. 이러한 조건을 만족하기 위하여, 첫째, 상기 전자는 자기장 라인들 내에 갇혀있으며, 즉, 전자에 대한 정적(static) 자기장 기울기에 대하여 그의 회전(gyration) 반경이 충분히 작아 회전하는 동안 실질적으로 균일한 자기장으로 나타나고, 둘째, 회전 주파수는 전자들 및 원자들 및/또는 분자들과 같은 중성 요소들 사이의 충돌 주파수에 대하여 상대적으로 크다. 다시 말하면, 플라즈마를 전자 사이클로트론 공진으로 여기하기 위한 가장 좋은 조건들은 가스 압력이 상대적으로 낮으며, 동시에 여기 주파수(f)가 높은 경우에 얻을 수 있다고 기대할 수 있고, 이는 또한 자기장 강도(B)가 높음을 의미한다.

<7> 종래의 발산형(divergent) ECR의 주요 문제점은 넓은 면적에 걸쳐서 실질적으로 균일한 밀도의 플라즈마를 형성하기가 불가능하다는 것이다. 이러한 점은, 예를 들어 넓은 크기의 작업 표면 상에 물질의 실질적으로 균일한 층을 증착하기 위하여 사용할 수 없다는 것을 의미한다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 작업 표면 상에 실질적으로 균일한 밀도를 가지는 플라즈마를 통합적으로 발생하는 장치들을 포함하는 배분된 전자 사이클로트론 공진(distributed electron cyclotron resonance, DECR)으로 알려진 기술이 개발되었고, 이는 복수의 플라즈마 여기 장치들이 네트워크로 형성되어 있는 장치를 포함한다. 플라즈마 여기 장치들 각각은 마이크로파 에너지의 와이어 인가부(applicator)로 구성되어 있고, 그 일단부는 마이크로파 에너지를 형성하기 위한 소스와 연결되고, 그 타단부는 균일하고 전자 사이클로트론 공진에 상응하는 강도의 자기장을 가지는 적어도 하나의 표면을 생성하기 위한 적어도 하나의 자기 쌍극자와 정합한다. 상기 쌍극자는 극(pole)들 사이에서 진동하는 전자 사이클로트론 공진으로 가속된 전자들을 보장하도록 상기 마이크로파 인가부의 일단부에 설치되고, 이에 따라 상기 인가부의 일단부로부터 이격된 쌍극자의 측부상에 위치한 플라즈마 확산 구역을 생성한다. 여기 장치들 각각은 서로에 대하여 상대적으로 배분되고, 작업 표면에 인접하게 위치하고, 상기 작업 표면에 대하여 균일한 플라즈마를 함께 형성한다.

<8> 이러한 DECR 장치는 미국특허번호 제6,407,359호 (유럽특허번호 제1075168호에 상응함)에 개시되어 있고, 상기 장치의 보다 상세한 설명은 도면을 참조하여 하기에 개시되어 있다. 도면으로부터 명백한 바와 같이, 기관으로부터 볼 때에, 여기 장치들은 통상적으로 직사각형 어레이의 형태를 가지며, 또한 상기 직사각형이 정사각형인 특정한 경우를 포함하고, 이에 따라 이러한 장치는 종종 매트릭스 DECR(matrix distributed electron cyclotron resonance, MDECR) 장치로 지칭된다. 그러나, 본 발명은 또한 여기 장치들이 직사각형이 아닌 2차원 네트워크, 예를 들어 육각형 네트워크로서 배열되거나, 여기 장치들이 두 개의 평행한 라인들로 배열되고 하나의 라인의 장치들이 서로에 대하여 오프셋(offset)인 DECR 장치에 적용될 수 있음을 이해할 수 있다. 육각형 어레이의 일례가 라가데(T. Lagarde), 아르날(Y. Arnal), 라코스테(A. Lacoste), 펠레티어(J. Pelletier)의 "Determination of the EEDF by Langmuir probe diagnostic in a plasma excited at ECR above a multipolar magnetic field" (Plasma Sources Sci. Technol. 10, 181-190, 2001)에 개시되어 있다. 이러한 장치들은 또한 원형 어레이, 반원형 어레이 또는 원형에 가까운 어레이로서 위치할 수 있다. 본 발명자들에 의하여 수행된 일부 연구들에 있어서, 증착들은 세 개 또는 여섯 개의 장치들로 둘러싸인 중앙 플라즈마 여기 장치에 의하여 수행되었음을 유의하여야 하며, 둘러싸인 장치들은 상기 중앙 장치의 자석에 대하여 반대로 위치한 자석의 극성들을 가지고, 각각 삼각형 어레이 또는 육각형 어레이로 배열되어 있다. 또한, 본 발명은 MDECR형이 아닌 DECR 장치 장치에 적용될 수 있다. 이에 따라, 예를 들어, 역사적으로 MDECR에 비하여 선행하는 DECR 반응기에 적용될 수 있고, 상기 반응기는 실린더 형상을 가지고, 상기 실린더의 상측에서 하측으로 연장된 긴 안테나들과 자석들을 사용한다. 이러한 배열은 모이산(Michel Moisan)과 펠레티어(Jacques Pelletier)의 "Microwave Excited Plasmas" (Elsevier, 1992)에 개시되어 있고, 튜브와 같은 실린더형 기관뿐만 아니라 플라즈마의 중앙부에 위치하고 실린더의 축에 대하여 수직으로 방위된 평평한 표면을 균일하게 코팅하기에 적절하다.

<9> 박막 태양 전지는 일반적으로, p형 도핑된 층(p형 층) 및 n형 도핑된 층(n형 층) 사이에 위치하는 비정질 물질, 예를 들어 실리콘을 기초로 하는 물질의 진성 반도체 층(i형 층)을 포함하고, 상기 태양 전지의 변환 효율은, 다른 것들 보다, 상기 비정질 물질의 밴드갭에 영향을 받는다는 것이 잘 알려져 있다. 상기 비정질 물질이 그 두께 전체에 걸쳐 일정한 밴드갭을 갖고 있어, 작은 밴드갭은 더 많은 태양광을 수집할 수 있고, 따라서 더 큰 변환 효율을 제공한다. 그러나, 상기 밴드갭이 진성 반도체 두께에 따라 적절한 방법으로 변화한다면, 유리한 구조가 얻어질 수 있다는 것 또한 알려져 있다. 이는 구배화된(graded) 밴드갭으로 알려져 있다. 본 발명의 배경기술을 더 살펴봄으로써, 태양 전지들 내의 밴드갭의 역할, 그리고 구배화된 밴드갭이 가치를 가질 수 있는 지에 대한 하기와 같은 논의들을 시작한다. 비록 계속되는 논의가 밴드갭을 달리하는 많은 수의 층들이 있는 진성층에 집중되어 있지만, 예를 들어 상기 진성 층의 대부분은 일정한 밴드갭을 가지고, p형 층 또는 n형 층

중 하나와 인접한 다른 밴드갭을 가지는 상대적으로 얇은 층의 경우, 예를 들어 p형 층에 인접한 더 높은 밴드갭을 가지는 버퍼층의 경우와 같이, 본 발명은 서로 다른 밴드갭을 가지는 두 층만이 있는 경우에도 적용될 수 있다고 이해되어야 한다. 또한, 상기 진성층은 둘 또는 그 이상의 영역들로 구성될 수 있고, 상기 영역들은 모두 구배화된 밴드갭 구조를 가지는 것은 아니다. 또한 하기 본 발명의 구체적인 예들이 한 층에서 다른 층으로 밴드갭의 단계 변경이 있는 유한한 갯수의 불연속적인 층의 증착과 관련이 있다고 하더라도, 본 발명은 그것의 두께의 일부 또는 전체에 걸쳐 비단계적으로 상기 밴드갭의 변경이 있는 방법에도 적용될 수 있음에 유의하여야 한다.

- <10> 상기 나타난 바와 같이, 실리콘 물질로 형성된 박막 태양 전지의 활성 부분은 세 개의 층들을 포함한다. 이들은 상기 p형 도핑 층, 상기 진성 층, 및 상기 n형 도핑 층이다. 도 10의 에너지 밴드 다이어그램(energy band diagram)에서 나타난 바와 같이, 상기 진성 반도체 층 말단의 p형 도핑 층들 및 n형 도핑 층들의 존재는 가전자 밴드(valence band) 및 전도 밴드(conduction band)를 일그러지게 하고 전기장을 생성한다. (상기 전도 밴드에 존재하는) 상기 자유 전자들은 n형 도핑 층으로 드리프트(drift)되는 반면, (상기 전도 밴드에 존재하는) 상기 정공들은 p형 도핑 층으로 드리프트된다.
- <11> 정공의 경우 전자보다 이동도(mobility) 및 수명(lifetime)은 전자에 비하여 현저하게 작다는 것이 잘 알려져 있다. 특히, 양호한 비정질 수소화 실리콘(a-Si:H) 물질의 경우 정공과 전자의 이동도는 각각 0.01 과 $1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이다. 따라서, 전자-정공 쌍이 p형 층에서 이격되어 생성되는 경우 정공들의 수집이 중요해진다. 따라서, p형 층과 인접한 낮은 밴드갭 물질로부터 n형 층과 인접한 큰 밴드갭 물질까지 상기 진성 층을 구배화하는 것은, 전하 캐리어 수집을 구동하는 전기장을 증가시키게 되므로 상기 정공들 수집에 있어서 매우 유리하고, 따라서 전체적인 전지 성능(cell performance)에 유리하다.
- <12> 파장에 따라 달라지는 비정질 실리콘에 의한 광 흡수 방법 또한 고려되어야 한다. 비정질 수소화 실리콘 물질(a-Si:H)의 광 흡수는 파장과 함께 감소하므로, 적색광 보다 청색광이 훨씬 더 빨리 흡수된다. 상기 전지(cell)가 p형 또는 n형 층을 통하여 조사되는 경우, 상기 적색광은 상기 진성 층 두께에 걸쳐 더 균일하게 흡수되는 반면, 상기 청색광은 p/i 또는 n/i 경계에 각각 가까운 쪽에 흡수된다. 또한, 상기 밴드갭보다 작은 에너지를 가지는 광자들이 상기 물질에 의하여 흡수될 수 없기 때문에 상기 밴드갭이 증가하는 경우, 상기 태양광의 광흡수가 감소한다. 따라서, 상기 p형 도핑 층으로부터 상기 n형 도핑 층까지 상기 진성 물질의 밴드갭을 증가시키는 것은 상기 광흡수를 감소시키고, 특히 태양광 스펙트럼의 황색-적색 부분의 광흡수를 감소시킨다. 따라서, 상기 전지를 p형 층을 통하여 조사하는 경우, 구배화되지 않은 갭 전지에 비하여 구배화된 갭 전지 내 상기 진성 두께의 두 번째 절반 내에 더 적은 전자/정공 쌍들이 생성된다. 그러나, 상술한 바와 같이, 이러한 구배화(grading) 방향은 생성된 상기 정공들이 수집되는 확률을 증가시키고, 이는 더 적은 정공들이 생성되는 사실을 더 많이 보상할 수 있다. 전지가 n형 도핑 층으로부터 조사되는 경우, 구배화(gradient) 동일한 방향이 여전히 유리하고, 그 이유는, 그것이 상기 정공들의 수집을 강화시킬 뿐만 아니라, 상기 광 흡수가 상기 진성 층 깊이 전반에 걸쳐 더 잘 퍼질 것이고, 따라서 상기 n형 층으로부터 조사된 구배화되지 않은 전지들보다 P/I 경계에 더 가까워지기 때문이다.
- <13> 구배화된 밴드갭 접합들(junctions)은 또한 다중-접합(multi-junction) 장치들에도 이익이 있다. 이러한 장치들에서, 다른 접합들이 통상적으로 직렬로 서로 연결되어 있고(도 12 참조), 이에 따라 상기 접합들은 동일한 전류를 가지도록 조절된다. 상기 전층 접합은 가장 짧은 파장을 흡수하고 이에 따라 가장 큰 밴드갭을 가지는 반면, 상기 후층 접합들은 가장 긴 파장들을 흡수하고 더 작은 밴드갭을 가진다.
- <14> 조성적으로 구배화한 밴드갭 태양 전지들에 대한 검토가 라파트(N. Rafat) 및 하빕(S.E.D. Habib)의 "The limiting efficiency of band gap graded solar cells" (Solar Energy Materials & Solar Cells, 55 (1998) 341-361)에 개시되어 있다. 대부분의 보고된 연구들은 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 물질과 a-Si 합금들, 특히 a-SiGe에 관한 것이다. 실제로, a-SiGe:H 물질은 Si와 Ge 원자들 사이의 네트워크 부정합(network mismatch)에 의하여 많은 수의 결함들에 의해 특징지어짐이 잘 알려져 있다. 상기 공개된 문헌들의 주요 결과는 상기 밴드갭을 구배화하는 것이 부 캐리어들의 수집의 강화 및 표면 재결합 속도들(recombination rates)의 감소에 의해 전지 효율을 증가시킨다는 것이다.
- <15> 예를 들어 비대칭 v-형태 및 u-형태의 선형 프로파일링(profile)과 같은, 상기 i형 층의 밴드갭 구배화의 다른 유형들이 태양 전지 파라미터들에 미치는 영향에 관한 기술이 연구되어 왔다(예를 들어, 폴스(Foelsch, J), 스티에빅(Stiebig, H.), 핑거(Finger, F.), 레크(Rech, B), 룬드지엔(Lundszien, D.), 라베르츠(Labertz, A.), 와그너(Wagner.), Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1996), 25th 1133-

1136). 상기 밴드갭 프로파일(profile)의 형태는 진성 층의 축을 따라서 최소 갭 영역의 위치를 이동시켜 나타날 수 있는 전지 성능에 중요한 영향을 미친다. 상기 구배화된 프로파일은 필 팩터(fill factor) 및 개방 회로 전압(open circuit voltage) 모두에 지대한 영향을 미친다. 도 13에 나타난 바와 같이, p-i 경계면에 인접한 최소 밴드갭을 가진 비대칭 v-형상에서 최적의 성능이 나타나 왔다.

- <16> 구배화된 밴드갭 구조를 형성하는 다양한 방법들이 제안되어 왔다. 따라서, 예를 들어, 구배화된 밴드갭 실리콘 합금들이 영국특허번호 제GB-A-2083701호에 개시되어 있다. 이러한 구조들에서 실리콘 물질의 밴드갭은 적어도 하나의 밴드갭 조절 요소(예를 들어 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 탄소(C), 또는 질소(N))를 도입함으로써 구배화된다.
- <17> 구배화된 밴드갭들을 논하는 다른 선행 기술 문헌은 달라이(V. Dalai), 발드윈(G. Baldwin), 가리케파티(P. Garikepati)의 "Improvements in stability of a-silicon solar cells through the use of bandgap grading" (Conference Record of IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1993), 23rd 816-20) 이다. 상기 문헌은 비정질 수소화 실리콘(a-Si:H) 전지들의 잘 알려진 열화(degradation)가 광 여기에 의한 진성 층 내 추가적인 결함(defects)의 발생의 결과라는 것을 설명한다. 그러한 추가 결함들은 두 결과들을 야기한다.
- <18> (i) 그들은 추가적인 재결합 중심들을 가지며, 이에 따라 상기 전자들과 정공들의 수명이 감소되고, 따라서 이러한 캐리어들의 확산 길이들(diffusion lengths)이 감소된다.
- <19> (ii) 그들은 전기장을 중간에서 감소시키고 PIN a-Si:H 전지의 p와 n 경계들에서의 전기장을 약간 증가시킴으로써, 상기 전지 내 상기 장(field) 분배를 이동시킨다.
- <20> 두 번째 이슈는 구배화된 밴드갭 구조와 관련되어 해결되었다. p형 층과 큰 밴드갭 비정질 수소화 실리콘 탄화물(a-SiC:H) 버퍼 뒤에, 하기의 3단계를 거쳐, 비정질 수소화 실리콘(a-Si:H) 진성 층이 증착된다.
- <21> (i) 100 내지 150 nm의 일정하게 작은 밴드갭(바람직하게는 1.65 eV) 층이 350 °C에서 증착된다.
- <22> (ii) 상기 증착 온도를 100 °C까지 낮추고, 희석 비율을 증가시켜(즉, H₂/SiH₄), 120 내지 150 nm 범위에 대하여 밴드갭이 약 1.8 eV로 변경되는 구배화된 밴드갭 영역이 구현된다.
- <23> (iii) n형 층에 이어서 100 내지 150 nm의 일정한 밴드갭 진성 영역은 모두 275 °C에서 증착된다.
- <24> 모든 상기 층들은 그리드(grid)에 의하여 상기 플라즈마로부터 이격된 기관과 함께 RF 트라이오드 글로우 방전(RF trode glow discharge)에 의하여 증착된다. 100 nm 증착 동안 100 °C로 감소시키는 것이 가능하여야 하므로, 상기 증착 속도는 매우 낮다(대략 1 Å/s 까지임). 상기 증착 속도가 25배의 차수로 빠르기 때문에, 이러한 온도 강하는 DECR에서는 가능하지 않으며, 따라서 1분 내에 100 °C로 감소시키는 것이 불가능하다.
- <25> 상기 인용한 달라이 등(Dalai et al)의 인용문헌은 상기 밴드갭을 구배화하는 것이 전지 효율의 안정화에 또한 유리하다고 설명한다. 상기 인용참증은 35시간의 7xSun(제논, xenon) 조사 후에 발생한 표준 전지 및 구배화된 전지의 열화가 각각 27%와 20%임을 인용하고 있다.

발명의 상세한 설명

- <26> 본 발명은 비정질 실리콘 막을 증착하기 위하여 DECR 공정을 사용하는 경우, 상기 증착된 물질의 밴드갭이 마이크로파 전력을 펄스함으로써 달라질 수 있고, 상기 주파수 및/또는 상기 펄스의 전력을 변화시킴으로써 상기 밴드갭이 달라질 수 있다는 발견으로부터 시작된다. 또한 DECR 공정에서, 마이크로파 펄스 주파수가 10Hz보다 작지 않다면, 막 증착 속도가 마이크로파 펄스 주파수에 영향을 받지 않다는 것이 알려졌다.
- <27> 따라서, 본 발명은 플라즈마 증착에 의하여 기관 상에 비정질 물질의 막을 형성하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 인클로저(enclosure) 내 상기 기관을 위치시키는 단계, 일정 유동 속도로 막 전구체(film precursor) 가스를 상기 인클로저에 연속적으로 도입하는 단계, 상기 인클로저 내에 낮은 압력을 제공하도록 상기 인클로저로부터 반응되지 않고 분해된 가스를 추출하는 단계, 배분된 전자 사이클로트론 공진(DECR)에 의해 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마로부터 상기 기관 상에 물질이 증착되도록, 상기 인클로저 내부의 상기 가스에 주어진 주파수와 전력 레벨에서 일련의 펄스들로 마이크로파 에너지를 도입하는 단계를 포함하고, 상기 밴드갭이 상기 증착 물질의 두께에 따라 달라지도록, 상기 물질의 증착 과정 동안, 상기 주파수 및/또는 전력 레벨이 변화하는 것을 특징으로 한다.
- <28> 상기 펄스 주파수 및/또는 전력을 변화시킴으로써 상기 밴드갭을 구배화하는 참조는, 일정한 조성의 막 전구체

(precursor) 가스를 사용하는 경우와 달리, 상기 방법으로 제조된 상기 구배화된 효과가 다른 메커니즘들에 의해 제조된 추가적인 구배화에 의해 보충될 수 있다는 가능성을 배제하려는 의도가 아님을 유의할 필요가 있다. 그러한 메커니즘 중 하나는, 본 출원과 동일자에 출원되고 출원절차가 함께 계류 중인, 막 전구체 가스의 유동 속도를 변화시켜 밴드갭을 구배화하는 출원인 "Method for forming a film with a graded bandgap by deposition of an amorphous material from a plasma" (우리의 참조번호 제G28333EP호 (유럽 특허 출원 번호 제06301117.5호))이다. 또한 본 발명은, 하나 또는 그 이상의 단계들(단계적인 방법으로 유동 속도를 변화시킴)에서 증착 물질의 두께의 일부 또는 전부를 통하여 상기 밴드갭이 변화되는 막의 제조를 포함하고, 연속적이고 비단계적인 방법(연속적이고 비단계적인 방법으로 유동 속도를 변화시킴)으로 상기 막의 상기 두께 일부 또는 전부를 통하여 상기 밴드갭이 변화되는 막의 경우 또한 포함하고 있음에 주목하여야 한다.

실시예

- <37> 도 1 및 도 2는 그 상에 막이 증착되는 기관에 대하여 플라즈마를 발생하는 장치를 도시한다. 상기 장치는, 개략적으로 도시된 바와 같이, 가스를 인입하고 가스를 펌핑하여 배출하는 장치들(도 1에 미도시)과 정합하는 밀봉된 인클로저(enclosure, 1)를 포함한다. 상기 장치들은, 이온화하거나 분해되는 가스의 압력을, 가스의 특성과 여기 주파수에 의존하여, 예를 들어 대략 10^{-2} 내지 2×10^{-1} 파스칼(Pascals) 과 같은 원하는 수치에서 유지되도록 한다. 그러나, 10^{-2} Pa 이하(예를 들어, 10^{-4} Pa 까지 낮아짐)의 가스 압력, 또는 2×10^{-1} Pa 이상(5×10^{-1} 까지 높아지거나 또는 심지어는 1 Pa 또는 그 이상으로 높아짐)의 가스 압력을 사용할 수 있다. 예를 들어, 펌핑은 1600 l/s 알카텔 터보-분자 펌프(Alcatel Turbo-molecular pump)에 의하여 수행될 수 있고, 이는 상기 인클로저에서 가스를 추출한다.
- <38> 물질 유동 제어기(mass flow controller, MFC)의 제어에 의하여, 적절한 가스 소스, 예를 들어 가압된 가스 실린더로부터 상기 인클로저로 가스가 인입된다. 상기 가스는, 예를 들어 막 전구체 가스로서 SiH_4 을 포함할 수 있고, 또는 비정질 실리콘의 증착에 관련하여 상술한 다른 가스들 중의 하나를 포함할 수 있다. 상기 막 전구체에 추가하여, 헬륨(He), 네온(Ne) 또는 아르곤(Ar)과 같은 불활성 희석 가스, 수소, 질소 또는 산소와 같은, 반응성 가스, 또는 디보란(diborane), 트리메틸보론(trimethyl boron) 또는 포스핀(phosphine)과 같은 도판트 가스를 또한 인입시킬 수 있다. 통상적으로, 동일한 포트(port) 또는 포트들을 통하여 막 전구체 가스로서 다른 가스들이 상기 인클로저 내로 인입되고, 상기 가스들은 서로 혼합되지만, 개별적으로 인입될 수 있다. 상기 가스 공급 시스템은 가스들의 적절한 유동, 통상적으로 반응기 내로 1 내지 1000 sccm (standard cubic centimetre per minute)의 범위의 유동을 보장하여야 한다.
- <39> 상기 가스를 위한 주입 포트는 일반적으로 단일 튜브, 또는 복수의 튜브들로 구성되고, 증착 챔버로 인입된다. 증착 챔버 내의 더 균일한 가스 배분을 보장하기 위하여, 상기 튜브, 또는 하나보다 많은 경우에는 각각의 튜브는 그리드에 의하여 연장될 수 있다. 주입은 상기 반응기 내의 어느 위치에서도 수행될 수 있으나, 기관 표면을 향하여 막 전구체 가스가 향하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 상기 가스를 상기 기관 표면으로 향하도록 배열된 상기 출구에 대한 참조는 상기 가스가 그 상에 막이 증착되는 상기 기관 표면으로 직접적으로 향해지는 경우뿐만 아니라, 출구로부터 가스 유동의 방향으로 상기 출구로부터 연장되는 라인과 상기 출구에 대하여 수직이고 상기 출구를 지나가는 라인 사이에 정의된 각도 내에 전체에 상기 표면이 위치하는 모든 경우도 포함한다. 이러한 상황들 하에서, 상기 출구로부터 배출되는 가스 유동은 상기 표면의 모든 부분에 대한 벡터 컴포넌트(vector component)를 가질 것이다.
- <40> "점(point)" 주입으로 지칭되는 하나의 방법이 도 3에 개략적으로 도시되어 있다. 이러한 배열에서는, 상기 막 전구체는 파이프, 또는 복수의 파이프들(20) (두 개가 도시됨)을 통하여 인입되고, 상기 파이프들 각각은 열전자 감금 포락선(점선으로 도시됨) 및 기관 표면에 사이에 위치하는 상기 표면을 향하는 출구(21)를 가진다. 또한, 도 3은 반응되지 않고 또한 분해된 가스가 펌핑되어 배출되는 배출부(22)를 도시한다. 도 1에 도시된 장치를 참조하여 도 3의 다른 특징들을 설명하기로 한다. 특정한 관심의 다른 주입 배열들은 본 출원과 동일자에 출원되고 출원절차가 함께 계류 중인 출원인 "Method and apparatus for forming a film by deposition from a plasma" (우리의 참조번호 제G28331EP호, (유럽특허출원번호 제06301115.9호))에 설명되어 있으며, 이는 다양한 주입 배열들이 상대적으로 가지는 장점을 설명한다.
- <41> 상기 플라즈마 챔버는, 상기 장치의 고정 부분으로서 도시된 기관 지지부(10)를 가지도록 설비된다. 상기 기관 지지부의 하나의 기능은 상기 기관을 요구되는 증착 온도로 가열하는 것이다. 이는 통상적으로 실온 내지 600 °C 사이이고, 비정질 실리콘을 증착하는 경우에는 200°C를 초과하는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 250°C

내지 350℃ 사이이다. 여기에 지칭된 온도는 실제 기판 온도이고, 기판 지지부의 온도를 측정하여 측정할 수 있는 추정 기판 온도는 아니다. 이러한 차이의 중요성은 상술한 바와 같이 본 출원과 동일자에 출원되고 출원 절차가 함께 계류 중인(copending) 출원인 "Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma" (우리의 참조 번호 제G27558EP호 (유럽특허출원번호 제06301114.2호))에서 설명되어 있다.

<42> 적어도 하나의 기판(14) 및 선택적으로(optionally) 복수의 기판들을 그 상에 포함하는 캐리어 평판(12)은 지지부(10) 상에 탈착가능하게 설치되고, 코팅될 기판들과 함께 상기 챔버로 인입되고, 코팅이 완료된 후 상기 기판들과 함께 상기 챔버로부터 제거된다. 그러나, 선택적으로 열전도성 접착 부재(glue)를 이용하여, 상기 기판 지지부 상에 상기 기판이 직접적으로 부착될 수 있다. 이에 따라 상기 기판과 상기 기판 지지부 사이의 열 접촉을 개선하며, 그렇지 않으면 낮은 압력 조건들에서 구현되기 어렵다. 이러한 점은 또한 본 출원과 동일자에 출원되고 출원절차가 함께 계류 중인 출원인 "Method for forming a film of amorphous silicon by deposition from a plasma" (우리의 참조 번호 제G27558EP호 (유럽특허출원번호 제06301114.2호))에서 설명되어 있다. 이러한 경우에 있어서, 상기 지지부는 기판들과 함께 증착 공정을 수행하기 전에 상기 인클로저 내로 인입되고 이후에 인클로저에서 제거될 필요가 있다. 상기 접착 부재가 사용되지 않는 경우에는, 상기 기판의 가열을 개선하는 하나의 방법은, 상기 인클로저에 상대적으로 높은 압력(통상적으로 대략 100 내지 200 Pa)으로 가스가 충전된 상태에서 단계적으로 낮은 압력 막 증착을 수행하는 것이다. 높은 압력 가스는 상기 기판과 상기 가열된 지지부 사이에 존재할 수 있는 간극을 가로질러 열전달을 제공하고, 이에 따라 상기 기판들의 초기 가열을 보장한다. 다른 가능성은 상기 기판과 상기 기판 지지부 사이의 열전도성 탄소 막을 위치시키는 것이다. 상기 기판 지지부는 그 내부에 고온 유체를 순환시킴으로써 가열될 수 있고, 그러나 가열은 상기 기판 지지부 내에 개재된 전기적 열저항기에 의하여 달성될 수 있다. 그러나, 선택적으로, 예를 들어 적외선 램프들을 사용하여 직접적으로 상기 기판들을 가열할 수 있다.

<43> 상기 기판 지지부의 다른 기능은 상기 기판을 향하여 이온들의 에너지를 제어하기 위하여 상기 기판 표면에 분극(polarization)을 허용하는 것이다. 분극은 RF 전압의 소스를 이용하거나 DC 전압을 이용하여 구현될 수 있고, 상기 기판 지지부가 접지로부터 전기적으로 절연될 것을 요구한다. RF 분극의 경우에 있어서, 전기적으로 절연된 기판 지지부를 적절한 정합 회로와 함께 적절한 RF 또는 DC 발전기(16)에 연결시켜 분극을 구현할 수 있다. 절연 기판 상에 증착하거나, 또는 기판(절연물 또는 절연물이 아닐 수 있음) 상에 먼저 증착된 절연층 상에 증착하는 경우에 있어서, RF 발전기의 사용이 바람직하다. 도전물 기판 상에 증착하거나, 도전물이거나 도전물이 아닌 기판 상에 먼저 증착된 도전층 상에 증착하는 경우에 있어서, 상기 기판 표면에 적절한 전기적 연결을 가지는 RF 발전기 또는 DC 발전기에 의하여 바이어스(bias)가 인가될 수 있다. 특정한 실시예에 있어서, RF-바이어스는 자동 튜닝 박스(automatic tuning box)를 통하여 상기 기판 지지부에 연결된 13.56 MHz 드레시어(Dressier) 발전기를 이용하여 인가될 수 있다. RF 발전기를 사용하는 경우라고 하여도, 상기 기판 표면 상의 결과적인 바이어스는, 상기 플라즈마 내의 조건들의 결과로서, DC 바이어스 성분을 포함한다. 이에 대한 설명이, 완전히 다른 플라즈마 공정의 설명을 기초하여, 스즈키 등(Suzuki et al)에 의한 "Radio-frequency biased microwave plasma etching technique: A method to increase SiO₂ etch rate", (J. Vac. Sci. Technol. B 3(4), 1025-1033, Jul/Aug 1985)에 개시되어 있다.

<44> 플라즈마 제조 장치(1)는 서로 이격되고 기판들에 인접하여 위치하는 일련의 개별적인 플라즈마 여기 장치들(E)을 포함하고, 상기 기판들에 대하여 균일한 플라즈마를 생성하기 위하여 함께 작동한다. 각각의 개별적인 플라즈마 여기 장치(E)는 연장된 마이크로파 에너지 인가부(4)를 포함한다. 각각의 인가부(4)는 인클로저(1)의 외부에 위치하는 각각의 마이크로파 에너지 소스와 연결된 단부들 중의 하나를 가진다. 그러나, 선택적으로 단일 마이크로파 에너지 소스가 모든 인가부들(4)에 마이크로파들을 공급할 수 있고, 또는 인가부들의 갯수에 비하여 작은 갯수의 복수의 에너지 소스들이 있을 수 있다. 예를 들어, 16개의 인가부들의 어레이는 통상적으로 두 개의 2.45 GHz 마이크로파 발전기들에 의하여 공급될 수 있고, 상기 발전기들 각각은 2 kW의 최대출력을 가지고 전력 스플리터(power splitter) 및 각각의 슬러그 튜너들(slug tuners)을 통하여 여덟 개의 인가부들에 각각 공급한다. 각각의 인가부(4)는 동축 튜브(4')에 둘러싸인 튜브의 형상인 것이 바람직하고, 이에 따라 마이크로파들의 방사를 방지하고, 상기 인가부들 사이의 마이크로파 커플링을 감소시키면서, 마이크로파 에너지가 그의 자유 단부로 전파된다. 상기 마이크로파 에너지가 플라즈마로 적절하게 변환되는 것을 보장하기 위하여, 각각의 인가부는 반사되는 출력을 최소화하거나 또는 적어도 감소시키기 위하여 정합 장치와 함께 설치되는 것이 바람직하다.

<45> 각각의 마이크로파 인가부(4)는 적어도 하나의 영구 자석(5)과 연결된 자유 단부를 가진다. 바람직하게는 각각의 자석은 자석 자체의 장축과 평행한 자기 축을 가진다. 이러한 배열의 특정한 형태에 있어서, 플라즈마 여기

장치들 모두는 동일한 방향으로 방위된(단극 구성) 자석들을 가지며, 즉 그들의 모든 북극이 상측에 있고 모든 남극이 하측에 있거나, 또는 이와 반대이다. 다른 경우에는, 각각의 극들 중의 일부는 상측에 있고, 다른 일부는 하측에 있다(다극 구성). 후자의 예는 어레이이며, 도 2의 일단에서 보이는 바와 같이, 장치들의 어떠한 주어진 열 또는 행을 따라서 지나고, 하나는 교대하는 극성의 극들과 연속적으로 교차된다. 그러나 다른 실시예에서는, 주어진 열(또는 행) 내의 모든 자석들은 동일한 극성을 가지고, 행(또는 열)은 교대하는 극성을 가진다. 그러나, 배열들은 상기 자석들의 자기 축들이 상기 자석들 자체의 장축과 평행하지 않도록 사용될 수 있으며, 자기장의 라인들이 마이크로파들의 전파 벡터와 평행한 중요한 영역들을 제공한다. 이것은 ECR 댐핑(damping)이 발생할 수 있는 중요한 영역들의 존재를 보장하기 위하여 필요하다.

- <46> 상술한 바와 같이, 본 발명은, 상기 마이크로파 펄스를 발생시키고 따라서 상기 DECR 플라즈마를 펄싱(pulsing)하여, 상기 증착된 층의 품질을 개선시킬 수 있고, 특히 상기 펄싱된 플라즈마의 주파수를 조정하여 상기 물질 밴드갭을 변화시킬 수 있으며, 또한 10Hz보다 작지 않은 주파수가 제공될 경우 상기 펄스 주파수는 상기 증착속도에 거의 영향을 미치지 않는다는 발견으로부터 시작된다.
- <47> 이하에서는, 플라즈마 발생 및 증착 반응기에 공급되는 마이크로파 에너지의 주파수와 전력에 대한 의존성을 연구하기 위하여 수행된 실험들을 설명한다.
- <48> 상기 반응기는 4개의 장치가 4 줄로 배열된 플라즈마 여기 장치(16)를 구비하는 장치로서, 각각은 안테나와 자석을 포함하였다. 상기 마이크로파 전력은 상기 안테나에 전력을 연속적으로 공급할 수 있거나, 다른 듀티 사이클들(duty cycles)과 함께 일정 주파수 범위의 펄스파를 공급할 수 있었다. 하기에 설명된 펄스 마이크로파 실험들의 경우, 1.2kW의 사이렘(Sairem) GMP 12KE/D 발전기가 사용되었다. 4x4 안테나 네트워크 중 4개의 중심 안테나들만에 MW가 공급되었다. 상기 사이렘 발전기는 CW(continuous wave, 연속파)와 펄스 모드(pulsed mode)에서 30kHz 까지의 주파수와 함께 동작할 수 있으며, 이는 상기 주파수를 제외하고 동일한 작동 조건 및 장비 조건 내에서 증착된 물질과 비교를 가능하게 하였다. 상기 발전기로부터의 전력은 전력 분산기(splitter)를 사용하여 4개로 나누어지고, 상기 안테나들에 공급된다. 상기 발전기를 동작하기 위한 펄스 시그널(pulsed signal)은, 구형파 모드(square wave mode)로 작동하는 휴렛 팩커드(Hewlett Packard) 파형 함수 발생기(wave function generator)를 이용하여 공급되었다.
- <49> 100scm 유동 속도의 실란과 두개의 다른 값의 마이크로파 피크 전력(125W/안테나, 250W/안테나)을 사용하고, -60V까지의 바이어스를 생성하도록 상기 기관 지지부에 연속적인 RF공급을 이용하여 증착들을 수행한다. 10Hz에서 30kHz 범위의 주파수들에서 50%의 듀티 사이클로 상기 사이렘 발전기를 이용하여, CW(연속파) 및 펄스파 모드에서 증착들을 수행한다. 막들은 코닝 1737 유리(Corning 1737 glass) 상에 증착된다.
- <50> 상기 물질 밴드갭, 유전 상수의 허수부(imaginary)의 최대값(이하에서는, " $\epsilon_i(\max)$ "로 지칭함), 상기 막의 두께, 및 그 표면 거칠기를 추정할 수 있도록, 상기 막들의 광학적 특성들이, 타우크-로렌츠(Tauc-Lorentz) 모델을 이용하여 분광식 두께 측정(spectroscopic ellipsometry) 데이터로부터 얻어진다. 이에 대한 수행방법의 설명은 모랄(A. Fontcuberta i Morral), 카바로카스(P. Roca i Cabarrocas), 클레르크(C. Clerc)의 "Structure and hydrogen content of polymorphous silicon thin films studied by spectroscopic ellipsometry and nuclear measurements" (PHYSICAL REVIEW B 69, 125307/1-10, 2004)에 개시되어 있다.
- <51> 10kHz 및 그 이상의 다양한 주파수에서 DECR 안테나들로 공급되는 마이크로파 전력을 펄싱함에 의하여, 상기 MW 펄스 주파수가 변화됨에 따른 상기 플라즈마 조성의 변화에 대부분 기인하는 바에 따라, 상기 증착된 물질의 상기 밴드갭이 펄스의 상기 주파수와 상호 연관될 수 있다는 것을 발견하였다. 통상적으로 CW 모드에 비하여 낮은 물질 밴드갭을 가지는 막이 얻어지고, 상기 밴드갭 변화의 범위는 상기 펄스의 상기 주파수에 의존한다는 것을 발견하였다. 이는 상기 MW 안테나들에 공급되는 상기 MW 피크 전력의 두 값들에 대하여 도 4에 도시되어 있다.
- <52> 상기 CW 모드의 상기 결과들이 로그 스케일의 그래프(logarithmic graph) 상에 나타날 수 있도록, 상기 CW 모드에서는 10^{-1} Hz의 "주파수"가 임의적으로 할당된다. 이용된 조건들이 표 1에 설명되어 있다.

표 1

	안테나 당 피크 전력(W)	주입 방식	기판 바이어스(bias)
125W/안테나, 부피 주입	125	부피(Volume)	연속(Continuous) RF
125W/안테나, 점 주입	125	점	연속(Continuous) RF
250W/안테나, 부피 주입	250	부피	연속(Continuous) RF
250W/안테나, 점 주입	250	점	연속(Continuous) RF
250W/안테나, 점 주입 펄스화된 바이어스 (pulsed bias)	250	점	펄스(Pulsed) RF, MW 펄스로 동기화됨(synchronize)

- <53>
- <54> 즉, 도 3에 나타난 바와 같이, 표 1의 상기 제3열으로부터 상기 제2, 제4, 및 제5 조건들은 점 주입을 이용하였음을 알 수 있다. 제1 및 제3 조건들은 부피 주입으로 알려진 대체적인 배열(alternative arrangement)를 사용하며, 이 경우 하측으로부터 상기 반응기로 확장되고 상측으로 향하는 튜브를 통해 상기 막 전구체 가스가 도입된다.
- <55> 상기 밴드갭에의 상기 주파수의 효과는 상기 MW 피크 전력의 값들 모두에서 나타나지만, 훨씬 넓은 범위의 밴드갭 값들이 더 높은 MW 전력에서 달성될 수 있다. 이러한 높은 전력 조건들 하에서, 0.14eV의 범위는 CW와 30kHz 사이에서 해당된다.
- <56> 10kHz의 펄싱(pulsing) 및 250 와트/안테나의 마이크로파 피크 전력을 이용하여 1.75 eV의 밴드갭이 얻어질 수 있음을 유의하여야 한다. 그러나, 이러한 작은 밴드갭은 CW 모드 하에서도 작은 마이크로파 전력(125W/안테나)을 이용하여 얻어질 수 있다. 상기 증착 조건에서, 펄스(pulsed) 모드 하에서 "작은" 전력으로 증착을 수행함으로써 상기 물질 밴드갭의 감소를 1.7eV까지 더 낮추도록 할 수 있다.
- <57> 따라서 상기 MW 펄스 주파수와 상기 플라즈마로 공급되는 상기 전력 모두의 변화를 조합하여 훨씬 더 넓은 밴드갭 범위를 얻을 수 있다. 상기 현재 조건들에서, 이 범위는 0.18eV이다.
- <58> 상기 데이터로부터 예상되듯, 더욱 작은 MW 전력에서도 동작이 가능하고, 상기 물질 밴드갭의 추가적인 감소가 관찰된다. 이는 10kHz의 MW 주파수에 대하여 도 5에 도시되어 있다.
- <59> 따라서, 상기 주파수와 상기 MW 전력 모두의 변화를 조합하여 훨씬 더 넓은 밴드갭 범위가 얻어질 수 있다. 상기 막의 증착 동안, 구배화된 밴드갭을 만들어 낼 수 있도록, 즉 상기 막의 두께에 따라 달라지는 밴드갭을 만들어 낼 수 있도록, 이러한 파라미터들 모두를 연속적이거나 단계적인 방법으로 변화시킬 수 있다.
- <60> 상기 물질 밴드갭에 대한 상기 펄스 MW 주파수의 효과 외에도, 상기 물질 성질들의 다른 변화들, 예를 들어 수소 함량에서, SiH₂/SiH_x 비율, 밀도, 및 ε_i(max)의 값의 변화들이 예상된다.
- <61> 비정질 수소화 실리콘(a-Si:H) 막의 상기 밴드갭과 이것의 수소 물질 사이에 연관이 있다는 것이 알려져 있다; 더 높은 수소 물질은 더 큰 밴드갭을 유도한다. 어느 정도까지는, 실리콘과의 결합과 특히 상기 막 내의 =SiH₂ 및 ≡SiH 그룹들 사이의 상기 비율에 따라, 상기 수소 물질의 상기 효과가 나타난다. 상기 =SiH₂/SiH_x 비율 (SiH_x = 상기 막 내 상기 실릴(silyl) 수소화 그룹들 모두의 합, 즉 =-SiH₃ + =SiH₂ + ≡SiH)은 수소 함량과 함께 증가한다. 도 6은 상기 MW 펄스 주파수가 증가하는 경우(높은 MW 전력에서) 및/또는 상기 전력이 감소하는 경우(일정한 주파수에서) 실제로 낮은 SiH₂/SiH_x 비율이 얻어진다는 것을 나타낸다.
- <62> 상기 주파수와 전력 효과들은 도 7에서 나타난 바와 같이, 상기 밀도와 같은 다른 막 특성들(ε_i(max)의 값에 반영됨)에서도 관찰된다.
- <63> 일부 막들의 상기 표면들의 매우 광범위한 거칠기(이유는 알 수 없으나, RF 바이어스 커플링이 제대로 이루어지지 않아 발생할 수 있음)에 의해 초래되는, 상기 데이터에서의 약간의 분산에도 불구하고, 더 높은 펄스 MW 주

과수에서 동작될 경우, 상기 물질 밀도가 향상된다는 명확한 경향들이 있고, 이 효과는 또한 상기 플라즈마에 주입된 상기 전력에 의해 조절된다. 사실상, 더 작은 밴드갭은 더 작은 수소 물질로부터 비롯되고 따라서 더 높은 상기 물질의 밀도를 나타내며, 이는 더 높은 $\epsilon_i(\max)$ 의 최대값으로 나타난다.

- <64> 특히 상기 기판 온도 및 상기 기판에 인가되는 상기 바이어스와 관련하여, 상기 증착 물질의 상기 밴드갭을 제어하는 상기 플라즈마 주요 파라미터들에 전달된 상기 MW 펄스 주파수 및 상기 MW 전력뿐만 아니라, 그러한 제어 또한 잘 제어된 증착 조건들에서 동작되어야 한다. 상술한 바와 같은 상기 실험들에서, 상기 기판의 온도는 변하지는 않으나 약 200°C 정도이다. 도 8 및 도 9에 나타난 바와 같이, 상기 기판 바이어스와 관련하여, 이 또한, 상기 물질 밴드갭 및 밀도에 영향을 미치기 때문에, 바람직하게는 상기 인가된 RF 전력에 의해 제어되어야 한다. 상기 바이어스는, 상기 밴드갭의 제어를 보장하고, 우수한 물질 밀도를 또한 얻을 수 있도록, 바람직하게는 -40 내지 -70V의 범위 내여야 한다. 상기 기판의 DC 바이어스를 제어하기 위해, 상기 RF 전력은 상기 플라즈마에 주입된 상기 MW 전력에 적용되어야 한다. 그러한 제어를 용이하게 하기 위해, 상기 기판에 바이어스를 인가하기 위해 사용된 상기 RF 발전기는 일정한 전력 모드 보다는 일정한 DC 바이어스에서 동작될 수 있다.
- <65> 밴드갭을 구배화하는 경우, 특히 정확한 밴드갭 프로파일이 구현되어야 할 경우에, 제어를 위한 다른 주요 파라미터는 증착 속도이다. 우리들은, 우리의 동작 조건들에서, 상기 증착 속도는 넓은 범위의 주파수들에 걸쳐서 상기 MW 펄스 주파수에 의해 단지 약간 영향을 받으므로, 상기 주파수를 변화시키는 경우, 상기 증착 시간의 교정이 필요 없음을 발견하였다.
- <66> 이는 도 10에 도시되어 있고, 세부사항들은 또한 표 2에 설명되어 있다. 상기 증착 속도는 상기 증착 주파수에 대하여 거의 변하지 않고, 10Hz 내지 30kHz 범위 내의 상기 표준편차(1 σ)는 언제나 10% 보다 작음을 나타낸다. 따라서, 상기 증착 시간의 교정은 필수적이지 않다.

표 2

참조	<증착 속도> 10Hz-30kHz 범위(A/s)	표준 편차 10Hz-30kHz 범위(%)	CW 증착 속도 (A/s)	증착 속도 비율
125W/안테나, 부피 주입	18.4	7.8	24.9	0.74
125W/안테나, 점 주입	17.2	8.4	23.8	0.72
250W/안테나, 부피 주입	23.4	8.6	27.5	0.85
250W/안테나, 점 주입	23.8	5.0	28.7	0.83
250W/안테나, 점 주입 펄스화된 바이어스 (pulsed bias)	24.2	3.9(10Hz-1kHz)	na	

- <67>
- <68> 그러나, 상기 구배화된 갭 구조(graded gap structure)의 상기 증착에 상기 CW 모드를 사용하는 조건이 포함될 경우, 상기 CW 모드 및 상기 펄스 모드 사이에서의 상기 증착 시간을 조절하기 위한 교정이 필요하며, 이는 특정 주파수에서 얻어지는 증착 속도를 동일한 조건들이지만 상기 CW 모드를 사용하는 조건 하에서 달성된 증착 속도로 나누어 얻어지는, 즉 상기 증착 속도 비율의 값들을 통해 알 수 있다. 10Hz 아래에서는, 상기 오프(OFF) 시간은 상기 플라즈마의 수명 특성보다 길어지고, 상기 증착 속도는 현저하게 줄어든다.
- <69> 결론들
- <70> 상술한 바와 같이, DECR-PECVD에 의해 증착된 막의 상기 밴드갭은 상기 안테나에 공급된 MW 전력을 펄싱(pulsing)하여 조절될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 이는 단일 막 전구체 가스를 이용하여 구현될 수 있고, 따라서 갭 구배화 가스들(gap grading gases)을 필요로 하지 않는다.
- <71> 상기 물질 밴드갭은 상기 MW 펄스의 상기 주파수 및 그의 전력에 의하여 제어된다. 주어진 듀티 사이클(우리의

실험에 의하면 이는 50%임)에서, 상기 펄스 주파수를 증가시키면 상기 물질 밴드갭이 감소된다. 상기 감소는 상기 MW 전력의 함수이기도 하다. 우리의 동작 조건들 하에서, 상기 주파수를 CW로부터 30kHz까지 스캐닝(scanning)하는 경우, 상기 밴드갭은 250W/안테나 및 125W/안테나의 MW 전력들에 대하여 각각 0.14eV와 0.04eV로 변화하였다. 상기 주입된 전력을 추가적인 감소는, 상기 밴드갭의 추가적인 조절을 구현한다.

- <72> 따라서 상기 MW 펄스 주파수 및 상기 MW 펄스 전력 모두의 변화를 조합하여, 0.18eV 초과 범위에 걸쳐 상기 물질 밴드갭의 우수한 조절을 구현할 수 있다.
- <73> 연속적으로 변화하는 밴드갭을 가진 단일 층 또는 각각 다른 밴드갭을 가진 복수의 층의 적층을 제조하기 위하여, 이러한 변화들은 연속적이거나 단계적인 방법으로 이루어질 수 있다.
- <74> 밴드갭 구배화(grading)는 어떠한 방향(넓은 쪽에서 좁은 쪽으로 또는 좁은 쪽에서 넓은 쪽으로)으로도 이루어질 수 있고, 심지어 V 형태 또는 U 형태를 취할 수도 있다. V 형태, 실제로 비대칭 V 형태의 밴드갭의 예가 도 13에 도시되어 있다.
- <75> DECR 모드에서 상기 막 증착 속도가 상기 MW 펄스 주파수에 의해 거의 영향을 받지 않고 일정한 기울기의 구배화된 갭을 제조하기 위한 시간 교정을 필요로 하지 않는다는 사실에 의해 도움을 받아, 연속적으로 구배화된 갭을 포함하는 층이 제조된다.

산업상 이용 가능성

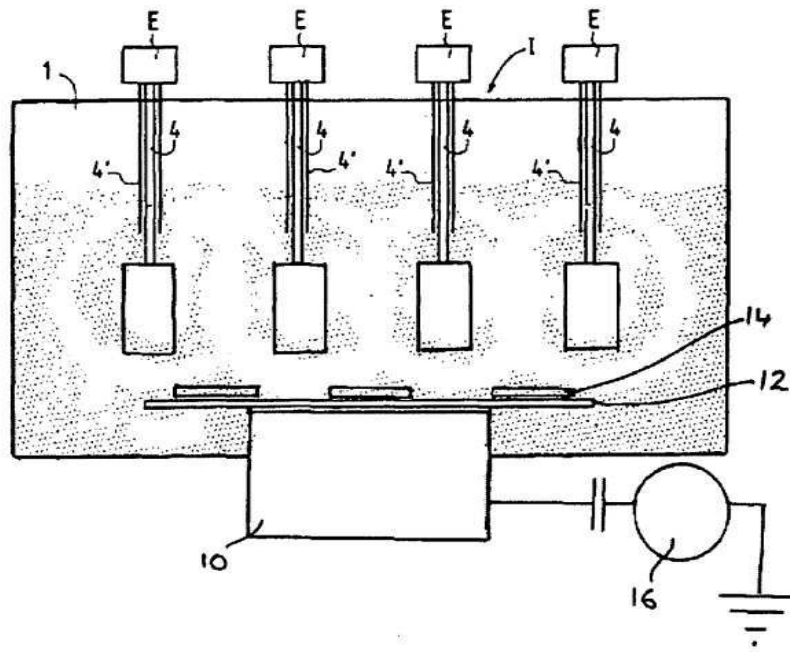
- <76> 본 발명의 방법에 의해 제조된 비정질 물질, 특히 비정질 실리콘의 구배화된 밴드갭 층은, 예를 들어, 태양 전지에서 진성 층과 같은 곳에 사용될 수 있다. 상기 진성 층은, n형 도핑된 물질의 기판 상에서 증착되고, 상기 p형 도핑된 물질의 층은 비정질 물질의 막 상에서 형성되거나, 또는 p형 도핑된 물질의 기판 상에서 형성되고, 상기 n형 도핑된 물질의 층은 비정질 물질의 막 상에서 형성된다.

도면의 간단한 설명

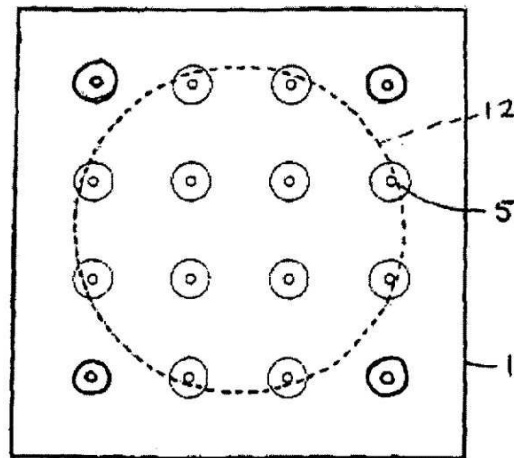
- <29> 본 발명은 하기 첨부된 도면들에 따라 더 설명된다.
- <30> 도 1은 유럽특허번호 제1075168호에 설명되고 도시된 바와 같은 플라즈마 제조 장치를 도시하는 개략적인 정면 도이고, 가스의 인입과 배출 수단들이 생략되어 있으며 이들은 도 3에 개별적으로 도시된다.
- <31> 도 2는 도 1의 장치의 평면도이다.
- <32> 도 3은 상기 장치로 가스를 도입하고 상기 장치로부터 가스를 추출하는 하나의 방법을 나타낸다.
- <33> 도 4 내지 도 10은, 후에 상세히 설명되는, 펄스 주파수, 전력, 및 기판 바이어스(bias)에 따라 변화하는 다양한 특성들을 나타낸 그래프들이다.
- <34> 도 11은 p형 층을 통하여 조사된 태양 전지의 에너지 밴드 다이어그램이다.
- <35> 도 12는 다중-접합 태양 전지 장치의 개념도이다; 그리고
- <36> 도 13은 태양 전지의 비대칭 밴드갭 프로파일의 개념도이다.

도면

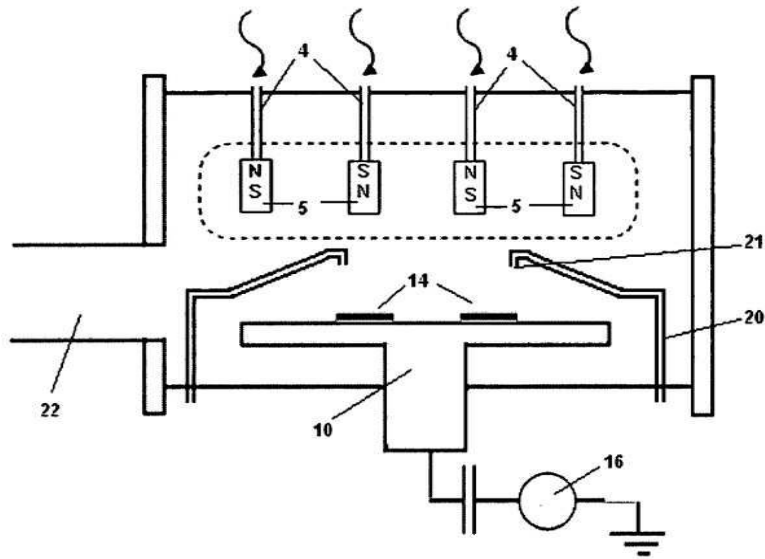
도면1



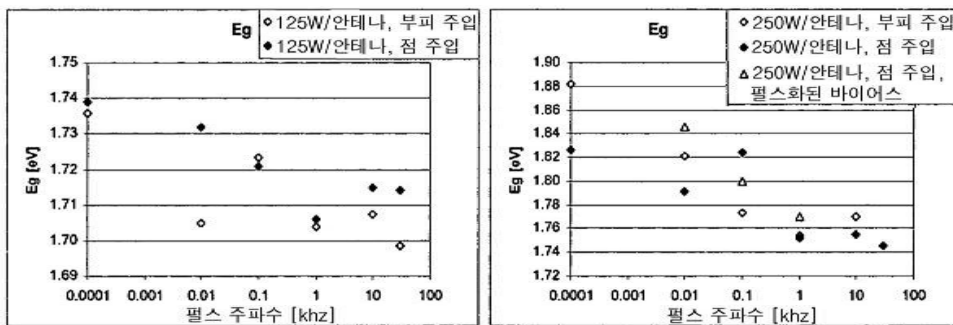
도면2



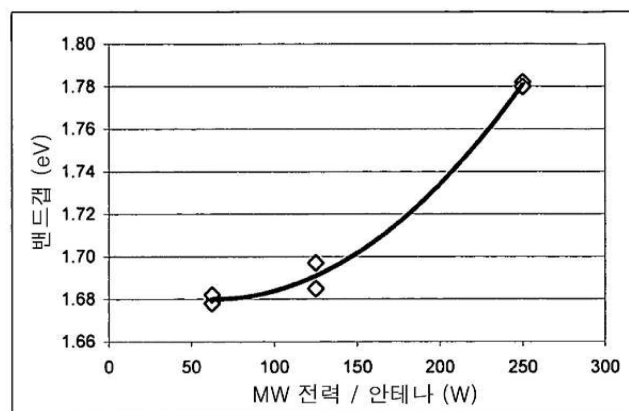
도면3



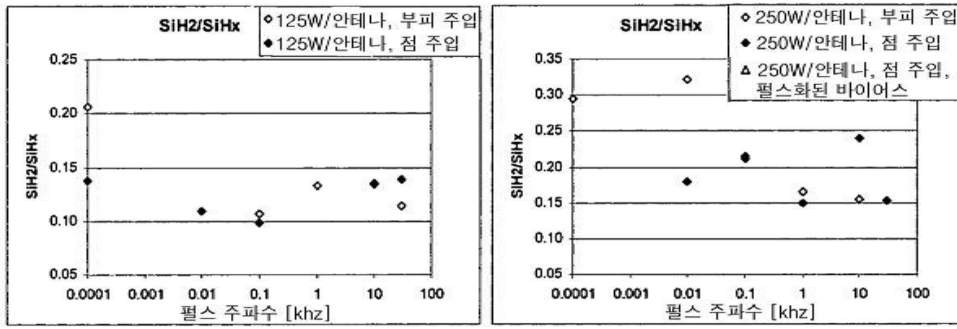
도면4



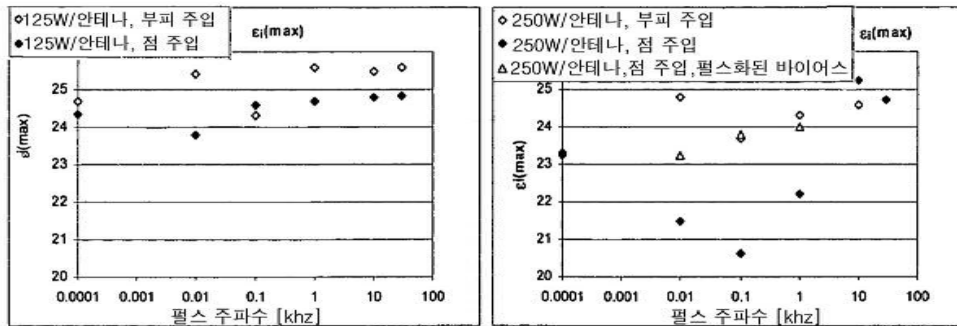
도면5



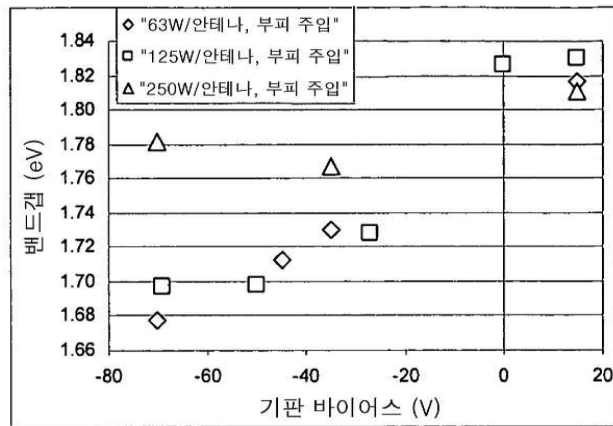
도면6



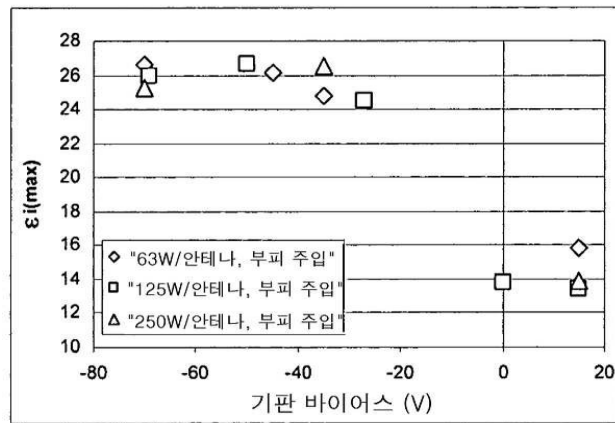
도면7



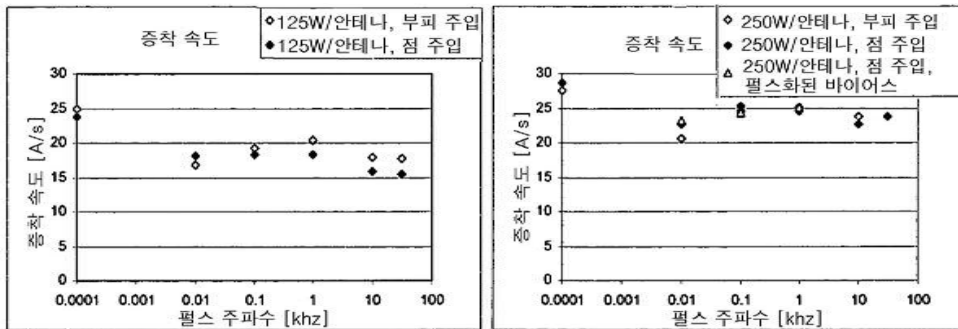
도면8



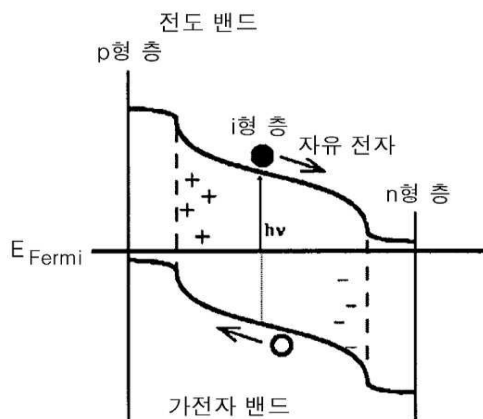
도면9



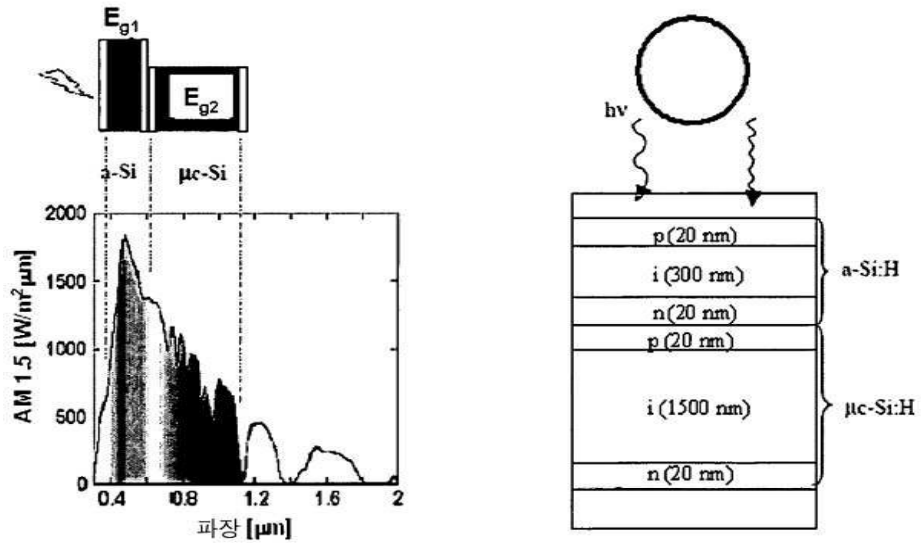
도면10



도면11



도면12



도면13

